

Tesis defendida por  
Fátima Pérez Osuna  
y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre  
Director del Comité

---

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones  
Miembro del Comité

---

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jauregui  
Miembro del Comité

---

Dr. Alejandro Cesar Durán  
Hernández  
Miembro del Comité

---

Dra. Lourdes Salamanca Riba  
Miembro del Comité

---

Dra. Laura Viana Castrillón  
Coordinador  
Programa de Posgrado en Física de  
Materiales

---

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

19 Abril 2013

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



---

Programa de Posgrado en Ciencias  
en Física de Materiales

---

Propiedades magnéticas y dieléctricas de películas delgadas del multiferroico  
 $\text{TbMnO}_3$  dopado con elementos del grupo 13

Tesis

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

Presenta:

Fátima Pérez Osuna

Ensenada, Baja California, México  
2013

Resumen de la tesis de Fátima Pérez Osuna, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

Propiedades magnéticas y dieléctricas de películas delgadas del multiferroico  $\text{TbMnO}_3$  dopado con elementos del grupo 13

Resumen aprobado por:

---

Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre

Está reportado que el  $\text{TbMnO}_3$  posee un fuerte acoplamiento entre los ordenamientos magnético y estructural a muy bajas temperaturas ( $<41$  K). Este material es representativo de los llamados multiferroicos tipo II, en los cuales el magnetismo provoca la aparición de la ferroelectricidad. En este trabajo se estudian películas delgadas de  $\text{TbMnO}_3$  impurificado con Al y Ga, con el propósito de modificar sus propiedades físicas buscando convertirlo en un material viable para aplicaciones tecnológicas. Con este fin primeramente se sintetizaron, por la técnica de reacción en estado sólido, pastillas de  $\text{TbMnO}_3:\text{Ga,Al}$  utilizadas como blancos para producir las películas delgadas. Posteriormente se crecieron las películas mediante la técnica de ablación por láser pulsado (PLD) sobre sustratos cristalinos de  $\text{SrTiO}_3$  (aislante) y  $\text{Nb:SrTiO}_3$  (conductor). La composición de las películas fue caracterizada por medio de difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de energía dispersada (EDS) y de fotoelectrones de rayos-X (XPS). Se obtuvieron películas de una sola fase cristalina sin contaminantes. Las características estructurales se analizaron con las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), a partir de las cuales se pudo obtener un modelo del crecimiento epitaxial de la película sobre el sustrato. Después se midieron las propiedades magnéticas, desde 2 K a 300 K, para lo cual se utilizó un magnetómetro SQUID. Se observó que al dopar el  $\text{TbMnO}_3$  con Al y Ga, se vuelve ferromagnético y que el espesor de la película influye fuertemente en la magnetización, siendo ésta mayor a espesores pequeños (hasta  $130 \text{ emu/cm}^3$  para películas de 10 nm). A espesores mayores de 50 nm las películas se relajan y la contribución a la magnetización es debida principalmente al dopante (hasta  $70 \text{ emu/cm}^3$  con 10% de Al). Por último se efectuó la caracterización dieléctrica y magnetoeléctrica a bajas temperaturas usando una estación Janis con puntas micromanipuladoras y un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS). Los resultados confirman el acoplamiento entre propiedades magnéticas y dieléctricas a la temperatura de ordenamiento ferroeléctrico ( $\sim 30$  K).

En general, al dopar el  $\text{TbMnO}_3$  con Ga y Al, y crecerlo en forma de película delgada, las propiedades ferroicas se modifican: las temperaturas de transición magnética y ferroeléctrica se desplazan hacia altas temperaturas y la magnetización aumenta. Se concluye que este material puede considerarse dentro de los pocos multiferroicos de una sola fase que presentan ferromagnetismo y ferroelectricidad con acoplamiento entre sí (magnetolectricidad) y que la impurificación con Al y Ga tuvo un efecto favorable en sus propiedades ferroicas.

Palabras clave: **multiferroicos, ferroelectricidad, ferromagnetismo, magnetoeléctrico**

Abstract of the thesis presented by Fátima Pérez Osuna as a partial requirement to obtain the Doctor in Science degree in Materials Physics.

Magnetic and dielectric properties of multiferroic TbMnO<sub>3</sub> thin films doped with elements of group 13

Abstract approved by:

---

Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre

It is reported that TbMnO<sub>3</sub> has a strong coupling between magnetic and structural orderings at very low temperatures (<41 K). This material is representative of the so-called type II multiferroics, in which the magnetism causes the appearance of ferroelectricity. In this work TbMnO<sub>3</sub> thin films doped with Al and Ga are studied, with the purpose of modifying their physical properties and make them viable for technological applications. For this purpose, Al,Ga doped TbMnO<sub>3</sub> tablets were first synthesized by the solid state reaction method to be used as targets to produce thin films. Subsequently, the films were grown on SrTiO<sub>3</sub> (insulator) and Nb:SrTiO<sub>3</sub> (conductor) crystal substrates by the pulsed laser deposition technique (PLD). The chemical composition of the films was characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Single phase, crystalline films were obtained without contaminants. The structural characteristics were analyzed using scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy, from which the epitaxial growth model of the films was obtained. Magnetic properties were measured, from 2 to 300 K, using a SQUID magnetometer. It was observed that the TbMnO<sub>3</sub> films doped with Al and Ga became ferromagnetic. Film thickness strongly influences the magnetization, being higher for small thicknesses (130 emu/cm<sup>3</sup> for 10 nm thick films). The films relax at thicknesses above 50 nm, and the main contribution to the magnetization is due to the dopant (70 emu/cm<sup>3</sup> with 10% of Al). Finally dielectric and magnetoelectric characterization was performed at low temperatures using a Janis probe station provided with a micro-manipulator and a physical properties measurements system (PPMS). The results confirm the coupling between magnetic and dielectric properties at the ferroelectric ordering temperature (~ 30 K).

In general, the Al and Ga doping of TbMnO<sub>3</sub> thin films produce changes in their ferroic properties: the magnetic and ferroelectric transition temperatures are shifted toward higher values and the magnetization increases. This material can be considered among the few single phase multiferroics displaying coupled ferromagnetic and ferroelectric behavior (magnetoelectricity). Al and Ga doping has favorable effects in the TbMnO<sub>3</sub> ferroic properties.

Keywords: **multiferroics, ferroelectrics, ferromagnetism, magnetoelectrics**

## **Dedicatoria**

A mis padres, Rafael Román Pérez Méndez y Ana Luisa Osuna Valdez, que me han dado todo lo que soy; a mi hermano, Daniel Pérez Osuna y mis sobrinas, Valeria e Ivana, que los quiero mucho.

Con mucho amor,

*Fátima Pérez Osuna*

Abril 2013

## Agradecimientos

Agradezco principalmente a Dios, esa fuerza invisible que siempre me guía y me acompaña. A mis padres por el infinito apoyo en cada momento de esta travesía. A mi hermano por sus palabras de aliento y mis sobrinas, que con su sola existencia iluminan mi vida.

Con especial afecto, respeto y cariño a mi asesor: Dr. Jesús L. Heiras, por su adecuada orientación en este trabajo de tesis; pero sobre todo por ser amigo, por compartir momentos buenos y no tan buenos, por ser ejemplo de superación, de entereza, de actitud positiva y de amor a la vida, gracias por ser un gran maestro en todos los aspectos.

Al Dr. Jesús Siqueiros, Dr. Alejandro Durán, Dra. Ma. de la Paz Cruz y Dra. Lourdes Salamanca Riba, miembros de mi comité tutorial, gracias por su valiosa colaboración, asesoría y apoyo en la realización de esta tesis.

A la Universidad de Maryland, campus College Park, especialmente al Centro para Nanofísica y Materiales Avanzados (CNAM), al FabLab y el laboratorio NISP (recurso compartido de la NSF MRSEC) por el uso de sus facilidades. Así mismo, agradezco a la Dra. Beatriz Noheda y el Instituto Zernike para Materiales Avanzados de la Universidad de Groningen, Holanda.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por todos los apoyos académicos y económicos facilitados. Y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) de la UNAM, por su colaboración en el posgrado de Física de Materiales y la oportunidad de realizar estudios en estas instituciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su beca otorgada, con número de becario y CVU: 165782. De igual manera por el apoyo de la Beca Mixta. A los proyectos y apoyos: NSF-MRSEC, Grant No. DMR 0520471, PAPIIT Proy. No. No IN114207, IN102908, IN112610 y IN107708, CONACYT 47714-F, 166286 y 101020.

Doy gracias al personal del Departamento de Materiales Avanzados del CNYN por su apoyo, colaboración y enseñanza. También agradezo a: Eloisa Aparicio, Israel Gradilla, Alejandro Tiznado, Margot Saenz, Juan Peralta, Francisco Ruiz, Jaime Mendoza, David Dominguez, Victor García, Hugo Tiznado y Wencel de la Cruz, por su asistencia técnica.

A lo largo de estos (muchos) años he encontrado invaluable amigos en el CNYN, estudiantes, personal académico, técnico, administrativo y de servicios generales, que por no querer omitir a alguno, me reservare nombres, pero quiero que sepan que de todos me llevo una gran enseñanza.

A mis amigos los ‘mueganitos’: Duilio Valdespino, Nohemi Abundiz, Oscar Jaime, Karla Allejo, Aldo Guerrero, Carlos Belman, Cesar Meza, María de Jesús Martínez, Mariana Oviedo, Miguel A. Estrada y Juan Jesús Velarde, por sus incomparables pláticas, burlas, risas y momentos compartidos, los quiero y los estimo.

A mis amigos Alfredo González, Roberto San Juan y Hugo Gómez gracias por iluminarme con sus conocimientos y por su amistad. A mi roomy Román Manjarrez por ser tan confrontante conmigo.

A toda la banda de las 'Paellas', principalmente a los anfitriones, Jaime Mendoza y Ernesto, por su gran vocación y amor para disfrutar la vida de la mejor manera: reuniendo gente, infinitas gracias!. Y obviamente a todos los concurrentes: Mitchel, Pahuamba, Lizette, Felipe, Margarita, Martin, Jassiel, Erick, Ernesto, Mario, Rolando, Oscar, Sharon, Noe, por los grandes momentos que pase junto a ustedes.

A mis entrañables amigos 'de la uni': Carlos, Juan, Rene, Magu, Nínive, Liliana, Nuyeli y Cesar, y mis amigos de la 'prepa': Etna, Fernanda, Linda, Frambel, Mojica, Itchel, por su apoyo incondicional, palabras de aliento y su invaluable amistad, gracias amigos, los quiero profundamente.

A toda mi familia, por todo su apoyo, ánimo y su gran amor. Bien especial a mis queridas tías Gloria y Carmela. A mis sobris Paola, Marisol, Mirna, Yanani, Perla, Lulu, a la Pita y Nacho, nino Pachi, Judith, y a mis primas Gloris, Mapi, Sol y Lucía. A Carmelita muchas gracias por darme la oportunidad de ser madrina de ese precioso ser que llevo a iluminar mi camino. Y un cariñoso agradecimiento póstumo a mi querida tía Gloria Pérez, porque siempre me estuvo alentando a lo largo de mis estudios.

Y a Ismael Velazquez, por tu apoyo y amor, por estar a mi lado y ser parte de esta nueva etapa conmigo.

De todo corazón, infinitas gracias y bendiciones en abundancia,

*Fátima Pérez Osuna*

Abril 2013

## Contenido

	Página
Resumen español.....	i
Resumen inglés.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xvi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Hipótesis de investigación.....	10
1.3 Objetivos.....	11
Capítulo 2. Técnicas experimentales.....	12
2.1 Ablación por láser pulsado (PLD).....	12
2.2 Difracción de Rayos-X (XRD).....	14
2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	16
2.4 Espectroscopia de energía dispersada (EDS).....	17
2.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	18
2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	19
2.7 Medidas dieléctricas .....	21
2.8 Medidas magnéticas .....	24
Capítulo 3. Resultados y discusión 1: crecimiento, estructura y composición.....	25
3.1 Introducción.....	25
3.2 Condiciones de crecimiento.....	25
3.3 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ .....	26
3.3.1 Análisis estructural y morfología.....	26
3.3.2 Análisis composicional.....	33
3.4 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$ .....	37
3.4.1 Análisis estructural y morfología .....	37
3.4.2 Análisis composicional.....	39
Capítulo 4. Resultados y discusión 2: Propiedades magnéticas.....	41
4.1 Introducción.....	41

	Página
4.2 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ .....	41
4.3 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$ .....	52
Capítulo 5. Resultados y discusión 3: propiedades dieléctricas.....	56
5.1 Introducción.....	56
5.2 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ .....	57
5.2.1 Espectroscopia de impedancias.....	63
5.2.2 Propiedades magnetoeléctricas.....	65
5.3 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$ .....	74
5.3.1 Espectroscopia de impedancias.....	80
5.3.2 Propiedades magnetoeléctricas.....	82
Capítulo 6. Conclusiones y sugerencias.....	89
6.1 Conclusiones.....	89
6.2 Sugerencias.....	91
Referencias bibliográficas.....	92
Apéndice A. Polarón: interacción fonón-electrón.....	97

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Polarización espontánea exhibida en un monocristal de TbMnO <sub>3</sub> coexistiendo con un ordenamiento magnético por debajo de los 27 K (Kimura, T., <i>et al</i> , 2003, p. 55).....	6
2	Número de publicaciones por año sobre el tema de multiferroicos entre el periodo de 2002 al 2012. (Fuente: Scopus).....	9
3	Ventas en el mercado mundial de diferentes tipos de sensores. (IC Insights, Research Bulletins, 2007).....	10
4	Cámara de crecimiento por deposición de laser pulsado.....	14
5	Patrón de difracción de rayos X para el material TbMnO <sub>3</sub> correspondiente a la base de datos ICSD 25-0933. ....	15
6	Diagrama esquemático de una columna del microscopio electrónico de barrido.....	17
7	Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 del Centro de Nanociencias y Nanotecnología.....	20
8	Figura esquemática de una gráfica Cole-Cole.....	22
9	a) Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) Quantum Design y b) Estación de prueba Janis utilizados para llevar a cabo mediciones dieléctricas.....	23
10	Patrón de difracción de rayos X para películas delgadas de Tb <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> sobre STO (001) con x = 0.05 y 0.10, para espesores mayores a 100 nm.....	27
11	Patrón de difracción de rayos X para películas de Tb <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> /STO (001) con x = 0, 0.05 y 0.1, de 100 nm de espesor.....	28
12	Patrón de difracción de rayos X para películas de Tb <sub>0.90</sub> Al <sub>0.10</sub> MnO <sub>3</sub> /STO (001) con s = 25, 50 y 100 nm.....	28
13	Evolución del parámetro de red c para películas de Tb <sub>0.90</sub> Al <sub>0.10</sub> MnO <sub>3</sub> /STO (001) en función del espesor.....	29

Figura		Página
14	Imágenes de TEM en sección transversal con baja resolución para a) una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3/STO$ (001) y b) una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3/STO$ (001), de espesor $\sim 150$ nm.....	30
15	a) Patrón de difracción de electrones de la interfaz sustrato-película y b) Estructura simulada a partir del patrón de difracción, para una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ ( $s = 150$ m) sobre STO (001).....	31
16	Micrografías de SEM de la superficie de películas de a) $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ ( $s = 25$ nm) y b) $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ ( $s = 100$ nm) sobre STO (001).....	31
17	Imágenes de AFM de topografía para películas de a) $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ ( $s = 25$ nm) y b) $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ ( $s = 100$ nm) sobre STO (001).....	32
18	Micrografía de SEM típica de películas de a) $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ sobre STO (001) y b) $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) con espesores mayores a 150 nm.....	32
19	Espectros EDS para una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ ( $s = 100$ nm) sobre STO (001) con a) 15 KeV y b) 5 KeV de excitación....	33
20	Espectros EDS para a), b) una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ ( $s = 50$ nm) sobre STO (001) con a) 15 keV y b) 5 keV de excitación. c) y d) Una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ ( $s = 50$ nm) sobre STO (001) con c) 15 keV y d) 5 keV de excitación.....	35
21	Espectro XPS de baja resolución para una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ sobre STO (001).....	36
22	Espectro XPS de alta resolución para picos de a) Mn 2p y b) Tb 4d en una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ sobre STO (001).....	36
23	Patrón de difracción de rayos X para películas delgadas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$ sobre STO (001) con $x = 0.05$ y $0.10$ de 40 nm de espesor.....	37
24	Micrografías de SEM típicas para películas de a) $Tb_{0.95}Ga_{0.05}MnO_3$ sobre STO (001) y b) $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$ sobre STO (001) de 40 nm de espesor.....	38

Figura		Página
25	Micrografías de SEM típicas para películas de a) $Tb_{0.95}Ga_{0.05}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) y b) $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) de 100 nm de espesor.....	38
26	Espectros EDS con un voltaje de excitación de 15 KeV para una película de $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) con espesor de 100 nm.....	39
27	Espectros XPS de a) baja resolución, y b) alta resolución para el Ga (2p), de una película delgada de $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3/Nb:STO$ (001) de 100 nm de espesor.....	40
28	Curva de magnetización en función de la temperatura para el sustrato $SrTiO_3$ medido con un campo $H = 1000$ Oe.....	42
29	Momento magnético en función de la temperatura para películas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3/STO$ (001) con $x = 0$ y campo $H = 1000$ Oe, con diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm.....	43
30	Momento magnético en función de la temperatura para películas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3/STO$ (001) con $x = 0.05$ y campo $H = 1000$ Oe, con diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm.....	45
31	Momento magnético en función de la temperatura para películas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3/STO$ (001) con $x = 0.10$ y campo $H = 1000$ Oe, con diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm.....	45
32	Magnetización en función de la temperatura para películas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ), sobre STO (001), con espesores de a) 10 nm y b) 50 nm, medidas de 2 a 100 K aplicando $H = 1000$ Oe.....	47
33	Gráfica de histéresis magnética para películas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) sobre STO (001), con 50 nm de espesor, a 7 K.	48
34	Gráficas de histéresis magnética a diferentes temperaturas 7 K, 15 K y 50 K para películas de a) $TbMnO_3$ ( $x = 0$ ) y b) $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ ( $x = 0.10$ ) sobre STO (001), con 50 nm de espesor.....	50

Figura		Página
35	Lazos de histéresis magnética para películas de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ sobre STO (001) a $T = 15$ K con diferentes espesores: 10 nm, 50 nm y 100 nm.....	51
36	Histéresis magnética para una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) a 5 K.....	52
37	Momento magnético en función de la temperatura para películas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3/STO$ (001) con a) $x = 0.05$ y b) $x = 0.10$ y campo $H = 5000$ Oe, con 40 nm de espesor.....	54
38	Lazos de histéresis magnética para películas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3/STO$ (001) con a) $x = 0.05$ y b) $x = 0.10$ , de 40 nm de espesor, medidos a $T = 5$ K.....	55
39	Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura para una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) con 140 nm de espesor a varias frecuencias.....	57
40	Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura para una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) de 70 nm de espesor a varias frecuencias.....	58
41	Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia para una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3/Nb:STO$ (001) con 140 nm de espesor, a diferentes temperaturas.....	59
42	Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia para una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) con 70 nm de espesor a diferentes temperaturas.....	60
43	Parte real ( $\epsilon'$ ) e imaginaria ( $\epsilon''$ ) de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas a) $T = 12$ K, b) $T = 60$ K, c) $T = 100$ K y e) $T = 220$ K para una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ sobre Nb:STO (001) con 140 nm de espesor.....	61
44	Curva de Arrhenius del tiempo de relajación $\tau$ para una película de $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$ sobre Nb:STO (001), de 140 nm de espesor...	63

Figura		Página
45	Curvas de constante dieléctrica compleja ( $\epsilon''$ ) vs real ( $\epsilon'$ ) a diferentes temperaturas, de una película de $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 140 nm de espesor.....	64
46	Curvas de la constante dieléctrica compleja ( $\epsilon''$ ) vs ( $\epsilon'$ ) a diferentes temperaturas de una película de $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 70 nm de espesor.....	65
47	Constante dieléctrica real ( $\epsilon'$ ) en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados, de 1 a 6 T, medida a 1 kHz, para una película de $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 140 nm de espesor.....	66
48	Magnetocapacitancia MC (%) en función de la temperatura, medida a 1 kHz, para una película de $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 140 nm de espesor. ....	67
49	Resistencia en función de la temperatura, medida con campos magnéticos, de 1 a 6 T, a diferentes frecuencias: a) 1 kHz, b) 10 kHz, c) 100 kHz y d) 1 MHz, para una película de $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 140 nm de espesor.....	68
50	Sistemas capacitivos con comportamiento magnetorresistivo Maxwell-Wagner: a) material homogéneo con carga acumulada en capas interfaciales, b) super redes, y c) material agrupado o de granos finos cerámicos con fronteras de grano. d) Estos casos pueden modelarse por medio de dos condensadores con fugas, en serie, donde uno de los componentes de fuga es magnéticamente sintonizable. e) Correspondencia entre magnetoresistencia MR (positiva o negativa) y magnetocapacitancia MC (positiva o negativa) para los casos de interfaz-dominante (IC) o núcleo-dominante (ND).....	69
51	Magnetoresistencia MR en función de la temperatura T para una película de $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 140 nm de espesor, a campos magnéticos de 1 a 6 T y frecuencias de: a) 1kHz y b) 10kHz.....	70

Figura		Página
52	Constante dieléctrica real ( $\epsilon'$ ) en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos, de 0 a 6 T, para una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3/Nb:STO$ (001), de 70 nm de espesor medida a: a) 1 kHz y b) 10 kHz. ....	71
53	Resistencia en función de la temperatura, con campo magnético aplicado, de 0 a 6 T, a diferentes frecuencias: a) 1 kHz, b) 10 kHz, para una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3/Nb:STO$ (001), de 70 nm de espesor.....	71
54	(a,b) Magnetoresistencia MR y (c,d) Magnetocapacitancia MC, en función de la temperatura, a diferentes frecuencias: 1 kHz (a,c) y 10 kHz (b,d), para una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$ sobre $Nb:STO$ (001), de 70 nm de espesor. ....	72
55	Magnetoresistencia MR en función del campo magnético H (T), a diferentes frecuencias, para una película de $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3/Nb:STO$ (001), de 70 nm de espesor.....	73
56	Constante dieléctrica a) real ( $\epsilon'$ ) y b) imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura, para una película de $Tb_{0.95}Ga_{0.05}MnO_3$ sobre $Nb:STO$ (001), de 200 nm de espesor, a varias frecuencias. ....	74
57	Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura, para una película de $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3/Nb:STO$ (001), de 200 nm de espesor, a varias frecuencias.....	76
58	Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia, para una película de $Tb_{0.95}Ga_{0.05}MnO_3/Nb:STO$ (001), de 200 nm de espesor, a diferentes temperaturas.....	77
59	Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia para una película de $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$ , s = 200 nm, sobre $Nb:STO$ (001) a diferentes temperaturas.....	78
60	Curvas de Arrhenius del tiempo de relajación $\tau$ , para películas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3/Nb:STO$ (001), con a) x = 0.05 y b) x = 0.10, de 200 nm de espesor.....	79

Figura		Página
61	Curvas de la constante dieléctrica parte imaginaria $\epsilon''$ vs real $\epsilon'$ , a diferentes temperaturas, de una película de $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 200 nm de espesor.....	80
62	Curvas de la constante dieléctrica compleja $\epsilon''$ vs $\epsilon'$ a diferentes temperaturas, de una película de $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 200 nm de espesor.....	81
63	Parte real de la constante dieléctrica $\epsilon'$ en función de la frecuencia, a varias temperaturas, para una película de $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 200 nm de espesor.....	82
64	Constante dieléctrica $\epsilon'$ (a,b) y resistencia R (c,d) en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados, de 1 a 6 T, para una película de $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 200 nm de espesor, medidas a 1 kHz (a,c) y 10 kHz (b,d).....	83
65	(a,b) Constante dieléctrica $\epsilon'$ y (c,d) resistencia eléctrica R en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados: de 1 a 6 T, para una película de $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$ (001), de 200 nm de espesor, medidas a 1 kHz (a,c) y 10 kHz (b,d).....	84
66	(a,c) Magnetoresistencia MR (%) y (b,d) Magnetocapacitancia MC (%) en función de la temperatura a diferentes frecuencias, 1 kHz (a,b) y 10 kHz (c,d) para una película de $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3$ sobre Nb:STO (001) de 200 nm de espesor.....	85
67	(a,c) Magnetoresistencia MR y (b,d) Magnetocapacitancia MC en función de la temperatura, a diferentes frecuencias, 1 kHz (a,b) y 10 kHz (c,d), para una película de $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3$ sobre Nb:STO (001), de 200 nm de espesor.....	87
68	Representación de la formación de un polarón. El electrón (círculo negro) atrae los iones cargados positivamente, y repele a los cargados negativamente, provocando una deformación de la red cristalina en sus cercanías.....	92

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Tiempos de depósito para crecimiento de películas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ .	26
2	Transiciones magnéticas de películas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ), sobre STO (001), con espesores de 10 nm, 25 nm, 50 nm and 100 nm.	46
3	Parámetros magnéticos para películas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$ sobre STO (001), con $x = 0, 0.05$ y $0.10$ , con 50 nm de espesor medidos a 7 K.	49
4	Transiciones magnéticas de películas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$ ( $x = 0.05$ y $0.10$ ) sobre STO (001), con 40 nm de espesor.	53
5	Parámetros magnéticos para películas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$ sobre STO (001), con $x = 0.05$ y $0.10$ , de 40 nm de espesor, medidos a 5 K.	56
6	Resumen de mecanismos de conducción y sus energías de activación asociadas $E_{ACT}$ (en eV).	98

# Capítulo 1

---

## Introducción

---

Un material ferroeléctrico es aquél que experimenta una transición de fase, de una fase a alta temperatura en donde se comporta como un dieléctrico ordinario, a una fase de más baja temperatura en donde presenta una polarización eléctrica espontánea cuya dirección puede ser conmutada por medio de un campo eléctrico externo. En los últimos años se ha incrementado el entendimiento de los fenómenos físicos asociados a los materiales ferroeléctricos. Actualmente estos materiales son ampliamente usados en aplicaciones tales como transductores y actuadores (por su piezoelectricidad), capacitores (por su alta permitividad dieléctrica) y como memorias de almacenamiento de información (por la existencia de dos estados estables de polarización opuesta). La miniaturización de los dispositivos electrónicos, así como los avances en el desarrollo de nuevos materiales, han permitido el resurgimiento del estudio de fenómenos que fueron abordados a mediados del siglo pasado y que hoy en día se presentan como retos tecnológicos novedosos. Tal es el caso de la coexistencia entre ferroelectricidad y ordenamiento magnético en la misma sustancia. Sin duda, uno de los retos en el diseño de nuevos materiales es alcanzar la multifuncionalidad en dispositivos que combinen varias propiedades físicas. Dentro de estos materiales se encuentra un grupo denominado materiales multiferroicos, los que poseen al menos dos de las tres propiedades llamadas ferroicas: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad. El interés tecnológico en tales materiales se enfoca en una subdivisión de éstos, denominados materiales magnetoeléctricos multiferroicos, los cuales presentan simultáneamente ferroelectricidad coexistiendo con algún tipo de ordenamiento magnético en la misma fase. Entender desde el punto de vista básico cuál es el mecanismo que permite el acoplamiento entre el comportamiento polar y el ordenamiento magnético de los átomos en una estructura cristalina es una tarea en la que

muchos grupos de investigación están inmersos. Entre los materiales más representativos de este campo son el  $\text{BiFeO}_3$  y el  $\text{BiMnO}_3$  (Moreira dos Santos, A., *et al*, 2002; Sosnowska, I., *et al*, 1982; Kimura, T., *et al*, 2003) con transiciones ferroeléctricas muy por arriba de temperatura ambiente,  $T_F \sim 1110$  y  $450$  K, y con ordenamientos magnéticos de  $T_M \sim 670$  y  $105$  K, respectivamente. Además se han encontrado sistemas del tipo  $\text{RMnO}_3$  ( $R =$  tierra rara) (Asamitsu, A., *et al*, 1995; Jin, S., *et al*, 1994; Kimura, T., *et al*, 2003) donde ambos fenómenos pueden coexistir, pero a temperaturas mucho menores y, a diferencia de los sistemas antes mencionados, con temperaturas de ordenamiento magnético mayores que las de la transición polar ( $T_M > T_F$ ). En estos materiales, dependiendo de la naturaleza del acoplamiento magnetoeléctrico, la polarización eléctrica es afectada con un campo magnético externo y/o la magnetización espontánea con un campo eléctrico. Una amplia gama de nuevas aplicaciones pueden ser creadas con estos materiales. La posibilidad de acoplar la polarización eléctrica con la magnetización permite un grado más de libertad en el diseño de nuevos dispositivos. Un ejemplo sería elementos de memoria de estados múltiples, en los que la información sea escrita eléctricamente y se lea magnéticamente o a su vez escribir magnéticamente y leer eléctricamente.

