

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.

CICESE@ 2023. Todos los derechos reservados

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



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Optimización, crecimiento y estudio de las
propiedades físicas de la heteroestructura
multiferroica $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BFO}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$**

Tesis

Para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
maestro en Ciencias

Presenta:

Manuel Guadalupe Macías Tello

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Manuel Guadalupe Macías Tello

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Subhash Sharma
Director de tesis

Dr. Oscar Raymond Herrera

Dr. Santiago Camacho López

Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez



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 **Manuel Guadalupe Macías Tello** como requisito parcial para la obtención del grado de maestro en Ciencias en Nanociencias

Optimización, crecimiento y estudio de las propiedades físicas de la heteroestructura multiferroica
La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/BFO/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

Resumen aprobado por:

Dr. Subhash Sharma

Director de tesis

Los materiales multiferroicos se caracterizan por presentar distintos órdenes ferroicos como el ferromagnético, el ferroeléctrico y el ferroelástico. Su acoplamiento puede dar lugar a fenómenos combinados, como la magnetoelectricidad. En este sentido, las heteroestructuras multiferroicas se componen de diferentes materiales en contacto mutuo, lo que permite la aparición simultánea de fenómenos de ferroelectricidad y ferromagnetismo. Este potencial ha despertado un gran interés en la investigación y desarrollo de heteroestructuras para su uso en diversas aplicaciones en dispositivos electrónicos, tales como dispositivos de memorias de múltiples estados, dispositivos sintonizables de microondas, sensores y transductores magnetoeléctricos, entre otros. En el presente estudio, se llevó a cabo una investigación sobre diversas heteroestructuras multiferroicas de La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Si (LSMO/BFO/LSMO/Si), con un enfoque en la variación del espesor de la última capa en la heteroestructura, para evaluar cómo esto afecta las diferentes características y propiedades debido a la interacción de los materiales implicados en la heteroestructura. Las películas alternadas, se crecieron mediante la técnica de erosión iónica en régimen RF con magnetrón sobre sustratos de silicio cristalino con orientación (111). Se llevaron a cabo variaciones en el espesor de la última capa (La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃) mediante la aplicación de diferentes tiempos de depósito (10, 15 y 20 min). Asimismo, se utilizaron diferentes presiones de gases como Argón (Ar) para el depósito de cada material y se ajustó la distancia entre el blanco y el sustrato en cada caso. Para obtener resultados precisos, se mantuvieron constantes los tiempos de depósito de las dos primeras capas. Al completar la construcción de la heteroestructura, se realizó un estudio de la correcta integración de las películas mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Además, se llevó a cabo un análisis de la estructura de dominios, la topografía, la rugosidad, así como la piezorespuesta de la heteroestructura utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM). Para evaluar las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas, se utilizó la micro estación y el equipo de cómputo LC Analyser de Radiant Technologies. Finalmente, se obtuvieron micrografías utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM) para observar el espesor de las diferentes capas de la heteroestructura.

Palabras clave: Ferroelectricidad, Multiferroicos, Heteroestructuras, Ferromagnetismo, Piezoelectricidad.

Abstract of the thesis presented by **Manuel Guadalupe Macías Tello** as a partial requirement to obtain the master of Science degree in Nanosciences

**Optimization, growth and study of the physical properties of the multiferroic heterostructure
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BFO}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$**

Abstract approved by:

Dr. Subhash Sharma
Thesis Director

Multiferroic materials are characterized by having different ferroic orders, such as ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic. Their coupling can lead to combined phenomena, such as magnetoelectricity. In this sense, multiferroic heterostructures are composed of different materials in mutual contact, which allows the simultaneous appearance of phenomena of ferroelectricity and ferromagnetism. This potential has aroused great interest in the research and development of heterostructures for use in various applications in electronic devices, such as multi-state memory devices, microwave tunable devices, magnetoelectric sensors and transducers, among others. In the present study, research was carried out on various multiferroic heterostructures of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ (LSMO/BFO/LSMO/Si), with a focus on variation in the thickness of the last layer in the heterostructure, to evaluate how this affects the different characteristics and properties due to the interaction of the materials involved in the heterostructure. The alternating films were grown by the technique of ionic erosion in RF regime with magnetron on crystalline silicon substrates with orientation (111). Variations in the thickness of the last layer ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) were carried out by applying different deposit times (10, 15 and 20 min). Also, different gas pressures such as Argon (Ar) were used for the deposit of each material and the distance between the target and the substrate was adjusted in each case. For precise results, the deposit times of the first two layers were kept constant. When completing the construction of the heterostructure, a study of the correct integration of the films was made using the technique of X-ray diffraction (XRD). In addition, an analysis of domain structure, topography, roughness, as well as piezoresponse of the heterostructure was carried out using the atomic force microscopy (AFM) technique. To evaluate the ferroelectric and dielectric properties, the micro station and the LC Analyser computer from Radiant Technologies were used. Finally, micrographs were obtained using the scanning electron microscope (SEM) to observe the thickness of the different layers of the heterostructure

Keywords: Ferroelectricity, Multiferroics, Heterostructures, Ferromagnetism, Piezoelectricity.

Dedicatoria

En la vida, llega un momento crucial en el que todos nos preguntamos si estamos tomando las decisiones correctas y si el camino que hemos elegido es el adecuado. A menudo, la vida nos ha mostrado su cara más cruel, y la forma en que afrontamos estas adversidades es lo que nos define y nos moldea como personas. Son precisamente estos altibajos y obstáculos los que nos han llevado hasta donde estamos hoy, en este preciso momento en el tiempo y el espacio. Somos energía fluyendo en un vasto universo, como espectros de nuestro pasado, que luchamos por avanzar hacia un futuro incierto pero lleno de posibilidades.

Solíamos ver el cielo y nos preguntábamos cuál era nuestro lugar en las estrellas, ahora solo miramos hacia abajo y nos preocupamos de nuestro lugar en la tierra.

-Cooper- Interestellar.

Agradecimientos

Mi más grande admiración y agradecimiento a mis padres y hermanos por haberme brindado un apoyo incondicional en cada etapa de mi formación académica, demostrándome lo importante que soy para ellos y lo valioso que es ser parte de su vida. También quiero expresar mi sincero agradecimiento a todas las personas que me brindaron su apoyo durante la realización de mi maestría: compañeros, amigos, profesores y todos aquellos que creyeron en mí y compartieron conmigo el sueño de haber concluido con éxito este importante proyecto. Saber que contaba con su confianza y respaldo fue un gran motivador en momentos de dificultad. Tal como al Dr. Oscar Raymond Herrera por su apoyo, al Dr. Subhash Sharma por su asesoramiento en este largo camino a la realización de la tesis y a mi comité de tesis que me acompañó en este camino al perfeccionamiento del escrito y resolviendo dudas formado por: Dr. Oscar Raymond Herrera, Dr. Santiago Camacho López, Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez.

Agradezco especialmente a mis amigos que, a pesar de la distancia, nunca dejaron de estar presentes, brindándome su apoyo y motivación en todo momento. También quiero mencionar a mi novia Miriam, quien me acompañó y apoyó durante todo el proceso de la maestría, siendo un pilar fundamental en mi vida. Agradezco a mi asesor de tesis, quien siempre me motivó y alentó a estudiar la maestría en el CICESE desde la primera vez que trabajé con él hace unos años. También quiero expresar mi gratitud a los técnicos de laboratorio por su apoyo en la obtención de resultados en la parte experimental, y a mis sinodales, quienes me ayudaron a resolver dudas y a sacar adelante mi tesis.

Quiero hacer un reconocimiento especial al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por haberme otorgado la oportunidad de formarme académicamente en su prestigiosa institución, lo que me permitió conocer personas, probar comidas, experimentar una gran variedad de experiencias y, sobre todo, enfrentar grandes retos académicos y personales.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT-UNAM IT100521 del Dr. Oscar Raymond Herrera por su apoyo en infraestructura y materiales. Por último, deseo expresar mi sincero agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por su apoyo financiero (CVU: 1068343), el cual me permitió culminar exitosamente mi maestría.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	¡Error! Marcador no definido.
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Ferroelectricidad.....	2
1.2 Ferromagnetismo.....	3
1.3 Estructura tipo perovskita.....	4
1.4 BiFeO ₃	5
1.5 La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	6
1.6 Materiales multiferroicos.....	7
1.7 Heteroestructuras multiferroicas.....	9
1.8 Técnicas de depósito y crecimiento de capas delgadas.....	11
1.9 Antecedentes.....	12
1.10 Trabajos Antecedentes a la investigación.....	14
1.11 Hipótesis.....	18
1.12 Objetivos.....	19
1.12.1 Objetivo general.....	19
1.12.2 Objetivos específicos.....	19
Capítulo 2. Metodología.....	20
2.1 Preparación del cerámico La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	21

2.2 Preparación del cerámico BiFeO ₃	23
2.3 Depósito de películas delgadas por erosión iónica	24
2.4 Crecimiento de las películas de La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃	25
2.5 Crecimiento de las películas de BiFeO ₃	27
2.6 Creación de las Heteroestructuras multiferroicas La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /BiFeO ₃ / La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /Si ...	27
2.7 Caracterización cristalográfica por difracción de rayos-X.....	28
2.8 Caracterización morfológica de la superficie por microscopia electrónica de barrido	29
2.9 Caracterización topográfica, ferroeléctrica y piezoeléctrica por microscopia atómica.....	30
2.10 Caracterización de las propiedades ferroeléctricas	32
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	34
3.1 Caracterización de los blancos cerámicos de La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ y BiFeO ₃	34
3.2 Caracterización cristalográfica por XRD de las heteroestructuras multiferroicas La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /BiFeO ₃ /La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ /Si	36
3.3 Caracterización de propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas.....	38
3.4 Lazos de histéresis ferroeléctrica	44
3.5 Caracterización dieléctrica	47
3.6 Caracterización morfológica y de sección transversal usando microscopia electrónica de barrido	49
Capítulo 4. Conclusiones	53
Literatura citada	54

Lista de figuras

Figura	Página
1. a) Ilustración esquemática de dos dominios ferroeléctricos orientados en direcciones opuestas. b) Un típico lazo de histéresis donde se observa la polarización de saturación y la polarización remanente (en ausencia de un campo eléctrico) (Jaffe et al., 1971; Xu, 1991).	3
2. Curva típica de magnetización (también llamada lazo de histéresis), donde H es la intensidad del campo magnético externo, B es la inducción magnética (magnetización), B_s es la inducción magnética de saturación (magnetización de saturación) y B_r es la inducción magnética remanente (magnetización remanente) cuando $H=0$ (Charles Kittel, 2005).	4
3. Estructura típica de la perovskita del $BaTiO_3$ por encima del punto de transición (Jaffe et al., 1971).	5
4. Estructura cristalina básica de la manganita tipo perovskita $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (Cesaria et al., 2011).	7
5. a) Diagrama de Venn que relaciona los conjuntos de materiales magnéticos y los eléctricamente polarizables. b) Esquema de las interacciones entre las magnitudes físicas de un material. Los materiales que integran los órdenes eléctricos y magnéticos se denominan magnetoeléctricos (Martin et al., 2008).	8
6. Tres tipos de heteroestructuras y su conectividad a) 0-3 heteroestructura con partículas magnéticas (0) incrustadas en una matriz de una película ferroeléctrica (3). b) 2-2 heteroestructura horizontal de películas ferroeléctricas y magnéticas c) 1-3 un nano pilar de una fase (1) incrustada en una matriz de otro material (Wang et al., 2010).....	9
7. Búsqueda histórica por año a) artículos de revisión y b) número de citas usando la palabra "multiferroic" en base a la página Google scholar (https://scholar.google.es/schhp?hl=es&as_sdt=2007).	13
8. Diagrama conceptual de los diferentes tipos de sistemas estudiados de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SOS$ en la parte superior de la figura y de $BiFeO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SOS$ en la parte inferior de la figura (Camacho, 2017).	14
9. Patrones de difracción de rayos-X de películas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ con tiempos de depósito de 15 minutos, sobre las cuales se procedió a depositar las películas de $BiFeO_3$	15
10. Dependencia del campo eléctrico en función de la magnetización normalizada a) y c) magnetorresistencia gigante b) y d) estructura multiferróica $FeMn/Ni_{80}Fe_{20}/Cu/Co/Pb(PZn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (011). El eje magnético, la dirección de corriente y el campo magnético externo están a lo largo de [100] y [011] direcciones, respectivamente. (Sun & Srinivasan, 2012).	16
11. a) Valores de la rugosidad y la polarización remanente a) se observa cómo cambia la rugosidad de la película, así como al espesor de la misma hasta un punto donde se mantiene estable sin importar el cambio en el grosor de la película. b) Se observa un lazo de histéresis con buena respuesta ferroeléctrica a temperatura ambiente (Ostos et al., 2011).	18

12. Esquema sobre la metodología y actividades realizadas en la tesis.	20
13. Procedimiento por pasos de la preparación del blanco cerámico de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a partir de los polvos precursores.	22
14. Blancos cerámicos sinterizados de: a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y b) BiFeO_3	23
15. Representación esquemática del proceso de erosión iónica por RF (Obtenido de https://www.alcatechnology.com/en/blog/magnetron-sputtering).	24
16. Sustratos de silicio cristalinos cortados.	25
17. Equipo de erosión iónica empleando un magnetrón de RF.	26
18. Tres heteroestructuras multiferroicas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ variando el tiempo de depósito de la capa superior. Los valores entre paréntesis, corresponden a los tiempos de depósito en minutos empleados en cada capa.	27
19. Imágenes del proceso de fabricación de la heteroestructura, capa por capa. a) primer depósito de la capa de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenida durante 5 min sobre el sustrato de SiO_2/Si ; b) segunda capa de BiFeO_3 depositada durante 30 min sobre la capa de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ en a); y c) última capa de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ depositada durante 10, 15 y 20 minutos sobre la capa de BiFeO_3	28
20. Equipo de difracción de rayos-X, Panalitycal X'pert Pro MRD (XRD).	28
21. Microscopio electrónico de barrido.	29
22. Microscopio de fuerza atómica Park system, modelo XE-70.	30
23. Micro estación utilizada para la caracterización eléctrica y ferroeléctrica de las heteroestructuras.	32
24. Equipo de cómputo usado para interpretar los resultados de la micro estación.	33
25. Caracterización cristalográfica por difracción de rayos-X de los blancos cerámicos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y BiFeO_3	34
26. . Micrografías de SEM de los blancos cerámicos del compuesto a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y b) BiFeO_3	35
27. Difracción de rayos-X de las tres heteroestructuras multiferroicas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$	37
28. Medición de espesor del BiFeO_3 usando Gwyddion (software para la visualización y el análisis de datos a partir de técnicas de microscopía de sonda de barrido) con la herramienta de extracción de perfiles en líneas arbitrarias empleando el AFM. a) Imagen de la película del BiFeO_3 (izquierda) y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (derecha). b) perfil de altura y anchura demostrando el cambio en el espesor entre la capa del BiFeO_3 y del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. medidas a través de la línea X-Y indicada en a).	40
29. Caracterización por PFM de las diferentes heteroestructuras de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 10, 15 y 20 min respectivamente de la capa del BiFeO_3 .	

Imágenes de topografía, amplitud (a, e y i) y fase (c, g y k) para la muestra LBL 10 min (a,b y c), LBL 15 min (e,f, y g) y LBL 20 min (i,j y k). Por último, para la conmutación generada en 180° 10 min: d) 15 min: h) y 20 min: l), los perfiles (d, h, y i) pertenecen a las imágenes de fase. 42

30. Mediciones locales de la señal de amplitud y fase en función del voltaje empleando el PFM para cada una de las heteroestructuras. Valores calculados del coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) son ilustrados en cada caso. 43
31. Mediciones globales de lazos de histéresis ferroeléctrica para las heteroestructuras $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ con la última capa obtenida con tiempo de depósito de a) 10, b) 15 y c) 20 minutos. 45
32. Medidas de la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para las heteroestructuras $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ con la última capa obtenida con tiempo de depósito de a) 10, b) 15 y c) 20 minutos. 47
33. Micrografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de las heteroestructuras a) LBL 10 b) LBL 15 c) LBL 20. 51

Capítulo 1. Introducción

En el área de la electrónica y la computación actualmente se busca que los dispositivos sean más pequeños y eficientes. En este ámbito poder entender, estudiar y aplicar las propiedades de los multiferroicos nos da una guía para la creación de materiales multifuncionales, ya que estos permiten el acoplamiento entre diferentes propiedades ferroicas como lo es en este caso el ferromagnetismo, la ferroelasticidad y la ferroelectricidad (Camacho et al., 2017; R. Zheng et al., 2008).

Las aplicaciones son variadas por ejemplo en el caso de dispositivos de almacenamiento de memoria como los discos duros hacen posible que los datos puedan escribirse eléctricamente y leerse de manera magnética todo con el mismo material y ahorrando poder computacional (Y. Wang et al., 2010). En este ámbito existen materiales monofásicos (de una sola fase) que poseen al menos una propiedad ferroica (ferromagnetismo, ferroelectricidad o ferroelasticidad) y los materiales multifásicos que están compuestos de 2 o más fases ferroicas todo esto en presencia de un campo eléctrico, magnetización o algún tipo de deformación (Y. Wang et al., 2010).

En los últimos años se ha visto cómo el conocimiento de estas propiedades ha aumentado, así como las aplicaciones en: transductores, capacitores o dispositivos de memoria no volátil, gracias a sus estados de polarización (Osuna, 2013); en este aspecto el ferrato de bismuto (BiFeO_3) es un material que en la actualidad es de los más estudiados gracias a que presenta estas propiedades multiferroicas a temperatura ambiente (Bernardo, 2014).

Otro de los materiales más comunes es el $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO). Usando ambos materiales en una misma heteroestructura en forma de capas alternadas se puede aprovechar las propiedades eléctricas y magnéticas de manera simultánea gracias al acoplamiento generado debido a la construcción de una estructura de bicapas.

Hay un sin número de estudios relacionados con el aprovechamiento de estos materiales, así como el entendimiento de las propiedades implicadas como la ferroelectricidad o el ferromagnetismo (Martin et al., 2008), así como las aplicaciones en los dispositivos electrónicos de nueva generación tales como dispositivos de memorias de múltiples estados, dispositivos sintonizables de microondas, sensores y transductores magnetoeléctricos, etc.

1.1 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad es un estado que desaparece con la temperatura en un punto llamado “punto de transición” o de “Curie” arriba de esta temperatura de transición el material o cristal ferroeléctrico pasa a un estado paraeléctrico (Jaffe et al., 1971).

En los materiales dieléctricos, los átomos constituyentes se pueden ionizar de una manera negativa o positiva al aplicar un campo eléctrico, así los cationes serán atraídos al cátodo y los aniones al ánodo esto gracias a la interacción electrostática, este fenómeno se le conoce como polarización eléctrica (Kenji Uchino, 2010).

El estado ferroeléctrico se caracteriza por poseer una polarización eléctrica que se puede encontrar en dos estados diferentes, incluso en ausencia de un campo eléctrico. Esto se debe a que, en el estado ferroeléctrico, el centro de la carga positiva no coincide con el centro de la carga negativa. Además, esta polarización puede ser revertida mediante la aplicación de un campo eléctrico de signo contrario. Es importante destacar que la reversibilidad de la polarización eléctrica es un factor clave en la aplicación de los materiales ferroeléctricos en tecnologías como la memoria no volátil (Charles Kittel, 2005; Leiva Livio, 2017).

En el estado ferroeléctrico, los dipolos eléctricos presentes en el material tienden a alinearse en una dirección preferida bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Esta alineación de dipolos da lugar a la formación de regiones con una orientación común, llamados dominios ferroeléctricos, que están separados por una región de transición, conocida como pared de dominio (o domain wall en inglés). Los dominios ferroeléctricos tienen diferentes orientaciones de polarización, lo que genera una polarización neta cero en ausencia de campo eléctrico externo. Cuando se aplica un campo eléctrico externo, los dominios ferroeléctricos tienden a alinearse con el campo eléctrico, y se produce una polarización neta del material.

Al graficar la polarización en función del campo eléctrico en un estado ferroeléctrico, se obtiene un lazo de histéresis, que es una curva que muestra la polarización del material en función del campo eléctrico aplicado. Este lazo de histéresis es el resultado de la interacción entre los dominios ferroeléctricos y las paredes de dominio del material. Cuando se aplica un campo eléctrico, los dominios ferroeléctricos comienzan a rotar, lo que produce un cambio en la polarización del material. Sin embargo, la rotación de los dominios ferroeléctricos es restringida por la presencia de las paredes de dominio, lo que hace que la

curva de polarización sea asimétrica y tenga forma de lazo tal y como se aprecia en la Figura 1. (Charles Kittel, 2005; Y. Xu, 1991).

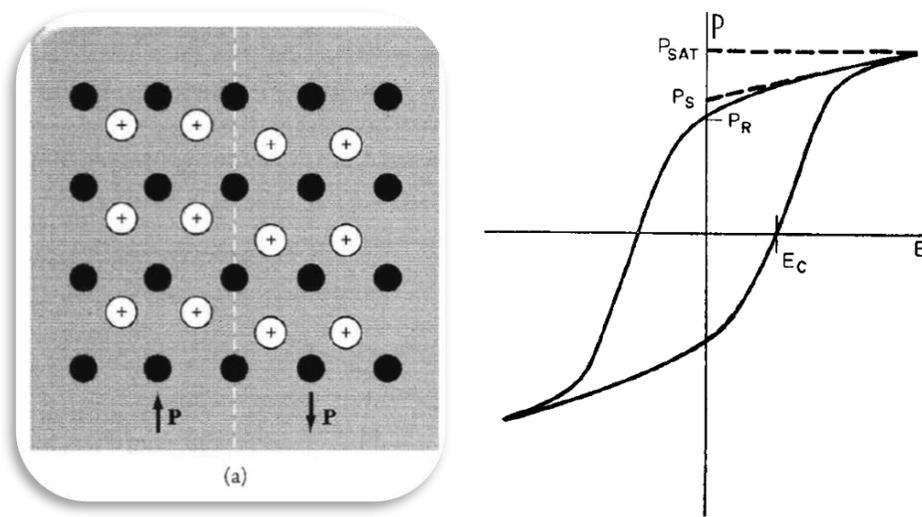


Figura 1. a) Ilustración esquemática de dos dominios ferroeléctricos orientados en direcciones opuestas. b) Un típico lazo de histéresis donde se observa la polarización de saturación y la polarización remanente (en ausencia de un campo eléctrico) (Jaffe et al., 1971; Xu, 1991).

1.2 Ferromagnetismo

Los materiales con estado ferromagnético presentan regiones denominadas "dominios", en los cuales los momentos magnéticos tienden a alinearse en una misma dirección, aunque no necesariamente en la misma dirección que los otros dominios presentes en el material.

Este fenómeno puede ser fácilmente observado al aplicar un campo magnético (Leiva Livio, 2017). De esta forma, las diferentes regiones ferromagnéticas tienden a alinearse con la dirección del campo aplicado, permitiendo obtener grandes magnetizaciones incluso para campos magnéticos pequeños (Camacho et al., 2017).