Existen algunas limitaciones en los materiales multiferroicos. Una de ellas es la incompatibilidad entre ferromagnetismo y ferroelectricidad, ya que se necesitan electrones en la capa 'd' para el magnetismo, mientras que éstos inhiben la ferroelectricidad. Además la mayoría de los multiferroicos son antiferromagnéticos y ferroeléctricos. Y la diferencia entre las temperaturas de transición eléctrica y magnética es mayor a  $100$  K.

En el manganato de terbio,  $\text{TbMnO}_3$  (TMO), se ha encontrado un fuerte acoplamiento entre ordenamiento magnético y estructural (Kimura, T., *et al*, 2003). Este material es representativo de los llamados multiferroicos tipo II, que a diferencia de los tipo I donde el ordenamiento magnético aparece como consecuencia de la ferroelectricidad, en éstos, la polarización espontánea resulta a efecto del magnetismo. Una característica del  $\text{TbMnO}_3$  es que la propiedad eléctrica y magnética así como el acoplamiento entre éstas tienen lugar a muy bajas temperaturas y en un intervalo pequeño de temperatura ( $< 20$  K). Además estudios previos (Pérez, F., Heiras, J., & Escudero, R., 2007) han demostrado que,

mediante la impurificación con diferentes elementos del grupo 13 de la tabla periódica, es posible modificar sus propiedades físicas. Es por ello que la motivación de la investigación que se realizó en este trabajo de tesis fue el estudio de los fenómenos mencionados para que sucedan a más altas temperaturas.

La finalidad de este trabajo es estudiar películas delgadas de  $\text{TbMnO}_3$  impurificado con aluminio y galio, con el propósito de modificar sus propiedades físicas y determinar si es posible convertirlo en un material viable para aplicaciones tecnológicas. Primeramente se sintetizaron los blancos de los materiales. Posteriormente se crecieron las películas mediante la técnica de ablación por láser pulsado (PLD). Después se analizaron las propiedades estructurales, morfológicas y composicionales de las muestras. Y finalmente se llevó a cabo su caracterización magnética y dieléctrica.

La estructura de esta tesis se describe a continuación. En este Capítulo 1 se presenta la introducción, en la cual se expone el concepto básico de los materiales multiferroicos, la motivación de este trabajo, los antecedentes del  $\text{TbMnO}_3$ , la hipótesis de investigación y los objetivos. En el Capítulo 2 se describen brevemente las técnicas experimentales utilizadas para crecer las películas, las de caracterización morfológica, estructural y composicional, y las utilizadas en las medidas magnéticas y dieléctricas. Posteriormente en el Capítulo 3 se exponen los resultados del crecimiento, estructura y composición de las películas. En el Capítulo 4 se muestran y discuten los resultados de las propiedades magnéticas de las muestras. Asimismo en el Capítulo 5 se presentan las propiedades dieléctricas. Por último en el Capítulo 6 se escriben las conclusiones del trabajo desarrollado. Al final se incluye un apéndice sobre polarones y la bibliografía citada.

## **1. 1 Antecedentes**

Pierre Curie (1894), fue el primero en sugerir que podría existir el efecto magnetoeléctrico, es decir la inducción de magnetización por medio de un campo eléctrico y la inducción de polarización eléctrica por medio de un campo magnético. La investigación de materiales ferromagnéticos-ferroeléctricos ya comenzaba en Rusia desde la década de los 50's, en materiales ferroeléctricos tipo perovskita (compuestos con fórmula

general  $ABX_3$ ) en los que al sustituir el catión B con capas  $d$  desocupas, por cationes magnéticos con capas  $d$  incompletas de electrones, daba como resultado algún tipo de ordenamiento magnético (Smolensky, G.A., *et al*, 1959). El primer material sintético ferromagnético-ferroeléctrico,  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ , fue producido a principios de 1960 (Smolensky, G. A., *et al*, 1961). En éste, los iones  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{W}^{+6}$  son diamagnéticos y causan la ferroelectricidad, mientras que los iones  $\text{Fe}^{+3}$  con capas  $d^5$  son los responsables del ordenamiento magnético. El primer material natural ferromagnético-ferroeléctrico que se descubrió fue la boracita yodo-níquel  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$  (Ascher, E., *et al*, 1966). Éste descubrimiento fue seguido por la síntesis de muchas boracitas multiferroicas, todas con estructura compleja, con muchos átomos por fórmula unidad y más de una fórmula unidad por celda. Otros ejemplos de materiales multiferroicos sintetizados incluyen  $\text{Pb}_2(\text{FeTa})\text{O}_6$  (Astrov, D. N., *et al*, 1969; Drobyshev, L. A., *et al*, 1970), con un ferromagnetismo débil por debajo de los  $\sim 10$  K y  $\text{Pb}_2(\text{CoW})\text{O}_6$  (Brixel, W., *et al*, 1988), el cual es ferroeléctrico y ferromagnético. Posteriormente, habiéndose descubierto materiales que efectivamente presentaban este efecto, muchos grupos de investigación se dedicaron al estudio y aplicación de tales materiales (Freeman, A. J. y Schmid, H., 1975).

En los últimos años ha resurgido el interés de estudiar y controlar el acoplamiento entre ferroelectricidad y magnetismo. Esta posibilidad es muy atractiva sobre todo desde el punto de vista tecnológico. En su artículo de revisión, Nicola A. Hill (2000) explica claramente que las propiedades magnéticas y ferroeléctricas compiten y se excluyen mutuamente ya que los electrones  $d$  en los metales de transición, que son esenciales para el magnetismo, reducen la tendencia de la celda unitaria a distorsionarse, condición necesaria para la ferroelectricidad. El multiferroismo involucra varios factores compitiendo entre sí, como: simetría cristalina, distorsiones estructurales, propiedades eléctricas, tamaño del catión 'B' (en perovskitas) y la ocupación de los electrones en el orbital  $d$ , siendo esta última una variable crítica, conforme a lo expuesto anteriormente.

Una gran cantidad de estudios se han enfocado en las manganitas con tierras raras ya que en éstas se ha observado magnetorresistencia colosal (CMR), tal es el caso representativo del compuesto  $\text{LaMnO}_3$  dopado con Ca (Jin, S., *et al*, 1994). En estudios

recientes se ha encontrado que muchas manganitas dopadas con tierras raras muestran un fuerte acoplamiento entre parámetros magnéticos y ordenamiento estructural, lo cual es determinante para obtener un material multiferroico. Trabajos como el de Goto, T., *et al* (2004) estudian la relación entre las propiedades magnéticas, la modulación de la red y las propiedades dieléctricas de materiales con fórmula química  $RMnO_3$  siendo  $R = \text{Eu, Gd, Tb}$  y  $\text{Dy}$ . En ese artículo se reporta la aparición de dos anomalías, en la primera transición los compuestos pasan de un ordenamiento paramagnético-paraeléctrico (PM-PE) a inconmensurado-antiferromagnético (IC-AF) y en la segunda transición, a más bajas temperaturas, pasan de IC-AF a conmensurado-antiferromagnético (C-AF) donde aparece una polarización espontánea sólo en los compuestos  $\text{TbMnO}_3$  y  $\text{DyMnO}_3$ . Éstas transiciones se explican como consecuencia de la modificación del grupo espacial por la modulación de la red en las fases conmensuradas. También se reporta un efecto de magnetocapacitancia importante en el  $\text{DyMnO}_3$  lo cual sugiere otro camino para nuevas aplicaciones magnetoeléctricas.

Fiebig, M., *et al* (2004) en el artículo “*Magnetoelectric effects in multiferroics manganites*” reportan que el ordenamiento múltiple de largo alcance en manganitas multiferroicas conduce a una variedad de acoplamientos del fenómeno magnetoeléctrico (ME). Por un lado, compuestos con capas 4f del ion  $R^{+3}$  parcialmente llenas, exhiben un comportamiento magnetoeléctrico como efecto del bulto. La interrelación entre la interacción microscópica de los iones  $R^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+3}$  y la distorsión ferroeléctrica-ferroelástica produce una contribución ME a la energía libre y, en consecuencia, mediante la aplicación de un campo magnético o eléctrico externo la fase magnética puede controlarse. En los compuestos con capas 4f del ion  $R^{+3}$  totalmente llenas o vacías, el efecto ME lineal es prohibido como resultado del bulto y a diferencia, éste se observa localizado, en las paredes de dominio. El efecto ME se manifiesta como un acoplamiento entre paredes de dominio magnéticas y ferroeléctricas. Estos autores además sugieren que se puede generar una mayor ME usando muestras antiferromagnéticas en las cuales la deformación de las paredes de dominio reemplace el papel de la ferroelectricidad, maximizando la densidad éstas, lo cual se puede lograr con películas delgadas.

En relación a las manganitas con tierras raras, Kimura, T., *et al* (2003) publicaron un artículo en el que se reporta que el  $\text{TbMnO}_3$  monocristalino presenta un ordenamiento antiferromagnético por debajo de los 41 K, coexistiendo con una polarización espontánea que aparece alrededor de los 27 K, como se perciben en la Figura 1. Paralelamente a este trabajo se comienza a estudiar dicho material en muestras policristalinas, nanopartículas y películas delgadas. El estudio del  $\text{TbMnO}_3$  en bulto (Cui, Y., *et al.*, 2006) revela un ordenamiento antiferromagnético cerca de los 10 K y un comportamiento de conducción electrónica tipo semiconductor, en el intervalo de temperatura de 300 a 150 K. En nanopartículas de  $\text{TbMnO}_3$ , Kharrazi, S., *et al.*, (2006) descubrieron que las propiedades magnéticas y dieléctricas dependen significativamente de la temperatura de calcinación. Nanopartículas calcinadas a 800 °C exhiben las mismas características magnéticas y dieléctricas a 7, 27 y 41 K, indicadas en la Figura 1; mientras que las calcinadas a 900 °C presentan una capa superficial deficiente de Tb, a la que se le atribuye la disminución de la constante dieléctrica.

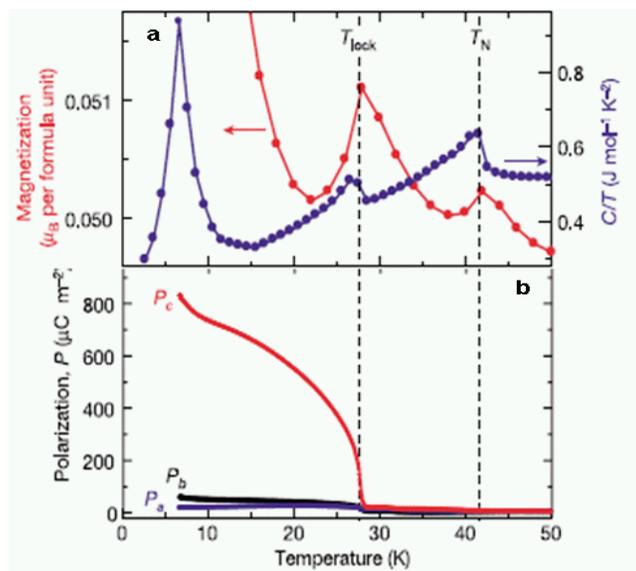


Figura 1. Polarización espontánea exhibida en un monocristal de  $\text{TbMnO}_3$  coexistiendo con un ordenamiento magnético por debajo de los 27 K (Kimura, T., *et al*, 2003, p. 55).

Blasco J., *et al.*, (2000) estudiaron las propiedades magnéticas y cristalinas de toda la serie  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . En general, a temperatura ambiente encontraron que conforme

aumenta el contenido de calcio, los parámetros de red  $a$  y  $b$  disminuyen mientras que  $c$  aumenta. Las propiedades magnéticas también se modifican: para concentraciones menores que  $x = 0.5$ , la estructura magnética es tipo vidrio de espín; y en muestras con mayor cantidad de calcio  $x > 0.5$  se obtiene un ordenamiento antiferromagnético, el cual es, en mayor parte, magnéticamente inhomogéneo, esto es con diferentes estructuras magnéticas.

Existe un trabajo previo publicado por la autora de esta tesis y colaboradores: “Magnetic properties of multiferroic  $\text{TbMnO}_3$  doped with Al” (Pérez, F., *et al*, 2007), donde se encontró que al dopar el  $\text{TbMnO}_3$  con Al, Sr, Ba y Bi, ocurren cambios significativos en las propiedades magnéticas al dopar con aluminio. En los estudios de Rietveld ahí realizados se observó que el  $\text{Al}^{+3}$  entra en el sitio del  $\text{Tb}^{+3}$  y de esta manera provoca que los parámetros de red  $a$  y  $b$  de la estructura cristalina, disminuyan, y  $c$  aumente conforme aumenta la cantidad de Al. La impurificación de tan sólo el 5% de aluminio produce que la estructura magnética cambie de un ordenamiento puramente antiferromagnético a uno con ferromagnetismo débil, en el que se obtienen curvas de histéresis a bajas temperaturas, con valores comparables a los de un material ferromagnético duro, y donde la magnetización aumenta un orden de magnitud. El ordenamiento magnético observado se debió principalmente al ion  $\text{Tb}^{+3}$ . Un comportamiento parecido también se reporta en muestras de  $\text{TbMnO}_3$  dopadas con sodio (Chan, T. S., *et al*, 2005), que con tan sólo 5% de Na se obtiene un considerable aumento en la magnetización y conforme aumenta dicha concentración, la temperatura de transición antiferromagnética también aumenta.

Los artículos del  $\text{TbMnO}_3$  en película delgada son pocos. La demanda y desarrollo de la tecnología actual exige la investigación de éste material a nanoescala, por lo cual es necesario estudiarlo en forma de películas delgadas. Así como también caracterizar su desempeño ME como función de variables críticas como pueden ser el espesor de la película y las condiciones de depósito. Prellier, W., *et al* (2005) y Ramesh, R., *et al* (2007) nos muestran una visión general de los materiales multiferroicos que incluyen el bulto y las películas delgadas. En estos trabajos se concluye la importancia de revisar el trabajo de

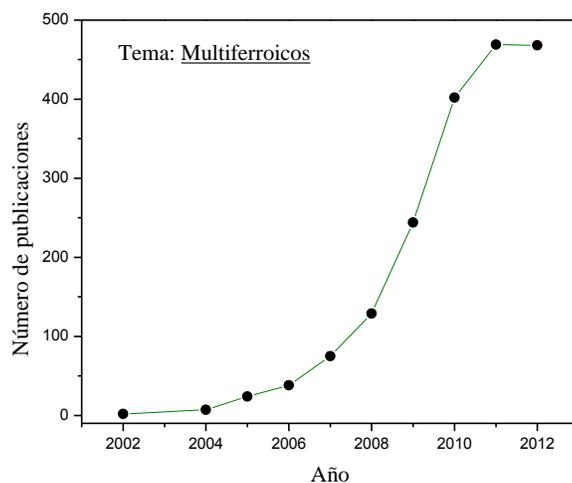
materiales en capas delgadas, heteroestructuras y multiferroicos nanoestructurados, lo cual es motivo de intensa investigación.

Cui, Y., *et al*, (2005) crecieron películas delgadas epitaxiales de  $\text{TbMnO}_3$  sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  (001) y  $\text{LaAlO}_3$  (001) por medio de la técnica de ablación láser. En dichos depósitos en los que se estudiaron sus propiedades eléctricas y magnéticas, se encontró un comportamiento tipo semiconductor, con un ancho de la banda prohibida ( $E_g$ ) aproximadamente igual al del material en bulto ( $E_g = 0.48$  eV). Y un modo de magnetización diferente dependiendo el tipo de sustrato. El comportamiento más parecido al monocristal de  $\text{TbMnO}_3$  se encontró con la película crecida sobre  $\text{SrTiO}_3$ .

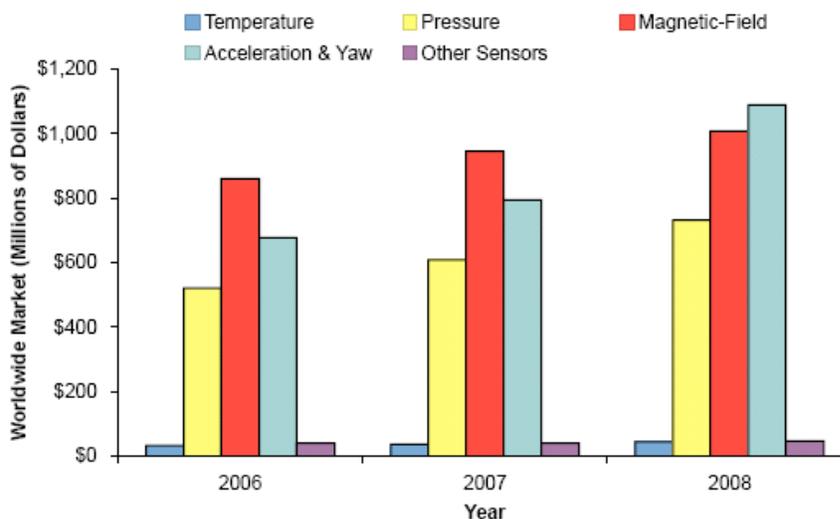
Películas delgadas de manganitas con tierras raras se han crecido en diferentes sustratos. Algunos ejemplos son:  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (Lawler, J. F., *et al*, 1995) sobre  $\text{MgO}$  (sistema cristalino cúbico con constante de red  $a = 4.216$  Å y constante dieléctrica de 9.8),  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (Wagner, P., *et al*, 1996) sobre  $\text{SrTiO}_3$  (perovskita cúbica con constante de red  $a = 3.905$  Å y constante dieléctrica de 300),  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Ramos, A. Y., *et al*, 2002) sobre  $\text{SrTiO}_3$ , y  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$  (Jin, S., *et al*, 1994) sobre  $\text{LaAlO}_3$  (sistema cristalino romboédrico a temperatura ambiente  $a = 3.79$  Å,  $c = 13.11$  Å y cúbico por encima de  $435^\circ\text{C}$  con  $a = 3.821$  Å y constante dieléctrica de 25). Además el  $\text{TbMnO}_3$  (Jung-Hyuk Lee, *et al*, 2006) adquiere estructura hexagonal al crecerse sobre  $\text{Pt}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  y de esta manera se logró aumentar la polarización remanente por un factor de 20 con respecto a la del monocristal ortorrómbico (de  $0.08$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a  $1.6$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), aunado al aumento de la temperatura de transición ferroeléctrica de 27 K (monocristal  $\text{TbMnO}_3$ ) a 60 K.

Es preciso conocer la estructura cristalina del material que se desea crecer en película delgada, ya que en función de sus parámetros de red se seleccionará el sustrato sobre el cual se hará el depósito. Cui, Y., *et al* (2005) demostraron que para el  $\text{TbMnO}_3$  el sustrato más adecuado es el  $\text{SrTiO}_3$  ya que con éste, se obtienen los mismos resultados que en un monocristal de  $\text{TbMnO}_3$ . Las constantes de red de una perovskita simple de  $\text{TbMnO}_3$  ( $\sim 3.74$  Å) y del  $\text{SrTiO}_3$  (3.905 Å) son muy similares por lo que se espera un buen acoplamiento.

Resulta evidente la necesidad de investigar materiales que propicien el desarrollo de nuevas tecnologías y dispositivos. Como se muestra en la Figura 2, el aumento de publicaciones en el tema de los multiferroicos ha sido considerable en los últimos 10 años. La necesidad de la miniaturización de la electrónica, así como los avances en el desarrollo de nuevos materiales han impulsado el estudio de fenómenos que fueron investigados a mediados del siglo pasado y que aún hoy en día siguen siendo retos tecnológicos. El impacto económico de estos estudios se discute en el artículo de Vopsaroiu, M., *et al*, (2007), en el que se sugiere el diseño de una nueva cabeza magnética lectora-escritora basada en el efecto magnetoeléctrico. Con ello se lograría una reducción del consumo de energía eléctrica, un menor calentamiento del dispositivo, una disminución del espesor del sensor y, en consecuencia, la posibilidad de aumentar la densidad de almacenamiento magnético con el consecuente ahorro de tiempo y costos de producción, y alrededor de una centena de procesos menos en líneas de producción. En la Figura 3 se muestran datos reales de las ventas de dispositivos con sensores de estado sólido y actuadores los cuales se incrementaron un 19% en el 2007 y la tendencia hacia el aumento en 2008 (IC Insights, Research Bulletins, 2007).



**Figura 2. Número de publicaciones por año sobre el tema de multiferroicos entre el periodo de 2002 al 2012. (Fuente: Scopus)**



**Figura 3. Ventas en el mercado mundial de diferentes tipos de sensores. (IC Insights, Research Bulletins, 2007)**

Aunque las propiedades magnéticas y ferroeléctricas son interesantes en el  $\text{TbMnO}_3$ , este material requiere de más investigación básica debido a la necesidad de entender los mecanismos de la interacción entre ferroelectricidad y magnetismo, para así abrir la posibilidad de diseñar dispositivos tecnológicamente viables.

Con base en lo anteriormente escrito, a continuación se presenta la hipótesis de investigación y los objetivos de este trabajo de tesis.

## **1.2 Hipótesis de investigación.**

En estudios previos se observó que el sistema  $\text{TbMnO}_3$  dopado con aluminio ( $\text{Al}^{+3}$ ) en la posición del Tb incrementa notablemente la magnetización con respecto a la muestra sin dopar. Los resultados de rayos-x mostraron que la solubilidad del aluminio en la matriz podría alcanzar hasta 10% sin la precipitación de segundas fases. Otros dopantes, como Ba, Sr y Bi, fueron probados mostrando pobres resultados en cuanto a las propiedades estructurales y magneto-eléctricas. Dichos resultados nos permiten fundamentar la hipótesis sobre la que se realizó esta investigación.

Se modificarán las propiedades ferroicas del  $\text{TbMnO}_3$ , mediante sustituciones sistemáticas con elementos del grupo 13 (Ga y Al), los cuales tienen misma valencia y diferente radio iónico. Se espera que al crecer el  $\text{TbMnO}_3$  en forma de película delgada, se potencialicen las propiedades ferroelectromagnéticas como resultado de la modificación cristaloquímica y de las características de la interfaz sustrato-película.