Continuando con la aplicación del campo magnético, se llega a un punto en el que se alcanza el valor máximo de magnetización, lo que se conoce como "polarización de saturación", y se puede observar en la Figura 2. Al retirar el campo magnético, la magnetización disminuye solo un poco en comparación con la polarización de saturación, pero el material aún queda magnetizado, lo que se conoce como magnetización espontánea y es una característica de los materiales ferromagnéticos.

Es importante mencionar que la magnitud de la magnetización espontánea depende de factores como la temperatura y la estructura cristalina del material. (Charles Kittel, 2005).

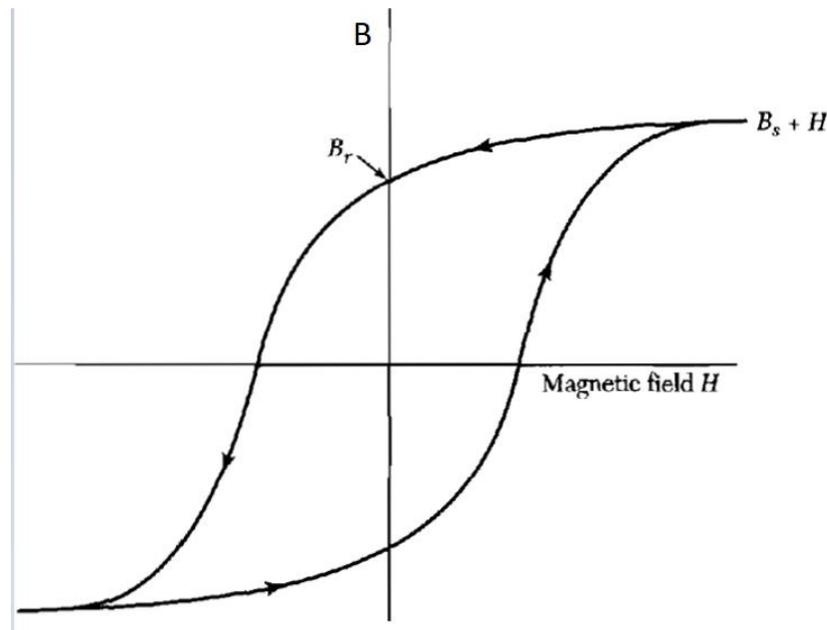


Figura 2. Curva típica de magnetización (también llamada lazo de histéresis), donde H es la intensidad del campo magnético externo, B es la inducción magnética (magnetización), B_s es la inducción magnética de saturación (magnetización de saturación) y B_r es la inducción magnética remanente (magnetización remanente) cuando $H=0$ (Charles Kittel, 2005).

1.3 Estructura tipo perovskita

La estructura de perovskita es una disposición cúbica de los átomos en la que los iones X se sitúan en los vértices de la celda unitaria (la estructura más pequeña y repetitiva que compone un cristal), los cationes B se sitúan en el centro de la celda unitaria y los cationes A ocupan los espacios octaédricos que rodean a los cationes B . La disposición de los átomos en esta estructura perovskita ofrece una amplia variedad de propiedades físicas y químicas, lo que la convierte en un material útil en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo la industria electrónica, energética, de materiales y biomédica. Cabe destacar que esta estructura consta de una fórmula general de tipo ABX_3 , siendo A y B cationes y X un anión (Correas López and Castro Lozano, 2013).

El nombre "perovskita" se debe principalmente al mineralogista ruso Lev Perovski quien descubrió en 1839 El mineral que lleva su nombre, se encontró en la región de los montes Urales en Rusia y se caracteriza por su estructura cristalina única. (Bhalla A.S. et al., 2000).

Otra característica muy interesante de estos compuestos es la gran cantidad de sustituciones que puede aceptar dentro de su estructura cristalográfica, algunos ejemplos, de esto es el bario (Ba), el potasio (K) y la mayoría de los lantánidos, por lo tanto más de 50 elementos de la tabla periódica son capaces de ocupar el sitio B (Alvarez, 2016). Algunos de estos materiales con dicha estructura tienen lo que se conoce como un centro no simétrico, dando como resultado una polarización espontánea. Se podría describir esta estructura como una celda cúbica simple que contiene un catión grande (A) en las esquinas, un catión más pequeño (B) en el centro y oxígenos (O) en el centro de las caras. La estructura se compone de una red de octaedros de oxígeno interconectados en las esquinas, donde el mismo catión llena los agujeros octaédricos y el catión grande llena los agujeros dodecaédricos (Jaffe et al., 1971).

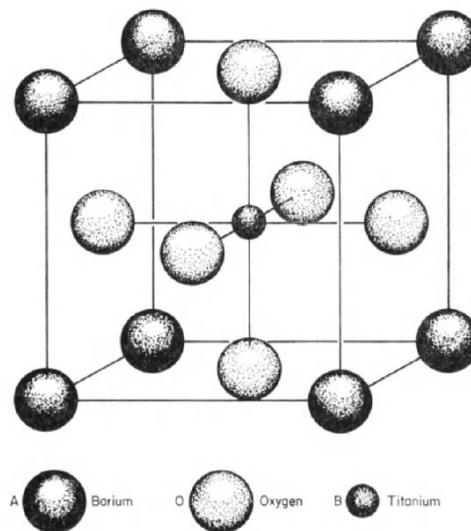


Figura 3 Estructura típica de la perovskita del BaTiO_3 por encima del punto de transición (Jaffe et al., 1971).

1.4 BiFeO_3

La idea de que un material pudiera mostrar simultáneamente dos órdenes ferroicos como el ferromagnetismo y la ferroelectricidad se originó a principios del siglo XX con Pierre Curie. Curie, junto con su esposa Marie, descubrió en 1894 el fenómeno de la piezoelectricidad en cristales, lo que lo llevó a explorar la posibilidad de que algunos materiales pudieran exhibir más de un orden ferroico. (Catalan and Scott, 2009; Curie, 1894), En 1910, Pierre Curie propuso que la simetría de un cristal podía ser reducida de tal manera que permitiera la coexistencia de ferromagnetismo y ferroelectricidad. Esta idea fue desarrollada por varios investigadores a lo largo del siglo XX y condujo a la búsqueda de materiales multiferroicos, Después se descubrió la peculiar propiedad de la ferroelectricidad en la sal de Rochelle (Salt and Xtalasek Synopsis, 1921).

En este aspecto, el ferrato de bismuto (BiFeO_3), que es quizá de los pocos o el único material que muestra un muy buen comportamiento tanto magnético como ferroeléctrico a temperatura ambiente (Catalan & Scott, 2009). Su importancia radica en el impacto sustancial que ha generado en la rama de los multiferroicos, siendo comparable con el óxido de cobre de itrio bario (YBCO) en superconductores (Catalan and Scott, 2009).

Siendo de esta manera un importante material multiferroico gracias a su polarización eléctrica debajo de los 1100 K (Teague James R., 1970) y un orden magnético de largo rango debajo de los 640 K (Fischerl et al., 1980; Przenioslo et al., 2011). El BiFeO_3 tiene una estructura romboedra distorsionada en comparación con la estructura ideal de tipo perovskita. Esta distorsión se debe a que los iones de bismuto son más grandes que los iones de calcio que normalmente ocupan esta posición en la estructura perovskita ideal, por lo que la estructura del BiFeO_3 se distorsiona para acomodarlos. Esto provoca una ligera distorsión en la estructura de octaedros de oxígeno que rodean a los iones de hierro. La celda unitaria del tipo hexagonal tiene un parámetro de red de 3.965 \AA y un rango romboédrico de 89.3° – 89.48° a temperatura ambiente (Bernardo, 2014; Gil González et al., 2017). El compuesto BiFeO_3 fue sintetizado primeramente en Rusia a mitad de los 50's, donde se usó el método de síntesis de óxidos mixtos (Ndioukane et al., 2019).

Unos años más tarde otros autores reportaron que el BiFeO_3 puede ser sintetizado también por reacciones de estado sólido a partir de los precursores de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 a temperatura de entre 700°C a 800°C grados con un tiempo de calcinación entre 30 y 120 minutos (Achenbach et al., 1967; Bernardo, 2014), hay muchos aspectos acerca del BiFeO_3 que aún siguen sin descubrirse así como una variedad de nuevas fases de transición que ofrecen la oportunidad de nuevas aplicaciones en dispositivos electrónicos (Catalan and Scott, 2009).

1.5 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

El $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) es un fuerte ferro magneto medio metálico teniendo una polarización robusta y una transición magnética (T_c) arriba de los 300 K (Kumari et al., 2020). Esto lo convierte en un material con potenciales aplicaciones para la espintrónica (Cesaria et al., 2011).

En bulto el LSMO ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) es de tipo perovskita, pero con una distorsión romboedra. Esta distorsión se produce debido a la compresión en la dirección (111), que causa una reducción en la simetría de la estructura. En términos generales, se puede decir que el LSMO es un perovskita romboedra derivada

de la estructura cristalina cúbica sin distorsionar (Santiso et al., 2013). Este compuesto tiende a mostrar comportamientos inusuales a la hora del transporte eléctrico, los cuales dependerán del nivel de dopaje, la relación existente entre los iones Mn^{4+} y Mn^{3+} , así como, la relación intrínseca de los iones Mn^{4+}/Mn^{3+} con los iones de oxígeno O^{2-} , estando las propiedades eléctricas y magnéticas relacionadas con la estructura cristalina.

Es importante mencionar que la estructura atómica de la fórmula $La_xSr_{1-x}MnO_3$ presenta diferentes tipos de redes cristalinas debido a las distorsiones que están distribuidas en todo el sistema. Sin embargo, solo algunas de ellas muestran una estructura estable a temperatura ambiente y las que no es el caso tienden a recuperar dicha estabilidad a altas temperaturas (Camacho et al., 2017). En la Figura 4 podemos observar una estructura típica del LSMO.

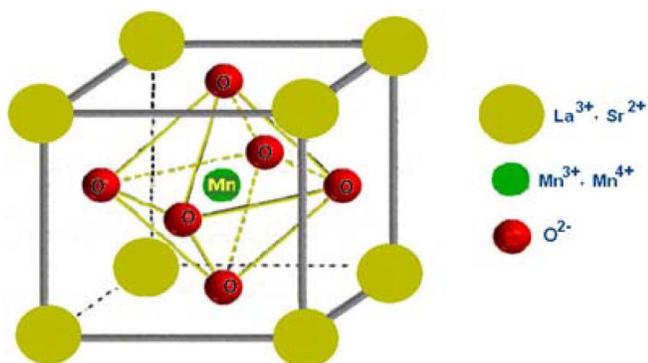


Figura 4. Estructura cristalina básica de la manganita tipo perovskita $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (Cesaria et al., 2011).

1.6 Materiales multiferroicos

La denominación de materiales multiferroicos se aplica en aquellos materiales que exhiben al menos dos de los órdenes ferroicos, como el ferromagnetismo, la ferroelectricidad o la ferroelasticidad (González, 2017). Esta interacción entre las diferentes propiedades se puede observar en la Figura 5a). Aunque existen muchos materiales que son magnéticos y eléctricos, solo un pequeño grupo de ellos son eléctricamente polarizables o, en otras palabras, ferromagnéticos o ferroeléctricos. (Martin et al., 2008).

De los 32 grupos puntuales cristalinos conocidos actualmente solamente 20 presentan alguna propiedad multiferroica, ya que carecen de un centro de simetría en la celda cristalina, por ende, tiene lo que se le conoce como "cambio de fase" donde a cierta temperatura, llamada "temperatura de transición", experimenta un cambio en la fase cristalina volviendo a ser centro simétrico y pasa a comportarse como

un dieléctrico más, debajo de estas temperaturas de transición es cuando aparece la polarización espontánea, esto ocurre para ambos materiales ya sean eléctricos o magnéticos.

En los magnéticos debajo de esta temperatura crítica (temperatura de transición) se presenta análogamente a la polarización eléctrica espontánea, es decir la magnetización espontánea en cualquier tipo de orden magnético (ferromagnético, anti-ferromagnético o ferrimagnético) (González, 2017). Una condición de los ferroeléctricos es que deben de ser aislantes muy robustos y puros ya que cualquier impureza afectara en cierta medida el efecto ferroeléctrico (Spaldin et al., 2010).

Ferroelectricidad, ferromagnetismo y piezoelectricidad son propiedades que al combinarse generan interesantes oportunidades para aplicaciones en dispositivos electrónicos (Leiva Livio, 2017; Yan et al., 2010). Como se puede observar de manera más representativa en la Figura 5, de igual manera se observa un diagrama de Venn que muestra la relación entre los conjuntos de los materiales magnéticos y los eléctricamente polarizables: la superposición entre los círculos muestra la intersección entre los conjuntos, mientras que los círculos que no se superponen muestran los elementos que son exclusivos de cada conjunto.

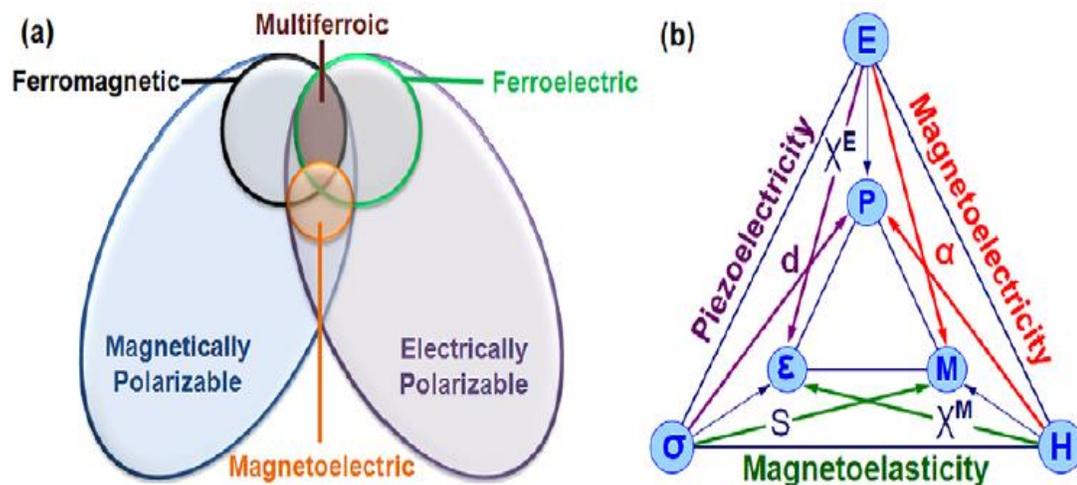


Figura 5. a) Diagrama de Venn que relaciona los conjuntos de materiales magnéticos y los eléctricamente polarizables. b) Esquema de las interacciones entre las magnitudes físicas de un material. Los materiales que integran los órdenes eléctricos y magnéticos se denominan magnetoelectrónicos (Martin et al., 2008).

Por ejemplo, algunos materiales presentan polarización eléctrica al aplicarse sobre ellos una deformación, esto es conocido como efecto piezoelectrico. Este efecto ha sido ampliamente utilizado en la fabricación de sensores, actuadores, y transductores de energía. También se ha estudiado el efecto piezoelectrico en

la nanotecnología, donde se utiliza para la fabricación de dispositivos electrónicos en nanoescala y sensores de alta sensibilidad.

De manera contraria si se aplica un campo eléctrico en el material se puede deformar, esto es el efecto piezoeléctrico inverso. Ambos son importantes para aplicaciones específicas ya que pueden ser usados en transductores o actuadores.

1.7 Heteroestructuras multiferroicas

Una heteroestructura multiferroica es una nueva forma de diseñar y crear sistemas de gran interés, con la finalidad de observar y estudiar cómo se comportan los diferentes fenómenos como la magnetoelectricidad, debido a que los órdenes ferroicos de cada material se ven afectados por el otro gracias al acomodo, espesor o forma de la estructura. Además, se observa un efecto magnetoeléctrico directo o inverso dependiendo de si se aplica un campo eléctrico o un campo magnético sobre la heteroestructura (Wang et al., 2010).

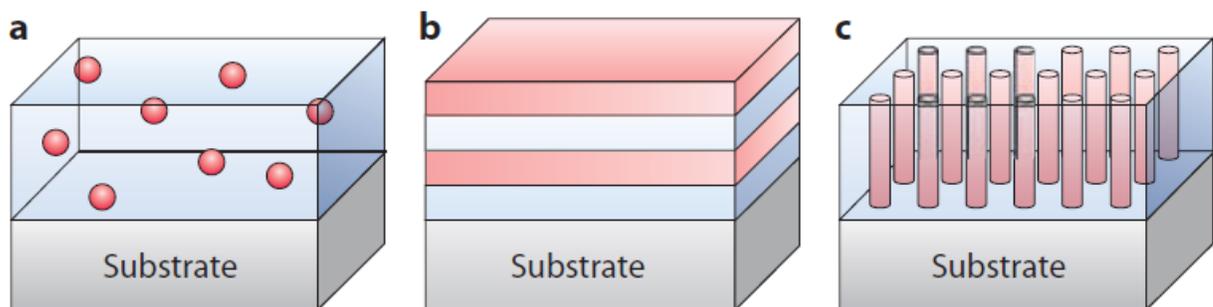


Figura 6. Tres tipos de heteroestructuras y su conectividad a) 0-3 heteroestructura con partículas magnéticas (0) incrustadas en una matriz de una película ferroeléctrica (3). b) 2-2 heteroestructura horizontal de películas ferroeléctricas y magnéticas c) 1-3 un nano pilar de una fase (1) incrustada en una matriz de otro material (Wang et al., 2010).

Controlar las propiedades de los materiales multiferroicos es posible mediante el uso del método enfocado en la fabricación ascendente o "bottom-up". Este enfoque permite un mayor control al momento de obtener espesores aproximados o configuraciones específicas gracias al depósito de capas delgadas y asegura una alta reproducibilidad de las estructuras multiferroicas. Algunos ejemplos de este enfoque son: Pt/BiFeO₃/SrTiO₃, BiFeO₃/SrTiO₃/Si, y La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (Camacho., et al., 2017; Hu et

al., 2016; Ostos et al., 2011). Muchos composites magnetoeléctricos en bulto muestran el efecto magnetoeléctrico (ME) por deformación encima de la temperatura ambiente (25°C) como el BiFeO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ entre otros (Y. Wang et al., 2010).

Las películas de materiales multiferroicos magnetoeléctricos (ME) producidas mediante el método "bottom up" presentan varias ventajas en comparación con los ME de fase simple, ya que estos últimos solo poseen dos órdenes ferroicos como mínimo. En cambio, los ME de multifase están compuestos por diferentes fases, gracias al control y crecimiento cuidadosos de las capas delgadas en las heteroestructuras multiferroicas.

La habilidad para alterar los órdenes ferroicos del material a escala nanométrica mediante la variación del espesor de las películas o el orden en que se constituyen, brinda una gran oportunidad para la investigación y el descubrimiento de nuevos materiales.

En la Figura 6a) se puede observar cómo una fase magnética es distribuida en una fase ferroeléctrica mediante el método de sol-gel (Wan et al., 2005). En cambio, en la Figura 6b) se emplea una heteroestructura formada por la alternancia de capas de un material ferroeléctrico y magnético. Cabe destacar que el efecto ME de estas heteroestructuras es menor en comparación con los efectos observados en muestras en bulto y es de las más fáciles de construir en comparación con las otras dos (Nan et al., 2005).

Por último, en la Figura 6 c) podemos observar otra heteroestructura donde una fase en una dimensión es crecida sobre una matriz en 3 dimensiones estas columnas también son conocidas como "nano pilares" (Y. Wang et al., 2010).

La afirmación inicial de Herbert Kroemer, premio Nobel en el año 2000, en su conferencia, "A menudo, se puede decir que la interfaz es el dispositivo", resalta la importancia de controlar la interfaz de los materiales con precisión atómica para obtener propiedades y funcionalidades novedosas. Esta práctica ha estado en la vanguardia tanto de la física moderna de la materia condensada como de la ciencia de los materiales. Al controlar la interfaz de los materiales, se pueden obtener una amplia gama de propiedades novedosas y notables.

Desde hace muchos años, la mecánica cuántica ha demostrado que en materiales de óxidos complejos coexisten grados de libertad de carga, espín, orbital, parámetros de red y acoplamientos entre ellos. Estos

grados de libertad pueden generar una amplia gama de respuestas físicas, como la transición superconductor de alta temperatura, la transición metal-aislante, la magnetorresistencia colosal, entre otros.

La gran mayoría de los trabajos de investigación relacionados con el desarrollo de heteroestructuras BFO /LSMO se basan en crecimientos epitaxiales en sustratos con alta cristalinidad, crecidos mediante técnicas de depósito muy costosas (Martin et al., 2008; Martin & Ramesh, 2012; Y. Wang et al., 2010).

En el presente trabajo, el principal interés está en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y vale la pena mencionar que hay muy pocos trabajos publicados sobre esta heteroestructura en particular fabricada por erosión iónica en régimen RF con magnetron que es compatible con la tecnología de silicio.

Por lo tanto, en este trabajo, nos centraremos en realizar una heteroestructura multiferroica tipo: ferromagnética/multiferroica/ferromagnética (específicamente $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$) e investigar su morfología estructural y superficial [difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM)].

Finalmente, una vez obtenidas las propiedades deseadas, podremos transferir la heteroestructura para su posible aplicación en un dispositivo. La realización de una heteroestructura multiferroica de este tipo con óptimas condiciones de crecimiento y propiedades físicas controladas puede abrir una nueva puerta a las aplicaciones de dispositivos de próxima generación y estudios más a fondo en un futuro.

1.8 Técnicas de depósito y crecimiento de capas delgadas

Actualmente se utilizan diferentes técnicas para preparar películas delgadas de diferentes multiferroicos y/o materiales ferromagnéticos como: ablación por láser pulsado también conocida por sus acrónimos "PLD" (del inglés pulsed laser deposition) (Zavaliche et al., 2006), erosión iónica en régimen RF o DC (Camacho et al., 2017; Du et al., 2006; Ostos et al., 2011; Ramírez Camacho et al., 2020), por el método sol-gel (Duan et al., 2015; Wan et al., 2005), depósito mediante reacción química de compuestos en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés de chemical vapour deposition) y rocío pirolítico.

Es importante mencionar que de entre estos métodos uno de los más usados, no solo por su practicidad si no por el bajo coste y la alta reproducibilidad es el método de depósito por erosión iónica (sputtering

RF o DC) donde las propiedades de las películas como el espesor o el tipo de crecimiento se verán afectadas principalmente por parámetros como: las presiones totales o parciales de los gases de argón u oxígeno, temperatura y potencia con las cuales se lleva a cabo el depósito de las películas.

En el trabajo de (Ryu et al., 2006) usaron compuestos $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ (PZT/NFO) en sustratos de SrTiO_3 (STO) con orientación (001) mediante la técnica de ablación por láser pulsado.

En su composito, las nanopartículas de NFO fueron dispersadas aleatoriamente en una matriz PZT y el coeficiente de ME medido, en función del campo magnético (αE), mostró comportamiento similar, dependiente del campo de saturación, al compuesto en bulto en cerámica.

En la investigación llevada a cabo por (Ostos et al., 2011) se logró el crecimiento exitoso de películas delgadas altamente orientadas en la dirección (011) del BiFeO_3 (BFO) co-dopado con Sr y Nb.

El proceso de crecimiento se realizó mediante erosión iónica en régimen de RF con magnetrón sobre sustratos de SrRuO_3/Si . Los resultados obtenidos demostraron una interacción altamente efectiva en la interfaz entre las capas del multiferroico y del sustrato, lo cual sugiere un posible avance en el control y diseño de interfaces para la creación de materiales multifuncionales y heteroestructuras.

1.9 Antecedentes

Al realizar una búsqueda utilizando la palabra clave "multiferroicos" en el motor de búsqueda académico Google Scholar (https://scholar.google.es/schhp?hl=es&as_sdt=2007), se ha observado una tendencia creciente en la investigación de materiales multiferroicos y los efectos asociados a ellos a lo largo del tiempo. La tendencia ha sido muy significativa, lo que indica un aumento en el interés de la comunidad científica en el estudio de estos materiales.

Las Figura 7 muestran claramente que, desde enero de 2000 hasta enero de 2023, se ha producido un aumento significativo en la investigación de materiales multiferroicos, así como en los efectos encontrados en ellos. En particular, se han publicado un total de 4959 artículos de revisión sobre multiferroicos, con un número aproximado de 132,367 citas.

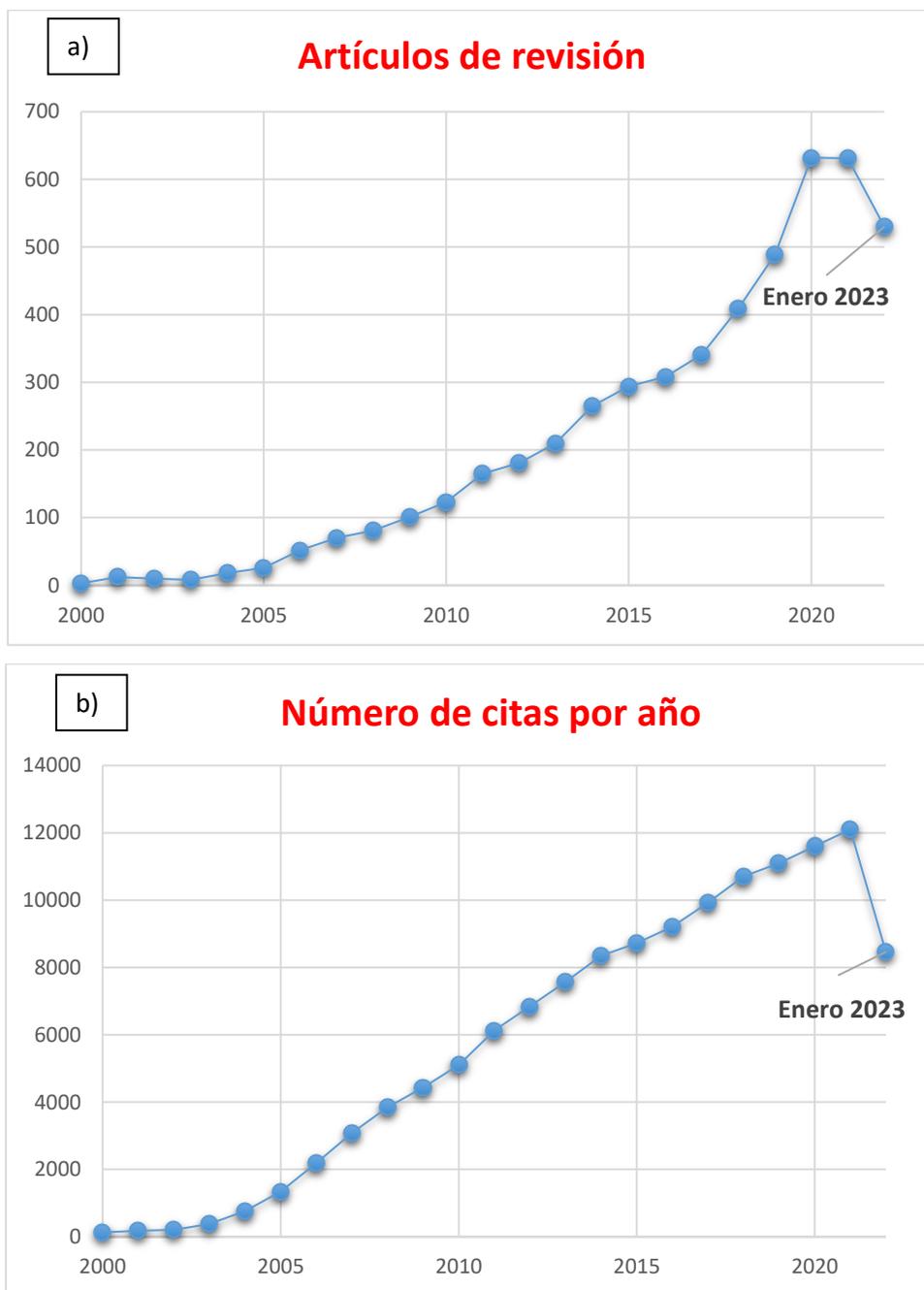


Figura 7. Búsqueda histórica por año a) artículos de revisión y b) número de citas usando la palabra “multiferroic” en base a la página Google scholar (https://scholar.google.es/schhp?hl=es&as_sdt=2007).

La revisión de los artículos científicos relacionados con la investigación de los materiales multiferroicos ha permitido la identificación de aquellos que abordan los compuestos de interés para este estudio, en particular, el BiFeO_3 y el $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Estos compuestos se utilizarán como materiales principales en la construcción de las heteroestructuras multiferroicas objeto de estudio en esta investigación.

1.10 Trabajos Antecedentes a la investigación

El estudio llevado a cabo por (Camacho, 2017) reveló la presencia simultánea de dos órdenes ferroicos, específicamente, ferromagnetismo y ferroelectricidad, en heteroestructuras de BiFeO_3 y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con un tamaño menor a 50 nanómetros a temperatura ambiente. Este hallazgo se considera una novedad en el campo de investigación de materiales multiferroicos.

En el estudio llevado a cabo por Camacho, se presenta una revisión de diversas investigaciones que describen la preparación de películas delgadas utilizando técnicas como PLD, erosión iónica y depósito a partir de la descomposición de compuestos organometálicos en fase vapor.

Se destaca que la erosión iónica es uno de los procesos más efectivos debido a su economía y fácil escalamiento industrial. Además, se resalta la facilidad para ajustar diferentes factores que influyen en el correcto crecimiento de las películas delgadas, tales como la temperatura, la presión de argón o de oxígeno, según se requiera.

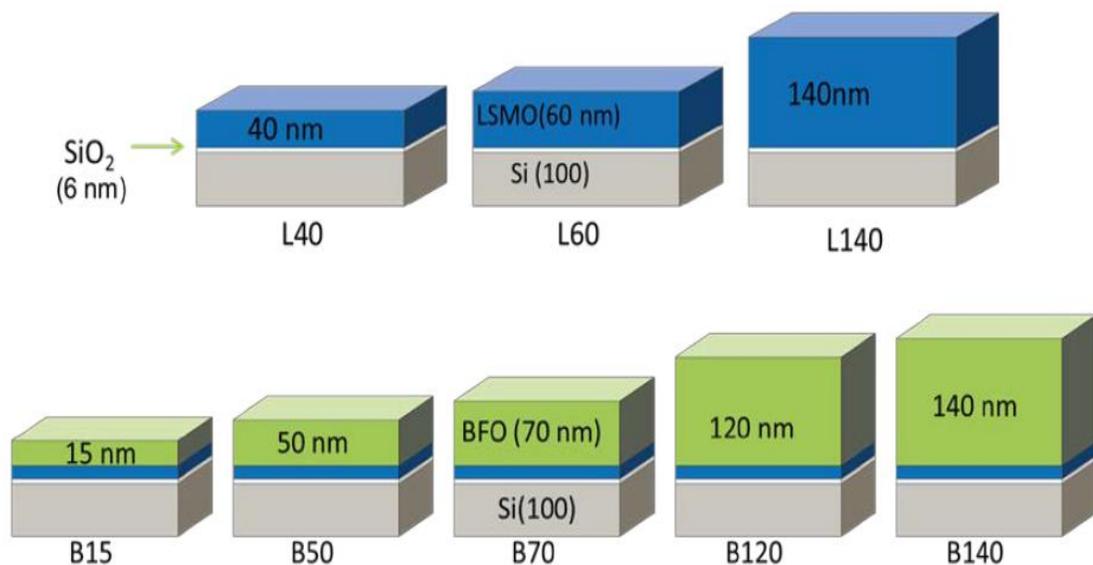


Figura 8. Diagrama conceptual de los diferentes tipos de sistemas estudiados de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ en la parte superior de la figura y de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ en la parte inferior de la figura (Camacho, 2017).

Posteriormente al crecimiento de las heteroestructuras como se observa en la Figura 8 se estudiaron las propiedades multiferroicas de cada una de las capas de la heteroestructura. María Cecilia en (2017) hace énfasis en cómo evitar errores al preparar las películas sobre el sustrato donde se depositarán el BiFeO_3

y el $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Posteriormente como se observa en la Figura 8 se crece el BFO y el LSMO a distintos espesores usando una nomenclatura diferente para cada tipo de heteroestructura multiferroica en cuestión del espesor de cada una de ellas.

Se establecieron parámetros óptimos para los espesores de las diferentes heteroestructuras crecidas por el método de erosión iónica (temperatura de 400°C , tiempos de 5,10,15, 20 y 25 min y una presión total de 25 mTorr).

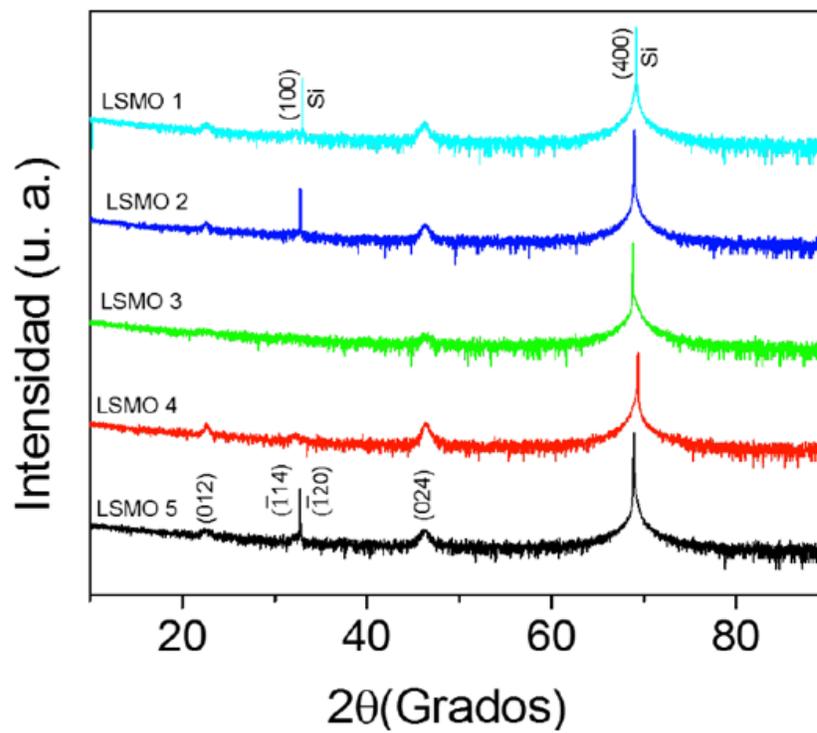


Figura 9. Patrones de difracción de rayos-X de películas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con tiempos de depósito de 15 minutos, sobre las cuales se procedió a depositar las películas de BiFeO_3 .

Al estudiar las propiedades magnéticas en función de la temperatura, es posible observar el tipo de ordenamiento magnético presente en el material. Entre ellos, se encuentran el ordenamiento ferromagnético, paramagnético y/o anti-ferromagnético. De esta manera, se pueden identificar las temperaturas de transición de los materiales (también conocida como temperatura crítica), la temperatura de bloqueo (TB) y la temperatura de irreversibilidad (T_{irr}) (Camacho, 2017).

Es importante destacar que la reproducibilidad es un aspecto fundamental en cualquier trabajo de investigación. En este caso, se seleccionó una muestra específica y se llevó a cabo un breve estudio para

evaluar la capacidad de reproducir el depósito de películas bajo las mismas condiciones de crecimiento. La Figura 9 muestra los resultados obtenidos al recrear con las mismas condiciones varios depósitos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sobre los sustratos de silicio.

(Sun & y Srinivasan, 2012) Llevaron a cabo investigaciones en diferentes sistemas multiferroicos para analizar la interacción de las heteroestructuras en presencia de un campo eléctrico.

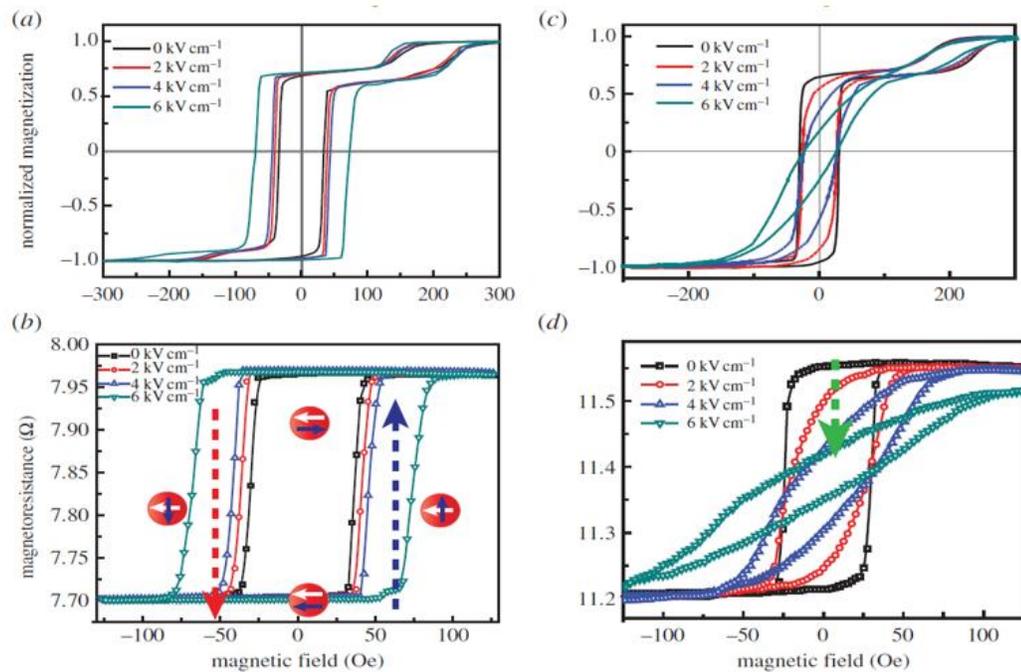


Figura 10. Dependencia del campo eléctrico en función de la magnetización normalizada a) y c) magnetorresistencia gigante b) y d) estructura multiferróica $\text{FeMn}/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Pb}(\text{PZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (011). El eje magnético, la dirección de corriente y el campo magnético externo están a lo largo de [100] y [011] direcciones, respectivamente. (Sun & Srinivasan, 2012).

Estos estudios permitieron identificar qué sistemas multiferroicos presentan las mejores condiciones para ser considerados como posibles candidatos para aplicaciones en dispositivos electrónicos.

Para lograr esto, se utilizaron ferratos en fase ferroeléctrica y óxidos metálicos como la parte magnética. La evaluación se centró en determinar la eficiencia y la optimización de estos sistemas multiferroicos. Se ha demostrado que la manipulación del campo eléctrico puede provocar cambios en la magnetorresistencia de los materiales, lo que indica un acoplamiento entre los órdenes ferroicos, tales como anti ferromagnético, ferromagnético y ferroeléctrico, a temperatura ambiente.

Este acoplamiento es fundamental para el desarrollo de dispositivos electrónicos con funcionalidades avanzadas y puede ser aprovechado en la creación de memorias magnéticas no volátiles y sensores magnéticos altamente sensibles, entre otras aplicaciones.

Este trabajo se encuentra en sintonía con nuestra investigación actual, ya que busca comprender y explicar las interacciones y acoplamientos de los distintos órdenes ferroicos presentes en diversos sistemas, a fin de encontrar posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos. Es importante destacar que se busca realizar un análisis riguroso y exhaustivo para determinar las condiciones óptimas de estos sistemas, y poder así garantizar su eficiencia en una posible aplicación industrial.

En el trabajo de (Sun and Srinivasan, 2012) hacen énfasis del hecho que, construyendo heteroestructuras se podría satisfacer la demanda de dispositivos electrónicos más pequeños, rápidos y capaces de usarse en electrónica de ultra baja potencia, de igual manera donde el aprovechamiento de la magnetoresistencia sea necesario. En la Figura 10 se observa la magnetoresistencia en función del campo magnético de la estructura multiferróica $\text{FeMn/Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$. Con aplicaciones también en dispositivos eléctricamente sintonizables con microondas como lo son los filtros, cambiadores de fase, resonadores, etc.

Por otro parte, en el trabajo de (Ostos et al., 2011) se llevó a cabo el crecimiento de heteroestructuras multiferroicas usando como blanco el ferrato de bismuto (BiFeO_3) el cual fue dopado con estroncio (Sr) y Niobio (Nb), estas películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de silicio usando como intermediario el rutanato de estroncio (SrRuO_3) mediante la técnica de erosión iónica en régimen RF con magnetron.

Este trabajo es un antecedente relevante, ya que nos proporciona información crucial sobre el comportamiento de las películas delgadas del material ferroeléctrico BiFeO_3 (BFO) dopado con Sr y Nb, tal como lo hacemos en nuestra propia investigación.

En este estudio, se empleó una configuración de Au/BFO/SrRuO_3 para simular un capacitor y estudiar los lazos de histéresis ferroeléctrica, lo que permitió una caracterización más precisa de las propiedades ferroeléctricas de las películas delgadas, incluyendo su espesor, como se aprecia en la figura 11b).

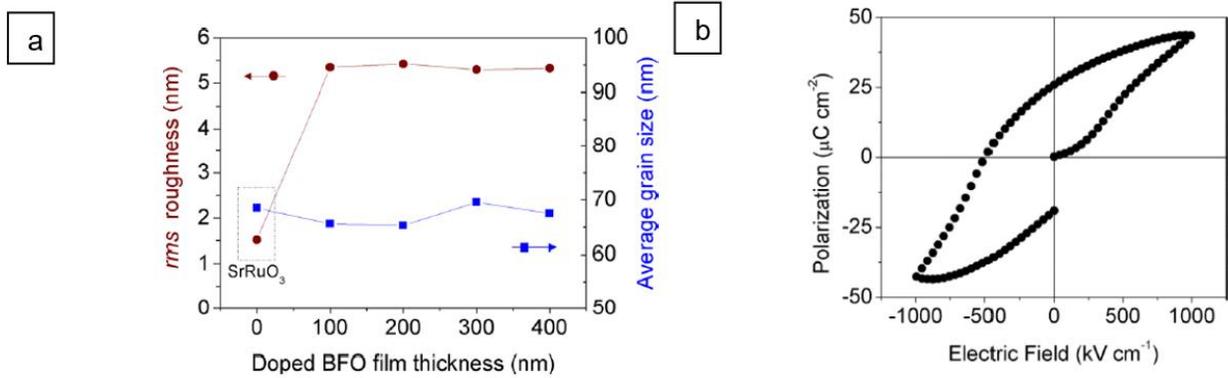


Figura 11. a) Valores de la rugosidad y la polarización remanente a) se observa cómo cambia la rugosidad de la película, así como al espesor de esta hasta un punto donde se mantiene estable sin importar el cambio en el grosor de la película. b) Se observa un lazo de histéresis con buena respuesta ferroeléctrica a temperatura ambiente (Ostos et al., 2011).

En este estudio, se empleó una configuración de Au/BFO/SrRuO₃ para simular un capacitor y estudiar los lazos de histéresis ferroeléctrica, lo que permitió una caracterización más precisa de las propiedades ferroeléctricas de las películas delgadas, incluyendo su espesor, como se aprecia en la figura 11b).

Esta información es esencial para nuestro propio trabajo, ya que nos permite comparar nuestros resultados y validar nuestras observaciones. En el caso de los valores de rugosidad en función del tamaño de grano fue obtenido mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) Figura 11a).

Se hicieron diferentes caracterizaciones estructurales y eléctricas con el fin de comprobar la pureza del compuesto, el espesor de las películas obtenidas, los resultados para la polarización remanente es característica de un material ferroeléctrico con valores de ($2P_r$) 54 $\mu\text{C cm}^{-2}$, aunque este es valor es más bajo que los reportados para las películas dopadas de BiFeO₃ en el trabajo de (Hussain et al., 2013) los cuales obtuvieron valores para ($2P_r$) de 84 $\mu\text{C cm}^{-2}$ y en el caso de las películas de BiFeO₃ sin dopar con valores para ($2P_r$) de 100-150 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (Mohanty et al., 2015; J. Wu and Wang, 2010).

1.11 Hipótesis

Una heteroestructura producida por medio de películas delgadas alternadas a base de materiales multiferroicos sobre un sustrato de silicio, tendrá propiedades magnetoeléctricas y ferroeléctricas

novedosas al aplicar campos eléctricos o magnéticos externos de interés para el desarrollo de dispositivos de nueva generación.

1.12 Objetivos

1.12.1 Objetivo general

Realizar un estudio de las propiedades eléctricas, dieléctricas, piezoeléctricas y la estructura de dominios en la heteroestructura multiferroica $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ crecida por la técnica de erosión iónica sobre sustratos de Si.

1.12.2 Objetivos específicos

- Fabricar los blancos cerámicos de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y BiFeO_3 requeridos para el crecimiento de las películas en las heteroestructuras.
- Optimizar el proceso de depósito y garantizar la reproducibilidad del crecimiento de las películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y BiFeO_3 y con ello crecer las heteroestructuras $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ integradas al sustrato de silicio para diferentes espesores nanométricos.
- Monitorear cada uno de los procesos de crecimiento por erosión iónica empleando diferentes técnicas de caracterización de la cristalinidad, la morfología y la composición química como la difracción de rayos-X, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, entre otras, según se requiera.
- Realizar estudios de las propiedades dieléctricas, eléctricas y piezoeléctricas de las heteroestructuras.

Capítulo 2. Metodología

Para el cumplimiento satisfactorio de los objetivos planteados en esta investigación, así como para corroborar la hipótesis planteada, se elaboró el siguiente esquema de actividades experimentales con el fin de comprender de una manera ágil y resumida los experimentos y caracterizaciones que se llevaron a cabo tal y como se puede apreciar en la Figura 12.