### **1.3 Objetivos.**

El objetivo general de esta investigación es la síntesis, la caracterización estructural y el estudio de las propiedades ferroicas de películas delgadas de manganitas de  $\text{TbMnO}_3$  (TMO) impurificadas con Al y Ga. Se estudiarán las propiedades eléctricas y magnéticas a bajas temperaturas ya que los efectos interesantes (la aparición de una polarización espontánea y un ordenamiento antiferromagnético) en monocristales, se observan a partir de los 41 K hacia bajas temperaturas. Además se propone analizar la respuesta magnetoeléctrica en películas delgadas y evaluar su viabilidad en posibles aplicaciones.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Obtener muestras policristalinas del sistema  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al y Ga, de una sola fase, mediante el método convencional de síntesis en estado sólido.
- Crecer películas delgadas de los compuestos sintetizados, mediante la técnica de ablación por láser pulsado, usando sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) y  $\text{Nb:SrTiO}_3$  (Nb:STO) cuyos parámetros de red permiten un buen acoplamiento sustrato-película.
- Estudiar y caracterizar las propiedades estructurales y composicionales del material dopado, en forma cerámica y en películas delgadas.
- El estudio de las propiedades eléctricas (principalmente las relacionadas con ferroelectricidad) y magnéticas del  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al y Ga, en películas delgadas.
- Construcción de un dispositivo multiferroico y el estudio de sus propiedades eléctricas (ferroeléctricas) y magnéticas.

## Capítulo 2

---

### Técnicas experimentales

---

#### 2.1 Depósito por láser pulsado (PLD)

El depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) es una técnica para el crecimiento de películas delgadas por la cual un haz laser pulsado de gran potencia y corta duración, incide en un material (comúnmente llamado blanco) produciendo un fenómeno conocido como ablación laser. El blanco se localiza dentro de una cámara de ultra alto vacío (aproximadamente de  $10^{-6}$  Torr) y una lente justo afuera del puerto óptico se utiliza para enfocar el láser cercano al blanco. Si la densidad de energía del láser es suficiente, el material puede ser disociado y expulsado de la superficie del blanco, depositándose en un sustrato colocado frente al blanco. Desde 1965 esta técnica ha sido ampliamente utilizada para el depósito de toda clase de óxidos, nitruros, carburos, metales, etc.

El arreglo experimental básico de un sistema de PLD se muestra en la Figura 4. En una cámara de ultra alto vacío (UHV) los blancos son golpeados por un haz laser pulsado y enfocado aproximadamente a un ángulo de  $45^\circ$ . Los átomos e iones removidos del blanco se depositan en sustratos. Generalmente los sustratos se fijan con la superficie paralela a la superficie del blanco a una distancia típicamente de entre 2 a 10 cm.

Existen varios parámetros importantes a tomar en cuenta durante un depósito por láser pulsado, los cuales pueden afectar fuertemente las propiedades de las películas delgadas. Primeramente las condiciones del propio láser pueden ser modificados como lo son: la energía incidente, la longitud de onda, la duración y velocidad de repetición de los pulsos. Segundo, las condiciones de preparación, incluyendo la distancia blanco-sustrato, el gas de fondo, la presión total y parcial de la cámara de crecimiento, los cuales influirán en el crecimiento de las películas.

Generalmente esta técnica requiere una atmósfera de gas reactivo (gas de trabajo) durante el depósito. Durante el crecimiento de óxidos, se utiliza comúnmente oxígeno como gas de trabajo. Por ejemplo, para la formación de materiales con estructura tipo perovskita, con un sustrato a alta temperatura se necesitan presiones parciales de oxígeno de aproximadamente 100 mTorr.

Una de las ventajas es que mediante PLD la estequiometría de las películas depositadas es muy parecida a la del blanco, por lo cual, es posible preparar películas delgadas estequiométricas a partir de un simple blanco. Esta llamada “transferencia estequiométrica” entre el blanco y el sustrato ha hecho esta técnica interesante para el crecimiento de sistemas complejos, como superconductores de alta temperatura, piezoeléctricos, ferroeléctricos y materiales multiferroicos con estructura perovskita, y también para aplicaciones técnicas (como sensores, capacitores, etc).

La transferencia estequiométrica se explica a continuación; al incidir los pulsos del láser (de alta potencia) con duración del orden de los nanosegundos, se provoca un alto calentamiento en la capa superficial del blanco (generalmente temperaturas de hasta 5000 K o más) lo que asegura que todos los componentes del blanco son evaporados al mismo tiempo. Cuando la razón de ablación es suficientemente grande, forma un plasma de alta temperatura (Phipps, C. R., 1988), el cual se expande adiabáticamente en dirección perpendicular a la superficie del blanco. Entonces, ocurre la transferencia de las especies en la pluma del plasma hacia la superficie del sustrato. En algunos arreglos experimentales se mantiene el sustrato a una cierta temperatura, por arriba de la ambiente con lo cual se favorece el reacomodo del material sobre la superficie del sustrato.

Algunas otras ventajas de la técnica de ablación laser son: limpieza durante el depósito de las películas, control del depósito de las películas, rapidez del depósito y favorecimiento de crecimiento epitaxial de las películas. Las desventajas de esta técnica son: la presencia de partículas micrométricas (el llamado “splashing”) y la estrecha distribución angular de la pluma del plasma, lo cual dificulta el depósito en áreas grandes del material.

En el caso de esta tesis se utilizó un láser excímero de KrF con una longitud de onda de 248 nm y una energía del láser de entre 300 a 500 mJ. La distancia blanco-sustrato fue

de 7 cm. La razón de repetición de los pulsos fue de 10 Hz. Se utilizó argón como gas de atmósfera inicial y oxígeno como gas trabajo. Los sustratos se mantuvieron a una temperatura de 700° C durante el crecimiento de las películas. En la Figura 4 se muestra el equipo con el cual se crecieron las películas de esta tesis.

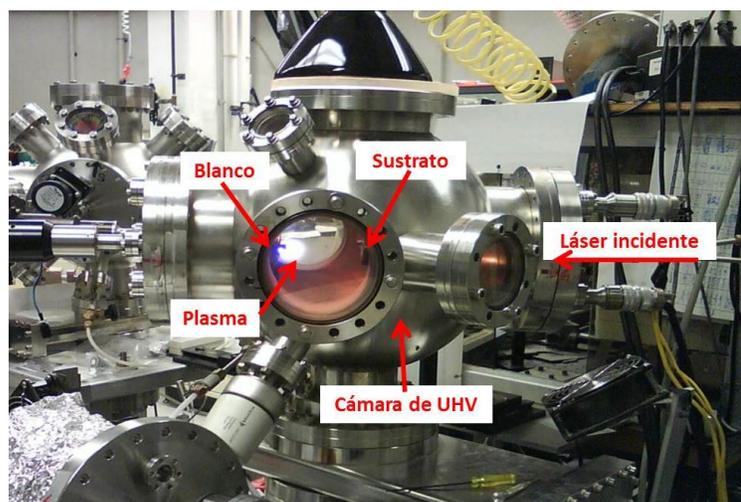


Figura 4. Cámara de crecimiento por deposición de láser pulsado.

## 2.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando interactúan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras, hasta las ondas electromagnéticas como la luz y los rayos-X. Los rayos-X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que se puede utilizar la técnica de difracción de rayos-X para conocer la estructura cristalina de los materiales.

Si sobre un determinado material se hace incidir un haz de rayos-X con una intensidad  $I_0$  y una longitud de onda  $\lambda_0$ , la materia absorbe en mayor o menor medida la radiación, dependiendo de los distintos mecanismos de interacción que se producen. La difracción de rayos X ocurre por un proceso de interferencia constructiva asociado al arreglo periódico de los átomos, tal que son capaces de dispersar la onda, cumpliéndose la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (1)$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X.

Por otro lado, la difracción es consecuencia de las relaciones específicas de las fases que se establecen entre dos o más ondas que han sido dispersadas por estos obstáculos. La relación de fase entre las ondas dispersadas depende de la diferencia del camino óptico recorrido por las ondas. El resultado de esta interacción puede ser interferencia constructiva o destructiva y el conjunto de estos haces forman un difractograma o patrón de dispersión.

La Figura 5 muestra el patrón de difracción reportado (ICSD 25-0933) del  $\text{TbMnO}_3$  policristalino, así como también se enlistan los principales planos cristalográficos, ángulos e intensidades relativas; los picos de mayor intensidad resultan cuando las condiciones de difracción de Bragg se satisfacen por un grupo de planos cristalográficos.

Para los análisis de esta tesis se utilizó un equipo Siemens con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  y longitud de onda,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  con geometría Bragg-Brentano.

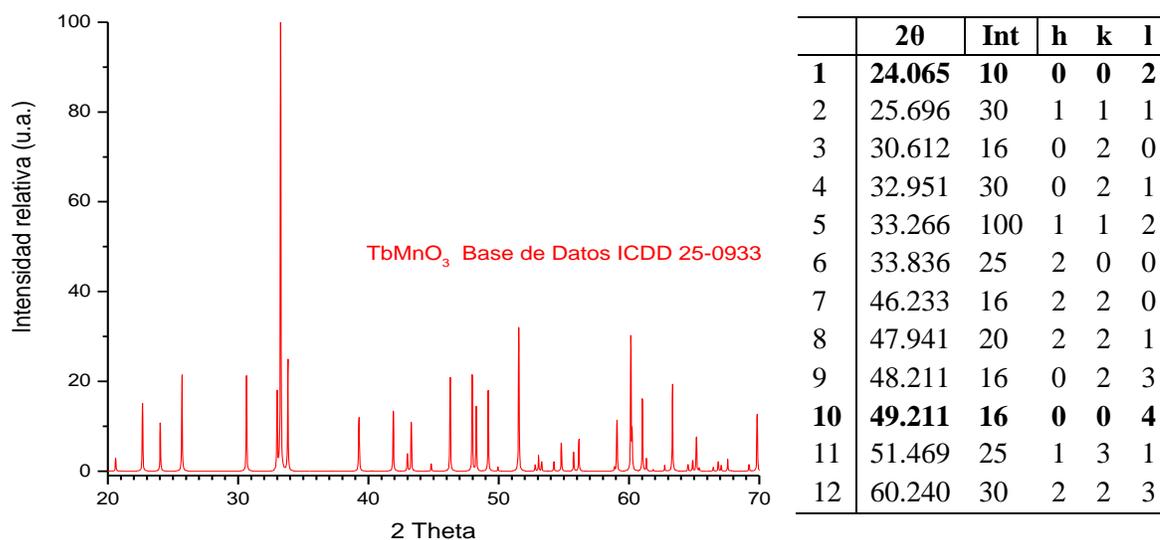


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X para el material  $\text{TbMnO}_3$  correspondiente a la base de datos ICSD 25-0933. Se enlistan los principales ángulos de difracción, intensidades relativas y planos cristalográficos.

## 2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio es, básicamente, un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, la cual amplifica (magnifica) detalles característicos del objeto. Con el microscopio de luz se resuelven detalles del orden de micras, mientras que con el microscopio electrónico se alcanzan a resolver objetos del orden de los angstroms. En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla. Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM) (que se detalla en la sección 2.6). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra.

En esta tesis se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés para obtener información morfológica y de composición química de las películas. En la Figura 6 se presenta un esquema que muestra las partes más importantes que conforman un microscopio de barrido. El haz de electrones es generado en el cañón de electrones, son acelerados a través de un potencial de 1,000 a 30,000 volts en un sistema sometido a vacío; éstos son enfocados por las lentes (Figura 6), de manera que inciden en la muestra. Con las bobinas deflectoras se barre el fino haz de electrones sobre la muestra. Los electrones secundarios generados de la interacción del haz sobre la muestra, son colectados por un detector, convertidos a voltaje y amplificados. La imagen se construye de la intensidad de electrones emitidos que corresponden a la topografía de la muestra.

Para las muestras bajo estudio en esta tesis, se utilizó el microscopio JEOL JSM-5300 del cual se extrajo la información morfológica y composicional con un voltaje de excitación de entre 5 a 15 KV.

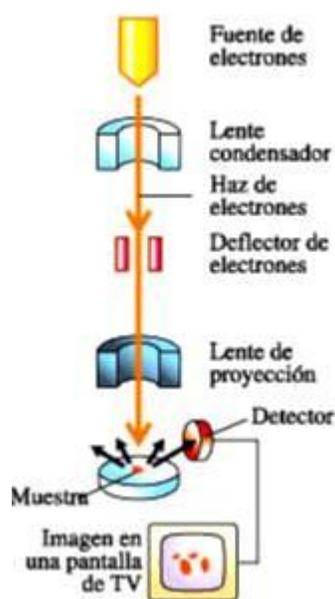


Figura 6. Diagrama esquemático de una columna del microscopio electrónico de barrido.

## 2.4 Espectroscopia de energía dispersada (EDS)

La espectroscopia de energía de dispersión de rayos X es una técnica química de microanálisis que generalmente es desarrollada en conjunto con el microscopio electrónico de barrido. La técnica utiliza los rayos X emitidos de la muestra durante el bombardeo del cañón de electrones para determinar la composición química del volumen analizado. Con esta técnica pueden ser detectados rápidamente contaminación en la muestra, agregados cristalinos, análisis de pequeños componentes en el material e identificación de fase y su distribución.

Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones, los electrones son expulsados de los átomos que están la superficie de la muestra. La vacancia como consecuencia del electrón expulsado se llena por un electrón de la capa más externa, y un rayo-X es emitido para balancear la diferencia de energía entre los dos electrones.

El detector mide la intensidad de rayos-X emitidos contra la energía. La energía del rayo-X es característica de cada elemento del cual ha sido emitido. Con este análisis se obtuvo un espectro de energía contra la intensidad relativa de rayos-X detectada y las

determinaciones para evaluar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en el volumen de las películas.

## 2.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy, por sus siglas en inglés) conocida también como ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico) es una técnica de caracterización de superficies muy valiosa, la cual se utiliza para el análisis elemental, semicuantitativo, cualitativo y del estado químico de las superficies. El fenómeno se basa en el efecto fotoeléctrico, descrito inicialmente por Einstein en 1905. Cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden ocurrir diferentes sucesos: que atraviese el átomo sin interacción alguna, que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico, lo que lleva a una pérdida de energía, o que interaccione con un electrón de un orbital atómico ocurriendo una transferencia total de energía y provoque la emisión del electrón del átomo. Esto último resulta básico para XPS.

En esta técnica se hace incidir un haz monocromático de rayos-X sobre la muestra (típicamente con fuentes de excitación de energías de las líneas Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) o Al K $\alpha$  (1486.6 eV)), lo que provoca la emisión de electrones de alguna de las capas internas con energías cinéticas que son características de los átomos presentes en la muestra. Básicamente, la técnica consiste en medir la energía cinética de los fotoelectrones una vez que salen de la superficie de la muestra.

El proceso de fotoemisión se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - E_k \quad (2)$$

donde  $E_B$  es la energía de amarre o de enlace del electrón en el átomo (binding energy) es decir, representa la diferencia en energía entre los átomos ionizados y los neutros,  $h\nu$  es la energía de la fuente de rayos-X, y  $E_k$  es la energía cinética del electrón detectado, la cual es medida por XPS.

Las variaciones en la  $E_B$ , que proveen la información sobre la estructura química, están asociadas con los enlaces iónicos y covalentes, es decir, con corrimientos en la

energía de amarre del material analizado. Ésta energía variará según el tipo de átomo y de los átomos que a él se unan. La  $E_B$ , determinada por la posición de cada pico, es característica de cada elemento, el espectro fotoelectrónico exhibe un pico correspondiente a cada nivel. El área de los picos puede ser empleada para determinar la composición elemental de la muestra; también puede obtenerse información sobre los estados de oxidación, ya que la energía que liga al electrón a un determinado orbital, también es afectada por su ambiente electrónico, entonces los picos del espectro que corresponden a un determinado elemento sufren un desplazamiento hacia valores de energía mayores a medida que la carga del ión es más positiva.

En un análisis de XPS se realiza un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos  $\sim 1000$  eV (survey), y posteriormente se estudia el espectro realizando mediciones de alta resolución (ventanas de energía de  $\sim 20$  eV) sobre algunas zonas de interés. Solo electrones emitidos o que han interactuado en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, la técnica XPS es muy superficial (proporciona información sólo de 3 o 4 capas de átomos en la superficie de la muestra).

## **2.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Como se mencionó en la sección 2.4, el TEM es un microscopio electrónico con el cual se pueden procesar imágenes para revelar detalles específicos de interés en una muestra, especialmente con éste se puede observar la estructura interna y detalles estructurales.

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes: Cañón de electrones, sistema de lentes y pantalla fluorescente. Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío. La emisión de electrones hasta chocar con la muestra se da de manera similar que en el SEM, solo que a diferencia de éste el TEM colecta los electrones transmitidos por la muestra, por lo cual una lente localizada debajo del espécimen (lente objetivo) forma la primera imagen. Esta es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto

del sistema óptico. Posteriormente otras lentes (intermedia y proyectora) son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre una pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una capa de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango de las longitudes de onda del visible.

Mediante el microscopio electrónico de transmisión se puede estudiar la estructura de un material. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. Dentro de las principales aplicaciones del TEM para el estudio de nuestras películas se pueden nombrar: determinación de estructura cristalina, estudios de interfaces entre materiales multicapas, cambios estructurales de materiales, identificación de planos cristalinos, identificación de bordes de grano, estudio de fases y zonas cristalinas.

El estudio de microscopía electrónica de transmisión de esta tesis se realizó en un equipo JEOL 2010 (Figura 7), que tiene una energía de haz primario de 200 KeV.



**Figura 7. Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 del Centro de Nanociencias y Nanotecnología.**

## 2.7 Mediciones dieléctricas

El medir la capacitancia y las pérdidas dieléctricas de un material aporta gran información acerca de transiciones de fase y procesos de conducción en un dieléctrico (Jonscher, A.K., 1983). Sin embargo, es difícil distinguir comportamientos intrínsecos o extrínsecos. En películas delgadas esto representa un gran reto, ya que las corrientes de fuga y los efectos de la interfaz pueden ser muy importantes.

La capacitancia y las pérdidas dieléctricas de un material entre dos electrodos paralelos pueden ser expresadas como:

$$C = \epsilon_0 \epsilon' \frac{A}{d} \quad \text{y} \quad \tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio vacío ( $8.8542 \times 10^{-12}$  Faradios/metro),  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  son la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica de un material, respectivamente;  $A$  es el área de los electrodos y  $d$  es la distancia entre las placas o espesor de la muestra.

Peter Debye desarrolló un modelo de relajación dieléctrica considerando el retraso de la respuesta de un dipolo sometido a un campo eléctrico alterno debido a un medio viscoso a su alrededor (Debye, P., 1929). De acuerdo con este modelo:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (4)$$

donde  $\tau$  es el tiempo de relajación asociado con un proceso de orientación,  $\epsilon_s$  es la permitividad estática (a frecuencia cero),  $\epsilon_\infty$  es la permitividad a frecuencias ópticas y  $\omega$  es la frecuencia (angular) del campo eléctrico aplicado. Separando la parte real y la parte imaginaria de la ecuación de Debye, se obtiene:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \epsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (5)$$

Esto implica que en la relajación tipo Debye,  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  exhiben un salto y un pico, a la frecuencia de relajación ( $f = 1/2\pi\tau$ ), respectivamente.

Sin embargo, la mayoría de los materiales dieléctricos distan mucho del comportamiento ideal de Debye (Jonscher, A. K., 1983). Cole y Cole encontraron que gráficas de  $\epsilon''$  vs  $\epsilon'$  obtenidas de la relación de Debye forman un semicírculo, y propusieron que los datos pueden ser descritos mediante una ecuación de Debye modificada:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{(1 + j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (6)$$

donde  $\alpha\pi/2$  es el ángulo entre el eje real y la línea al centro del círculo desde el intercepto de alta frecuencia,  $\alpha$  caracteriza el ancho de la distribución de los tiempos de relajación y tiene valores entre 0 y 1.

Las gráficas de la constante dieléctrica compleja correspondientes a la ecuación de Debye modificada se conocen como 'Cole-Cole' y se usan para detectar fenómenos de relajación (Barsoukov, E., 2005). Estas gráficas permiten diferenciar si ocurre más de un proceso de relajación. Una gráfica esquemática se muestra en la Figura 5.

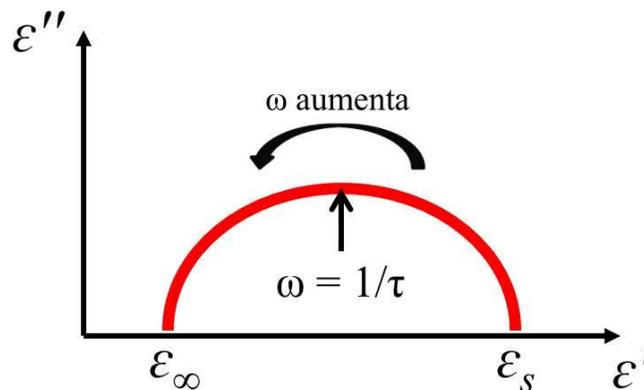


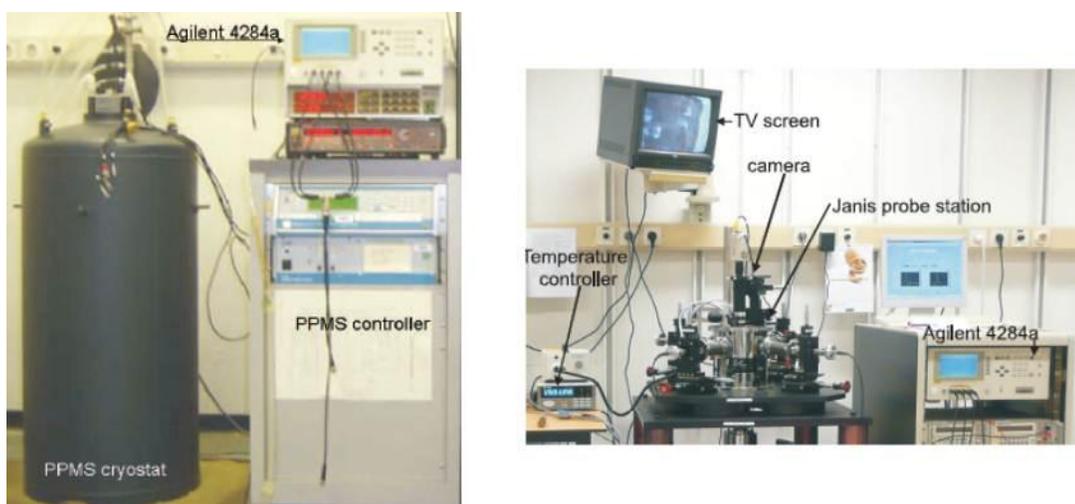
Figura 8. Figura esquemática de una gráfica Cole-Cole.

Usando espectroscopia de impedancias, se pueden evaluar diferentes funciones dieléctricas como: impedancia  $Z$ , admitancia  $Y$  y módulo  $M$ . Estas se definen como:

$$Z = (j\omega C_0 \epsilon)^{-1}, \quad Y = j\omega C_0 \epsilon, \quad M = \epsilon^{-1} \quad (7)$$

donde  $C_0$  es la capacitancia de un capacitor de las mismas dimensiones que la muestra pero con aire como dieléctrico. El comportamiento de las funciones dieléctricas con la frecuencia a una temperatura dada se usa generalmente para determinar el circuito equivalente del material (Jonscher, A. K., 1983) y separar el comportamiento dieléctrico intrínseco (características propias del material) y extrínseco (como acumulación de carga en interfaces electrodo-película o fronteras de grano) del material en cuestión.

Para las medidas dieléctricas de este trabajo se utilizó un arreglo experimental utilizando una estación de prueba Janis (como portamuestras) y un Sistema de Medición de Propiedades Físicas de Quantum Design (PPMS) (ver Figura 9). El PPMS se usó para bajar temperatura, aplicar campo magnético y ver el comportamiento de las señales dieléctricas. La estación Janis cuenta con 4 terminales de medición y un sistema criogénico que permite enfriar hasta los 10 K. Las medidas dieléctricas fueron obtenidas con un medidor LCR Agilent 4284a para frecuencias desde 20 Hz hasta 1 MHz y un voltaje ac aplicado de 50 mV. Se utilizaron substratos conductores de  $\text{SrTiO}_3$  dopados con 7% de Nb (Nb:STO) como electrodos inferior y se evaporó platino para electrodos superior. Se conectaron hilos de oro usando un epóxico de plata.



**Figura 9. a) Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) Quantum Design y b) Estación de prueba Janis utilizados para llevar a cabo mediciones dieléctricas.**

## 2.8 Medidas magnéticas

Las medidas magnéticas se realizaron con un Sistema de Medición de Propiedades Magnéticas (SQUID, Superconducting Quantum Interferente Device, por sus siglas en inglés) Quantum Design modelo MPMS XL-7. Este equipo mide el momento magnético de la muestra mediante la variación de voltaje producida al hacer oscilar una muestra a través de las bobinas detectoras SQUID. La lectura del voltaje se toma en función de la posición de la muestra en las bobinas; en cada punto de éstas, el MPMS lee típicamente el voltaje de salida del SQUID varias veces, y promedia múltiples exploraciones en orden, para mejorar la resolución de la medida.

El magnetómetro SQUID utilizado en esta tesis, puede medir el momento magnético de las muestras con campos hasta de 100,000 Gauss (= 10 Tesla), en intervalos de temperatura desde 1.8 K hasta 400 K (se pueden obtener perfiles de magnetización vs. temperatura y vs. campo magnético aplicado) con una resolución de  $5 \times 10^{-8}$  emu (el momento magnético de un electrón con momento angular  $L=1$  es  $0.0278 \times 10^{-8}$  emu). Sin embargo, a pesar de esta alta sensibilidad, mediciones de películas delgadas son difíciles de llevar a cabo, ya que la señal del sustrato puede ser mayor que el de la película apantallando los datos de la medición.