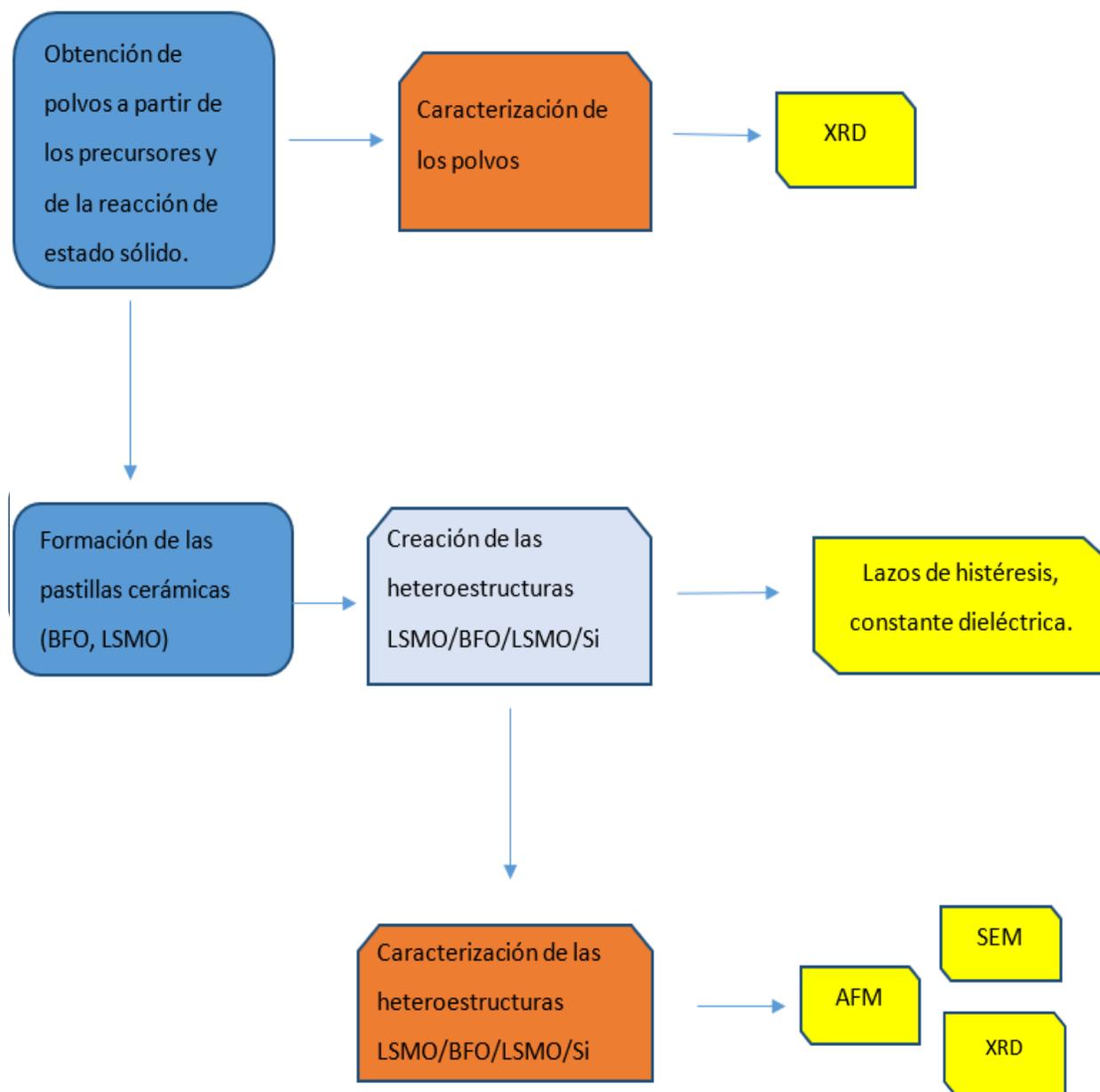


Figura 12. Esquema sobre la metodología y actividades realizadas en la tesis.

2.1 Preparación del cerámico $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

El blanco cerámico de LSMO empleado en el depósito de las capas delgadas fue preparado mediante el proceso conocido como reacción de estado sólido, el cual consta de dos etapas. Se utilizaron precursores tales como el óxido de lantano (La_2O_3 con una pureza del 99%), el óxido de manganeso y el carbonato de estroncio (Mn_2O_3 y SrCO_3 con una pureza del 99% y 98%, respectivamente). Este proceso fue utilizado con el objetivo de obtener un blanco cerámico puro y homogéneo.

Primeramente, se hace una mezcla de los polvos, y se agregó acetona de alta pureza hasta que se obtuvo una masa lodosa, durante 2 horas se mantuvo la molienda, preservando el medio húmedo posteriormente en medio seco durante media hora hasta que se obtuvo un polvo fino. Generando así una correcta homogeneización del compuesto de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, los precursores usados deben pesar 56.920 g de La_2O_3 , 39.389 g de Mn_2O_3 y 22.0997 g de SrCO_3 .

Después se dejó calcinar en un horno subiendo la temperatura a razón de 1 grado por minuto hasta llegar a los 1100°C , llegado a ese punto se mantuvo en esa temperatura 6 horas. La rampa de enfriamiento es de 5 grados por minuto, La función principal del calcinado es la de eliminar compuestos volátiles como agua (H_2O) y gases (CO_2 , CO entre otros dependiendo de la naturaleza y composición del material) así como llevar a cabo la reacción de estado sólido e iniciar la formación de la fase deseada.

Después de la calcinación, el polvo se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente (25°C). Luego, se transfirió a un mortero donde se mezcló con polivinil alcohol (PVA), el cual actúa como aglutinante y proporciona estabilidad al formar y prensar la muestra en forma de disco o pastilla. Se utilizó una proporción de una gota de PVA por gramo de polvo.

La pastilla prensada tiene un diámetro de 5.1 cm, formada a partir del uso de una troqueladora con la cual se prensó uniaxialmente ejerciendo una presión de 116 MPa.

Posterior al prensado, el proceso de sinterización adquiere una gran importancia, ya que es el paso donde se consolida la estructura cristalina del material y se obtienen las propiedades mecánicas y eléctricas deseadas. En este proceso se expone la muestra a altas temperaturas durante un tiempo determinado, lo que permite la difusión de los átomos y la formación de enlaces más fuertes entre ellos, logrando una compactación del material y una disminución en la porosidad. De esta manera, se asegura una adecuada

densidad y microestructura de las muestras, lo que impacta directamente en las propiedades eléctricas y mecánicas finales del material obtenido.

En primer lugar, se llevó a cabo la etapa de calentamiento gradual conocida como "rampa de calentamiento", donde la temperatura se incrementa 1 grado por minuto hasta alcanzar los 500°C.

Después de las 10 horas de la primera etapa de sinterización, el proceso continuó con un aumento gradual de temperatura de 1 grado por minuto hasta alcanzar los 1150°C en la segunda etapa. La temperatura se mantuvo durante 5 horas y, al finalizar, se estableció una rampa de enfriamiento de 5°C por minuto para evitar el agrietamiento de la muestra debido a la rápida disminución de la temperatura. Este proceso de sinterización es crítico para obtener una muestra densa y homogénea con las propiedades eléctricas y estructurales deseadas.

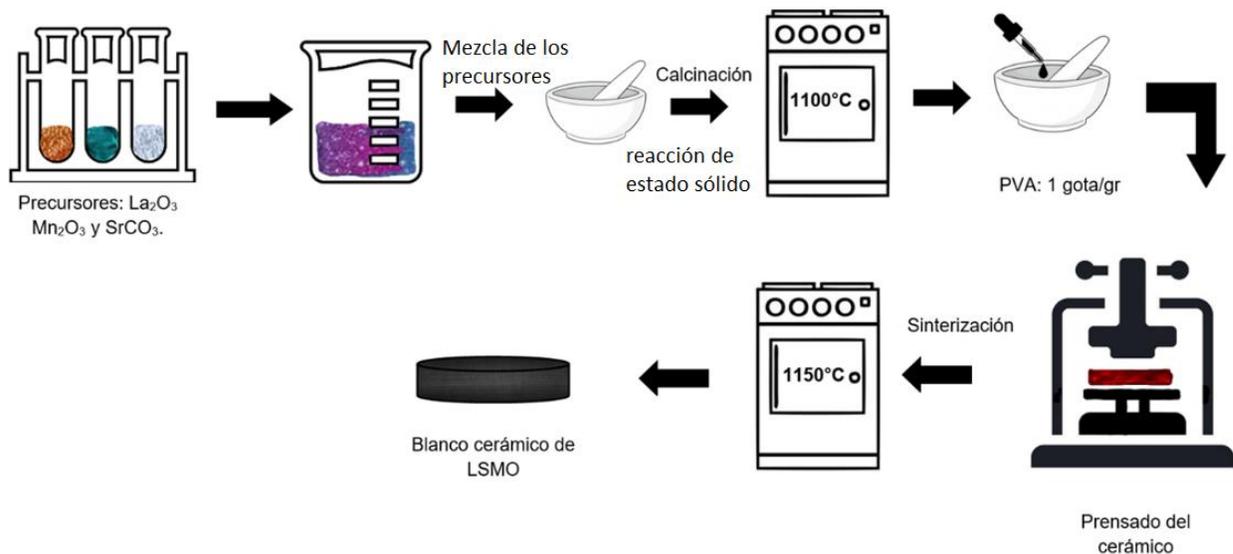


Figura 13. Procedimiento por pasos de la preparación del blanco cerámico de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ a partir de los polvos precursores.

En la Figura 13 se presenta el proceso de elaboración de las pastillas en forma de disco. El proceso comienza con el pesado de los precursores en proporciones estequiométricas, seguido por la calcinación en hornos programables, donde se lleva a cabo la reacción de estado sólido. Posteriormente, se forma la pastilla utilizando una prensa hidráulica. Finalmente, se obtiene la pastilla sinterizada gracias a la rampa térmica. Este proceso es crucial para garantizar la homogeneidad del compuesto y su adecuada

densificación. Una vez obtenida la pastilla sinterizada, se utiliza en la erosión iónica en RF magnetrón para formar las películas, como se describirá más adelante.

2.2 Preparación del cerámico BiFeO₃

Para la preparación de la pastilla cerámica BFO (BiFeO₃) se utilizó el mismo método de reacción de estado sólido, pero con la diferencia de que en esta ocasión se utilizó una mezcla de polvos precursores diferentes los cuales son: Bi₂O₃, Fe₂O₃, y usando Nb₂O₅, y SrCO₃ para el dopaje; con un exceso de 10 % en peso de Bi₂O₃ añadido para compensar la volatilidad de este componente a altas temperaturas (Ostos et al., 2011).

Se usaron algunas variantes para la elaboración de la pastilla en forma de disco del BiFeO₃ por ejemplo en este caso se usaron temperaturas de 830 °C para la calcinación donde se llevó a cabo la reacción de estado sólido después de la mezcla homogénea de los precursores, de igual manera que en la pastilla cerámica de LSMO se usó una rampa de calentamiento y una rampa de enfriamiento de 1 grado/minuto mientras que la de enfriamiento es de 5 grados/minuto.

Para la sinterización del blanco cerámico de BiFeO₃, la rampa térmica fue de 1 grado/min hasta los 500 °C grados, y manteniendo la temperatura durante 10 horas, posteriormente se realizó una la rampa de 1 grado/min hasta los 830 °C grados, y de igual manera se mantuvo durante 5 horas, para después finalizar con la rampa de enfriamiento de 5 grados/min hasta llegar a la temperatura ambiente.

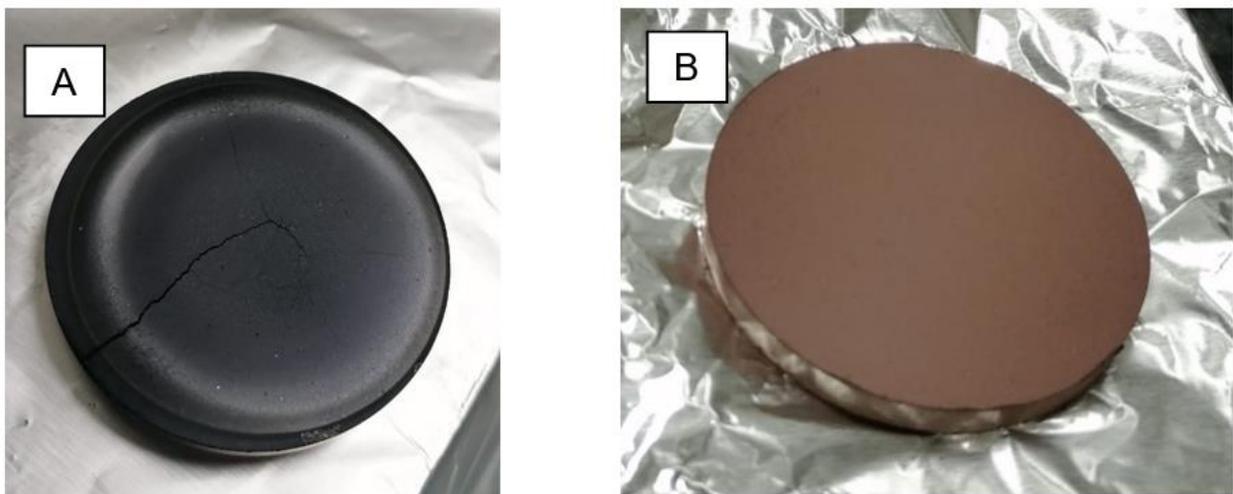


Figura 14. Blancos cerámicos sinterizados de: a) La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ y b) BiFeO₃.

En la Figura 14 se muestra los blancos cerámicos sinterizados de los compuestos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Figura14a) y el BiFeO_3 (Figura14b).

2.3 Depósito de películas delgadas por erosión iónica

Se depositaron las películas delgadas de ambos compuestos a partir de los blancos cerámicos preparados y sinterizados anteriormente, se usaron sustratos de silicio cristalino con orientación (111) cortados a partir de obleas como se puede apreciar en la Figura 15.

El proceso de erosión iónica en RF magnetrón se lleva a cabo mediante el bombardeo de iones sobre el blanco cerámico previamente preparado. Estos iones son generados a partir de gases inertes como el argón (Ar^+), los cuales son acelerados hacia el material a depositar mediante un campo eléctrico (Núñez Chadán, 2020). Es importante mencionar que el plasma utilizado en este proceso está compuesto por una mezcla de gases, como el argón y el oxígeno, los cuales se ionizan debido al campo eléctrico intenso el cual se generase genera en la región cercana al cátodo.

La generación de este campo eléctrico se lleva a cabo entre dos electrodos, uno es el material a depositar o blanco y el otro es el sustrato donde se depositará el material. La diferencia de potencial entre los dos electrodos crea un campo eléctrico que acelera los iones y los hace impactar en el blanco, desprendiendo átomos de su superficie y generando el plasma (Guillermo et al., 2017).

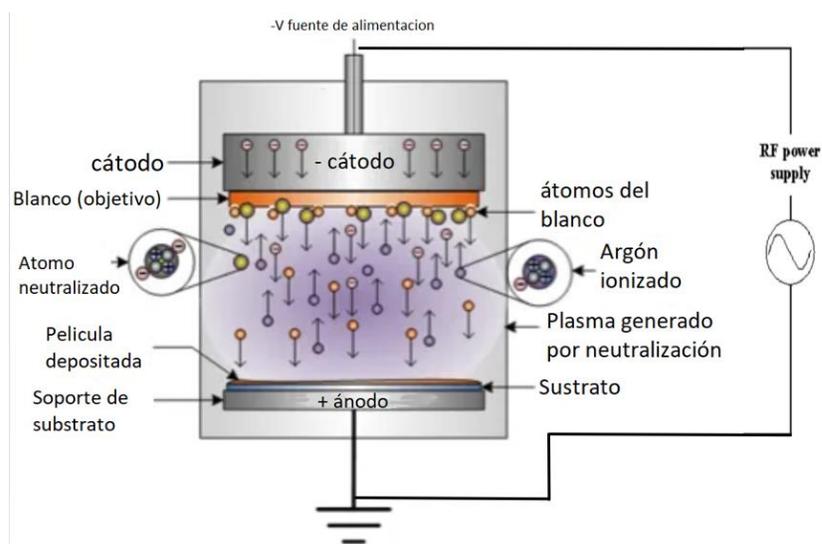


Figura 15. Representación esquemática del proceso de erosión iónica por RF (Obtenido de <https://www.alcatechnology.com/en/blog/magnetron-sputtering>).

Este proceso de transferencia de energía cinética es esencial para que los átomos puedan viajar y depositarse en el sustrato como puede observarse en la Figura 15, ahí se forma una capa atómica con enlaces fuertes. El depósito de múltiples capas puede ser controlada con precisión, permitiendo la formación de películas delgadas con alta calidad.

Cabe destacar que se utilizó un proceso esencial en los sustratos de silicio cristalino con orientación (111) para el depósito de capas por el método de erosión iónica RF. Estos sustratos se presentaban en forma de obleas circulares y se cortaron en pequeños pedazos rectangulares de aproximadamente 1 cm x 1.6 cm con un cortador para vidrios, como se puede observar en la Figura 16.

Después de cortar las obleas circulares en pequeños pedazos rectangulares, dichos sustratos de silicio fueron limpiados cuidadosamente.

El procedimiento de limpieza incluyó varias etapas, comenzando con un baño de micro jabón al 1% durante 10 minutos, seguido por un baño de agua desionizada durante otros 10 minutos. Posteriormente, se utilizó acetona para eliminar el agua, seguido de etanol y finalmente, se empleó isopropanol de alta pureza (99.9%) para eliminar cualquier residuo que pudiera quedar. Todos los pasos de limpieza se llevaron a cabo utilizando un limpiador ultrasónico.

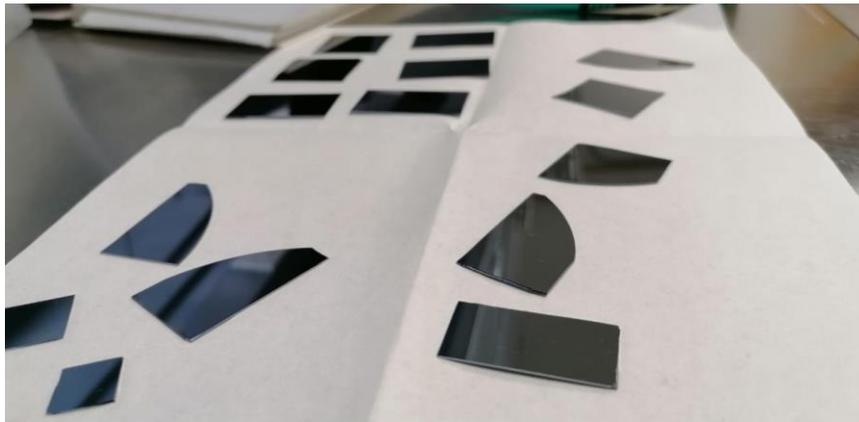


Figura 16. Sustratos de silicio cristalinos cortados.

2.4 Crecimiento de las películas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Para llevar a cabo el correcto crecimiento de las películas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sobre los sustratos de silicio se utilizó el método de equipo de erosión iónica en régimen RF magnetrón (Figura 17).

El proceso de erosión iónica RF requiere una presión base de alrededor de 4×10^{-5} Torr para funcionar correctamente. Para alcanzar esta presión, se utiliza una bomba mecánica que se enciende en primer lugar, y se espera hasta que la presión alcance los 9×10^{-2} Torr. Luego se activa la bomba turbo molecular, la cual debe utilizarse después de la bomba mecánica para no forzarla y prolongar su vida útil.

Una vez alcanzada la presión base mencionada, se procedió a aumentar la temperatura del sustrato mediante la aplicación de una diferencia de potencial (en incrementos de 5 V cada 3 minutos) a través de una fuente conectada a una resistencia en un calefactor encargado de aumentar la temperatura en el sustrato. El aumento gradual del voltaje permite que el cambio de temperatura en el sustrato sea controlado, llegando finalmente a una temperatura de 600°C . En este punto, se introdujo argón en la cámara para alcanzar una presión de 30 mTorr.

Durante el proceso de depósito se mantuvieron constantes los parámetros de presión y temperatura, y se aplicó una potencia de 150 W en el circuito de RF. Se comenzó con una potencia de 50 W y se aumentó en incrementos de 25 W cada 30 segundos, hasta llegar a los 150 W. La primera capa de LSMO se depositó durante 5 minutos, y se tuvo especial cuidado de que el plasma se mantuviera estable para evitar dañar el depósito de la capa delgada. La distancia entre el sustrato y el blanco se mantuvo constante en 4 cm. Una vez completado el tiempo de depósito, se apagó la fuente RF.

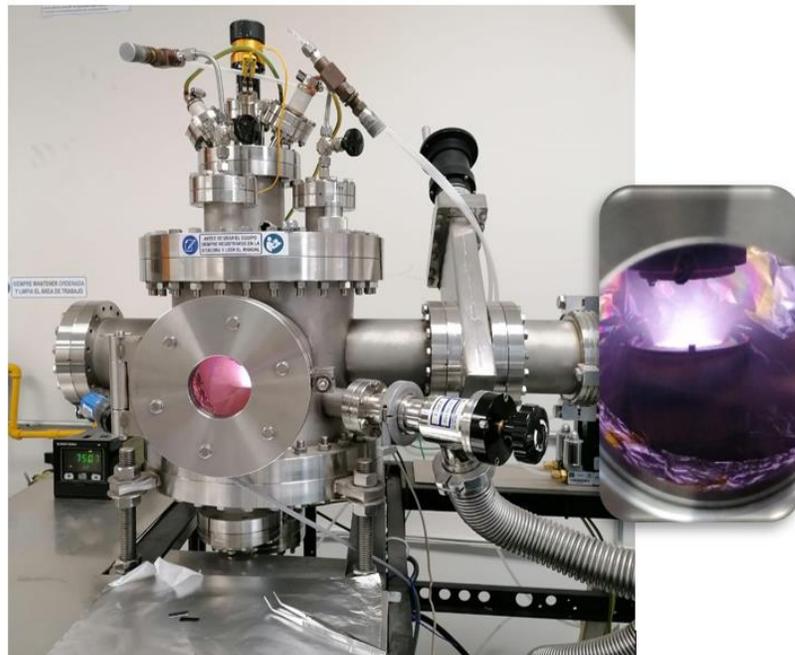


Figura 17. Equipo de erosión iónica empleando un magnetrón de RF.

2.5 Crecimiento de las películas de BiFeO₃

Posterior al depósito de las películas de LSMO, se realizó una segunda etapa de crecimiento de películas de BFO, en este caso se usó sobre el sustrato una temperatura de 675°C y tiempo de depósito de 30 min. La presión base de la cámara de igual manera fue de alrededor de 4×10^{-5} Torr y una presión de Ar de 30 mTorr. Se aplicó una potencia en el circuito de RF, que se conecta al ánodo y al cátodo de la cámara de depósito.

La potencia de RF usada en este caso es un parámetro importante en el proceso de erosión iónica, ya que influye en la densidad del plasma y la tasa de erosión del material del objetivo. De igual manera que en el depósito del LSMO fue 150 W controlada mediante un generador de RF, lo mismo para todas las muestras y la distancia sustrato-blanco fue de 4.5 cm.

2.6 Creación de las Heteroestructuras multiferroicas La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Si

Para la creación de las diferentes heteroestructuras multiferroicas se utilizaron nueve sustratos de silicio cristalino de orientación (111), con el fin de tener tres muestras diferentes de cada una de las muestras donde se varía el espesor en la última capa (LSMO), en este caso son tres tiempos de depósito distintos 10, 15 y 20 minutos como se puede apreciar en la Figura 18 donde se usa la nomenclatura BF para el BFO y LS para el LSMO.

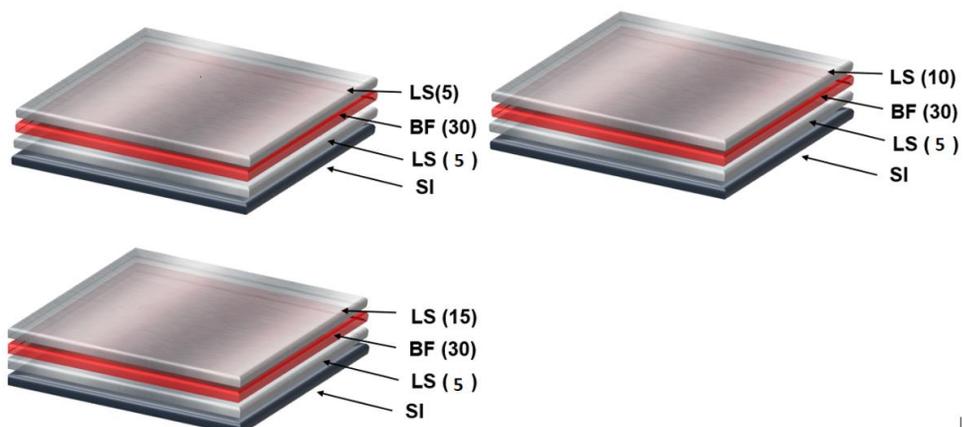


Figura 18. Tres heteroestructuras multiferroicas de La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/Si variando el tiempo de depósito de la capa superior. Los valores entre paréntesis, corresponden a los tiempos de depósito en minutos empleados en cada capa.

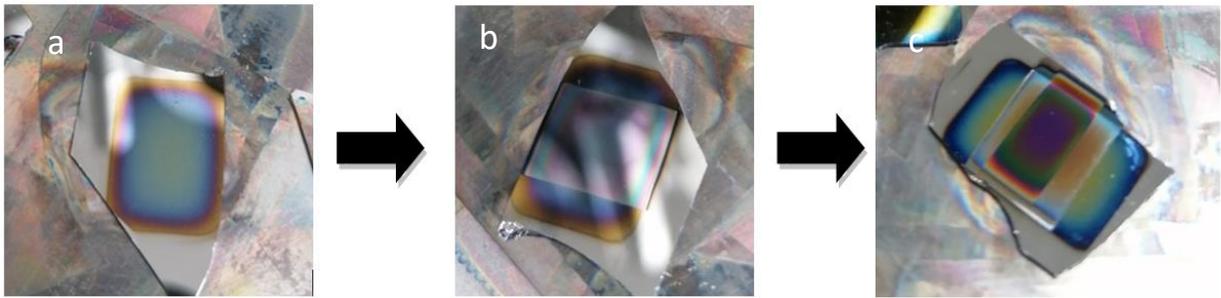


Figura 19. Imágenes del proceso de fabricación de la heteroestructura, capa por capa. a) primer depósito de la capa de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ obtenida durante 5 min sobre el sustrato de SiO_x/Si ; b) segunda capa de BiFeO_3 depositada durante 30 min sobre la capa de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ en a); y c) última capa de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ depositada durante 10, 15 y 20 minutos sobre la capa de BiFeO_3 .

La creación de las heteroestructuras capa por capa puede observarse de manera más sencilla en la Figura 19.

2.7 Caracterización cristalográfica por difracción de rayos-X

Las heteroestructuras se analizaron utilizando el difractómetro de rayos X marca Panalytical X'pert Pro MRD (XRD) (Figura 20), utilizando la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.1505 \text{ nm}$) a 45 kV y 40 mA, con el fin de caracterizarlas químicamente. En este caso se obtuvieron las características cristalinas de las heteroestructuras multiferroicas LSMO/BFO/LSMO/Si de tal manera que se pudieron identificar las fases cristalinas presentes en la muestra. Cuando un haz de rayos x incide sobre un cristal, la estructura cristalina hace que los rayos se difracten por los diferentes planos cristalinos (Mercedes Pérez-Monserrat, 2018) generando así haces difractados en cada uno de los planos cristalinos.



Figura 20. Equipo de difracción de rayos-X, Panalytical X'pert Pro MRD (XRD).

Debido a la simetría y acomodo de dichos átomos, los haces difractados con fases distintas interfieren entre si tanto destructiva (haces fuera de fase) como constructiva (haces en fase), dando lugar a un patrón característico descrito por lo que se le conoce como ley de Bragg.

Cada estructura cristalina contiene un conjunto de planos característicos siendo un difractograma un conjunto de máximos de intensidad en el patrón de interferencia correspondiente a un cristal específico, obteniendo así información detallada de la estructura cristalina de un material (Mazuelas Esteban, 2002).

2.8 Caracterización morfológica de la superficie por microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) (Figura 21) es una herramienta muy útil en la caracterización de materiales y superficies. Funciona mediante la emisión de electrones desde una fuente de electrones (generalmente un filamento de tungsteno o una fuente de electrones de campo) hacia la muestra que se desea analizar. Estos electrones interactúan con la superficie de la muestra, y se recopila información sobre la topografía, la composición y otras características de la muestra a partir de los electrones emitidos.



Figura 21. Microscopio electrónico de barrido.

En el caso de la caracterización de las heteroestructuras de LSMO/BFO/LSMO/Si, el SEM permitió obtener imágenes detalladas de la sección transversal de las capas, lo que permitió observar tanto los espesores de cada capa como las características de las interfaces entre las capas. Además, el SEM también permitió obtener información sobre la microestructura y la morfología de las capas, lo que es importante para evaluar la calidad del depósito de las capas delgadas, se usaron amplificación de 30 mil X a 15 kV.

2.9 Caracterización topográfica, ferroeléctrica y piezoeléctrica por microscopia atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) (Figura 22) es una herramienta fundamental en la caracterización topográfica de superficies y estructuras de dominios. Gracias al contacto entre la punta del AFM y la muestra se pueden medir con gran precisión la topografía y las propiedades mecánicas de la muestra.



Figura 22. Microscopio de fuerza atómica Park system, modelo XE-70.

El AFM funciona midiendo las fuerzas interatómicas entre la punta y la muestra, generando un mapa de la topografía de la superficie. La resolución del AFM es de gran importancia ya que permite observar

estructuras a nivel atómico, siendo posible obtener imágenes en función del diámetro de la punta y la relación de aspecto esto se refiere a la longitud y el ancho de la punta del AFM.

Esta relación puede afectar la resolución y la exactitud de las mediciones topográficas realizadas por el AFM, ya que una punta con una relación de aspecto alta puede ser menos sensible a las variaciones de altura. Por lo tanto, se recomienda utilizar una relación de aspecto óptima según el tipo de muestra y la resolución requerida.

Esta técnica permite la creación de imágenes con resolución atómica de áreas de interés en la muestra, lo que resulta de gran utilidad en la caracterización de materiales y en la investigación en diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

En la caracterización de superficies mediante el uso del microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), es importante tener en cuenta las fuerzas de Van der Waals que se producen entre la punta y la muestra. Estas fuerzas, que dependen de la composición elemental del material, pueden ser de dipolos moleculares, dipolos inducidos, enlaces de hidrógeno, entre otras.

La relación entre estas fuerzas y la distancia entre la punta y la muestra es crucial para entender el comportamiento de la interacción entre ambas.

A distancias más cortas que unos pocos angstroms, estas fuerzas se vuelven altamente repulsivas, lo que hace que la punta del AFM se detenga antes de que llegue a tocar la muestra, lo cual es importante para evitar dañar la superficie de interés. (Collins & Boston Heidelberg, 2012; Peter Atkins, 2006).

Este tipo de caracterización morfológica cuenta con una gran ventaja, pues no se requiere de una preparación especial de la muestra, y esta puede ser estudiada en el equipo AFM (Park System modelo XE-70) a temperatura ambiente o presión atmosférica.

El amplificador lock-in SR865 (Stanford Research Systems) es un componente esencial en la microscopia de piezo fuerza (PFM) que se lleva a cabo en este equipo. La técnica de PFM se utiliza para medir la respuesta electromecánica de materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos mediante el contacto de la punta de la sonda con la superficie de la muestra.

Para esta técnica, se utilizan las puntas Multi75-G con recubrimiento conductivo de cromo-platino de la marca Budget Sensors, que permiten la transferencia de carga eléctrica entre la muestra y la punta. De esta forma, se puede medir la respuesta electromecánica de la muestra en función de la aplicación de un campo eléctrico externo, lo que permite estudiar la distribución de cargas eléctricas y los cambios en la polarización en la superficie de la muestra.

2.10 Caracterización de las propiedades ferroeléctricas

El LC Analyser de Radiant Technologies (Figura 23) es un instrumento altamente especializado utilizado en este caso para realizar mediciones ferroeléctricas, dieléctricas y de pulsos.

Se utilizó este equipo para llevar a cabo la caracterización y medición de la respuesta ferroeléctrica de las heteroestructuras multiferroicas LSMO/BFO/LSMO/Si. Durante las mediciones se realizó un barrido de diferentes voltajes y frecuencias para obtener datos precisos.

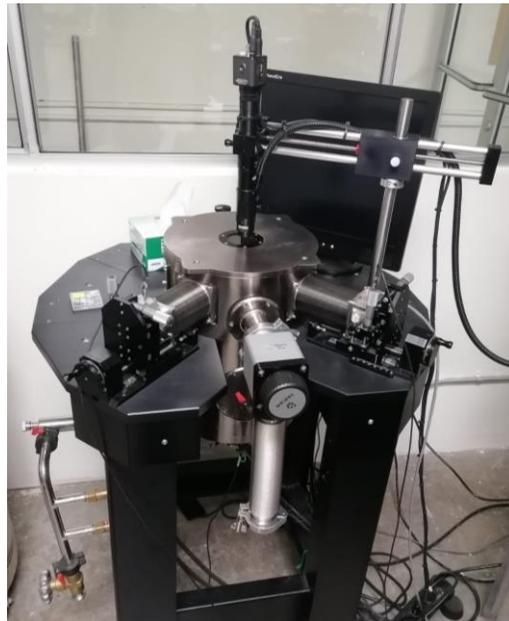


Figura 23. Micro estación utilizada para la caracterización eléctrica y ferroeléctrica de las heteroestructuras.

Una de las ventajas de este equipo es la capacidad de conectar los electrodos con precisión, así como la capacidad de realizar mediciones a temperaturas muy bajas según las necesidades de la muestra en análisis.

Pudiendo observar las diferentes curvas de comportamiento ferroeléctrico de los materiales, así como ejecutar mediciones de histéresis, pulso, fugas, IV y CV sin cambiar las conexiones de la muestra.

La cámara incorporada en el equipo permitió guiar el proceso de cambio de conexiones o muestra sin necesidad de abrir la cámara principal, lo que garantizó condiciones estables de temperatura ambiente y presión atmosférica durante todo el proceso.

Esto fue especialmente importante para mantener la integridad de las muestras y evitar contaminaciones externas. Además, esta cámara permitió una visualización clara y detallada de la muestra, lo que facilitó la manipulación precisa y cuidadosa.



Figura 24. Equipo de cómputo usado para interpretar los resultados de la micro estación.

La micro estación y la cámara se pueden apreciar en detalle en la Figura 23, donde se muestra su configuración y disposición.

Por otro lado, para la visualización y análisis de resultados se utilizó el equipo de cómputo mostrado en la Figura 24, el cual cuenta con el software necesario para procesar y representar gráficamente la información obtenida durante las mediciones.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de los blancos cerámicos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y BiFeO_3 .

En la Figura 25, se presentan dos diferentes difractogramas de rayos X correspondientes a los blancos cerámicos de LSMO y BFO dopado con Sr y Nb en el intervalo de $2\theta = 2$ a 80° . Ambos difractogramas muestran estructuras policristalinas típicas de una estructura tipo perovskita romboédrica, perteneciente al grupo espacial R3C (167). Los picos presentados en cada difractograma corresponden a diferentes planos cristalinos que reflejan la disposición de los átomos en la estructura cristalina de la muestra. Esto concuerda con los trabajos antes reportados por (Camacho et al., 2017; Choi et al., 2009) para el $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y (Ostos et al., 2011) para el BiFeO_3 , demostrando así la alta reproducibilidad en el proceso empleado para fabricar las cerámicas.

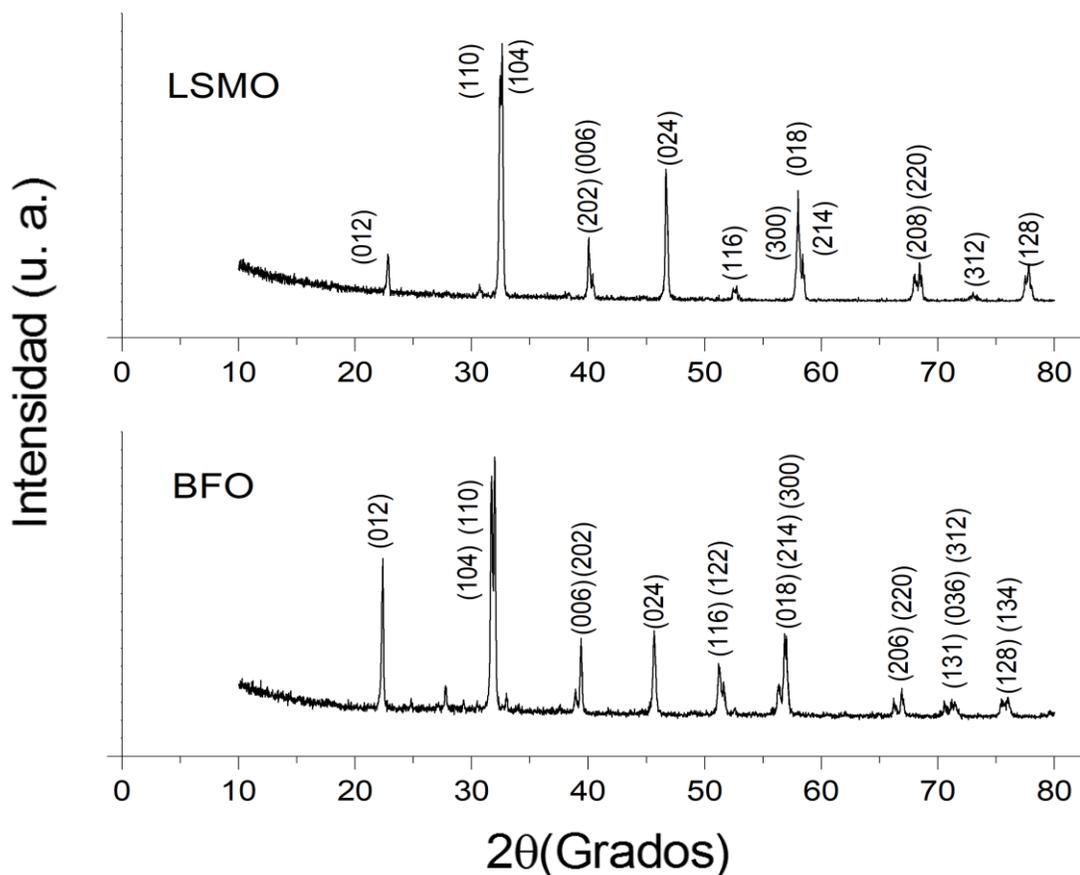


Figura 25. Caracterización cristalográfica por difracción de rayos-X de los blancos cerámicos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y BiFeO_3 .

La caracterización previa de los blancos por difracción de rayos X brinda información esencial para asegurar la alta pureza de los cerámicos y aumentar las posibilidades de éxito al realizar el depósito sobre los sustratos cristalinos de silicio con orientación (111).

Esto es fundamental para garantizar que no existan impurezas que puedan generar picos indeseados en la caracterización de rayos X o en las propiedades finales.

Además, estos análisis que muestran la composición química presente de las cerámicas sirven como guía para identificar todos los compuestos implicados y compararlos con trabajos previos. De esta manera, podemos asegurar que las heteroestructuras crecidas por erosión iónica RF tendrán la composición adecuada para lograr los resultados esperados en las caracterizaciones ferroeléctricas, dieléctricas entre otras.

Posteriormente a la caracterización de los blancos cerámicos por difracción de rayos X se confirmó la presencia de los compuestos esperados de acuerdo a los trabajos previamente reportados por (Ostos et al., 2011). El dopaje del BFO con estroncio en el sitio-A y niobio en el sitio-B dentro de la estructura de tipo perovskita será importante en el posterior proceso de depósito de películas delgadas. Además, se observan en la Figura 26 dos micrografías SEM del LSMO (Fig. 26a) y del BFO (Fig. 26b), las cuales muestran estructuras granulares homogéneas características de las cerámicas con densidades medias-alta.

Cabe mencionar que estas micrografías SEM se tomaron con una amplificación de 1000x para el LSMO Y 2000X para el cerámico BFO a 15 kV.

A: LSMO B: BFO

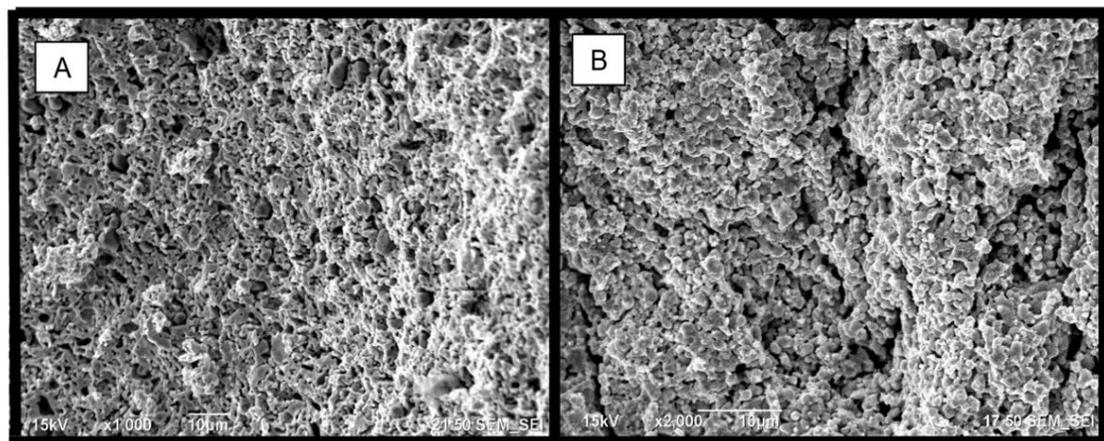


Figura 26 . Micrografías de SEM de los blancos cerámicos del compuesto a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y b) BiFeO_3 .

3.2 Caracterización cristalográfica por XRD de las heteroestructuras multiferroicas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$

Después de caracterizar los blancos cerámicos que se usaron para hacer las películas delgadas en el sistema de erosión iónica RF con magnetrón, se crearon las heteroestructuras de LSMO/BFO/LSMO/Si usando las mismas condiciones para la primera y segunda capa (LSMO durante 5 minutos y BFO durante 30 minutos). Solo variamos el tiempo de depósito para la última capa. Después, se hizo una caracterización estructural de las heteroestructuras mediante difracción de rayos X, con el fin de obtener información de la estructura cristalina.

En la Figura 27 se aprecian los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las tres heteroestructuras LSMO/BFO/LSMO/Si. Se ha observado que el pico presente en $2\theta = 28.78^\circ$ se muestra en los tres patrones y corresponde al sustrato de silicio cristalino con orientación (111) (Dussan Cuenca et al., 2010) lo que permite establecer un estándar entre las muestras y analizar con mayor facilidad la evolución de las fases a través del tiempo.

También en la misma Figura 27 observamos cómo fue la evolución del crecimiento de las películas, en base al tiempo de depósito, tenemos que para el BFO con dirección (110) (indicado con el símbolo *) el pico característico está en 2θ alrededor de los 31.8° , lo cual concuerda con los trabajos previamente reportados en (Ostos et al., 2011), mientras que para el LSMO los picos característicos se indican con el símbolo "+" y se tienen dos picos situados en $2\theta = 22.576^\circ$ y 46.229° , con orientaciones (012) y (024), respectivamente, perpendiculares al plano del sustrato, teniendo así una buena concordancia con la típica estructura de perovskita romboédrica perteneciente al grupo espacial R3C. Estos resultados concuerdan con los datos reportados en (Camacho et al., 2017; Kumar et al., 2016).

Se puede observar que al aumentar el espesor de las capas disminuye un poco la intensidad de los picos del LSMO lo cual podría deberse a la creación de óxidos, pero aun así se mantiene la misma orientación preferencial de crecimiento en este caso para el LSMO en (012), esto es un buen indicativo de la compatibilidad entre los dos diferentes materiales usados en las heteroestructuras, lo cual es congruente con trabajos anteriores reportados (Kumar et al., 2016; Camacho et al., 2020; Wu et al., 2013).

En el caso del BFO existe una diferencia en comparativa con el LSMO pues los iones de Bi^{3+} tienen una coordinación octaédrica, es decir de seis y están ocupando el sitio A mientras que los iones Fe^{3+} están en el sitio octaédrico B (Kubel and Schmid, 1985), de igual manera se puede observar que las intensidades de

los picos para el BFO se mantienen en las diferentes muestras lo cual es símbolo de estabilidad en el depósito y su buena compatibilidad con el LSMO.

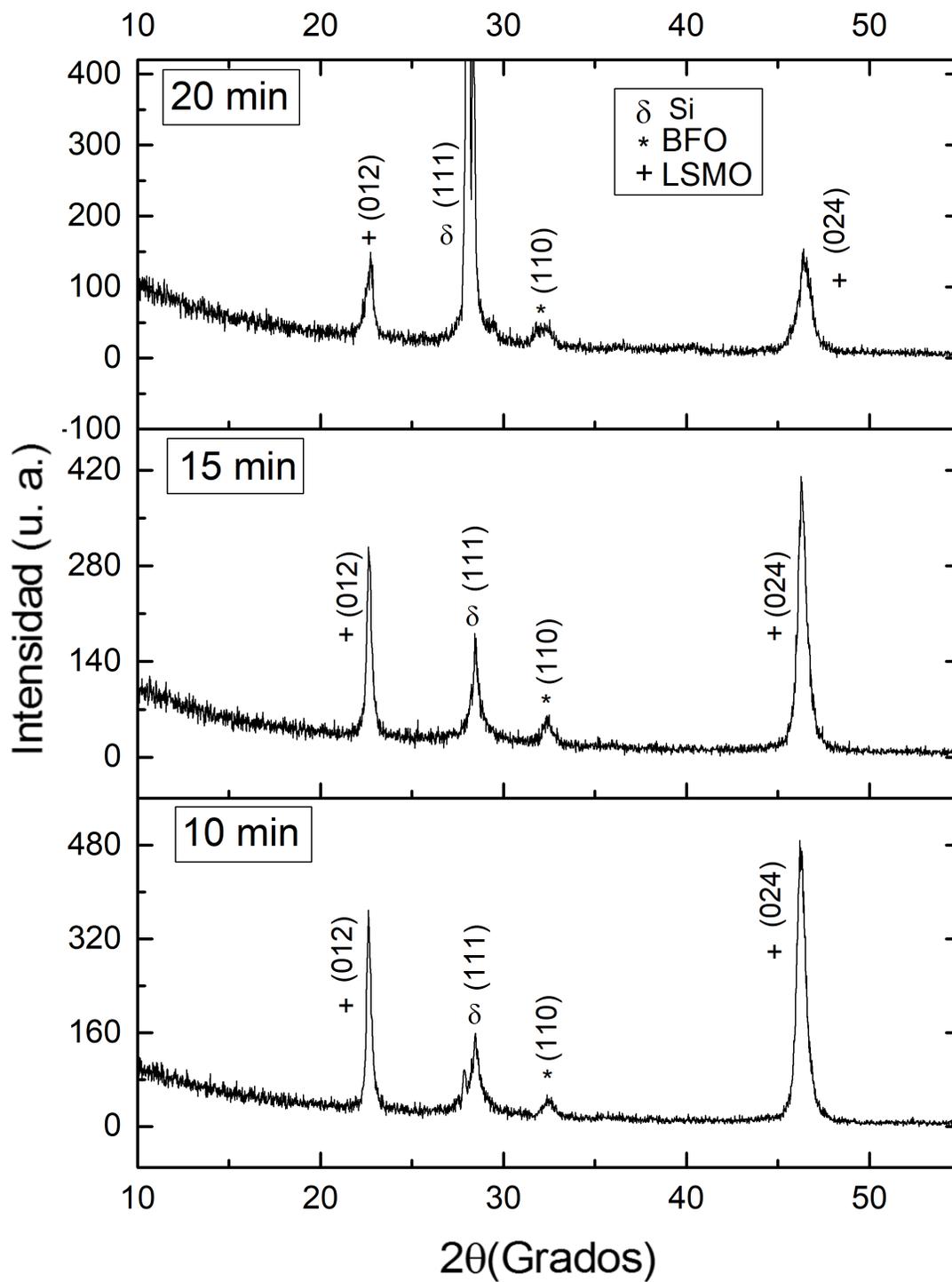


Figura 27. Difracción de rayos-X de las tres heteroestructuras multiferroicas $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$.