## Capítulo 3

---

### Resultados y discusión 1: crecimiento, estructura y composición

---

#### 3.1 Introducción

En éste capítulo se exponen específicamente los resultados de la caracterización estructural y composicional de las películas de  $Tb_{1-x}(Al,Ga)_xMnO_3$ . Éstas se crecieron a varios espesores: 10, 25, 50, 100 y 200 nm, con diferente cantidad de dopante:  $x = 0, 0.05$  y  $0.1$ . Las muestras fueron depositadas sobre dos diferentes sustratos: uno aislante para las medidas magnéticas,  $SrTiO_3$  (STO), y otro conductor, para las medidas dieléctricas, Nb:STO, ambos con orientación (001). La técnica empleada fue PLD. Las condiciones de crecimiento se mantuvieron iguales para todas las muestras, y en base a la tasa de depósito, se varió el tiempo de exposición para obtener el espesor deseado. Se obtuvieron películas epitaxiales que crecieron en forma columnar en la dirección (001) del  $TbMnO_3$  y con superficies muy lisas de rugosidad promedio de 3 nm.

#### 3.2 Condiciones de crecimiento

Las películas fueron crecidas por la técnica de Ablación por Láser Pulsado descrita en el capítulo 2. Se utilizó un láser de KrF con una longitud de onda de 248 nm. La densidad de energía del láser fue de aproximadamente  $1 \text{ mJ/cm}^2$ , con una tasa de repetición de pulso de 10 Hz. Los sustratos se mantuvieron a  $700^\circ\text{C}$  durante el depósito, con una presión base de  $\sim 10^{-6}$  mbar y una presión parcial de oxígeno de 0.54 mbar (Nota: el oxígeno se introducía en la cámara una vez que se había alcanzado la temperatura del sustrato y se cerraba el flujo durante el enfriamiento a los  $350^\circ\text{C}$ ). Los blancos fueron preparados mediante el método de reacción en estado sólido. Mezclas estequiométricas de  $Tb_4O_7$  (pureza 99%),  $MnO_2$  (pureza 99%),  $Al_2O_3$  (pureza 99.99%) y  $Ga_2O_3$  (pureza 99.9%) se molieron en un mortero de ágata durante 1 h. Posteriormente se prensaron los polvos a 116 KPa para obtener las tabletas que se sintetizaron a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ , en aire,

por 12 h. En la Tabla se resumen los tiempos de depósito para los diferentes espesores (s) y cantidad de dopante. Los tiempos de depósito variaron según el blanco. En general los blancos con Al o Ga tuvieron una mayor tasa de depósito que el de  $\text{TbMnO}_3$  puro. Después del depósito, las películas fueron enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente con una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . También se elaboró un segundo conjunto de películas (cuyas condiciones de crecimiento no se especifican en la tabla) con espesores diversos que van desde los 70 nm a los 200 nm, sobre STO (001) y Nb:STO (001).

**Tabla 1. Tiempos de depósito para crecimiento de películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ .**

Espesor (s)	Compuesto $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$		
	$x = 0$	$x = 0.05$	$x = 0.1$
10 nm	5 min 33 s	3 min 50 s	3 min 20 s
25 nm	13 min 53 s	9 min 37 s	8 min 20 s
50 nm	27 min 46 s	19 min 14 s	16 min 40 s
100 nm	55 min 33 s	38 min 28 s	33 min 20 s

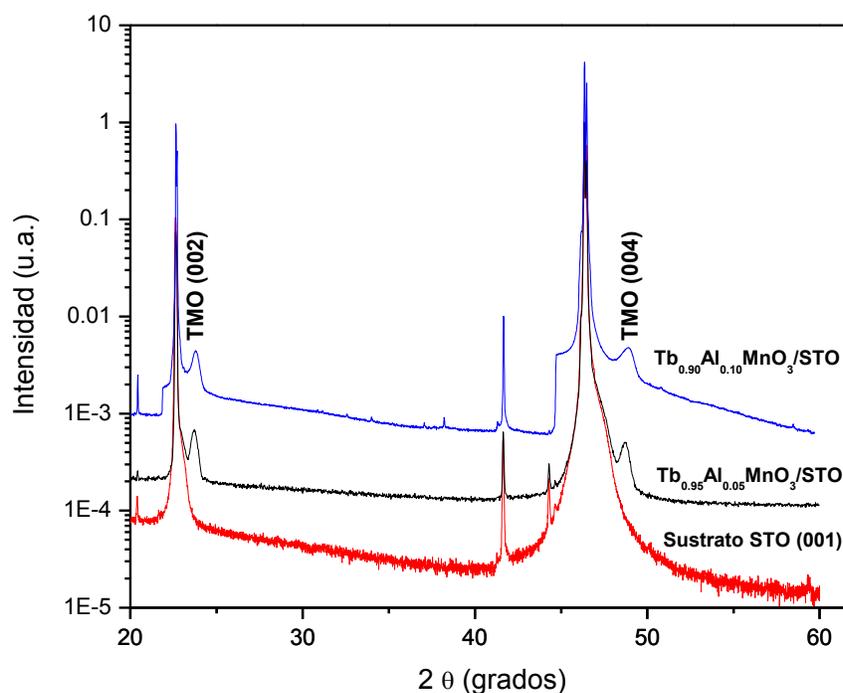
### 3.3 Películas delgadas de $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$

#### 3.3.1 Análisis estructural y morfología

Para comprobar la cristalinidad de las muestras se hizo difracción de rayos-X (DRX). La Figura 10 muestra el espectro general del patrón de DRX en el intervalo de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  en  $2\theta$ , de películas delgadas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  sobre STO (001) con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , para espesores mayores a 100 nm. En la gráfica se hace una comparación con el sustrato sin película, donde se observan claramente los picos correspondientes al crecimiento de las películas en la dirección (001) del  $\text{TbMnO}_3$  para las dos concentraciones de dopante Al = 0.05 y 0.10. Espectros similares se obtuvieron para las muestras crecidas sobre el sustrato Nb:STO.

La Figura 11 presenta el patrón de DRX en el intervalo específico de  $40^\circ$  a  $55^\circ$  en  $2\theta$ , obtenido para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  con  $x = 0, 0.05$  y  $0.1$ , de 100 nm de espesor.

Se observa la formación de un pico alrededor de los  $49.2^\circ$  en  $2\theta$ , el cual corresponde al plano (004) del compuesto  $\text{TbMnO}_3$ . Esto es indicativo de un crecimiento preferencial de la



**Figura 10. Patrón de difracción de rayos X para películas delgadas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  sobre STO (001) con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , para espesores mayores a 100 nm.**

película en dirección al eje  $c$  de la estructura cristalina del  $\text{TbMnO}_3$ . También se aprecia que a mayor cantidad de dopante, el pico relacionado con la película tiene un ligero corrimiento hacia la derecha, lo que se relaciona con parámetros de red más pequeños. Esto es debido a la sustitución del Tb por un ion de menor tamaño, como lo es el Al. Mientras que en la Figura 11 se analiza el efecto del dopante, en la Figura 12 se compara la variación del espesor para una misma concentración de Al ( $x = 0.1$ ). La Figura 12 muestra el espectro de DRX del compuesto  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{STO}(001)$  para espesores de 25, 50 y 100 nm. Se percibe que a espesores pequeños (25 y 50 nm) los picos se ensanchan y se nota un pequeño desplazamiento hacia bajos ángulos para la película de 50 nm. Esto puede deberse a la deformación provocada por los esfuerzos sustrato-película; mientras que para espesores mayores la película se relaja, por lo que se contempla un doble pico en la difracción de la

muestra de 100 nm de espesor, relacionados con una parte tensionada (pico a bajos ángulos) y otra relajada (pico a ángulos mayores).

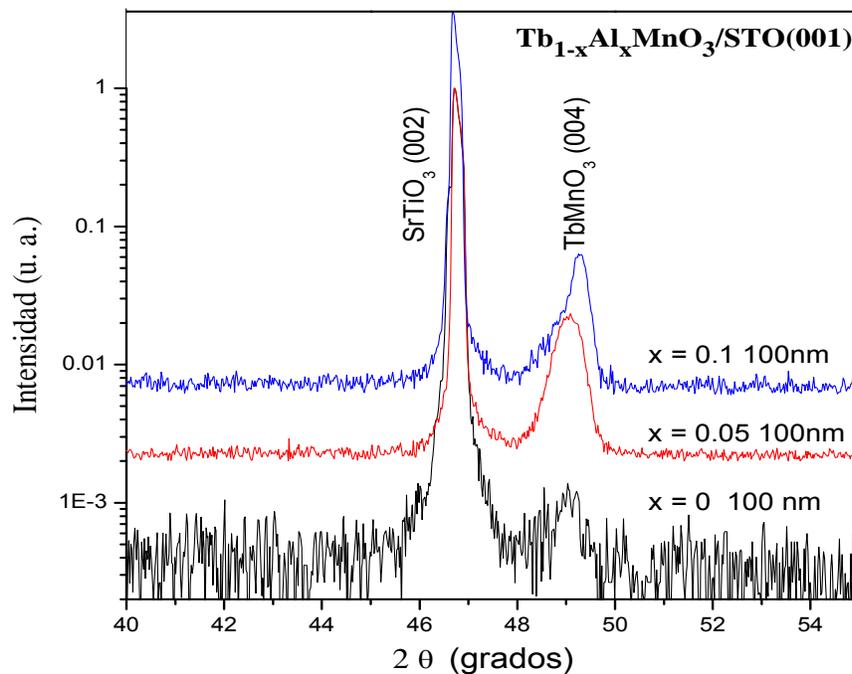


Figura 11. Patrón de difracción de rayos X para películas de Tb<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>/STO (001) con x = 0, 0.05 y 0.1, de 100 nm de espesor.

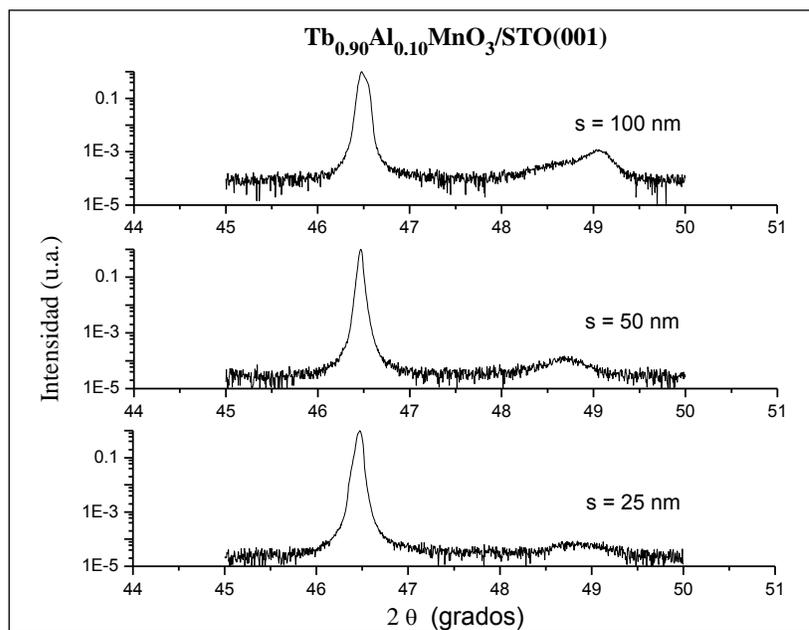
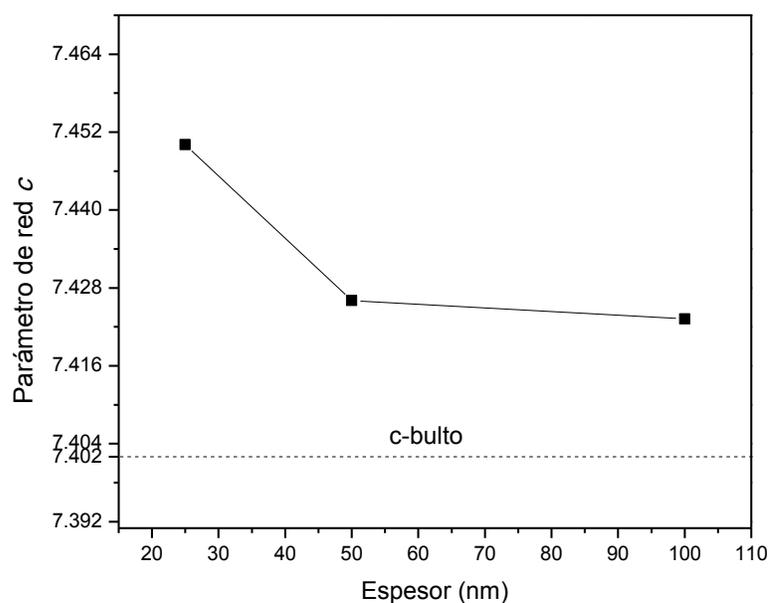


Figura 12. Patrón de difracción de rayos X para películas de Tb<sub>0.90</sub>Al<sub>0.10</sub>MnO<sub>3</sub>/STO (001) con s = 25, 50 y 100 nm.

La Figura 13 muestra el parámetro de red  $c$  de las películas de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  sobre STO (001) en función del espesor. Dicho parámetro  $c$  disminuye conforme aumenta el espesor, tendiendo al valor del bulto (línea horizontal punteada). Esto comprueba la relajación de las películas conforme aumenta el espesor. El mismo comportamiento se ha observado para películas delgadas de  $\text{TbMnO}_3$  (Daumont, C., *et al*, 2009).



**Figura 13.** Evolución del parámetro de red  $c$  para películas de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001) en función del espesor. La línea horizontal punteada indica el valor del bulto.

Imágenes selectas de microscopía electrónica de transmisión en sección transversal para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  con  $x = 0.05$  y  $0.10$  y aproximadamente  $150$  nm de espesor se muestran en la Figura 14 a) y b). Se observa un crecimiento columnar que, de acuerdo a los resultados de DRX se puede predecir que la dirección de crecimiento de estas columnas sea el eje  $c$  de la perovskita  $\text{TbMnO}_3$ . El inserto en b) muestra a detalle una frontera de columna donde se puede observar la alta cristalinidad de la misma. En el c) y d) de la Figura 14 se exhiben imágenes de alta resolución de TEM de la interfaz sustrato-película para una muestra de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001). En estas se observa el crecimiento epitaxial de las películas.

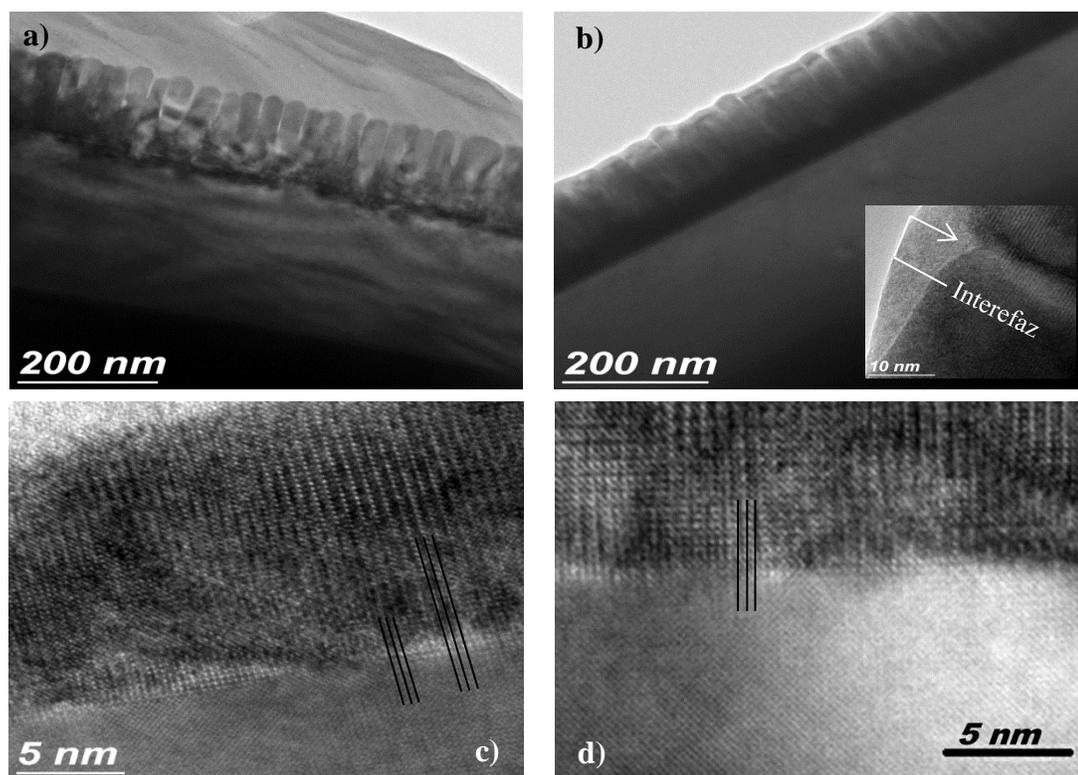
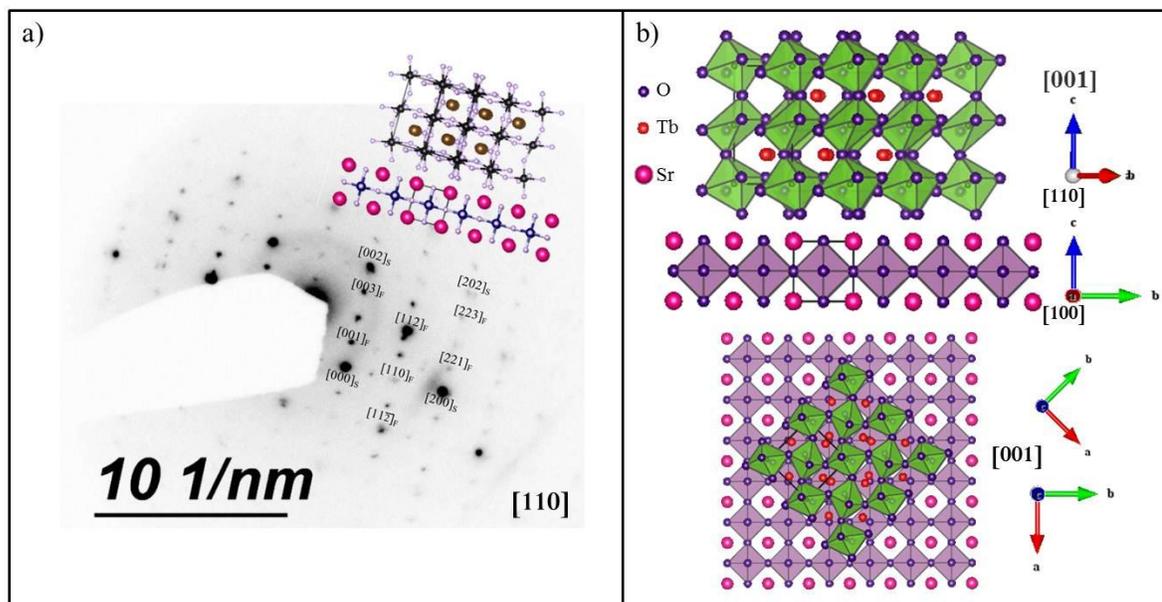


Figura 14. Imágenes de TEM en sección transversal con baja resolución para a) una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001) y b) una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001), de espesor  $\sim 150$  nm. El inserto indica la frontera entre columnas. En c) y d) se presentan las imágenes de TEM de alta resolución de la interfaz sustrato-película para una muestra de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001).

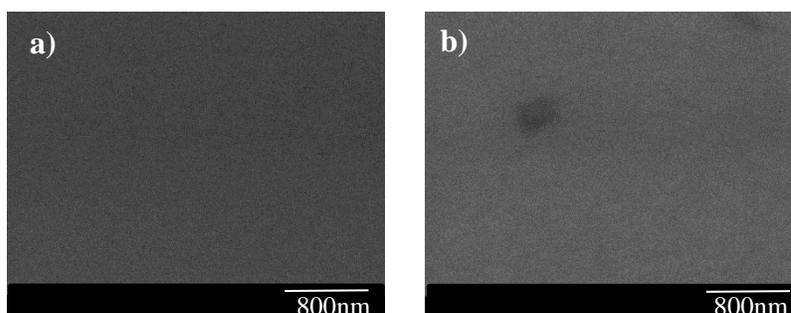
La Figura 15 a) presenta un patrón de difracción de electrones de la interfaz sustrato-película característico de las películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$ , en este caso se aprecia  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001), de 150 nm de espesor. El eje de zona observado para la película fue el [110] y el [100] para el sustrato. A partir de los datos obtenidos en la difracción de electrones se hizo la simulación de la estructura, la cual se expone en la Figura 15 b). Se distingue que los octaedros que forman el manganeso con los oxígenos de la película, se posicionan justo en los huecos octaedrales del sustrato dándole de ésta manera estabilidad a la estructura. Para dicha muestra se encontró que los parámetros de red de la película justo en la interfaz fueron  $a = 5.36 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.44 \text{ \AA}$  y  $c = 7.69 \text{ \AA}$ , que en comparación con un monocristal de  $\text{TbMnO}_3$  ( $a = 5.29 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.83 \text{ \AA}$  y  $c = 7.40 \text{ \AA}$ ), se observa que el parámetro  $a$  ligeramente aumentó,  $b$  disminuyó y  $c$  aumentó. Esto explica cómo los parámetros de red de la película tratan de copiar los del sustrato cúbico

( $3.90\sqrt{2} \text{ \AA} = 5.51 \text{ \AA}$ ) en  $a$  y  $b$ , mientras que  $c$  sufre una elongación debido a los esfuerzos provocados por esta diferencia entre los parámetros de red del sustrato-película.

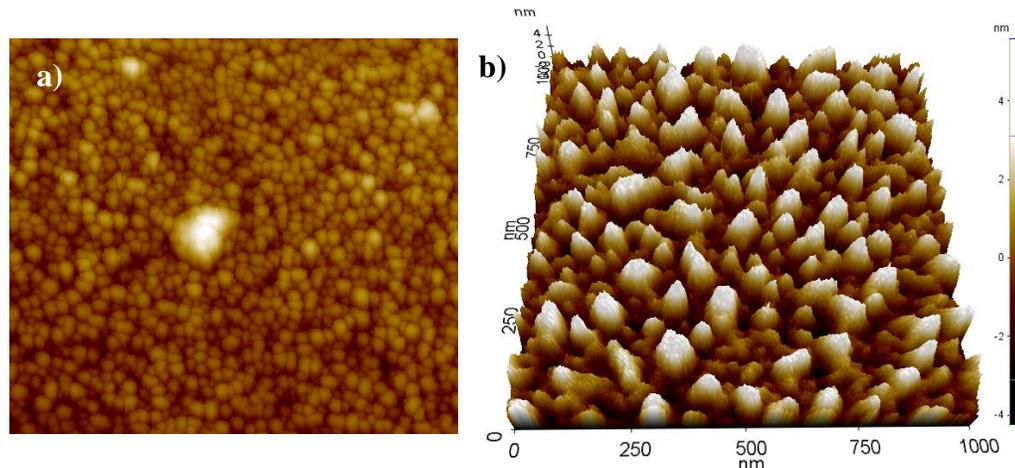


**Figura 15. a) Patrón de difracción de electrones de la interfaz sustrato-película y b) Estructura simulada a partir del patrón de difracción, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  ( $s = 150 \text{ m}$ ) sobre STO (001).**

La morfología de la superficie de las películas fue estudiada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). La Figura 16 presenta dos micrografías típicas para las películas de a)  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  de 25 nm de espesor y b)  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  de 100 nm de espesor crecidas sobre STO (001). En general todas las muestras exhibieron superficies bastante lisas lo que se comprobó con las imágenes de AFM expuestas la Figura 17 a) y b). La rugosidad promedio fue de 3 nm.

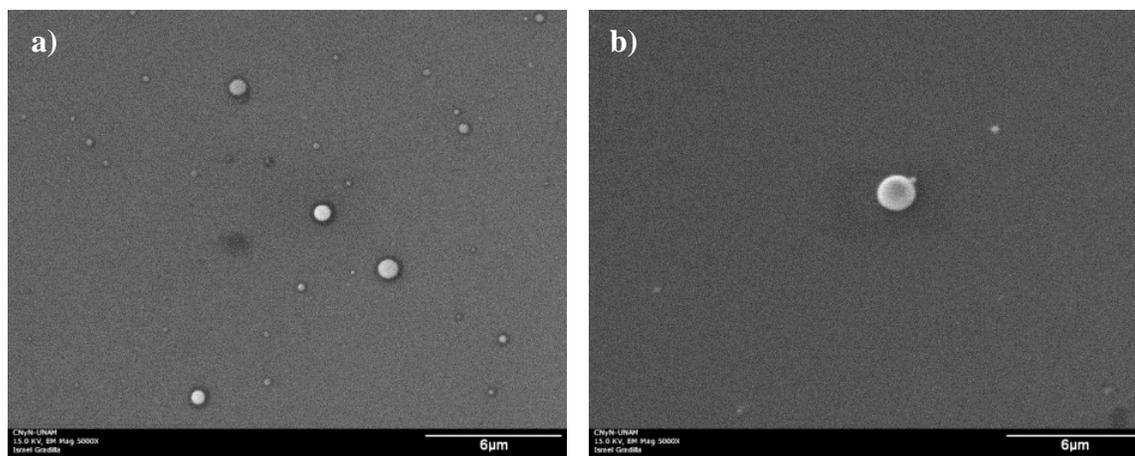


**Figura 16. Micrografías de SEM de la superficie de películas de a)  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  ( $s = 25 \text{ nm}$ ) y b)  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  ( $s = 100 \text{ nm}$ ) sobre STO (001).**



**Figura 17.** Imágenes de AFM de topografía para películas de a)  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  ( $s = 25$  nm) y b)  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  ( $s = 100$  nm) sobre STO (001).

En algunas muestras también se observaron salpicaduras del material depositado en la superficie (*splashing* en inglés), como lo demuestra la Figura 18 a) y b). En esta se presentan las imágenes de SEM de películas del mismo compuesto,  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$ , sobre diferentes sustratos: STO en a) y Nb:STO en b). De igual manera se aprecian superficies bastante lisas con el peculiar esparcimiento de material, característico de la técnica de ablación láser.

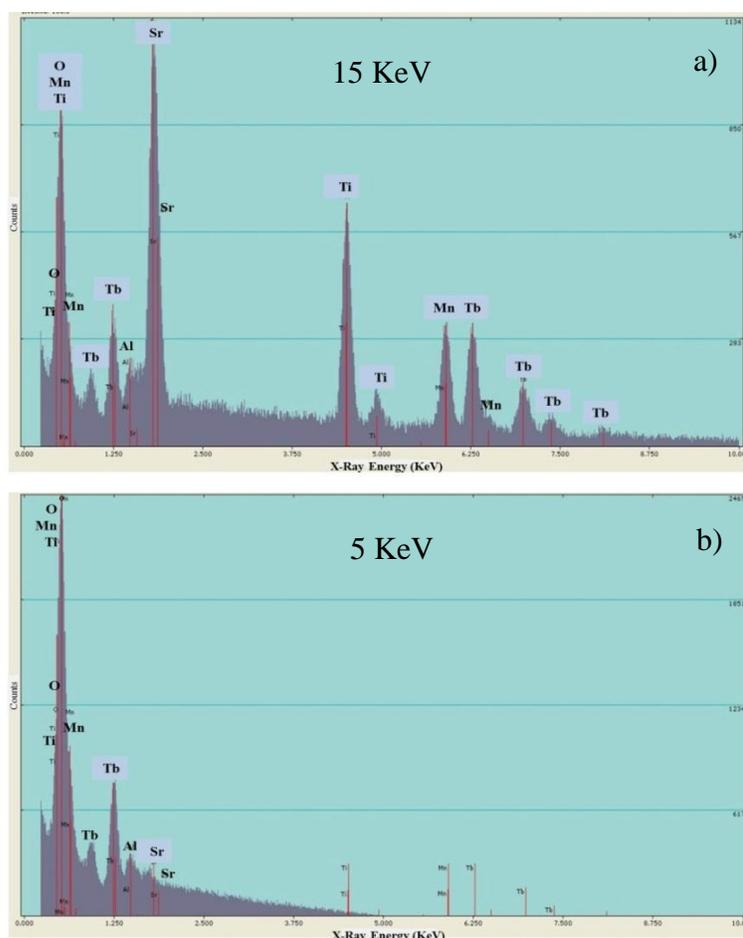


**Figura 18.** Micrografía de SEM típica de películas de a)  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre STO (001) y b)  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001) con espesores mayores a 150 nm.

### 3.3.2 Análisis composicional

Con el objetivo de estudiar los elementos presentes en las películas se realizaron análisis de Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS). El carácter semicuantitativo de esta técnica es una buena referencia tanto para descartar la presencia de contaminantes como para determinar los elementos de la película y en el sustrato. Con una menor energía de excitación de los electrones obtenemos información de la superficie (en nuestro caso se utilizó un voltaje de 5 KeV) mientras que con 15 KeV se obtiene información de más profundidad, es decir del sustrato más la película.

En la Figura 19 se presenta el espectro característico de EDS para una muestra de  $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$  ( $s = 100$  nm) sobre STO (001), con a) 15 KeV y b) 5 KeV de excitación.

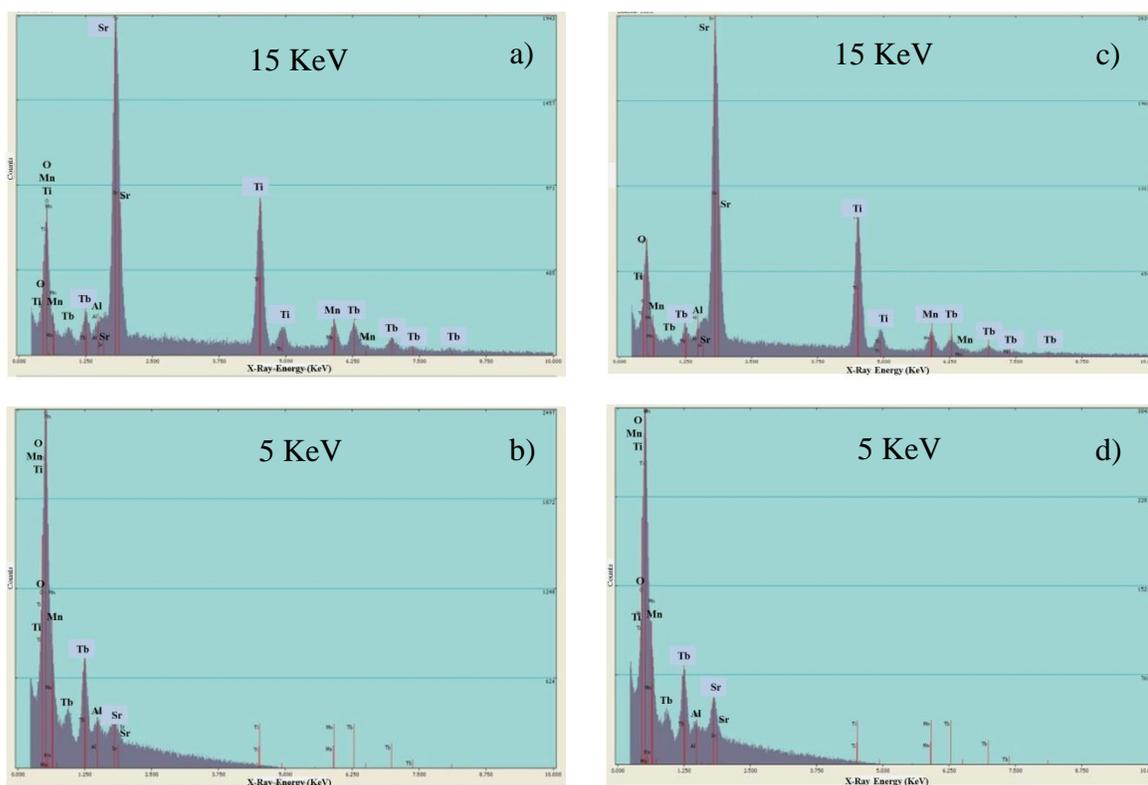


**Figura 19.** Espectros EDS para una película de  $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$  ( $s = 100$  nm) sobre STO (001) con a) 15 KeV y b) 5 KeV de excitación.

En el primer espectro de la Figura 19 a) se observan los picos esperados correspondientes a los elementos Sr, Ti, O, Tb, Mn y Al. Fuera de estas contribuciones no se perciben otros elementos que pudieran ser contaminantes. Los picos más intensos corresponden al sustrato: el Sr, Ti y el O, aunque éste último también debido a la contribución de la película. A diferencia en la Figura 19 b) donde se utilizó un voltaje de excitación de 5 KeV, se observa cómo los picos del sustrato disminuyen de intensidad y quedan expuestos principalmente los picos relacionados a los elementos de la película: Mn, Tb, Al y O. Haciendo especial énfasis en el pico de Al vemos que éste aparece bien definido para el espesor de 100 nm analizado. En los siguientes espectros veremos cómo tal pico disminuye conforme el espesor es menor, es decir que el Al, como es de esperarse, es proporcional al espesor y a la composición de las muestras.

Los espectros EDS de la Figura 20 hacen una comparación para un mismo espesor, 50 nm, en películas con dos diferentes concentraciones de Al. En a) y b) se muestra una película de  $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3/STO$  (001) excitada con a) 15 KeV y b) 5 KeV. Y otra de  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3/STO$  (001) excitada con c) 15 KeV y d) 5 KeV. En general se identificaron los elementos Sr, Ti, O, Tb, Mn y Al sin presencia de contaminantes. Haciendo una cotejo del pico de Al entre estas dos muestras, se observa que se tiene una mayor altura del pico para la de  $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$  (Figura 20 b) que la de  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  (Figura 20 d), tal como era de esperarse.

Se obtuvieron resultados semejantes tanto para los depósitos crecidos en el sustrato Nb:STO como para las películas sin dopante ( $TbMnO_3$  puro), solo que a diferencia de las anteriores, no se observó el pico del Al.



**Figura 20.** Espectros EDS para a), b) una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  ( $s = 50$  nm) sobre STO (001) con a) 15 keV y b) 5 keV de excitación. c) y d) Una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  ( $s = 50$  nm) sobre STO (001) con c) 15 keV y d) 5 keV de excitación.

Para determinar los posibles estados de oxidación de los elementos presentes, se obtuvieron espectros XPS de las películas con espesores mayores a 150 nm. Para ello se utilizó la radiación de la línea  $K_{\alpha}$  del Al. La Figura 21 muestra un espectro de XPS de baja resolución para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001). Además de los elementos del sustrato y el carbono comúnmente detectado con esta técnica, se observaron los elementos esperados de la película: Tb, Mn, O y Al. Los picos relacionados con el Tb (4d) y Mn (2p) se encuentran indicados con flechas en la Figura 21. De éstos se obtuvieron espectros de alta resolución, los cuales exhiben, de acuerdo a la Figura 22 a), la forma típica del espectro XPS para el Mn (2p) esto es: un doblete a la energía de amarre de 641 eV (posición del pico de energía de fotoelectrones para el Mn  $2p_{3/2}$ ) con un ancho del pico a media altura (FWHM) de 3 eV que corresponde a un estado oxidado para el manganeso (a esta energía no es posible distinguir los diferentes estados de oxidación del Mn). En la Figura 22 b) se

muestra la forma típica del Tb 4d con una forma asimétrica de 3 picos empezando a la energía de amarre de 150 eV (correspondiente al Tb 4d<sub>5/2</sub>).

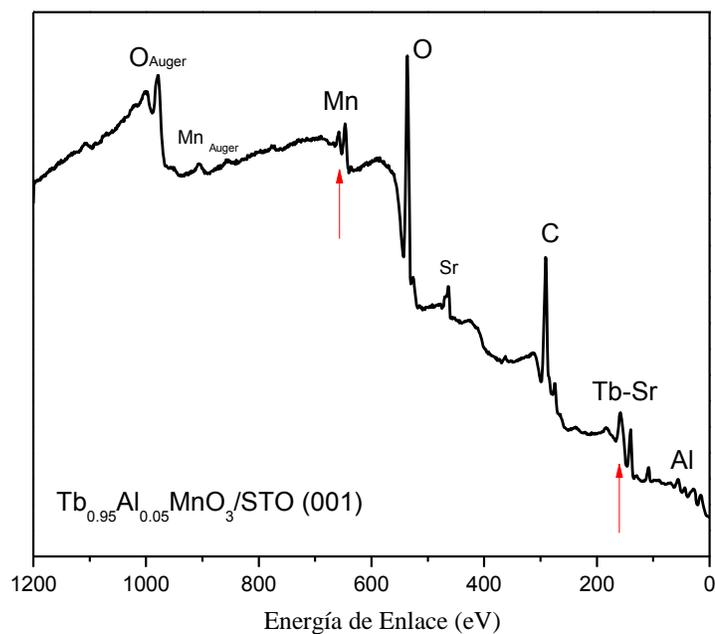


Figura 21. Espectro XPS de baja resolución para una película de Tb<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> sobre STO (001).

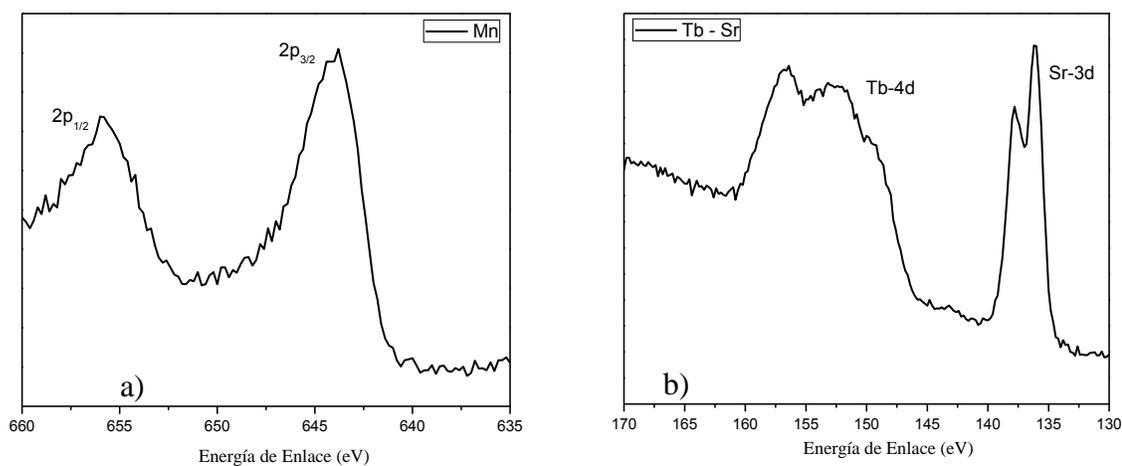


Figura 22. Espectro XPS de alta resolución para picos de a) Mn 2p y b) Tb 4d en una película de Tb<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub> sobre STO (001).

### 3.4 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$

#### 3.4.1 Análisis estructural y morfología

Se crecieron películas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , de 40 nm de espesor sobre STO (001) y  $\sim 100$  nm sobre Nb:STO (001). El resultado del análisis cristalino mediante DRX se puede apreciar en la Figura 23. En ésta se expone el resultado obtenido para películas delgadas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3/STO$  (001) con  $x = 0.05$  y  $0.10$ . Se aprecia un crecimiento bien definido en la dirección (001) del  $TbMnO_3$ . Esto se comprueba con los picos que aparecen alrededor de  $2\theta = 24.0^\circ$ , correspondiente a la dirección (002); y en  $49.2^\circ$ , correspondiente a la dirección (004) del  $TbMnO_3$ . A partir de estos resultados es que se infirió el crecimiento preferencial en la dirección paralela al eje  $c$  del  $TbMnO_3$  sin la presencia de otras fases u otras direcciones de crecimiento. Resultados similares se obtuvieron para las muestras crecidas sobre Nb:STO.

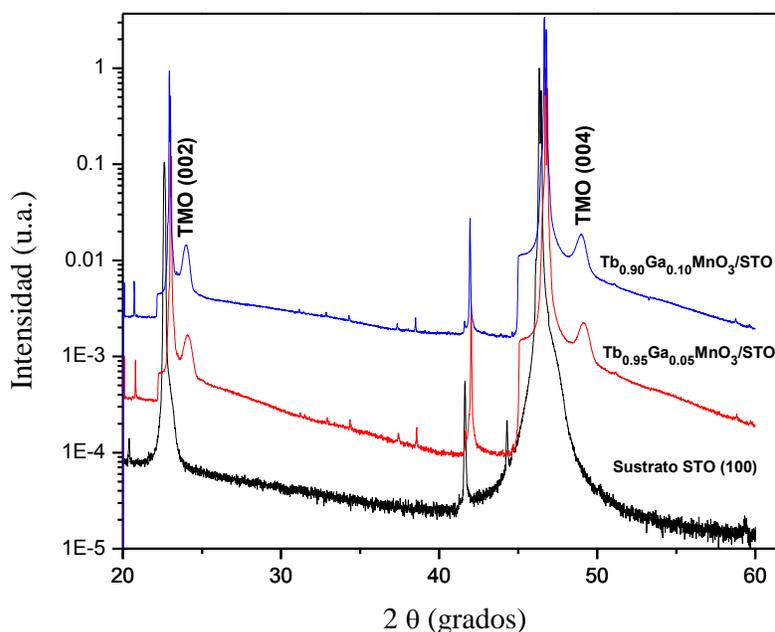
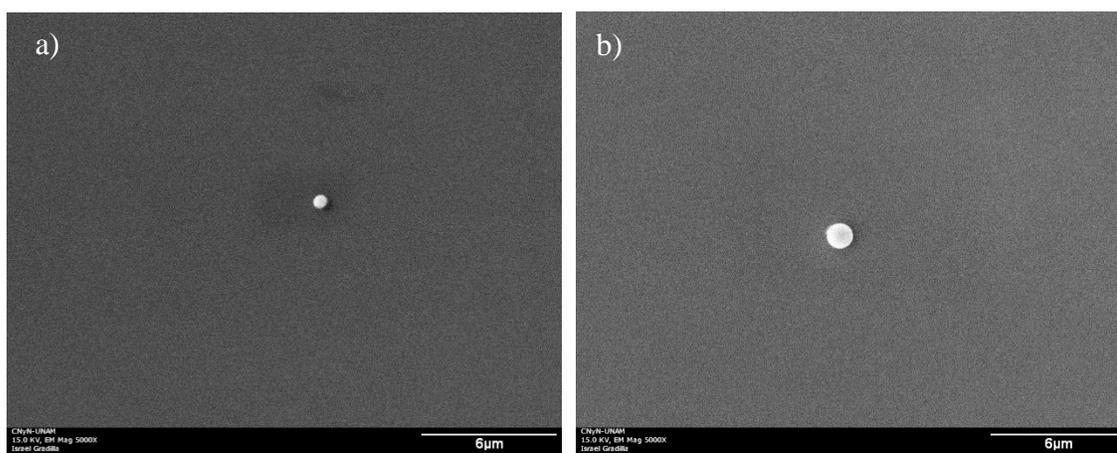
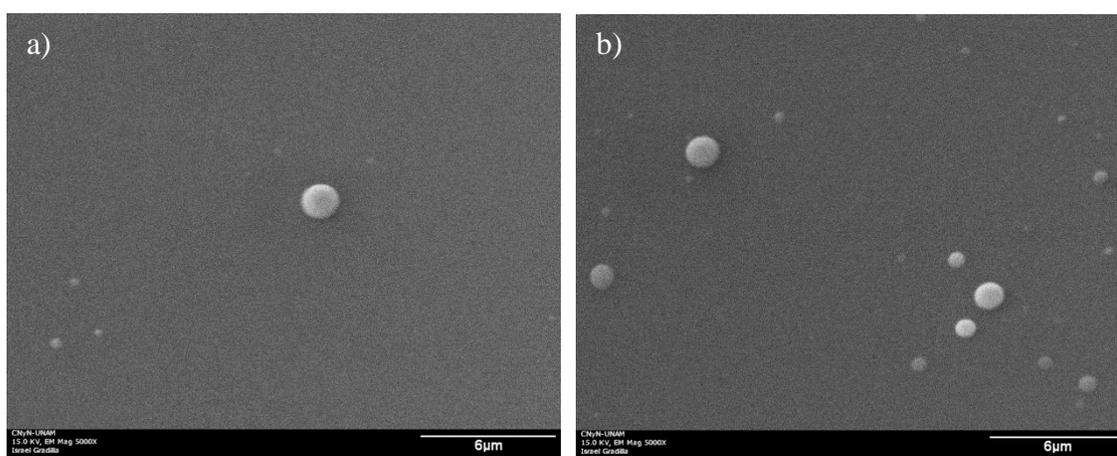


Figura 23. Patrón de difracción de rayos X para películas delgadas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$  sobre STO (001) con  $x = 0.05$  y  $0.10$  de 40 nm de espesor.

Las micrografías de SEM típicas de esta serie de películas impurificadas con Ga sobre STO (001) y Nb:STO (001), con espesores de 40 nm y 100 nm respectivamente, se muestran en las Figuras 24 y 25. De manera análoga a los resultados obtenidos con las películas dopadas con Al presentadas en el parte III.3.1 de ésta tesis, para las películas dopadas con Ga se observan superficies homogéneas y llanas con salpicaduras de material típicas de la técnica de ablación laser.



**Figura 24.** Micrografías de SEM típicas para películas de a)  $Tb_{0.95}Ga_{0.05}MnO_3$  sobre STO (001) y b)  $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$  sobre STO (001) de 40 nm de espesor.



**Figura 25.** Micrografías de SEM típicas para películas de a)  $Tb_{0.95}Ga_{0.05}MnO_3$  sobre Nb:STO (001) y b)  $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$  sobre Nb:STO (001) de 100 nm de espesor.

### 3.4.2 Análisis composicional

El análisis composicional de las películas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y  $0.10$  sobre STO (001) y Nb:STO (001) fue llevado a cabo mediante las técnicas de espectroscopia de energía dispersada (EDS) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). A continuación se describen los resultados obtenidos.

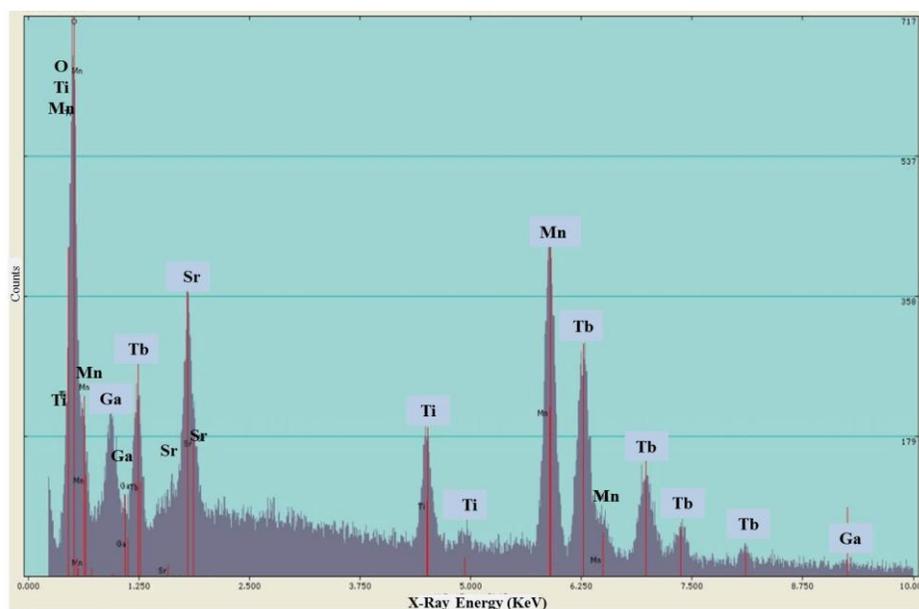
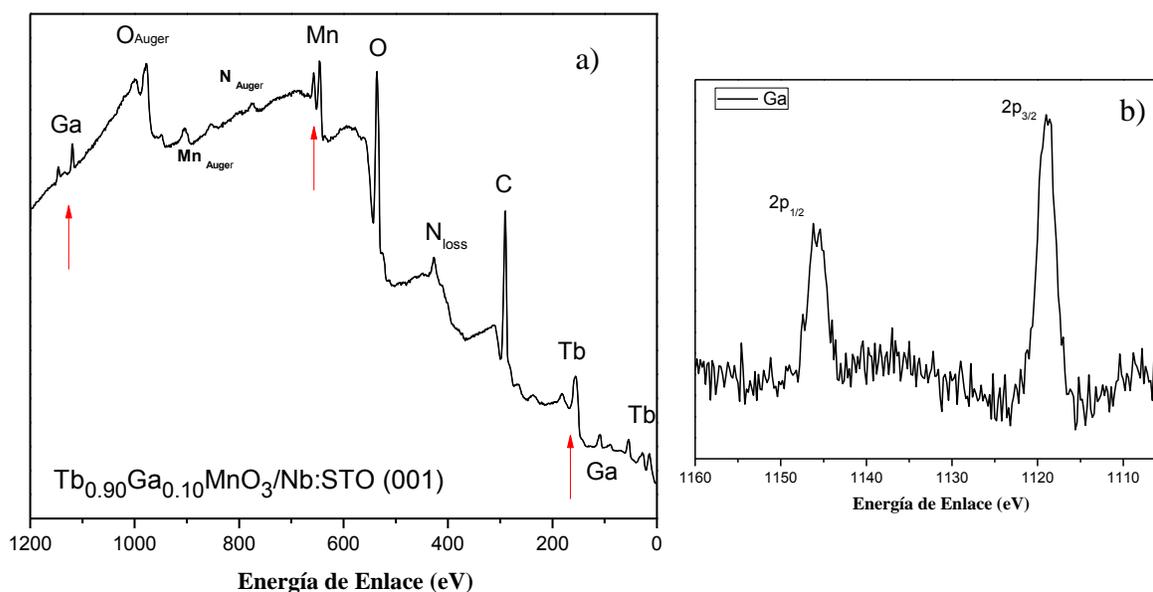


Figura 26. Espectros EDS con un voltaje de excitación de 15 KeV para una película de)  $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$  sobre Nb:STO (001) con espesor de 100 nm.

Figura 26 muestra el espectro típico EDS con un voltaje de excitación de 15 KeV para una película de  $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$  sobre STO (001) con 100 nm de espesor. Se pudieron identificar tanto los picos relacionados con el sustrato, Sr y Ti, como los de la película: Tb, Mn, O y Ga, sin la presencia de elementos no deseados. Espectros similares fueron obtenidos para las muestras sobre el sustrato STO.