3.3 Caracterización de propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas

Para estudiar y verificar la conmutabilidad así como la retención de polarización de las heteroestructuras multiferroicas LSMO/BFO/LSMO/Si se utilizó la técnica PFM con el equipo de microscopia de fuerza atómica XE-70 en el modo de resonancia aplicado a las tres diferentes muestras de LSMO/BFO/LSMO/Si (los tiempos que se utilizaron en los depósitos de la última capa de cada estructura fueron de 10, 15 y 20 minutos) y así obtener diferentes patrones de conmutación al usar diferentes voltajes DC de polaridad opuesta con el fin de encontrar las mejores mediciones de polarización.

El área del barrido del campo eléctrico para cada muestra fue de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ y el voltaje DC aplicado para las muestras fue de 8 V en un cuadrado concéntrico con un área de alrededor de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, posteriormente se aplicó otro voltaje pero en este caso fue de +8V en una zona interior concéntrica con un área de alrededor de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Después de esto, se llevaron a cabo diversas mediciones e imágenes de toda el área, incluyendo la amplitud y la fase, así como la topografía de la superficie, como se puede observar en la Figura 29a) a la Figura 29d) para la muestras LBL 10 min, de la Figura 29e) a la Figura 29h) para LBL 10 min y de la Figura 29i) a la Figura 29l) para LBL 20 min. Es importante destacar que estas mediciones se realizaron simultáneamente.

Se puede observar en las diferentes imágenes para la topografía de cada una de las muestras que ésta es homogénea, lo cual se debe a la estandarización en el proceso de depósito.

No hay ningún daño causado por la aplicación de voltaje ya sea debido a la punta del AFM o por parte de las caracterizaciones de PFM, lo cual es un indicativo de que las señales provenientes son en gran parte por la piezorespuesta de las películas de BFO.

Cabe destacar que se obtuvieron los siguientes valores de rugosidad usando el software de Gwyddion: 9.23 nm LBL 10 mientras que para LBL15 es de 6.24 nm y por último para LBL20 1.43 lo cual es consistente con trabajos anteriores (Camacho et al., 2017) donde crecieron películas de BFO/LSMO sobre sustratos de silicio 100 y (Ostos et al., 2011) donde crecieron el BFO sobre sustratos de SrRuO₃/Si y (Ziegler et al., 2013) en su trabajo donde estudia las estructuras de las paredes de dominios (interfaz o límite entre dos regiones de un material en las que la dirección de los momentos magnéticos o dipolos eléctricos cambia de forma gradual) en películas de BFO.

Por otra parte, se puede observar las imágenes de piezorespuesta correspondientes a la señal de amplitud [Figura 29a), 29e) y 29i)] y fase [Figura 29c), 29g) y 29k)] de los patrones cuadrados concéntricos, solamente la Figura 29a),29c),29e) y 29 g), presentan fronteras bien definidas.

Los valores de amplitud observados en las muestras LBL10, LBL15 y LBL20 muestran una similitud notable para cada caso, lo cual sugiere la presencia de paredes de dominio ferroeléctrico. Se observa que en las muestras LBL10 y LBL15, el patrón cuadrado concéntrico se aprecia con mayor nitidez, lo cual sugiere que estos materiales presentan de manera más fácil una polarización.

En contraste, en la muestra LBL20, se evidencia una menor claridad en la visualización de este patrón, lo que sugiere que las paredes de dominio no están bien definidas. Esta particularidad podría ser resultado de diversos factores, tales como la calidad del depósito y la estructura cristalina del material, entre otros.

Por otro lado, en las Figuras 29c), 29g) y 29k) corresponden a los patrones cuadrados concéntricos de la señal de fase. En particular, en la muestra LBL 10 se pueden distinguir con facilidad los bordes cuadrados que indican la orientación de los dominios ferroeléctricos hacia arriba y hacia abajo. Por otro lado, las Figuras 29d), 29h) y 29i) son de los perfiles provenientes de las señales de fase.

Es decir, se ha comprobado que los dominios con polarización opuesta han conmutado en la dirección perpendicular al sustrato esto se refiere a que han cambiado su orientación en relación a la superficie sobre la cual se encuentran depositados [en este caso Si con orientación (111)] (Camacho et al., 2017; Chu et al., 2007), de la misma manera se puede ver que el perfil de las señales de fase muestra la típica estructura de paredes de dominio con ángulos de 180° y 109° lo cual es consistente con estudios anteriores sobre películas delgadas (Chen et al., 2016; L. Li et al., 2018; Zavaliche et al., 2006).

Cabe destacar que las paredes de dominio con 109° son típicos de la estructura romboédrica. A pesar de que a las diferentes muestras se les aplico el mismo voltaje el cuadrado concéntrico no se aprecia tan fácilmente, esto sugiere la formación y persistencia de estados que exhiben diferentes valores de resistencia (Walch et al., 2022), comprobando la capacidad de las películas para auto reorientarse en función del campo eléctrico aplicado, esto esencialmente demuestra la coexistencia de la conmutabilidad entre resistividad y la ferroelectricidad.

En el caso de la topografía se aprecian zonas oscuras y claras, lo cual es un indicativo de morfología columnar de grano, y para la formación de las películas podemos observar que se cumple la ley general

basada en la adsorción de especies químicas en la superficie del sustrato esta ley establece que la cantidad de una sustancia adsorbida por unidad de superficie de un adsorbente sólido a una temperatura dada, es proporcional a la concentración de la sustancia en la fase gaseosa o líquida en equilibrio con el adsorbente así mismo esta difusión provoca una reacción en sitios altamente reactivos que ayuda en el proceso de nucleación y a la formación de nanoclusters generando así el crecimiento de granos (Ostos et al., 2011)

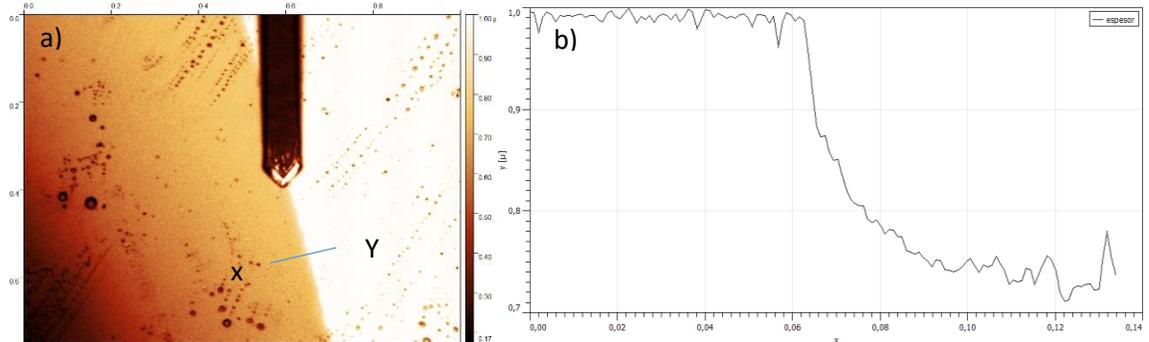


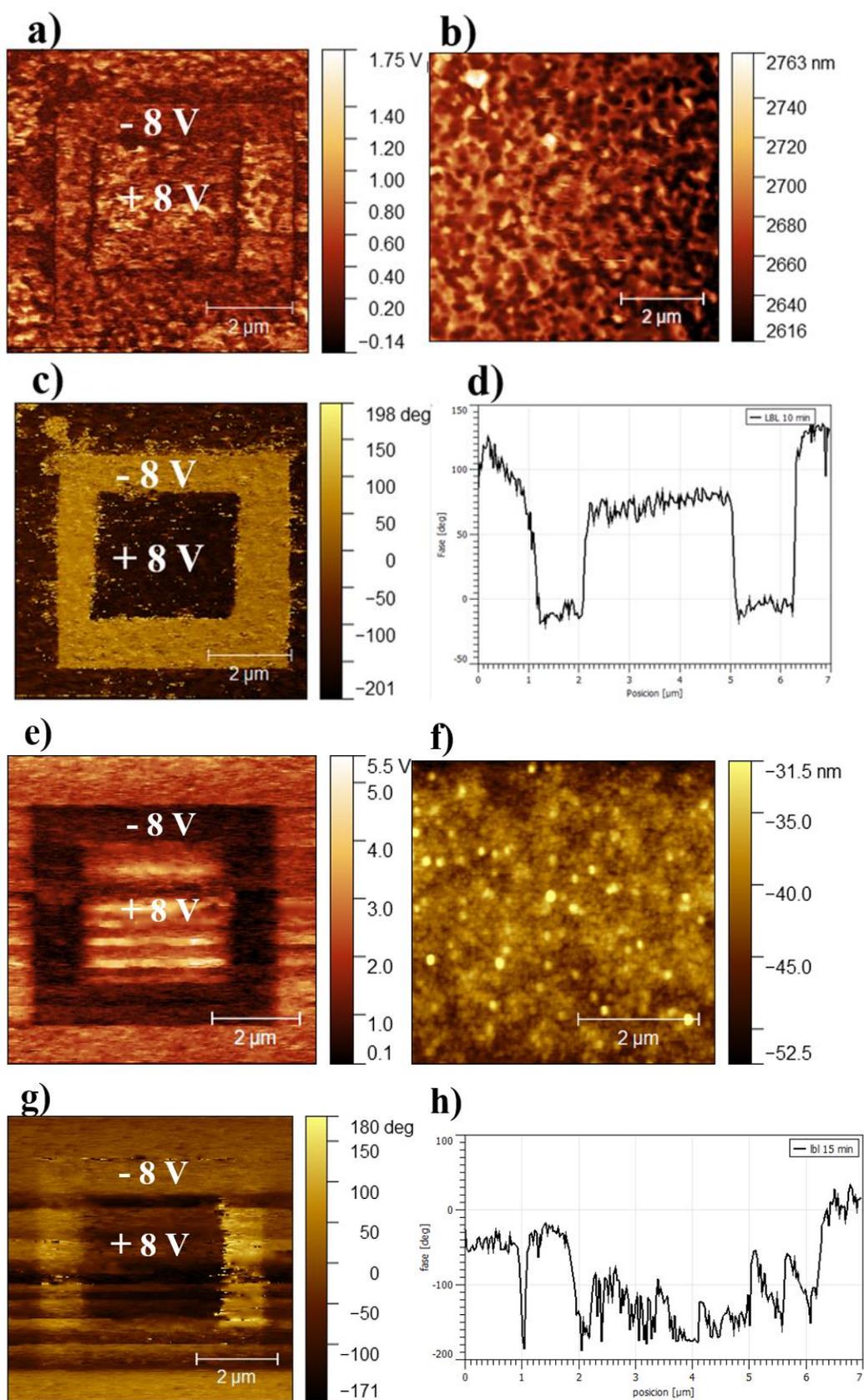
Figura 28. Medición de espesor del BiFeO_3 usando Gwyddion (software para la visualización y el análisis de datos a partir de técnicas de microscopía de sonda de barrido) con la herramienta de extracción de perfiles en líneas arbitrarias empleando el AFM. a) Imagen de la película del BiFeO_3 (izquierda) y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (derecha). b) perfil de altura y anchura demostrando el cambio en el espesor entre la capa del BiFeO_3 y del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. medidas a través de la línea X-Y indicada en a).

En este estudio, se extrajo una imagen en formato .tiff utilizando el microscopio de fuerza atómica, la cual se procesó posteriormente con Gwyddion, el cual es un software gratuito modular multiplataforma para la visualización y el análisis de datos a partir de técnicas de microscopía de sonda de barrido.

Las imágenes en formato .tiff son analizadas con el objetivo de medir las variaciones en la topografía, agregar perfil de línea, barras de escala, para visualizar de manera más práctica los tamaños de los análisis, se utilizó una herramienta específica para líneas de perfil independiente, tal y como se puede apreciar en la Figura 28b).

En dicha Figura 28b) se puede observar la línea de perfil que conecta el punto x con el punto y, donde se encuentra una transición entre capas de material. En concreto, se puede distinguir a la izquierda la capa de BFO y a la derecha la capa de LSMO.

A partir de los datos obtenidos, se pudo determinar que la altura de la capa es de alrededor de 250 nm, tal y como se indica en el gráfico de la Figura 28a).



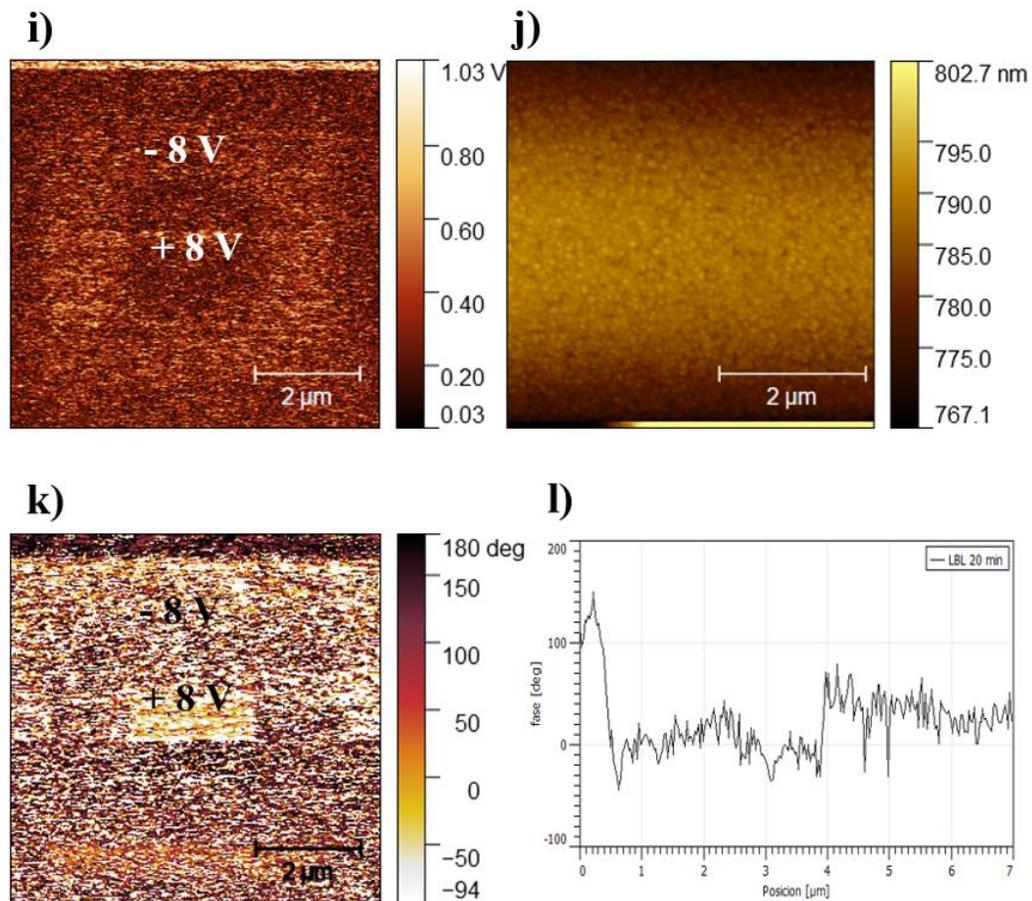


Figura 29. Caracterización por PFM de las diferentes heteroestructuras de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ 10, 15 y 20 min respectivamente de la capa del BiFeO_3 . Imágenes de topografía, amplitud (a, e y i) y fase (c, g y k) para la muestra LBL 10 min (a,b y c), LBL 15 min (e,f, y g) y LBL 20 min (i,j y k). Por último, para la conmutación generada en 180° 10 min: d) 15 min: h) y 20 min: i), los perfiles (d, h, y i) pertenecen a las imágenes de fase.

Después de la caracterización mediante PFM, se procedió al estudio y análisis de la información cuantitativa sobre la estructura de los dominios ferroeléctricos y sus propiedades electromecánicas. Para ello, se realizaron medidas de amplitud, que permitieron determinar la deformación en función del campo eléctrico, y de fase, que permitieron medir los lazos de histéresis de polarización. Para llevar a cabo las mediciones descritas, se utilizaron señales de voltaje DC triangular en el modo "ON", tal y como se muestra en la Figura 30. Se realizaron mediciones en tres heteroestructuras distintas de LSMO/BFO/LSMO/Si, para la muestra LBL10 (Fig. 30a), LBL15 (Fig. 30b) y LBL20 (Fig. 30c). Es importante destacar que en este caso no se emplearon mediciones en el modo "OFF", ya que las mediciones realizadas en el modo "ON" contienen información tanto de los efectos electrostáticos como de los efectos electromecánicos.

Estos efectos se generan debido a la inducción de la fuerza capacitiva entre el cantiléver del AFM y la superficie de la muestra (Hong et al., 2001, 2002).

Cabe destacar que Las señales de voltaje DC triangular son señales eléctricas que varían de forma triangular a lo largo del tiempo, es decir, su valor de voltaje aumenta y disminuye de manera continua, en forma de una rampa simétrica que se repite en ciclos.

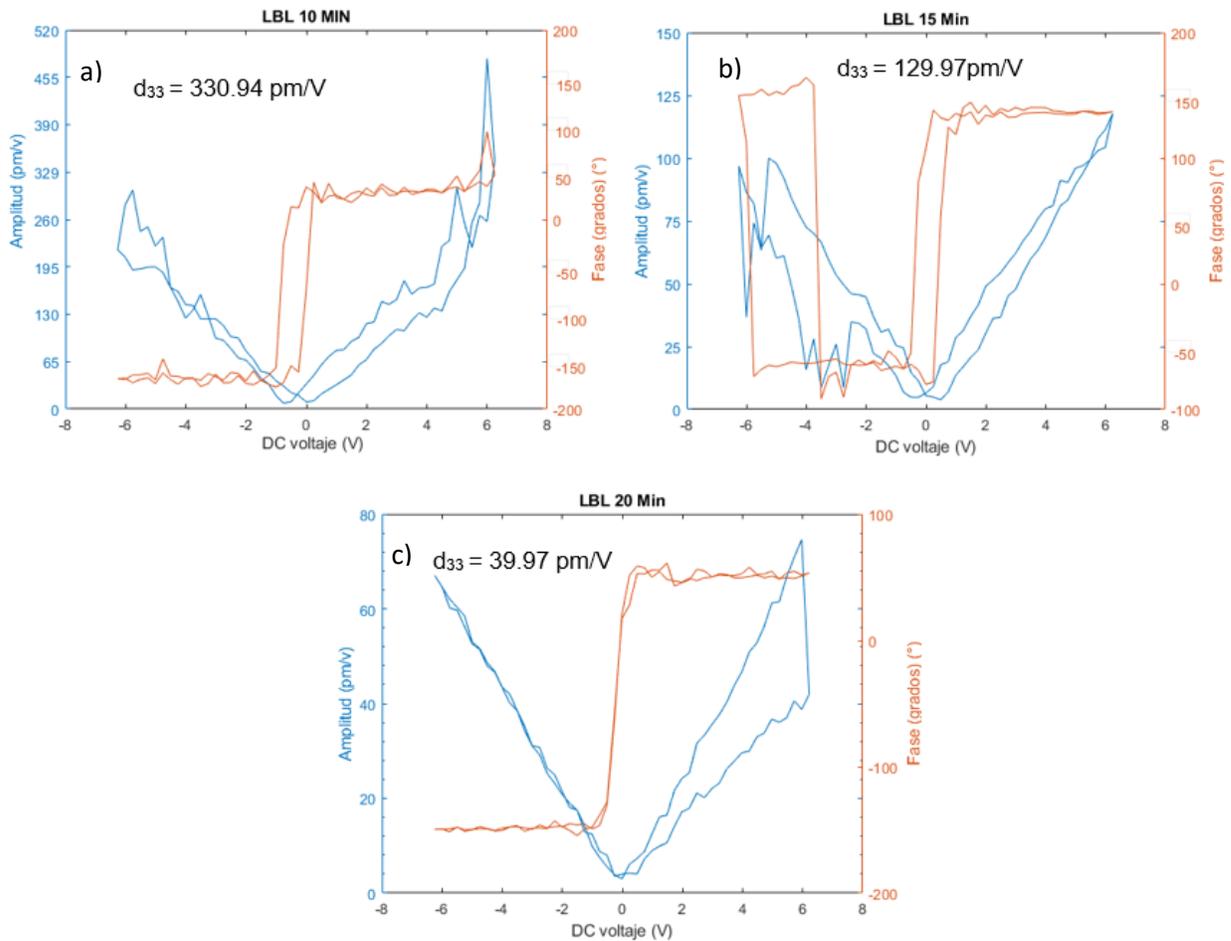


Figura 30. Mediciones locales de la señal de amplitud y fase en función del voltaje empleando el PFM para cada una de las heteroestructuras. Valores calculados del coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) son ilustrados en cada caso.

Estas señales se utilizan comúnmente en la caracterización de dispositivos eléctricos y electrónicos, y son empleadas en diversas técnicas de medición, como en el caso descrito para las mediciones de las propiedades electromecánicas de las heteroestructuras de LSMO/BFO/LSMO/Si mediante microscopía de fuerza atómica.

A partir de los ciclos de desplazamiento descritos anteriormente, se lograron obtener los valores del coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) para las tres heteroestructuras evaluadas. En particular, se encontró que para la heteroestructura LBL10, el valor de d_{33} (Pertsev et al., 2008) es de 330.94 pm/V, mientras que para LBL15 y LBL20 los valores son de 129.97 pm/V y 39.97 pm/V, respectivamente.