En la Figura 27 a) se presenta un espectro XPS de baja resolución para una película delgada de  $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3/Nb:STO$  (001). En este caso se identificaron los elementos Tb, Mn, O y Ga de la película así como el C y un pico relacionado con pérdidas de N muy probablemente obtenido de la cinta adhesiva utilizada para fijar las muestras al porta

sustrato. El mismo resultado se obtuvo para la película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001). Además se hizo análisis de alta resolución de los picos relacionados con el Tb (4d), Mn (2p) y Ga (2p) denotados con flechas en la Figura 27 a). La forma de los espectros obtenidos para el Tb (4d) y el Mn (2p) fueron similares a los observados con las películas dopadas con Al (ver Figura 22, pág. 36), los cuales se describieron en la sección III.3.2. El espectro de alta resolución del Ga (2p) se muestra en la Figura 27 b). Dicho elemento aparece como un doble pico a la energía de amarre de 1116.7 eV (correspondiente a la energía del fotoelectrón para Ga 2p<sub>3/2</sub>) con un ancho medio del pico a media altura (FWHM) de 2 eV reportado para el Ga en estado oxidado (Wagner, C. D., *et al*, 1979). Lo mismo se obtuvo para los picos de alta resolución de la película con 5% de Ga. Con los resultados de esta técnica también se confirman los elementos esperados en la película sin la presencia de contaminantes.



**Figura 27.** Espectros XPS de a) baja resolución, y b) alta resolución para el Ga (2p), de una película delgada de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001) de 100 nm de espesor.

## Capítulo 4

---

### Resultados y discusión 2: propiedades magnéticas

---

#### 4.1 Introducción

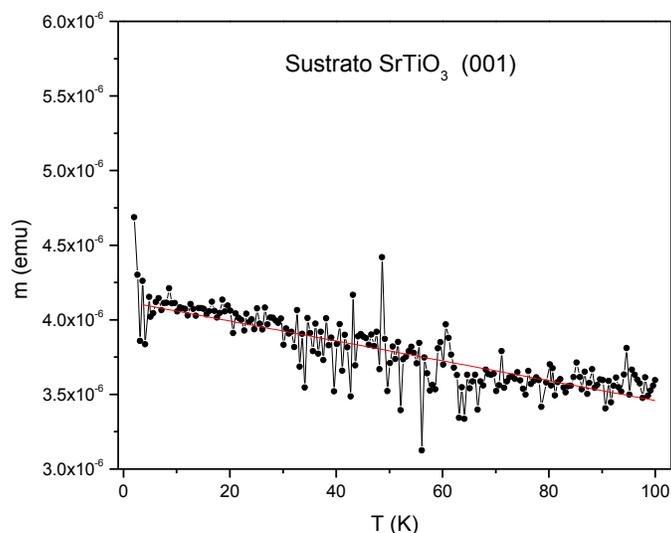
En esta sección se presentan los resultados de las propiedades magnéticas de las películas de  $Tb_{1-x}(Al,Ga)_xMnO_3$  con  $x = 0, 0.05$  y  $0.10$ . Así mismo se hace un análisis de la influencia del espesor y del dopante en las propiedades magnéticas. Se muestra que a diferencia del material  $TbMnO_3$  en bulto, las películas exhiben un ferromagnetismo débil. Estas interacciones ferromagnéticas aumentan con la inserción del dopante y con la disminución del espesor.

#### 4.2 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$

Para estudiar las propiedades magnéticas de las películas del  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  sobre STO se midió la magnetización exclusivamente el sustrato, con el objetivo de restar esta contribución magnética de las muestras con película. Todas las medidas se realizaron en modo ‘cero enfriamiento con campo magnético’ (ZFC) es decir, la adquisición de datos se realizó de 2 K hasta 300 K con un campo magnético aplicado de 1000 Oe. La geometría usada para la medición fue con H paralelo al eje  $c$  de las películas. Para el centrado de las muestras se encendió un campo de 1000 Oe una vez que la temperatura estuviera estable a 25 K, y se apagó inmediatamente después del centrado; posteriormente se disminuyó la temperatura hasta 2 K para empezar las mediciones.

En la Figura 28 se presenta el resultado de la medida de magnetización contra temperatura obtenido para el sustrato STO, con  $H = 1000$  Oe, desde 2 a 300 K. Se observa que el sustrato es paramagnético, a pesar del ruido de la medición no se percibe ninguna anomalía. La línea recta muestra el ajuste lineal de los datos, cuyo intercepto con el eje y es

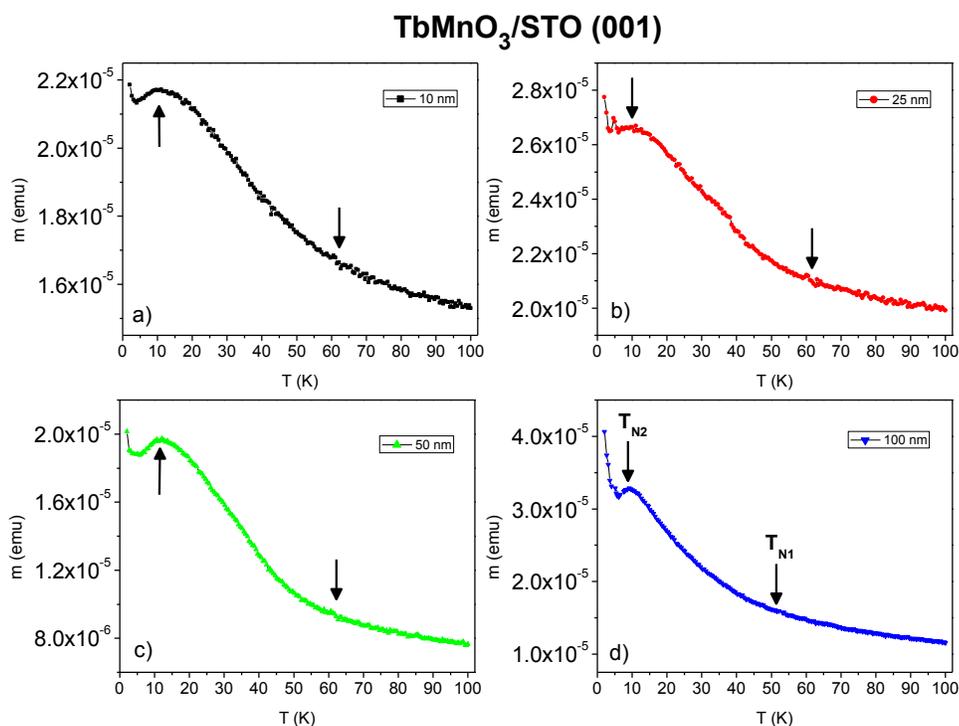
a un valor de  $4.12 \times 10^{-6}$  emu, con una desviación estándar de  $2.38 \times 10^{-7}$  emu. Este resultado nos sirvió para comparar los resultados del sucesivo conjunto películas.



**Figura 28.** Curva de magnetización en función de la temperatura para el sustrato  $\text{SrTiO}_3$  medido con un campo  $H = 1000$  Oe. La línea recta en rojo muestra el ajuste lineal de los datos.

En la Figura 29 se presentan las curvas de momento magnético  $m$  en función de la temperatura  $T$  con un campo aplicado de 1000 Oe para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001) con  $x = 0$ , para diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm. Las mediciones se analizan por debajo de 100 K, ya que es la región donde aparecen las propiedades importantes en este compuesto. Se percibe que incluso para la película con el espesor más pequeño ( $s = 10$  nm), el valor máximo de momento magnético es de  $\sim 2.2 \times 10^{-5}$  emu, casi un orden de magnitud mayor que el simple sustrato (ver Figura 29 a). Esto da muestra del efecto de la película sobre el sustrato, inclusive a espesores tan pequeños como 10 nm. También se observa un incremento en la magnetización por debajo de los 65 K, comportamiento relacionado a un ordenamiento antiferromagnético. Asimismo se nota otra transición a más bajas temperaturas, aproximadamente a los 10 K, la cual se percibe como un hombro en la curva. Conforme se va aumentando el espesor la primera temperatura de ordenamiento, que llamaremos  $T_{\text{N1}}$ , de alta temperatura, se desplaza hacia una menor temperatura, iniciando en 65 K para la muestra de 10 nm, hasta los 52 K para la película de 100 nm de espesor (ver flechas en la Figura 29). La anomalía magnética de baja

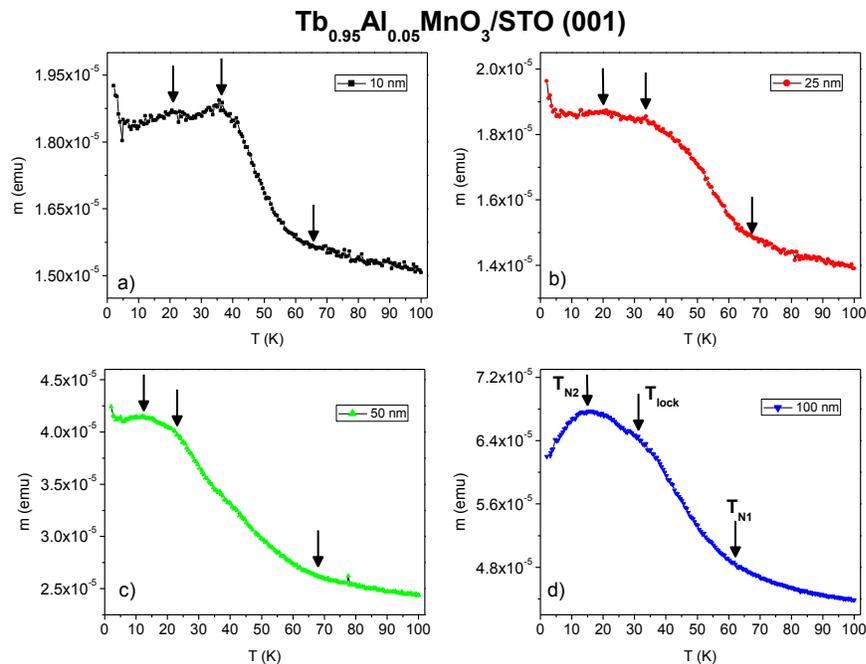
temperatura, que llamaremos  $T_{N2}$ , permanece relativamente constante para todos los espesores, alrededor de los 10 K. Para éste conjunto de muestras sin dopante, solo se manifestaron dos anomalías, la  $T_{N1}$ , relacionada con el ordenamiento de los momentos magnéticos del  $Mn^{+3}$ , y la  $T_{N2}$ , relacionada con el ordenamiento de los momentos magnéticos del  $Tb^{+3}$  (Kimura, T., *et al*, 2003). Un comportamiento similar ha sido reportado en película delgada para el mismo sistema sobre STO (Cui, Y., Wang, C. & Cao, B., 2005; Marti, X., *et al*, 2010). Cui, Y., *et al* (2005) observa anomalías de TMO/STO (001) a 7 K, 33 K y 48 K; y Marti, X., *et al* (2010) obtuvo curvas similares donde se observa el incremento en la magnetización a partir de los 44 K.



**Figura 29. Momento magnético en función de la temperatura para películas de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3/STO$  (001) con  $x = 0$  y campo  $H = 1000$  Oe, con diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm. Las flechas indican las temperaturas de transición  $T_{N1}$  y  $T_{N2}$ .**

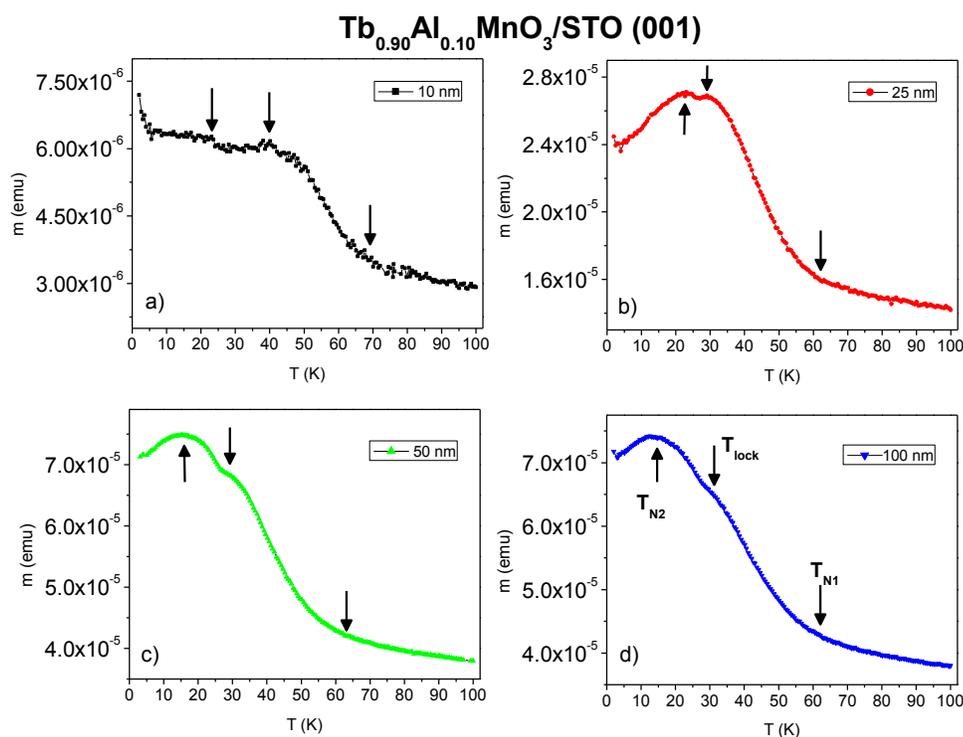
Perfiles del momento magnético en función de la temperatura y campo  $H = 1000$  Oe, para películas de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3/STO$  (001) con  $x = 0.05$ , y diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm se presentan en la Figura 30. Cabe resaltar que en este juego de muestras se introduce el 5% de Al. Se observa que además de las temperaturas de

$T_{N1}$  y  $T_{N2}$  se manifiesta una tercera anomalía alrededor de los 30 K, la cual denominaremos  $T_{lock}$ . Esta temperatura está relacionada con una transición de fase antiferromagnética incommensurada (AFM-I) a una antiferromagnética commensurada (AFM-C). La modulación del vector de onda magnético,  $q$ , se amarra (lock) a un valor constante (Kimura *et al.*, 2003). Además los estudios de polarización en función del campo magnético muestran que a esta temperatura (30 K) la magnetización induce una polarización espontánea (Kimura, T., *et al*, 2003). La temperatura  $T_{N1}$  se presenta a 65 K para la película de 10 nm de espesor, y se desplaza hacia altas temperaturas para las muestras de 25 y 50 nm de espesor, desplazándose hasta los 68 K (ver Figura 30 a,b,c). La temperatura de ordenamiento magnético  $T_{N2}$  aparece a los 21 K para la película de 10 nm de espesor y se desplaza hacia bajas temperaturas conforme aumenta el espesor, manifestándose hasta los 12 K y 16 K para las muestras con 50 y 100 nm de espesor, respectivamente. La temperatura  $T_{lock}$  aparece a los 35 K para la muestra de 10 nm de espesor y se corre hacia bajas temperaturas conforme aumenta el espesor: a los 22 K para la muestras de 50 nm de espesor, y a los 28 K para la de 100 nm de espesor.



**Figura 30. Momento magnético en función de la temperatura para películas de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3/STO(001)$  con  $x = 0.05$  y campo  $H = 1000$  Oe, con diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm. Las flechas indican las temperaturas de transición  $T_{N1}$ ,  $T_{lock}$  y  $T_{N2}$ .**

La Figura 31 exhibe el momento magnético en función de la temperatura para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001) con  $x = 0.10$  y campo  $H = 1000$  Oe, de diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm. Tanto para este conjunto de muestras con 10 % de Al también se presentan tres temperaturas de transición  $T_{N1}$ ,  $T_{\text{lock}}$  y  $T_{N2}$ . La primera ocurre a los 67 K para la película de 10 nm y se desplaza hacia bajas temperaturas conforme aumenta el espesor, llegando hasta temperaturas de alrededor de los 62 K en las muestras más gruesas. La  $T_{\text{lock}}$  aparece a los 39 K para la muestra de 10 nm de espesor y se mueve hacia bajas temperaturas conforme aumenta el espesor presentándose a los 29 K para la película de 25 nm, a los 30 K para la de 50 nm y a 31 K para la de 100 nm de espesor. Estas temperaturas se muestran indicadas con flechas en la Figura 31.



**Figura 31. Momento magnético en función de la temperatura para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001) con  $x = 0.10$  y campo  $H = 1000$  Oe, con diferentes espesores: a) 10 nm, b) 25 nm, c) 50 nm y d) 100 nm. Las flechas indican las temperaturas de transición  $T_{N1}$ ,  $T_{\text{lock}}$  y  $T_{N2}$ .**

En la Tabla 2 se resumen las transiciones magnéticas de películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  con  $x = 0, 0.05, 0.10$  sobre  $\text{STO}$  (001) con espesores de 10 nm, 25 nm, 50 nm y 100 nm. Se observa que la introducción del Al en las películas hace presente la anomalía  $T_{\text{lock}}$ , la cual

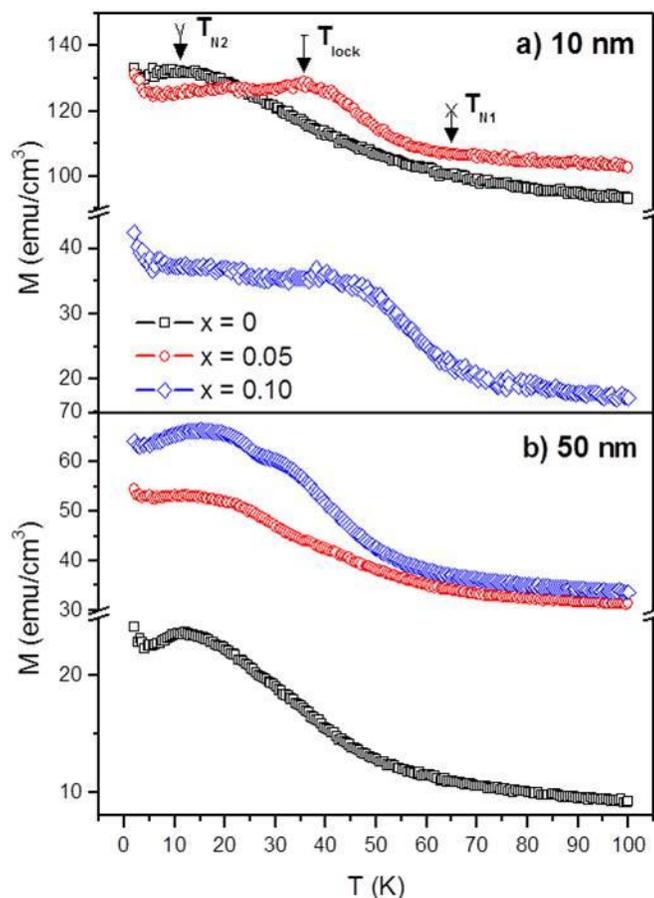
no se presenta en bulto y que en película delgada no se había observado tan claramente. Así mismo el efecto general del dopante es el desplazamiento de las temperaturas de transición  $T_{N1}$ ,  $T_{lock}$  y  $T_{N2}$  hacia altas temperaturas. Para menores espesores este corrimiento en temperatura es mayor.

**Tabla 2. Transiciones magnéticas de películas de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ), sobre STO (001), con espesores de 10 nm, 25 nm, 50 nm and 100 nm.**

Muestra	Transiciones Magnéticas											
	10 nm			25 nm			50 nm			100 nm		
	$T_{N2}$	$T_{lock}$	$T_{N1}$	$T_{N2}$	$T_{lock}$	$T_{N1}$	$T_{N2}$	$T_{lock}$	$T_{N1}$	$T_{N2}$	$T_{lock}$	$T_{N1}$
<b>x = 0</b>	10 K		65 K	10 K		62 K	12 K		63 K	9 K		52 K
<b>x = 0.05</b>	21 K	35 K	65 K	20 K	33 K	68 K	12 K	22 K	68 K	16 K	28 K	64 K
<b>x = 0.10</b>	23 K	39 K	67 K	23 K	29 K	61 K	15 K	30 K	61 K	15 K	31 K	62 K

Se graficó la magnetización en función de la temperatura con el fin de comparar su comportamiento en películas del mismo espesor. En la Figura 32 se presentan estas curvas para películas de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3/STO$  (001), con  $x = 0, 0.05, 0.10$ , a dos espesores: a) 10 nm y b) 50 nm. Se observa que para las de 10 nm (ver Figura 32 a), se tiene una mayor magnetización en aquellas con  $x = 0$  y 0.05. En éstas el valor de magnetización fue de aproximadamente  $130 \text{ emu/cm}^3$ , mientras que para la de  $x = 0.10$ , la magnetización disminuyó hasta aproximadamente  $40 \text{ emu/cm}^3$ , es decir que a mayor cantidad de dopante, menor magnetización. Este comportamiento sugiere que a mayores concentraciones de Al la red se relaja ya que se ha sustituido un ion de mayor tamaño ( $r^{Tb} = 1.04 \text{ \AA}$ ) por uno menor ( $r^{Al} = 0.535 \text{ \AA}$ ), y el efecto de la tensión-deformación del sustrato-película contribuye menos a la magnetización. En contraste, para las dopadas con  $x = 0$  y 0.05, el efecto de la tensión-deformación del sustrato-película es el efecto predominante en la magnetización. Para las muestras con 50 nm de espesor (ver Figura 32 b) el comportamiento es contrario, la magnetización aumenta conforme aumenta la cantidad de dopante; la misma tendencia se observó en las películas de 100 nm de espesor. Para las películas más gruesas (50 y 100 nm) la contribución principal a la magnetización es debida al dopante, a mayor cantidad de Al, mayor es la magnetización, y el efecto de la tensión-

deformación se vuelve menos importante. En resumen, a menores espesores la magnetización es dominada principalmente por la tensión-deformación del sustrato-película, mientras que para espesores mayores la contribución principal es debida al dopante.

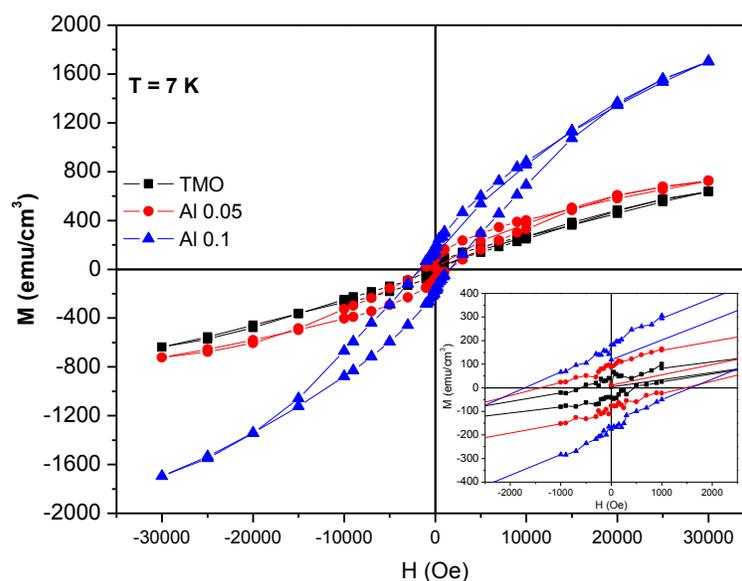


**Figura 32.** Magnetización en función de la temperatura para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ), sobre STO (001), con espesores de a) 10 nm y b) 50 nm, medidas de 2 a 100 K aplicando  $H = 1000$  Oe. Las flechas indican las temperaturas de transición  $T_{N1}$ ,  $T_{\text{lock}}$  y  $T_{N2}$ .

Además del comportamiento antiferromagnético de las películas de  $\text{TbMnO}_3/\text{STO}$  (001) observado en la Figura 32, éstas muestran un lazo de histéresis que confirma la presencia de un ferromagnetismo débil (ver Figura 33). El mismo comportamiento ya ha sido reportado en películas de  $\text{TbMnO}_3$  puro, Kirby., B. J., *et al* (2009) y Rubi, D., *et al* (2009), donde se encontró un ferromagnetismo débil por debajo de 10 K. Para esta película con un grosor de 50 nm se observa como la histéresis se reduce a 15 K y se suprime

totalmente a 50 K (Figura 34 a), indicando el paso de la transición magnética a paramagnética.

La Figura 33 también muestra un efecto muy interesante del Al sobre las propiedades magnéticas de las películas. A mayor cantidad de dopante, la histéresis magnética es mayor. Esto significa que a mayor cantidad de Al aumentan el campo coercitivo y la magnetización remanente, así como también la magnetización máxima. Este resultado es consecuencia de la sustitución del terbio (radio iónico  $r^{Tb} = 1.04 \text{ \AA}$ ) por un ion aproximadamente de la mitad de su tamaño ( $r^{Al} = 0.535 \text{ \AA}$ ), lo que provoca la deformación de la celda y deriva en un canteamiento de espines. Esta descompensación magnética se traduce en un aumento de la magnetización conforme aumenta el dopante en las películas con espesores mayores a 50 nm. Tal resultado es consistente con lo encontrado anteriormente por nuestro grupo para muestras en bulto de  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Al (Pérez, F., Heiras, J. & Escudero, R. 2007). También Goto, T., *et al* (2005) observó un comportamiento similar en cristales de  $\text{TbMnO}_3$  dopados con Gd, el que provoca un estado antiferromagnético canteado (también llamado ferromagnetismo débil) producto de la incorporación del Gd en la red.



**Figura 33.** Gráfica de histéresis magnética para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) sobre STO (001), con 50 nm de espesor, a 7 K.

En la Figura 34 se aprecia la respuesta ferromagnética, particularmente la evolución de la magnetización máxima por debajo de la temperatura de transición  $T_{N1}$  para las películas de a)  $\text{TbMnO}_3$  ( $x = 0$ ) y b)  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.10$ ). El efecto más notable de la incorporación del Al en la red es por debajo de la transición  $T_{N2}$  (transición debida al ordenamiento de los iones  $\text{Tb}^{+3}$ ), esto es, por debajo de los 10 K, donde como se muestra en la Figura 34 b, se tiene un lazo de histéresis mejor definido a 7 K. Se ha observado un comportamiento similar en películas delgadas de manganitas ortorrómbicas como  $\text{YMnO}_3$  y  $\text{YbMnO}_3$  (Marti, X., *et al*, 2010; Rubi, D., *et al*, 2008) sugiriéndose que éste es un mecanismo característico de las películas delgadas de manganitas para inducir el ferromagnetismo, como lo declara Rubi, D., *et al* (2009).

Los parámetros magnéticos para las películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  sobre STO (001) con  $x = 0, 0.05$  y  $0.10$ , con 50 nm de espesor medidos a 7 K, se muestran en la Tabla 3. Para la película delgada sin Al la magnetización remanente ( $M_R$ ) es de  $43 \text{ emu/cm}^3$  la cual aumenta a  $93 \text{ emu/cm}^3$  para la de Al = 0.05 y hasta  $175 \text{ emu/cm}^3$  para la película con Al = 0.10. El campo coercitivo ( $H_c$ ) va desde 517 Oe para la muestra sin Al hasta 1651 Oe para la de Al = 0.10. También la magnetización máxima ( $M_{\text{max}}$ ) aumenta en las muestras con mayor cantidad de Al. En general la tendencia es aumentar el valor de tales parámetros conforme aumenta la cantidad del dopante.

**Tabla 3. Parámetros magnéticos para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Al}_x\text{MnO}_3$  sobre STO (001), con  $x = 0, 0.05$  y  $0.10$ , con 50 nm de espesor medidos a 7 K.**

Muestra	$M_R$ ( $\text{emu/cm}^3$ )	$H_c$ (Oe)	$M_{\text{max}}$ ( $\text{emu/cm}^3$ )
$x = 0$	43	517	638
$x = 0.05$	93	1430	722
$x = 0.10$	175	1651	1706

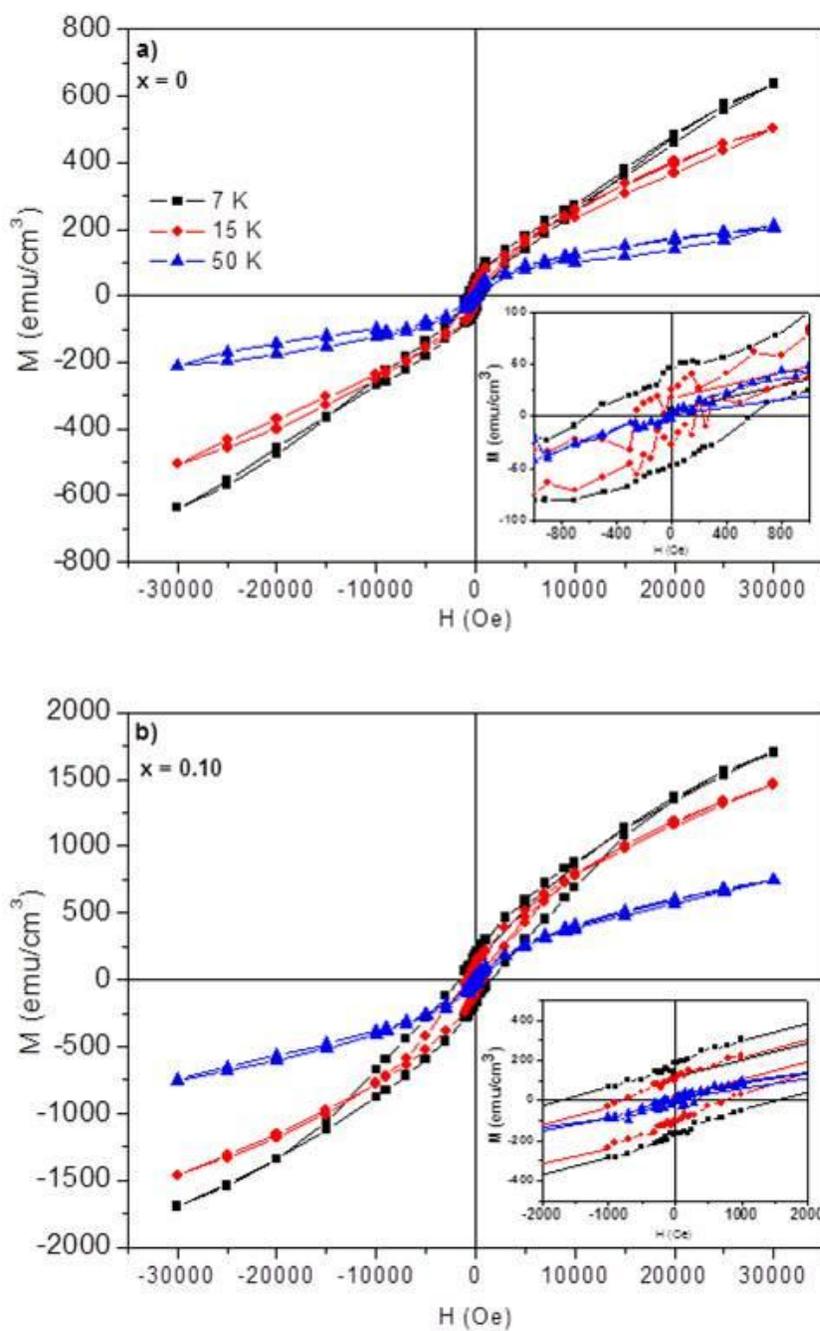
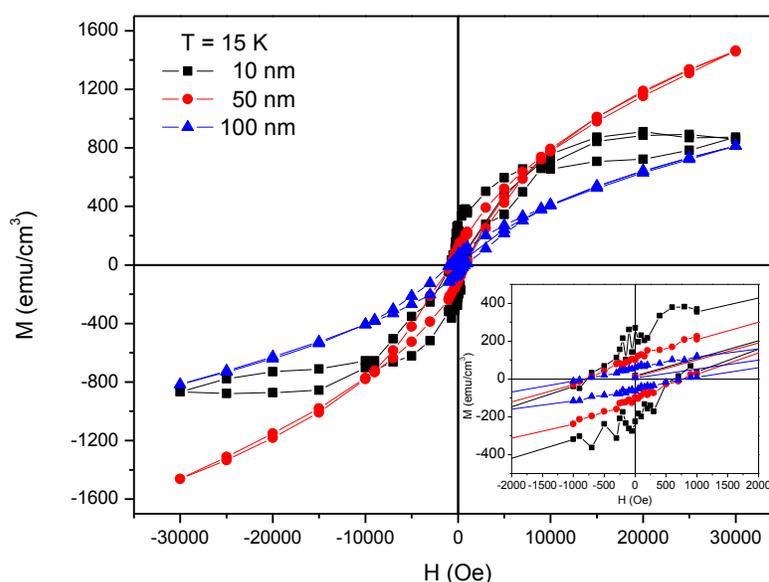


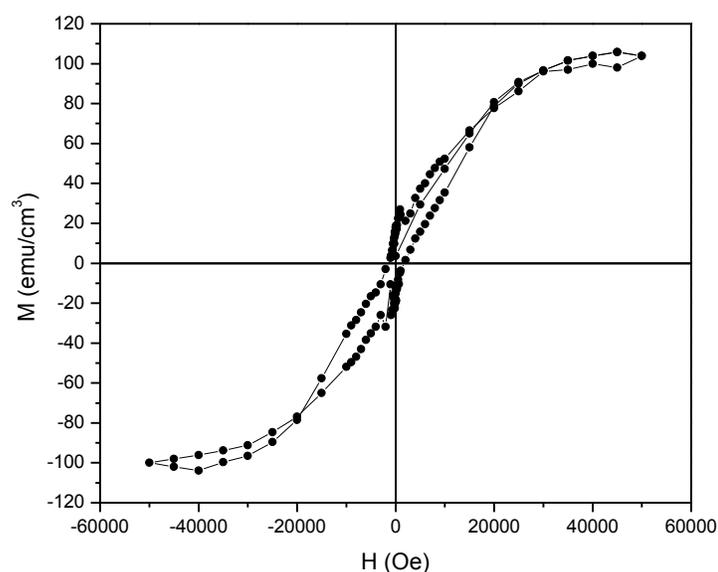
Figura 34. Gráficas de histéresis magnética a diferentes temperaturas 7 K, 15 K y 50 K para películas de a)  $\text{TbMnO}_3$  ( $x = 0$ ) y b)  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.10$ ) sobre STO (001), con 50 nm de espesor.

En la Figura 35 se aprecia el efecto del espesor en la evolución de los lazos de histéresis magnética a  $T = 15$  K para películas con una misma cantidad de dopante,  $Al = 0.10$ . Se observa que para menores espesores la magnetización remanente es mayor, aunque el campo coercitivo se mantiene constante. La magnetización máxima es mayor en la película de 50 nm de espesor, y disminuye en la película de 100 nm de espesor inclusive por debajo de la magnetización máxima de la de 10 nm. Este resultado es concordante con las medidas de magnetización en función de la temperatura ya que como se explica anteriormente, a espesores menores el efecto de la deformación del sustrato-película es el que prevalece, mientras que a espesores mayores es del dopante. Esta figura muestra cómo la red se relaja para espesores mayores y con más cantidad de Al, el efecto principal se percibe como una disminución en la magnetización.



**Figura 35. Lazos de histéresis magnética para películas de  $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$  sobre STO (001) a  $T = 15$  K con diferentes espesores: 10 nm, 50 nm y 100 nm.**

En la Figura 36 se aprecia un lazo de histéresis magnético de las muestras con espesores mayores a 150 nm. En específico se presenta una película de  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  sobre Nb:STO (001) a 5 K. Esto demuestra que el ferromagnetismo de la película se sigue conservando independientemente del sustrato, ya sea conductor (Nb:STO) o aislante (STO).



**Figura 36. Histéresis magnética para una película de  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  sobre Nb:STO (001) a 5 K.**

Aunque es sabido que la deformación del sustrato-película contribuye al ferromagnetismo débil encontrado en las películas de  $TbMnO_3$  (Marti, X., *et al*, 2009), en este trabajo se encontró adicionalmente un efecto interesante debido a la introducción del Al en la red. El Al aumenta el comportamiento ferromagnético de las películas y en particular hace evidente la transición magnética asociada con la aparición de la ferroelectricidad. Para todos los espesores estudiados, a mayor concentración de Al, mayor fue la respuesta ferromagnética. También es significativo notar que para espesores pequeños ( $< 50$  nm) el efecto de la deformación sustrato-película es predominante en la respuesta magnética. Mientras que a espesores mayores ( $\geq 50$  nm) el comportamiento de las propiedades magnéticas se asemeja a las del bulto, donde el efecto del dopante es el que prevalece.

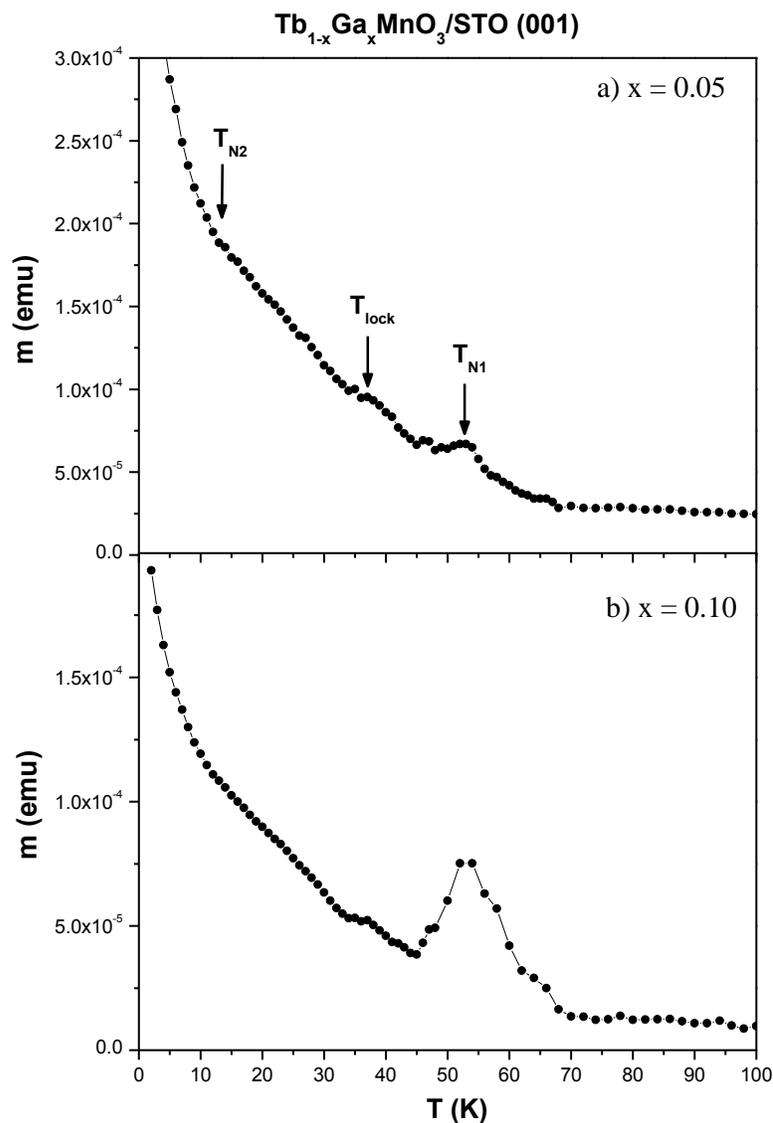
### 4.3 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$

También se crecieron películas dopadas con Ga. Para este conjunto de películas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3/STO$  (001), con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , sólo se realizaron depósitos de un mismo espesor de  $\sim 40$  nm. Las medidas fueron hechas de 2 K a 300 K, en modo ZFC, con campo

aplicado  $H = 5000$  Oe. Los resultados del momento magnético en función de la temperatura se muestran en la Figura 37. Se perciben tres anomalías principales. Para la muestra con 5% de Ga (Figura 37 a) aparece la  $T_{N1}$ , a los 53 K, como una transición del tipo antiferromagnético bien definida, relacionada con el ordenamiento de los iones  $Mn^{+3}$ . Posteriormente aparece otra anomalía alrededor de los 37 K como un hombro no tan bien definido, la cual suponemos es la temperatura de transición magnética relacionada con la aparición de la polarización espontánea  $T_{lock}$ , ya que en comparación con las muestras dopadas con Al esta temperatura se hace presente alrededor de los 30 K (ver Tabla 2). Y una tercera anomalía  $T_{N2}$  se distingue como un cambio de pendiente a la temperatura de 13 K, relacionada con el ordenamiento de los iones  $Tb^{+3}$ . Para la muestra con 10% de Ga (Figura 37 b) se mantienen presentes estas tres anomalías, solo que a diferencia de la película con Ga = 0.05, la  $T_{N2}$  aparece con un pico más pronunciado y mejor definido. La  $T_{lock}$  se observa de la misma forma que para la muestra con  $x = 0.05$ . Estas dos temperaturas de transición se mantienen constantes para los casos con  $x = 0.05$  y 0.10. La  $T_{N2}$  para la película con  $x = 0.10$  aparece a 10 K, que en comparación con la de menor concentración de Ga,  $x = 0.05$ , se desplazó a más bajas temperaturas. Tales tres anomalías son similares a la observadas por Cui, Y. *et al* (2005) en películas delgadas de  $TbMnO_3$  sobre STO (001). El resumen de estas transiciones magnéticas se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4. Transiciones magnéticas de películas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$  ( $x = 0.05$  y  $0.10$ ) sobre STO (001), con 40 nm de espesor.**

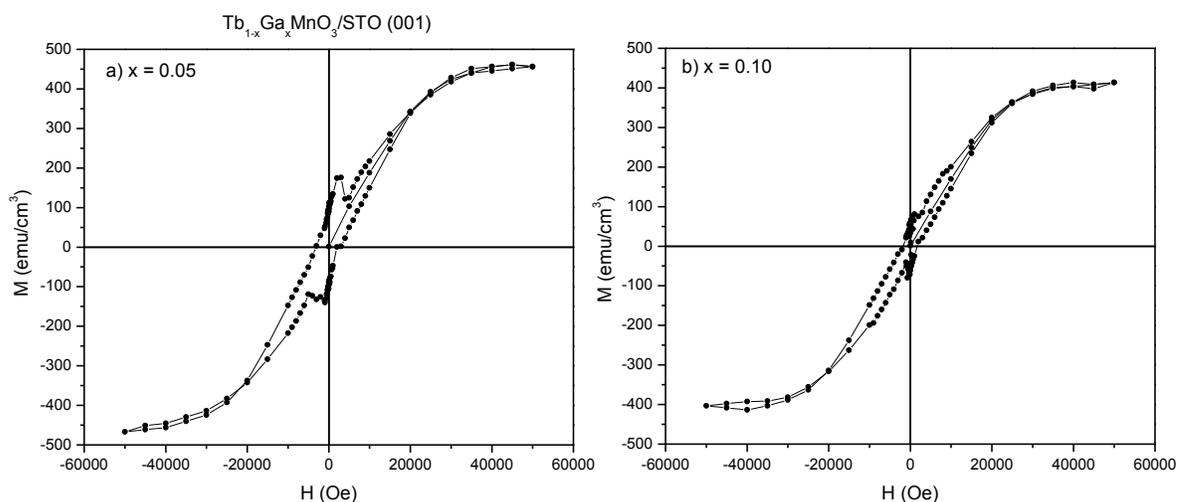
Muestra	Transiciones Magnéticas		
	$T_{N2}$	$T_{lock}$	$T_{N1}$
$x = 0.05$	13 K	37 K	53 K
$x = 0.10$	10 K	37 K	53 K



**Figura 37.** Momento magnético en función de la temperatura para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001) con a)  $x = 0.05$  y b)  $x = 0.10$  y campo  $H = 5000$  Oe, con 40 nm de espesor. Las flechas indican las temperaturas de transición  $T_{N1}$ ,  $T_{\text{lock}}$  y  $T_{N2}$ .

En la Figura 38 se exponen los lazos de histéresis magnética obtenidos de las películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001), con a)  $x = 0.05$  y b) 0.10, de 40 nm de espesor, medidos por debajo de la temperatura de transición  $T_{N2}$  a 5 K. Contrario a comportamiento no histéretico a 5 K para muestras en bulto, en las películas delgadas de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3$  y  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3$  sobre STO (001), se observan curvan de histéresis bien definidas a 5 K. La introducción del Ga en la red provoca una respuesta ferromagnética en la curva de

magnetización en función del campo magnético aplicado. De manera similar a lo que ocurre con la inserción del Al en la red del  $\text{TbMnO}_3$ . Los campos coercitivos para las películas con 5% y 10% de Ga fueron de 3200 Oe y 1600 Oe respectivamente. La magnetización remanente pasó de  $110 \text{ emu/cm}^3$  para la muestra con  $\text{Ga} = 0.05$ , a  $45 \text{ emu/cm}^3$  para la muestra con mayor cantidad de Ga. De igual manera la magnetización máxima disminuyó conforme aumentó el dopante. Estos parámetros magnéticos se reúnen en la Tabla 5. En películas dopadas con Ga, a menor cantidad de dopante se obtienen mejores lazos de histéresis, contrario sucede en las películas dopadas con Al, en las cuales se obtienen lazos de histéresis mejor definidos a mayor cantidad de dopante (comparar con Tabla 3). Si el ferromagnetismo es una propiedad intrínseca como resultado del arreglo bidimensional, tal como pasa cuando el  $\text{TbMnO}_3$  se deposita en películas delgadas, cómo lo reportado por Kirby, B. J., *et al* (2009), la disminución de la magnetización a mayor cantidad de Ga puede deberse a dos causas: a) a la introducción de un ión no magnético y b) a que la diferencia en radios iónicos entre el Tb ( $r^{\text{Tb}} = 1.04 \text{ \AA}$ ) y el Ga ( $r^{\text{Ga}} = 0.62 \text{ \AA}$ ) es menor que con el Al, lo que puede conducir a un debilitamiento del canteamiento de espín. Estas dos posibilidades son hipótesis que requieren más estudio.



**Figura 38.** Lazos de histéresis magnética para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3/\text{STO}$  (001) con a)  $x = 0.05$  y b)  $x = 0.10$ , de 40 nm de espesor, medidos a  $T = 5 \text{ K}$ .

**Tabla 5. Parámetros magnéticos para películas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$  sobre STO (001), con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , de 40 nm de espesor, medidos a 5 K.**

Muestra	$M_R$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_C$ (Oe)	$M_{max}$ (emu/cm <sup>3</sup> )
$x = 0.05$	110	3200	457
$x = 0.10$	45	1600	415

En conclusión, la introducción de Ga en películas delgadas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$  sobre STO (001) con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , afecta el comportamiento ferromagnético. Las anomalías observadas en las curvas de momento magnético vs. temperatura, son similares a las encontradas en monocristales de  $TbMnO_3$ , pero en estas películas aparecen desplazadas hacia altas temperaturas. La presión química debido a la diferencia de radios iónicos entre el  $Tb^{+3}$  y el  $Ga^{+3}$ , sumado a la tensión-deformación del sustrato-película pueden ser la causa de tales efectos.

## Capítulo 5

---

### Resultados y discusión 3: propiedades dieléctricas

---

#### 5.1 Introducción

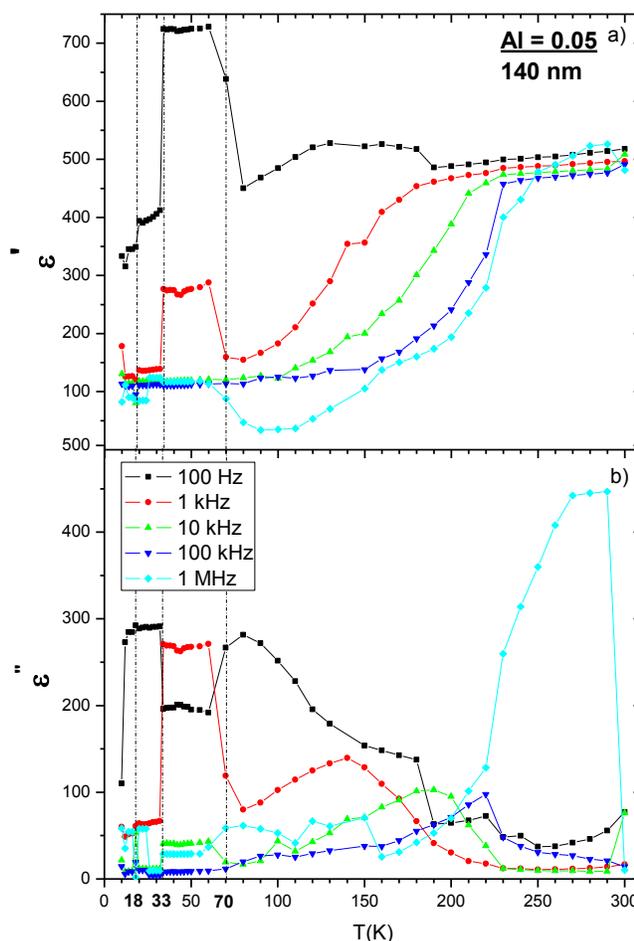
En este capítulo se exponen los resultados de medidas dieléctricas de películas de  $Tb_{1-x}(Al,Ga)_xMnO_3$  con  $x = 0.05$  y  $0.10$ . Con el fin de confirmar la presencia de un ordenamiento ferroeléctrico y caracterizar el comportamiento magnetoeléctrico, se realizaron medidas de constante dieléctrica en función de la temperatura, desde 10 a 300 K; y en función de la frecuencia, desde 100 Hz hasta 1 MHz. Estas mediciones se llevaron a cabo en una estación de prueba Janis descrita en el capítulo 1, en la Universidad de Groningen, Holanda. También se hicieron análisis de espectroscopia de impedancias y magnetoresistencia en función de la temperatura, con campo magnético aplicado de hasta 6 T. Las mediciones dieléctricas con campos magnéticos aplicados se desarrollaron en el

sistema PPMS de Quantum Design. Los resultados obtenidos muestran una anomalía dieléctrica alrededor de los 30 K asociada a la transición paraeléctrica-ferroeléctrica. Las energías de activación encontradas en las películas indican un comportamiento relajador debido a polarones.

## 5.2 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$

Se realizaron medidas dieléctricas en películas de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3/Nb:STO$  (001), con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , de  $140$  y  $72$  nm de espesor, respectivamente. La Figura 39 muestra la evolución de la constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura, para una película de  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3/Nb:STO$  (001) de  $140$  nm de espesor, a diferentes frecuencias, desde  $100$  Hz a  $1$  MHz.