Estos resultados indican la piezorespuesta de cada una de las películas delgadas, cabe destacar que este coeficiente es una medida de la respuesta piezoeléctrica de un material o capa en una dirección específica. Se trata de una constante de acoplamiento piezoeléctrico que describe la magnitud de la carga eléctrica que se genera en un material piezoeléctrico cuando se somete a una tensión mecánica en una dirección determinada. Este valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} se obtiene a partir de una curva de referencia que tiene un valor conocido de 52.98 pm/V.

Para calcular este coeficiente en la gráfica que se desea analizar, se divide el valor de la curva de referencia entre la pendiente de los valores positivos en la gráfica en cuestión, y luego se multiplica el resultado por la pendiente de la curva de referencia, que se obtiene mediante el programa de MathLab. De esta forma, se puede determinar el valor del coeficiente piezoeléctrico d_{33} para el material en cuestión en la dirección específica que se está analizando.

Dichos valores presentados concuerdan con los reportados por (J. Wang et al., 2003) en el caso de películas de ferrato de bismuto, crecidas sobre sustratos de STO, y para el caso de películas delgadas de BFO/LSMO/Si (Camacho et al., 2017) obtuvo valores similares para d_{33} de las gráficas de amplitud y fase obtenidas de las pruebas de PFM, y comparando también, con las películas de BFO dopadas con Ga por (Jaber et al., 2015).

3.4 Lazos de histéresis ferroeléctrica

Con el objetivo de analizar las propiedades ferroeléctricas y de polarización de las heteroestructuras en relación con el campo eléctrico (medido en kV/cm), se llevaron a cabo mediciones utilizando el analizador ferroeléctrico 'LC Analyser de Radiant Technologies'. Estas mediciones se realizaron a una frecuencia constante de 100 Hz, lo que permitió obtener información sobre la conmutación de la polarización en función del campo eléctrico aplicado.

Con el fin de obtener el mejor comportamiento de las heteroestructuras se realizó un barrido de voltaje en todas las muestras de LSMO/BFO/LSMO/Si de 10, 15 y 20 minutos.

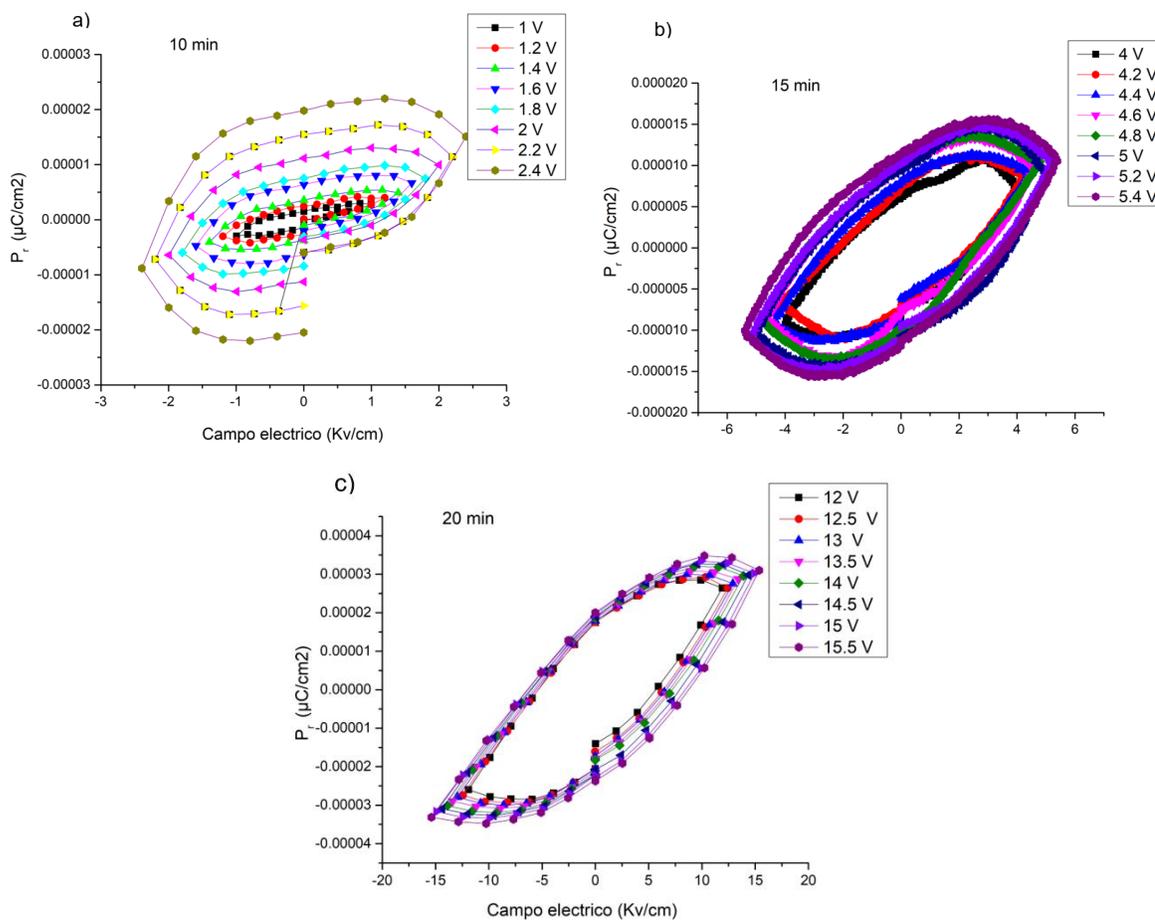


Figura 31. Mediciones globales de lazos de histéresis ferroeléctrica para las heteroestructuras $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ con la última capa obtenida con tiempo de depósito de a) 10, b) 15 y c) 20 minutos.

Para cada una de las heteroestructuras, se llevaron a cabo ocho mediciones de voltaje con el objetivo de obtener datos precisos y confiables. De esta forma, se logró obtener una visión completa y detallada del comportamiento de las heteroestructuras en relación con el voltaje.

Los incrementos de voltaje utilizados en el barrido fueron de 0.2 V. Es importante señalar que el espesor de la película de BFO es de aproximadamente 200 nm. En particular, se observó que la muestra LBL 10 (Fig. 31a) alcanzó el valor máximo de polarización remanente para un voltaje de 2.4 V.

Este resultado es relevante ya que sugiere que esta muestra presenta un comportamiento eléctrico superior al de las otras heteroestructuras analizadas. Es decir, $P_r=0.15 \times 10^{-4} - 0.2 \times 10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$, para el caso de LBL 15 min (Fig. 31b) en 4v se obtuvieron valores de $P_r=0.13 \times 10^{-4} - 0.17 \times 10^{-4}$ y para la muestra LBL de 20 min (Fig. 31c) en 13 v los valores fueron de $P_r=0.2 \times 10^{-4} - 0.35 \times 10^{-4}$. Para confirmar los resultados obtenidos a partir de las gráficas de los lazos de histéresis, se realizaron mediciones de las características de polarización por sonda de pulsos (PUND). Este método es importante porque permite verificar los valores de polarización obtenidos a partir de los lazos de histéresis sin verse afectado por fugas o efectos dieléctricos lineales, la polarización remanente por pulso se define como $\Delta P = P^* - P' \approx 2P_r$, donde P^* es la polarización conmutable y P' es la polarización no conmutable.

En los lazos de histéresis se puede observar que la polarización, al ser graficada con un campo eléctrico sumamente bajo y a frecuencias de 100 Hz, presenta valores bajos en comparación con los reportados por (Ostos et al., 2011), en su estudio, crecieron películas delgadas de BiFeO_3 dopadas con Sr y Nb altamente texturadas sobre sustratos de SrRuO_3/Si , con un espesor de 400 nm y obtuvieron valores para la polarización remanente de $54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con campos eléctricos de 1000 kV/cm. Cabe destacar que estas películas fueron dopadas y presentaban una textura cristalina muy definida, lo que podría explicar la diferencia en los resultados obtenidos, mientras que (J. Wang et al., 2003.; Zavaliche et al., 2006) obtuvieron valores similares para la polarización remanente.

(Deng et al., 2016) usó 177 kV/cm y obtuvo valores de $3.87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, mientras que al aplicar un campo eléctrico mayor de 563 kV/cm, los valores de polarización remanente aumentaron a $23.26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, lo cual es concordante con nuestro trabajo, ya que, al aplicar un menor campo eléctrico, así como frecuencias más bajas, la polarización remanente (P_r) desciende.

Por ejemplo, esto puede notarse también en los trabajos con películas delgadas de BFO (Singh et al., 2010; R. Y. Zheng et al., 2008) donde el barrido de frecuencias y el campo eléctrico en función de la P_r hacen notar la variabilidad en cuanto a la forma del lazo de histéresis, mientras que (Yan et al., 2010) dejan más claro este concepto pues al aplicar un campo eléctrico de hasta 1500 kV/cm la P_r aumento.

Es importante destacar que el sustrato sobre el cual se crecen las películas de BiFeO_3 (BFO) juega un papel crítico en la orientación cristalina y el crecimiento de la película. Los sustratos monocristalinos ofrecen una estructura cristalina ordenada y definida que puede influir en la orientación de la película. Además, las vacancias de oxígeno existentes en el sustrato pueden tener un impacto significativo en las propiedades ferroeléctricas de la película depositada.

Es conocido que los sustratos de SrTiO_3 favorecen la orientación (111) de las películas delgadas de BFO, mientras que los sustratos de SrRuO_3 promueven la orientación (001). De manera similar, los sustratos de LaAlO_3 se utilizan para crecer películas de BFO con orientación (110). La elección del sustrato adecuado puede ser crucial para obtener una película de BFO de alta calidad, ya que la orientación cristalina y las propiedades ferroeléctricas de la película pueden ser muy sensibles al tipo de sustrato utilizado. Además, las vacancias de oxígeno en el sustrato pueden influir en la formación de defectos y alterar la respuesta ferroeléctrica de la película. Por lo tanto, es necesario tener en cuenta el papel del sustrato al seleccionar las condiciones de crecimiento y las propiedades deseadas de la película de BFO.

3.5 Caracterización dieléctrica

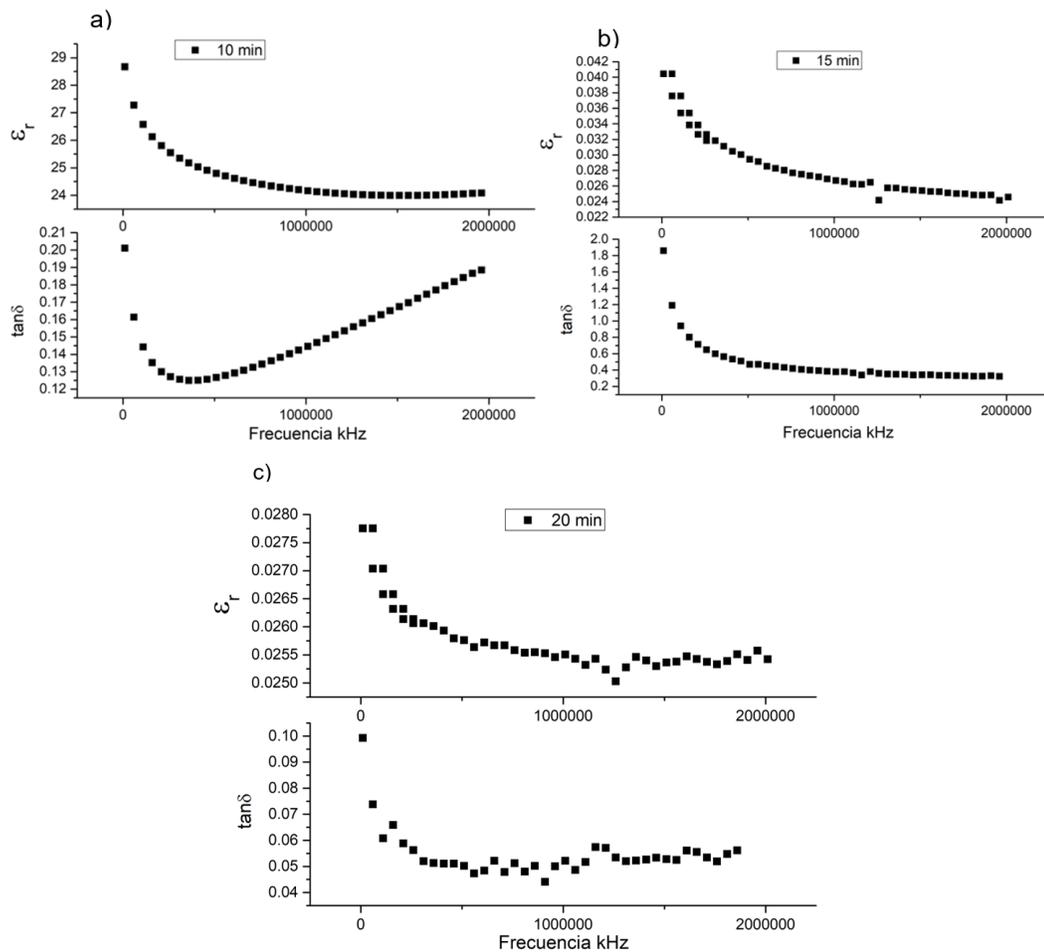


Figura 32. Medidas de la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia para las heteroestructuras $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/$ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$ con la última capa obtenida con tiempo de depósito de a) 10, b) 15 y c) 20 minutos.

La Figura 32 muestra tres gráficas de la constante dieléctrica (ϵ_r) en función de la frecuencia, expresada en kilohercios (kHz), para cada una de las tres muestras diferentes (LBL10, LBL15 y LBL20). Los rangos de frecuencia que se muestran en las gráficas varían desde 1 kHz hasta los 2.000.000 kHz (2×10^6 kHz). En la parte inferior de cada gráfica se muestra las pérdidas dieléctricas ($\tan\sigma$), que son una medida de la capacidad de un material para absorber y disipar energía en forma de calor en presencia de un campo eléctrico oscilante.

Se puede observar claramente cómo la constante dieléctrica decae conforme se incrementa la frecuencia, alrededor de 4×10^5 KHz para LBL 10 (Fig. 32a) mientras que, para LBL 15 (Fig. 32b) Y LBL 20 (Fig. 32c) disminuye entre 2×10^5 KHz - 3×10^5 KHz, en cuanto a la pérdida dieléctrica, se observa que ésta experimenta una ligera disminución al principio, para luego aumentar al incrementar la frecuencia (véase Figura 32a). En particular, para los materiales LBL 15 y LBL 20, se observa una tendencia decreciente en la pérdida dieléctrica, la cual se mantiene constante en el caso de LBL15. Por su parte, en el caso de LBL20, se presentan pequeñas fluctuaciones en la pérdida dieléctrica al aumentar la frecuencia, pero ésta se mantiene en el mismo rango.

Esto se debe a que, al incrementar la frecuencia, los mecanismos de polarización no tienen el tiempo suficiente para orientarse en función del campo eléctrico creando así un decaimiento de la constante dieléctrica (Liu et al., 2007). Mientras tanto es remarcable cómo en bajas frecuencias la $\tan\sigma$ para las 3 muestras incrementa significativamente, esto podría deberse a las cargas que se encuentran en los espacios en la interfaz de las películas (Yan et al., 2010).

Este mismo comportamiento para la constante dieléctrica en películas delgadas de BiFeO_3 se observa en (Deng et al., 2016) donde sintetizaron películas delgadas de BFO vía erosión iónica en régimen RF con magnetrón, obteniendo valores similares para la pérdida dieléctrica mientras que para la constante dieléctrica, esta empieza a decrecer en frecuencias similares.

Por otra parte (Lee and Wu, 2007) estudiaron la variación de la constante dieléctrica en función del espesor de la película de BFO observando que el valor de la constante dieléctrica se incrementa con el espesor de la película, (desde 86.9 (con espesor de 75nm), hasta 98.8 (para 280 nm)), mientras que para el caso de la pérdida dieléctrica es completamente diferente ya que en espesores bajos de 75nm la $\tan\sigma$ es de 0.021 y para el espesor grosor de 280 nm la $\tan\sigma$ es de 0.013.

Cabe destacar que hay muchos factores que influyen en los valores obtenidos para ϵ_r y $\tan\sigma$, como lo es el método de preparación de las películas, como en (Ren et al., 2014a; Tang et al., 2012a) donde se usó el método sol-gel y el depósito de soluciones químicas, o la variación del espesor (Liu et al., 2007).

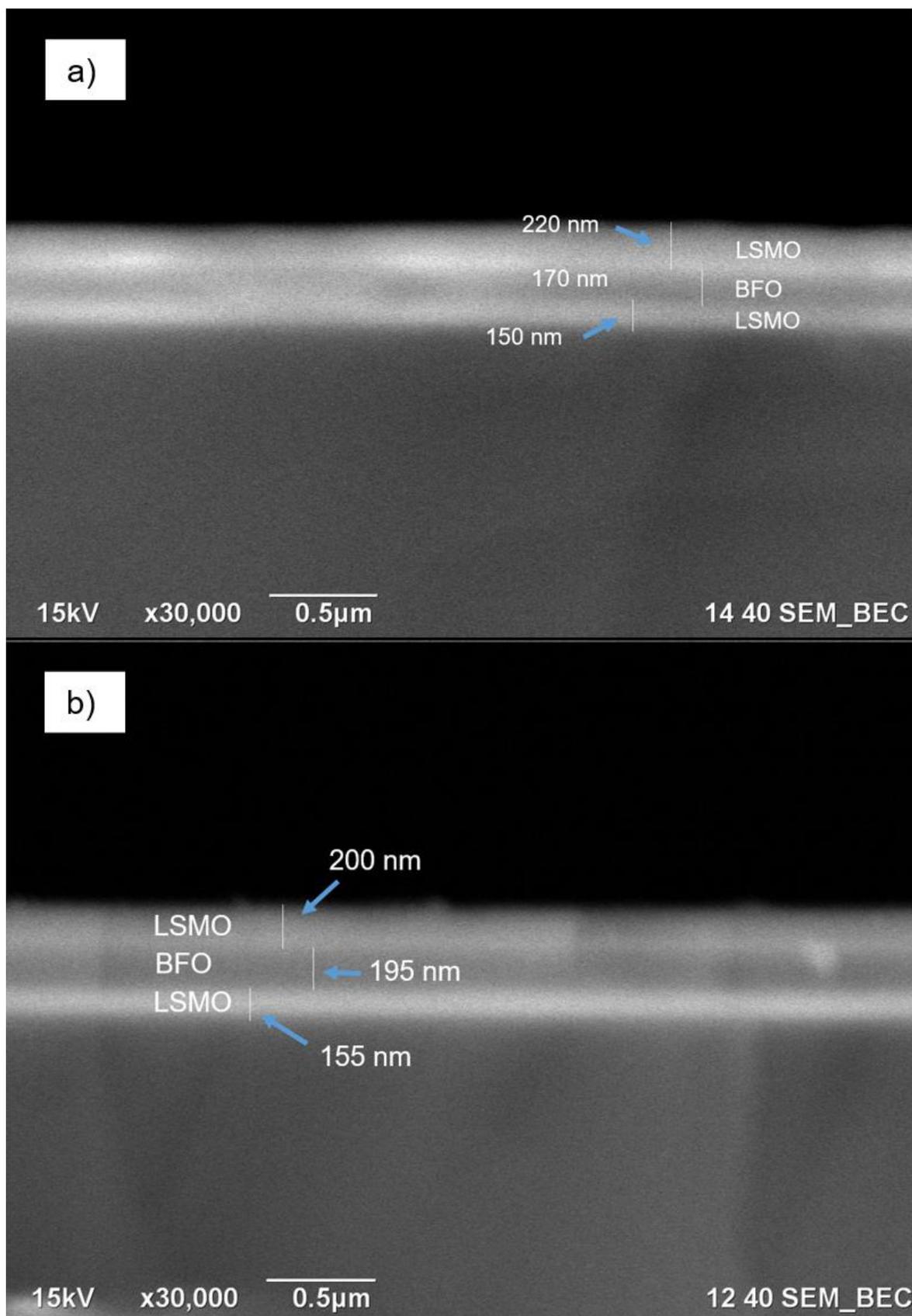
Como se ha visto anteriormente, el dopaje utilizado para preparar películas de BFO influye significativamente en sus propiedades dieléctricas (M. Li et al., 2007), En un estudio previo, se utilizó dopaje de bario (Ba) en el BFO, lo que resultó en altos valores de la constante dieléctrica, llegando hasta 440 en este trabajo. Pero en otros estudios, como los realizados (X. Xu et al., 2013), se empleó dopaje con samario (Sm) en diferentes porcentajes en películas delgadas de BFO. Los resultados mostraron que las propiedades dieléctricas aumentan o disminuyen significativamente en función del porcentaje de dopaje, siendo el valor máximo alcanzado en una concentración de dopado del 9%, mientras que la mínima se registró en una concentración del 6%, con valores de constante dieléctrica (ϵ_r) de 200 y 100, respectivamente. Estos resultados indican la importancia del dopaje en la modulación de las propiedades dieléctricas del BFO, lo que puede tener implicaciones importantes en la fabricación y el diseño de dispositivos y sistemas electrónicos.

Por otra parte (Yan et al., 2010) usaron lantano (La) como dopante mientras que la comparativa de la constante dieléctrica en contraste con películas delgadas de BFO sin dopar existe una gran diferencia en la mejora de las propiedades dieléctricas en comparativa con el caso del BLFO (BiFeO_3 dopado con La).

Por último, y sin dejar atrás otra característica que influye, se debe tomar en cuenta la orientación de las películas debido a sustratos empleados en el crecimiento pues la orientación del sustrato contribuye a que las capas subsecuentes sigan la misma orientación. De igual manera las películas de BFO con sustratos orientados en (001) han demostrado en muchos estudios tener mejores propiedades dieléctricas y por consiguiente mejores grados de polarización al estar estas dos propiedades relacionadas de manera intrínseca (J. Wu & Wang, 2009).

3.6 Caracterización morfológica y de sección transversal usando microscopia electrónica de barrido

Como se puede observar en las siguientes imágenes de la sección transversal tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) mostradas en las Figuras 33a), 33b) y 33c), se puede ver una clara diferenciación entre las capas.



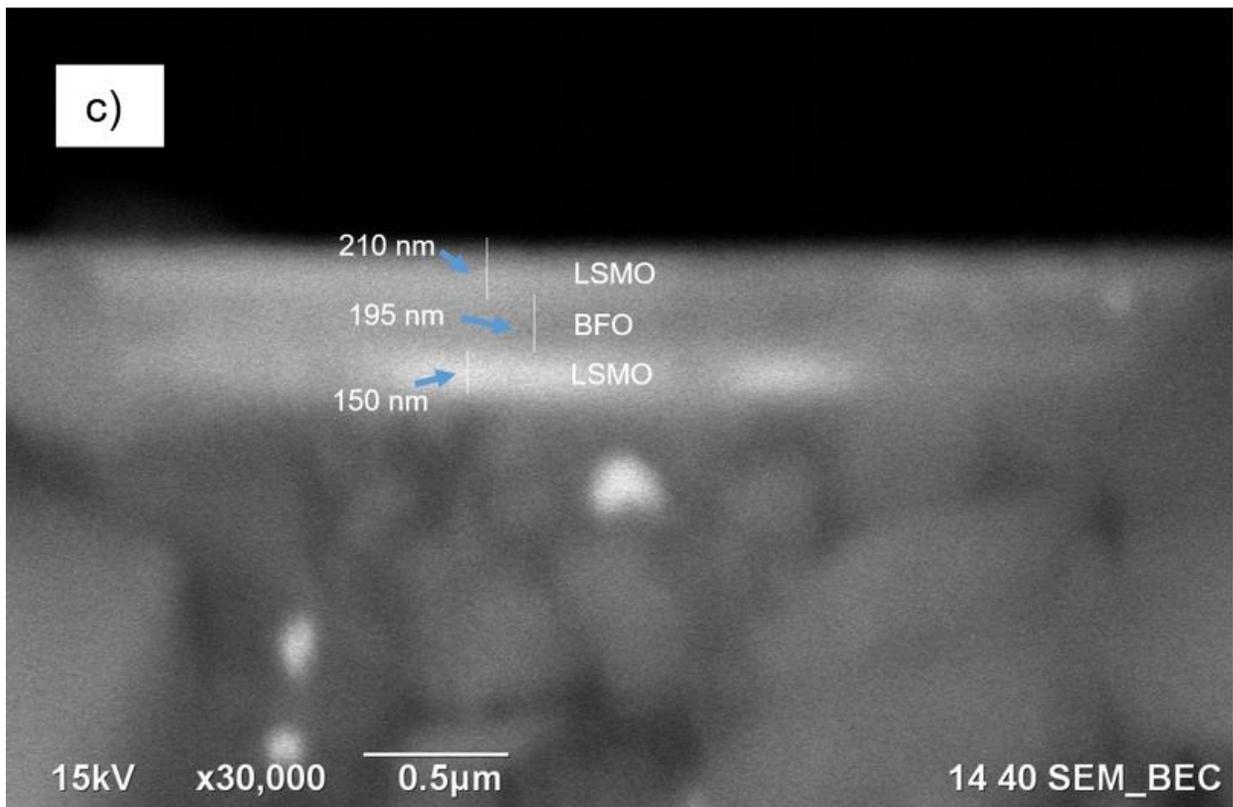


Figura 33. Micrografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de las heteroestructuras a) LBL 10 b) LBL 15 c) LBL 20.

La interfaz de LSMO/BFO/LSMO es continua y de esta manera confirmamos que las películas crecen de manera epitaxial.

El espesor que se muestra a lo largo de la película es mayormente homogéneo, gracias a las condiciones optimizadas del depósito por erosión iónica RF, y se tiene una morfología uniforme en la superficie gracias a la cristalinidad y tamaño de los granos lo que permite películas con una densidad media alta, similar a la reportada en los trabajos de (Camacho et al., 2017; M. Li et al., 2007).

En las películas de BFO y LSMO, se ha observado que éstas presentan una integridad y una interfaz libres de grietas o difusiones que puedan afectar su estructura.

La "difusión" se refiere al proceso de migración de átomos o moléculas a través de una estructura en este caso entre las capas, lo que puede provocar la contaminación o la alteración de la superficie de los materiales. En el caso del BFO, se utilizaron las mismas condiciones de depósito para cada heteroestructura, resultando en un espesor de 190 nm (± 20 nm) para cada una de ellas.

En cuanto al LSMO, el espesor de su última capa es de 200 nm (± 20 nm), aunque se varió el tiempo de depósito de dicha capa en tres valores (10, 15 y 20 minutos).

En el caso del BFO, en los estudios de (Ren et al., 2014; R. Y. Zheng et al., 2008) se reportó un espesor de 300 nm y 350 nm, respectivamente, utilizando sustratos similares de Si. Mientras tanto, en el trabajo de (Tang et al., 2012) se analizó la dependencia del espesor con respecto al tiempo de depósito de 10 – 30 minutos (en intervalos de 5 minutos) en películas fabricadas por medio del método de deposición química en solución.

Así mismo (Camacho et al., 2017) crearon diferentes bicapas de LSMO/BFO, variando los espesores de la última capa. En su estudio, se cuidó la reproducibilidad del proceso de deposición, así como el correcto depósito de cada capa.

En nuestro trabajo, siguiendo los mismos parámetros, obtuvimos una buena reproducibilidad en diferentes muestras. Además, realizamos diferentes caracterizaciones, como ciclos de histéresis ferroeléctricas, dieléctricas, microscopia de fuerza atómica mediante PFM en las heteroestructuras de LSMO/BFO/LSMO/Si, con el fin de comprobar cómo afecta el espesor de la última capa.

Capítulo 4. Conclusiones

Se logró crecer de manera exitosa las diferentes películas delgadas con espesores nanométricos de los compuestos de BiFeO_3 y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, también se lograron crecer las heteroestructuras $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sobre sustratos de SiO_2/Si mediante el uso de la técnica de erosión iónica RF con magnetron.

Las películas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ mostraron un crecimiento altamente orientado determinado por los parámetros superficiales de la capa de SiO_2 nativo de las obleas de Si.

Las capas del BiFeO_3 crecieron de forma exitosa, epitaxial y nanoestructuradamente gracias a la sincronización con los parámetros de red de las películas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Se comprobó que el espesor en las películas de las heteroestructuras era el esperado en cuanto a los tiempos de depósito.

Las diferentes heteroestructuras muestran buenas propiedades ferroeléctricas, dieléctricas y piezoeléctricas con estructuras de pared de dominios de 180° , así como buena conmutabilidad y retención de polarización.

La presencia de ordenes ferromagnéticos por parte del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ y multiferroicos gracias al BiFeO_3 pueden generar fuertes acoplamientos en la interface entre las capas de la heteroestructura $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Si}$. De esta manera se prevén posibles aplicaciones en dispositivos destinados a aprovechar los efectos magnetoeléctricos, gracias a la alta reproducibilidad de las heteroestructuras estudiadas en este trabajo.

Literatura citada

- Achenbach, G. D., James, W. J., and Gerson, R. (1967). Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃. doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb1515
- Bernardo, M. S. (2014). Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.*, 53(1). doi: 10.3989/cyv.12014
- Bhalla A.S., Ruyan Guo, and Rustum Roy. (2000). The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. Springer-Verlag. doi:10.1007/s100190000062
- Camacho, M. C. R. (2017). Ferromagnetismo y ferroelectricidad en heteroestructuras multiferroicas de BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si(100). Tesis de doctorado. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 100 PP. <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/1044>
- Catalan, G. and Scott, J. F. (2009). Physics and applications of bismuth ferrite. In *Advanced Materials* (Vol. 21, Issue 24). doi: 10.1002/adma.200802849
- Cesaria, M., Caricato, A. P., Maruccio, G., and Martino, M. (2011). LSMO - Growing opportunities by PLD and applications in spintronics. In *Journal of Physics: Conference Series*. Institute of Physics Publishing, 292(1). doi: 10.1088/1742-6596/292/1/012003
- Charles Kittel. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. Stuart Johnson, Ed.; eighth edition. Consultado junio del 2022 en <http://metal.elte.hu/~groma/Anyagtudomany/kittel.pdf>.
- Chen, L., Cheng, Z., Xu, W., Meng, X., Yuan, G., Liu, J., and Liu, Z. (2016). Electrical and mechanical switching of ferroelectric polarization in the 70 nm BiFeO₃ film. *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 6. doi: 10.1038/srep19092
- Choi, S. G., Sivasankar Reddy, A., Park, H.-H., Yang, W. S., Ryu, H., and Yu, B.-G. (2009). Low temperature grown polycrystalline La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films on amorphous SiO₂ substrates by rf magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. American Vacuum Society, 27(4). doi: 10.1116/1.3125265
- Chu, Y. H., Cruz, M. P., Yang, C. H., Martin, L. W., Yang, P. L., Zhang, J. X., Lee, K., Yu, P., Chen, L. Q., and Ramesh, R. (2007). Domain control in multiferroic BiFeO₃ through substrate vicinality. *Advanced Materials*, 19(18). doi: 10.1002/adma.200602972
- Collins, A. M. and Boston Heidelberg. (2012). *Nanotechnology Cookbook Practical, Reliable and Jargon-free Experimental Procedures: Vol. first edition*. Consultado noviembre del 2022 en <https://www.elsevier.com/books/nanotechnology-cookbook/collins/978-0-08-097172-8>.
- Correas López, C. and Castro Lozano, A. (2013). Materiales multiferroicos con fórmula general Bi_{x+y}Pb_{1-x-y}Fe_xMn_yTi_{1-x-y} desde su síntesis y su nanoestructuración, hasta sus propiedades ferroicas. Tesis de doctorado. uri: <http://hdl.handle.net/10486/660287>
- Curie, P. (1894). Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*. EDP Sciences, 3(1). doi: 10.1051/jphysap:018940030039300

- 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. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.114
- Du, Y. S., Wang, B., Li, T., Yu, D. B., and Yan, H. (2006). Effects of annealing procedures on the structural and magnetic properties of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 297(2). doi: 10.1016/j.jmmm.2005.02.062
- Duan, Z. F., Wei, J. N., Cui, Y., and Zhao, G. Y. (2015). Preparation of LSMO/PLZT composite film by sol-gel technique and its ferroelectric and ferromagnetic properties. In *materials science forum*. Trans Tech Publications Ltd, 815. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.815.166
- Dussan Cuenca, A., Mesa Rodríguez, F. G., and Hidalgo, C. (2010). Síntesis y estudio del efecto del sustrato sobre las propiedades morfológicas de películas delgadas de Silicio intrínseco. *Avances Investigación En Ingeniería*. Universidad Libre, 13(1). doi: 10.18041/1794-4953/avances.1.342
- Fischerl, P., Poiomskas, M., Sosnowskag, I., and Szymanskig, M. (1980). *Phys. C: Solid State Phys.* In *J. Phys. C: Solid St. Phys* (Vol. 13). <http://iopscience.iop.org/0022-3719/13/10/012>. Consultado abril del 2022 en <https://journals.scholarsportal.info/browse/00223719>
- Gil González, E., Allan Pérez Maqueda, L., and Perejón Pazo, A. (2017). Mecanosíntesis y caracterización de materiales multiferroicos nanoestructurados (Mechanosynthesis and characterization of nanostructured multiferroic materials). Tesis de doctorado. Consultado junio del 2022 en <https://hdl.handle.net/11441/76488>
- Haun, M. J., Furman, E., Jang, S. J., and Cross, L. E. (1989). Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part v: Theoretical calculations. *Ferroelectrics*, 99(1). doi: 10.1080/00150198908221440
- Hong, S., Shin, H., Woo, J., and No, K. (2002). Effect of cantilever-sample interaction on piezoelectric force microscopy. *Applied Physics Letters*, 80(8). doi: 10.1063/1.1454219
- Hong, S., Woo, J., Shin, H., Jeon, J. U., Pak, Y. E., Colla, E. L., Setter, N., Kim, E., and No, K. (2001). Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 89(2). doi: 10.1063/1.1331654
- Hu, J. M., Chen, L. Q., and Nan, C. W. (2016). Multiferroic Heterostructures Integrating Ferroelectric and Magnetic Materials. In *Advanced Materials* (Vol. 28, Issue 1). Wiley-VCH Verlag. doi: 10.1002/adma.201502824
- Ortiz Álvarez, H. H. (2016). Propiedades magnéticas y ferroeléctricas de nanocompuestos con estructura perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: Simulación Monte Carlo. Uri: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/59237>
- Jaffe, B., Cook, W. R., and Jaffe, H. L. (1971). Piezoelectric ceramics. Consultado mayo 15 del 2022 en [https://www.scirp.org/\(S\(i43dyn45teexjx455qlt3d2q\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?Refere nceID=802369](https://www.scirp.org/(S(i43dyn45teexjx455qlt3d2q))/reference/ReferencesPapers.aspx?Refere nceID=802369)
- Kenji Uchino. (2010). *Ferroelectric Devices Second Edition*. Consultado en abril del 2002 en https://www.researchgate.net/publication/329528917_Ferroelectric_devices_second_edition

- Kubel, B. F. and Schmid, H. (1985). Nonstoichiometry and Crystal Structures of Barium-Bismuth Oxides. In *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh* (Vol. 20). doi:10.1107/s0108768190006887
- Kumar, V., Gaur, A., Choudhary, R. J., and Gupta, M. (2016). Surface and grain boundary interdiffusion in nanometer-scale LSMO/BFO bilayer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Elsevier, 405. doi: 10.1016/j.jmmm.2015.12.041
- Kumari, S., Mottaghi, N., Huang, C. Y., Trappen, R., Bhandari, G., Yousefi, S., Cabrera, G., Seehra, M. S., and Holcomb, M. B. (2020). Effects of Oxygen Modification on the Structural and Magnetic Properties of Highly Epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) thin films. *Scientific Reports*. Nature Research, 10(1). doi: 10.1038/s41598-020-60343-5
- Lee, C. C. and Wu, J. M. (2007). Effect of film thickness on interface and electric properties of BiFeO_3 thin films. *Applied Surface Science*. Elsevier, 253(17). doi: 10.1016/j.apsusc.2007.02.060
- Leiva Livio. (2017). Efectos Magnetoeléctricos en heteroestructuras ferromagnéticas – $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - (PMN-PT). Tesis de Maestría en Ciencias Físicas, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro. Consultado 12 de mayo del 2022 en <https://ricabib.cab.cnea.gov.ar/683/>
- Li, L., Jokisaari, J. R., Zhang, Y., Cheng, X., Yan, X., Heikes, C., Lin, Q., Gadre, C., Schlom, D. G., Chen, L. Q., and Pan, X. (2018). Control of Domain Structures in Multiferroic Thin Films through Defect Engineering. *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag, 30(38). doi: 10.1002/adma.201802737
- Li, M., Ning, M., Ma, Y., Wu, Q., and Ong, C. K. (2007). Room temperature ferroelectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO_3 thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6). doi: 10.1088/0022-3727/40/6/002
- Liu, H., Liu, Z., and Yao, K. (2007). Improved electric properties in BiFeO_3 films by the doping of Ti. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41(2). doi: 10.1007/s10971-006-0514-x
- Martin, L. W., Crane, S. P., Chu, Y. H., Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., Yang, C. H., Balke, N., and Ramesh, R. (2008). Multiferroics and magnetoelectrics: Thin films and nanostructures. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(43). doi: 10.1088/0953-8984/20/43/434220
- Martin, L. W. and Ramesh, R. (2012). Multiferroic and magnetoelectric heterostructures. *Acta Materialia*, 60(6–7). doi: 10.1016/j.actamat.2011.12.024
- Mazuelas Esteban, Ángel. (2002). Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs-Si. Tesis de doctorado. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones. Consultado 11 de junio del 2022 en: http://lareferencia.info/vufind/Record/ES_c66f69cfca669a85f09870b78d214a89/Details
- Nan, C. W., Liu, G., Lin, Y., and Chen, H. (2005). Magnetic-field-induced electric polarization in multiferroic nanostructures. *Physical Review Letters*, 94(19). doi: 10.1103/PhysRevLett.94.197203
- Ndioukane, R., Touré, M., Kobor, D., Motte, L., Solard, J., and Lebrun, L. (2019). Dielectric and Ferroelectric Properties of PZN-4.5PT Nanoparticles Thin Films on Nanostructured Silicon Substrate for Ferrophotovoltaic and Energy Storage Application. *Journal of Modern Physics*. Scientific Research Publishing, Inc, 10(06). doi: 10.4236/jmp.2019.106043

- Uribe Chavira, N.O. (2018). Efecto magnetoelectrico en materiales compuestos. Tesis de maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Consultado en marzo del 2022 en <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/2313>
- Ostos, C., Raymond, O., Suarez-Almodovar, N., Bueno-Baqués, D., Mestres, L., and Siqueiros, J. M. (2011). Highly textured Sr, Nb co-doped BiFeO₃ thin films grown on SrRuO₃/Si substrates by rf- sputtering. *Journal of Applied Physics*, 110(2). doi: 10.1063/1.3610428
- Osuna, F. P. (2013). Propiedades magnéticas y dieléctricas de películas delgadas del multiferroico TbMnO₃ dopado con elementos del grupo 13. Consultado abril del 2022 en <http://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1007/989>
- Peter Atkins, J. de P. (2006). Atkins' Physical Chemistry: Vol. Eighth Edition. Consultado enero del 2022 en https://www.rnlkwc.ac.in/pdf/study-material/chemistry/Peter_Atkins__Julio_de_Paula__Physical_Chemistry__1_.pdf
- Pérez De La Cruz, J., Joanni, E., Vilarinho, P. M., and Kholkin, A. L. (2010). Thickness effect on the dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of ferroelectric lead zirconate titanate thin films. *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics Inc., 108(11). doi: 10.1063/1.3514170
- Pérez-Monserrat, Elena Mercedes (2012) *Técnicas de caracterización petrológicas (I): Microscopía Óptica de Polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (DRX)*. In La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio. Programa Geomateriales (Comunidad de Madrid y Fondo Social Europeo), Madrid, pp. 23-30. Consultado el 12 de febrero del 2022 en <https://eprints.ucm.es/id/eprint/49711/>
- Przenioslo, R., Palewicz, A., Regulski, M., Sosnowska, I., Ibberson, R. M., and Knight, K. S. (2011). Erratum: Does the modulated magnetic structure of BiFeO₃ change at low temperatures. (*Journal of Physics Condensed Matter* (2006) 18). In *Journal of Physics Condensed Matter* (Vol. 23, Issue 27). doi: 10.1088/0953-8984/23/27/279501
- Ramírez Camacho, M. C., Sánchez Valdés, C. F., Curiel, M., Sánchez Llamazares, J. L., Siqueiros, J. M., and Raymond Herrera, O. (2020). Superparamagnetic state in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films obtained by rf-sputtering. *Scientific Reports*. Nature Research, 10(1). doi: 10.1038/s41598-020-59334-3
- Ren, Y., Zhu, X., Zhang, C., Zhu, J., Zhu, J., and Xiao, D. (2014). High stable dielectric permittivity and low dielectric loss in sol-gel derived BiFeO₃ thin films. *Ceramics International*. Elsevier Ltd, 40(1 PART B). doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.051
- Ryu, H., Murugavel, P., Lee, J. H., Chae, S. C., Noh, T. W., Oh, Y. S., Kim, H. J., Kim, K. H., Jang, J. H., Kim, M., Bae, C., and Park, J. G. (2006). Magnetoelectric effects of nanoparticulate Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.48})O₃-NiFe₂O₄ composite films. *Applied Physics Letters*, 89(10). doi: 10.1063/1.2338766
- Salt, R. and Xtalasek Synopsis, B. J. (1921). Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. doi: 10.1103/PhysRev.17.475
- Santiso, J., Balcells, L., Konstantinovic, Z., Roqueta, J., Ferrer, P., Pomar, A., Martínez, B., and Sandiumenge, F. (2013). Thickness evolution of the twin structure and shear strain in LSMO films. *CrystEngComm*, 15(19). doi: 10.1039/c3ce40085a

- Singh, P., Park, Y. A., Sung, K. D., Hur, N., Jung, J. H., Noh, W. S., Kim, J. Y., Yoon, J., and Jo, Y. (2010). Magnetic and ferroelectric properties of epitaxial Sr-doped BiFeO₃ thin films. *Solid State Communications*, 150(9–10). doi: 10.1016/j.ssc.2009.12.006
- Spaldin, N. A., Cheong, S., and Ramesh, R. (2010). Multiferroics: Past, present, and future Additional resources for *Physics Today*. Citation: *Phys. Today*, 63(10). <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. doi: 10.1063/1.3502547
- Sun, N. X. and Srinivasan, G. (2012). Voltage control of magnetism in multiferroic heterostructures and devices. *Spin*, 2(3). doi: 10.1142/S2010324712400048
- Tang, X., Dai, J., Zhu, X., Lin, J., Chang, Q., Wu, D., Song, W., and Sun, Y. (2012). Thickness-dependent dielectric, ferroelectric, and magnetodielectric properties of BiFeO₃ thin films derived by chemical solution deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(2). doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04920.x
- Teague James R. (1970). Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. doi: 10.1016/0038-1098(70)90262-0
- Walch, D. S., Yun, Y., Ramakrishnegowda, N., Mühlenbein, L., Lotnyk, A., Himcinschi, C., and Bhatnagar, A. (2022). Resistive Switching in Ferroelectric Bi₂FeCrO₆ Thin Films and Impact on the Photovoltaic Effect. *Advanced Electronic Materials*. John Wiley and Sons Inc. doi: 10.1002/aelm.202200276
- Wan, J. G., Wang, X. W., Wu, Y. J., Zeng, M., Wang, Y., Jiang, H., Zhou, W. Q., Wang, G. H., and Liu, J. M. (2005). Magnetoelectric CoFe₂O₄-Pb(Zr,Ti)O₃ composite thin films derived by a sol-gel process. *Applied Physics Letters*, 86(12). doi: 10.1063/1.1889237
- Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, † H, Nagarajan, † v, Ogale, S. B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D. G., Waghmare, U. v, Spaldin, N. A., Rabe, K. M., Wuttig, M., and Ramesh, R. (2003). Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. <http://science.sciencemag.org/>. doi: 10.1126/science.1080615
- Wang, Y., Hu, J., Lin, Y., and Nan, C. W. (2010). Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures. In *NPG Asia Materials* (Vol. 2, Issue 2). doi: 10.1038/asiamat.2010.32
- Wu, H. C., Mryasov, O. N., Abid, M., Radican, K., and Shvets, I. v. (2013). Magnetization states of all-oxide spin valves controlled by charge-orbital ordering of coupled ferromagnets. *Scientific Reports*, 3. doi: 10.1038/srep01830
- Wu, J. and Wang, J. (2009). Orientation dependence of ferroelectric behavior of BiFeO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 106(10). doi: 10.1063/1.3261841
- Xu, X., Guoqiang, T., Huijun, R., and Ao, X. (2013). Structural, electric and multiferroic properties of Sm-doped BiFeO₃ thin films prepared by the sol-gel process. *Ceramics International*, 39(6). doi: 10.1016/j.ceramint.2013.01.042
- Xu, Y. (1991). *Ferroelectric materials and their applications*. North-Holland. Consultado en enero del 2022 en <https://www.elsevier.com/books/ferroelectric-materials-and-their-applications/xu/978-0-444-88354-4>

- 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). doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.06.013
- Zavaliche, F., Yang, S. Y., Zhao, T., Chu, Y. H., Cruz, M. P., Eom, C. B., and Ramesh, R. (2006). Multiferroic BiFeO₃ films: Domain structure and polarization dynamics. *Phase Transitions*, 79(12). doi: 10.1080/01411590601067144
- Zheng, R., Gao, X., Wang, J., and Ramakrishna, S. (2008). Multiferroic BiFeO₃ thin films buffered by a SrRuO₃ layer. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2). doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02128.x
- 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). doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02536.x
- Ziegler, B., Martens, K., Giamarchi, T., and Paruch, P. (2013). Domain wall roughness in stripe phase BiFeO₃ thin films. *Physical Review Letters*, 111(24). doi: 10.1103/PhysRevLett.111.247604