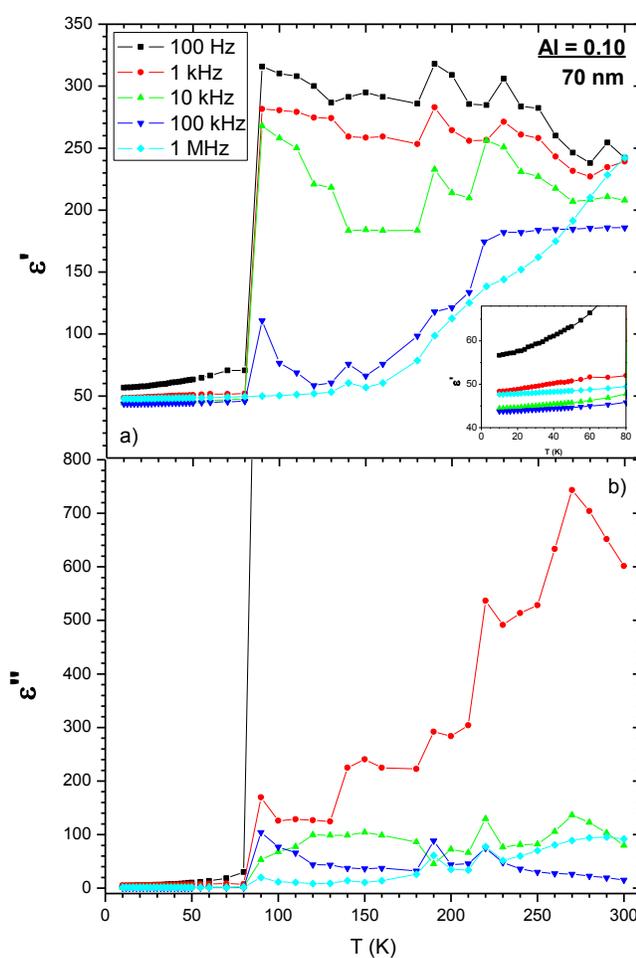
A  $1$  KHz de frecuencia se notan 3 anomalías, a  $\sim 18$  K,  $33$  K y  $70$  K. Aunque el incremento tan abrupto por debajo de los  $70$  K pudiese considerarse un error en la medición, es curioso que ocurra justo alrededor de las temperaturas de las transiciones magnéticas (ver Tabla 2, con  $x = 0.05$ ) donde aparecen la  $T_{N1}$  en  $\sim 68$  K,  $T_{lock}$  en  $\sim 33$  K y  $T_{N2}$  en  $\sim 20$  K. Haciendo especial énfasis en la anomalía observada a los  $33$  K, que es la relacionada con la aparición de la polarización espontánea en monocristales de  $TbMnO_3$  (como ya se había descrito en el capítulo 4), las muestras



**Figura 39.** Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura para una película de  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3$  sobre  $Nb:STO$  (001) con  $140$  nm de espesor a varias frecuencias.

dopadas con Al resaltan también esta anomalía en las propiedades magnéticas. De esta manera se confirma un efecto significativo tanto en las propiedades magnéticas como las dieléctricas a la temperatura  $T_{\text{lock}}$ . Además de dichas anomalías, se percibe un incremento en la constante dieléctrica de forma escalonada por arriba de los 100 K, asociado con un pico en las pérdidas dieléctricas, indicando un comportamiento tipo relajador. A temperatura ambiente (300 K) la constante dieléctrica tiene un valor de aproximadamente 500 para todas las frecuencias, valores similares encontró Daumont, C. (2009) en películas de  $\text{TbMnO}_3$ .

La Figura 40 muestra la constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 70 nm de espesor, a varias frecuencias. Ésta, a diferencia de la película con 5% de Al, es más delgada (aproximadamente la mitad del espesor). A bajas temperaturas ( $T < 80$  K) no se percibe ninguna anomalía en la constante dieléctrica (ver inserto de la Figura 40 a). A partir de  $T = 80$  K la constante dieléctrica muestra un brinco tipo escalón, que podría asociarse a un ‘artefacto’ en la medición, también ha sido observado en la película con 5 % de Al, y se ha reportado el mismo comportamiento en películas



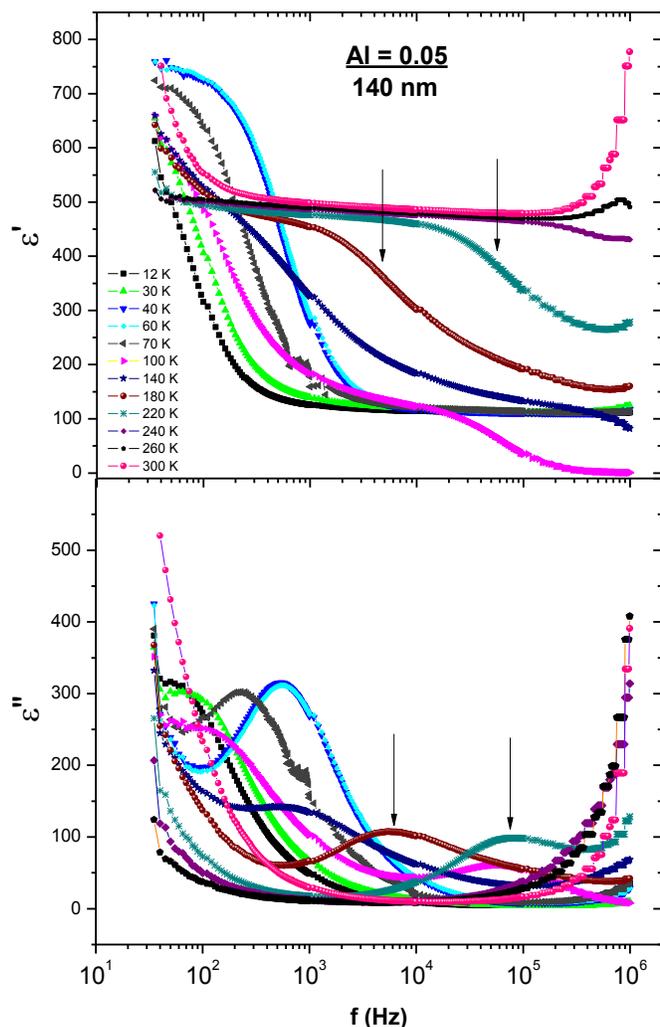
**Figura 40.** Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001) de 70 nm de espesor a varias frecuencias.

de  $\text{TbMnO}_3$  y otras manganitas de tierras raras (Daumont, C., 2009; Adem, U., 2008;

Schrettle, F., *et al*, 2009). En esta película el salto en la constante dieléctrica se observa a partir de 80 K, a más baja temperatura que la de Al = 0.05 (Figura 39), el que ocurrió a los ~100 K.

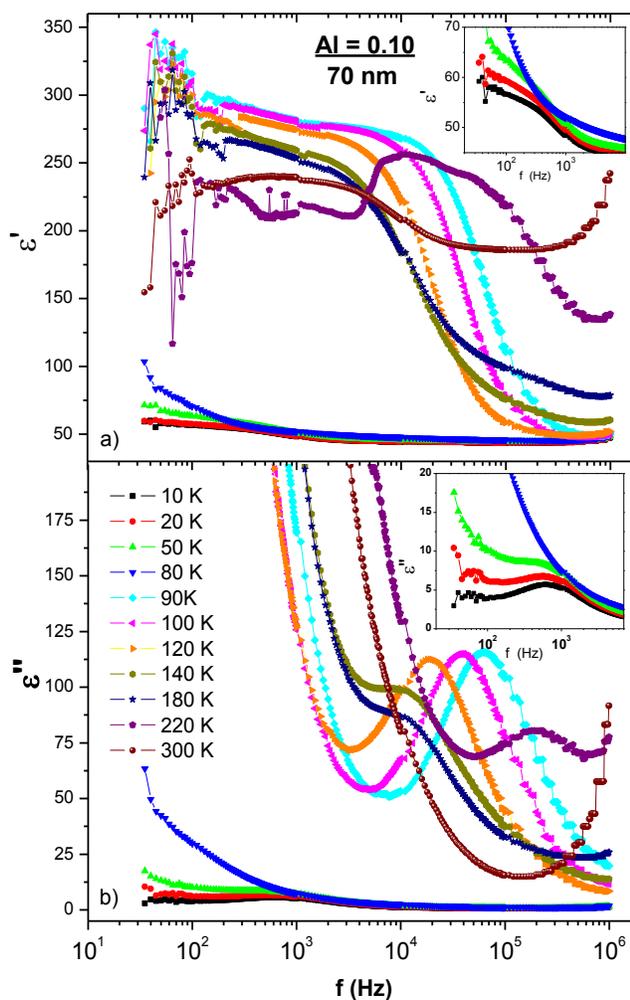
La Figura 41 presenta la constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001), con 140 nm de espesor, a diferentes temperaturas. En todo el intervalo de temperatura (10 a 300 K) la constante dieléctrica muestra un comportamiento tipo escalón el cual está relacionado con un pico en la parte imaginaria (ver flechas en la Figura 41 a y b). Además se observan dos diferentes modos de relajación en la parte imaginaria  $\epsilon''$ , uno para bajas temperaturas ( $< 60$  K) a bajas frecuencias ( $< 2 \times 10^3$  Hz), y otro para temperaturas mayores a 100 K con relajaciones hacia altas frecuencias.

A más altas temperaturas el pico relacionado con la parte imaginaria de la constante dieléctrica, se desplaza a más altas frecuencias, lo cual es característico de los dieléctricos relajadores. Este mismo comportamiento ya ha sido observado en manganitas de tierras raras por Adem, U., (2008), Daumont, C., (2009) y Schrettle, F., *et al* (2009).

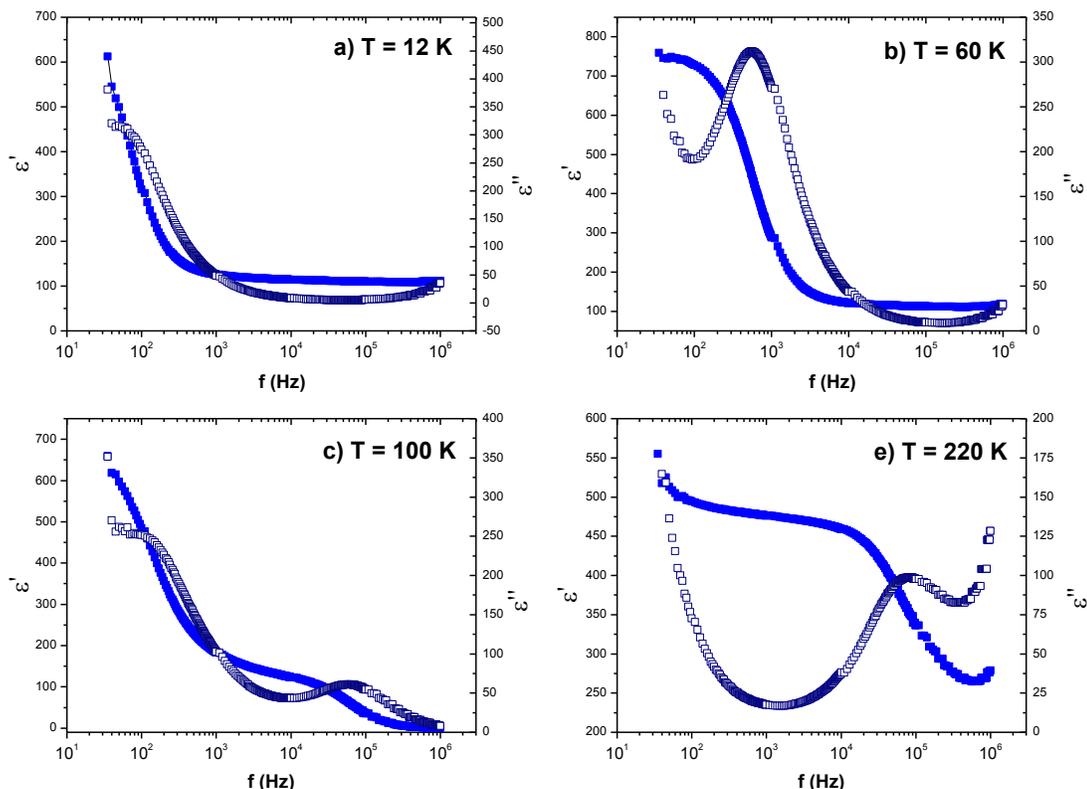


**Figura 41.** Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001) con 140 nm de espesor, a diferentes temperaturas.

De igual manera en la Figura 42 se muestra la constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001) con 70 nm de espesor, a diferentes temperaturas. En todo el rango de temperatura (10-300 K) la constante dieléctrica exhibe un decaimiento en forma de salto asociado con un pico en la parte imaginaria (ver insertos de la Figura 42). Por debajo de 80 K el pico asociado de las pérdidas dieléctricas aparece constante a  $\sim 10^3$  Hz (ver inserto de la Figura 42 b), mientras que para altas temperaturas éste se desplaza de altas ( $10^5$  Hz para  $T = 90$  K) a bajas frecuencia ( $10^4$  Hz para  $T = 180$  K) conforme aumenta la temperatura, caso contrario a lo que pasa con la película dopada con 5% de Al (Figura 41). En este caso la temperatura activa mecanismos conductivos a más bajas frecuencias, que algunos autores atribuyen la relajación en manganitas debido a paredes de dominios (Kagawa, F., *et al*, 2009). Esto es, ya que a menor espesor (70 nm) pueden estarse generando un incremento de las paredes de dominios, al igual que lo obtenido en películas de  $\text{TbMnO}_3$  por Daumont, C. (2009), y la relajación se lleve a cabo a través de éstas a más bajas frecuencias.



**Figura 42.** Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001) con 70 nm de espesor a diferentes temperaturas.

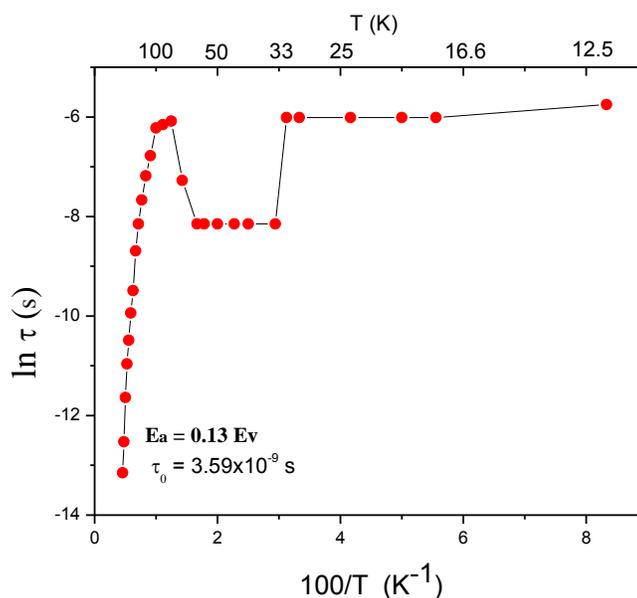


**Figura 43.** Parte real ( $\epsilon'$ ) e imaginaria ( $\epsilon''$ ) de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a diferentes temperaturas a)  $T = 12$  K, b)  $T = 60$  K, c)  $T = 100$  K y e)  $T = 220$  K para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001) con 140 nm de espesor.

Energías de activación asociadas con la relajación de las películas pueden calcularse mediante la relación  $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ , donde  $E_a$  es la energía de activación,  $k$  es la constante de Boltzmann ( $8.6173 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ) y  $\tau_0$  es el prefactor de Arrhenius. En las gráficas el tiempo de relajación  $\tau$  se toma de la parte imaginaria de la constante dieléctrica ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia, las cuales presentan un pico cuando la frecuencia  $\nu = 1/(2\pi\tau)$ . La Figura 43 muestra la parte real ( $\epsilon'$ ) e imaginaria ( $\epsilon''$ ) de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas: a)  $T = 12$  K, b)  $T = 60$  K, c)  $T = 100$  K y e)  $T = 220$  K, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor. Calculando los tiempo de relajación los resultados fueron: para  $T = 12$  K,  $\tau \sim 3.28 \times 10^{-3}$  s; a  $T = 60$  K, de  $\sim 2.79 \times 10^{-4}$  s; y para  $T = 200$  K, fue de  $\sim 1.94 \times 10^{-6}$  s. Se observa que existen 4 modos de relajación, uno por debajo de la temperatura relacionada

con la aparición de la polarización espontánea,  $T_{\text{lock}} = 33$  K; un segundo modo entre la temperatura  $T_{\text{lock}}$  y la  $T_{N1} = 70$  K; un tercer modo asociado a una región intermedia de temperaturas donde coexisten dos modos de relajación (ver Figura 43 c); y un cuarto modo a altas temperaturas ( $T > 140$ K). Tales tiempos de relajación se parecen más a los encontrados en bulto para el  $\text{TbMnO}_3$  (Schrettle et al., 2009), que los de películas delgadas estudiados por Daumont, C. (2009). Esto puede explicarse en base al espesor, que para este caso fue una película de 140 nm, la cual ya no tiene efecto la tensión-deformación debida al sustrato-película y tiende a comportarse más como el bulto. Schrettle, F. *et al* (2009) le atribuyen dicha relajación al movimiento fuera del centro de los iones Mn, lo que en estos sistemas multiferroicos conlleva al ordenamiento ferroeléctrico.

En la Figura 44 se muestra la curva de Arrhenius del tiempo de relajación  $\tau$  para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor. Del ajuste lineal a altas temperaturas (parte lineal cercana al origen de la gráfica) se obtiene de la pendiente, la energía de activación, que en este caso fue de 0.13eV y la ordenada al origen  $\tau_0 = 3.59 \times 10^{-9}$  s. Esa energía de activación es comparable a la de monocristales de  $\text{TbMnO}_3$  ( $E_a = 0.269$  eV) y la de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  con  $0 < x < 0.10$  ( $E_a = 0.176$  eV con  $x = 0.05$ ) (Adem, U., 2008). Para otras manganitas se han encontrado energías de activación similares: 0.215 eV para  $\text{LaMnO}_3$ ; 0.245 eV para  $\text{NdMnO}_3$  y 0.373 eV para  $\text{HoMnO}_3$  (Martin-Carron, L., *et al*, 2001); las que se han atribuido a saltos de polarones (portadores de carga dinámicos localizados, ver Apéndice 1) (Goto, T., *et al*, 2004; Martin, X., *et al*, 2008). En el momento que se tiene el efecto Jahn-Teller, en cuanto un electrón brinca a un orbital  $e_g$  vacío, ocurre una distorsión del octaedro de oxígenos, la que causa una disminución de la simetría y además separa los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ . En consecuencia el electrón se encuentra más fuertemente ligado formando el llamado polarón. Las energías de activación en manganitas se relacionan con el grado de distorsión Jahn-Teller el cual se incrementa conforme aumenta la distorsión de la red (Martin-Carron, L., 2001). En nuestro caso la energía de activación encontrada en la película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  ( $E_a = 0.13$  eV) es menor que la del  $\text{TbMnO}_3$  en bulto (0.269 eV), sugiriendo que el grado de distorsión Jahn-Teller se reduce en películas delgadas, en concordancia con una red cristalina menos distorsionada.

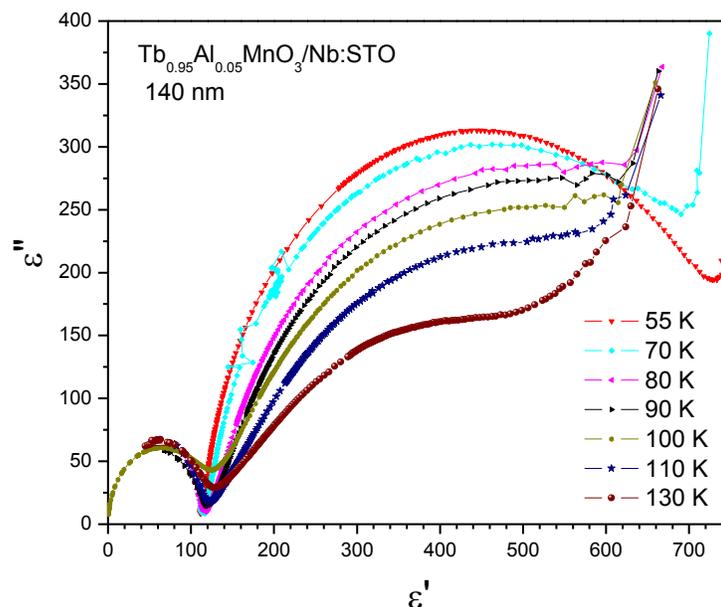


**Figura 44.** Curva de Arrhenius del tiempo de relajación  $\tau$  para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre  $\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor.

### 5.2.1 Espectroscopia de impedancias

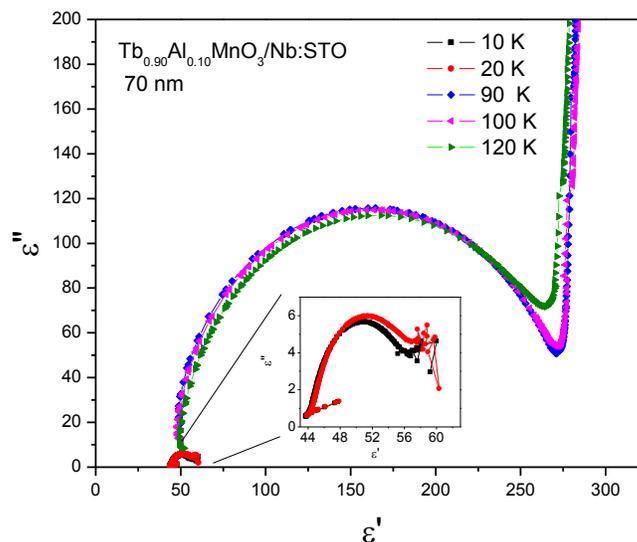
En la Figura 45 se exponen las curvas de la constante dieléctrica compleja  $\epsilon''$  vs  $\epsilon'$ , llamadas curvas ‘Cole-Cole’, a diferentes temperaturas, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor. A bajas temperaturas ( $<70$  K) aparece sólo un semicírculo característico de la relajación tipo Debye, asociado a un modelo de capacitancia y resistencia en serie. La gran asimetría del semicírculo puede atribuirse al exponente de Debye, diferente de 1 (ver capítulo 2.7), lo que indica una dispersión en los tiempos de relajación, debido a la presencia de un mayor desorden de la carga eléctrica en películas con espesores grandes, como el caso de esta película. Para temperaturas intermedias, se observa la coexistencia de dos relajaciones a 100 K, resultado congruente al obtenido en las medidas de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  de la Figura 41. La constante dieléctrica a bajas frecuencias y bajas temperaturas se puede extrapolar al valor de  $\sim 900$ . Este valor tan alto puede ser explicarse en base al confinamiento de polarones en las paredes de dominio, lo que causa una barrera tipo Schottky en las paredes o en la interfaz electrodo-película, como lo explica Daumont, C. (2009) y Adem, U. (2008) en diferentes manganitas. Valores

similares para  $\epsilon_s$  también fueron encontradas por Daumont, C. (2009) en películas de  $\text{TbMnO}_3$  con espesor de 90 nm.



**Figura 45.** Curvas de constante dieléctrica compleja ( $\epsilon''$ ) vs real ( $\epsilon'$ ) a diferentes temperaturas, de una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor.

La película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001) de 70 nm de espesor exhibe dos tipos de relajación: uno a bajas temperaturas  $< 20$  K (ver inserto de la Figura 46) y otro entre las temperaturas de 90 a 120 K. En los dos casos aparece un solo semicírculo en las curvas Cole-Cole. De igual manera que la película dopada con 5% de Al estos círculos no son totalmente simétricos, lo que indica un exponente de Debye diferente de 1 debido a diferentes tiempos de relajación causados por la presencia de gran cantidad de desorden de carga, sobretodo en esta muestra con un espesor pequeño.



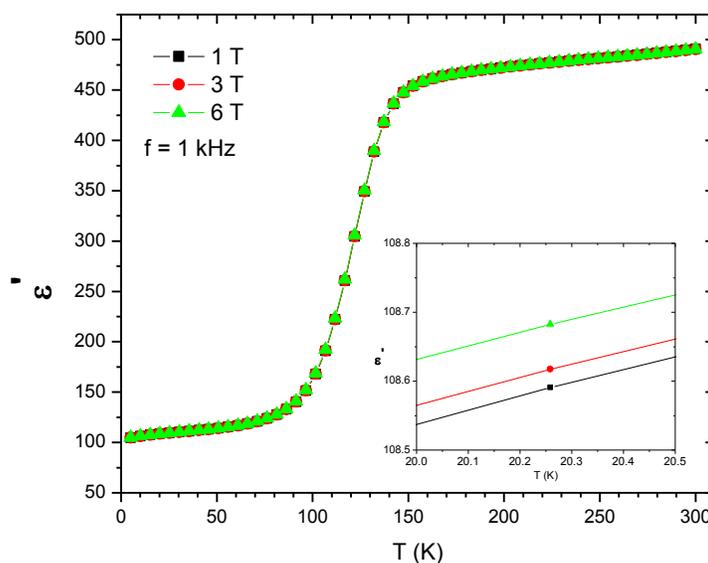
**Figura 46.** Curvas de la constante dieléctrica compleja ( $\epsilon''$ ) vs ( $\epsilon'$ ) a diferentes temperaturas de una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 70 nm de espesor.

## 5.2.2 Propiedades magnetoeléctricas

Se hicieron mediciones de la constante dieléctrica en función de la temperatura, con campo magnético aplicado, para estudiar las propiedades magneto-eléctricas de las películas. Además se midió la resistencia en función de la temperatura, con varios campos magnéticos aplicados de 1 hasta 6 T para investigar el posible comportamiento magneto-resistivo de las muestras.

En la Figura 47 se presenta la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) en función de la temperatura con campo magnético aplicado desde 1 hasta 6 T, a 1 kHz, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001), de 140 nm de espesor. Como ya se había observado, el comportamiento de la constante dieléctrica exhibe un incremento tipo escalón a partir de  $\sim 100$  K. A simple vista no es fácil observar el efecto del campo magnético, pero haciendo un acercamiento a la zona de bajas temperaturas, que es la zona de interés debido que a 27 K aparece la polarización espontánea en monocristales de  $\text{TbMnO}_3$  (Kimura et al., 2003) y a  $\sim 33$  K ya se había observado una anomalía en la magnetización en películas dopadas con

Al (ver capítulo 4.2), se aprecia el incremento en la constante dieléctrica debido al campo magnético aplicado (ver inserto de la Figura 47).



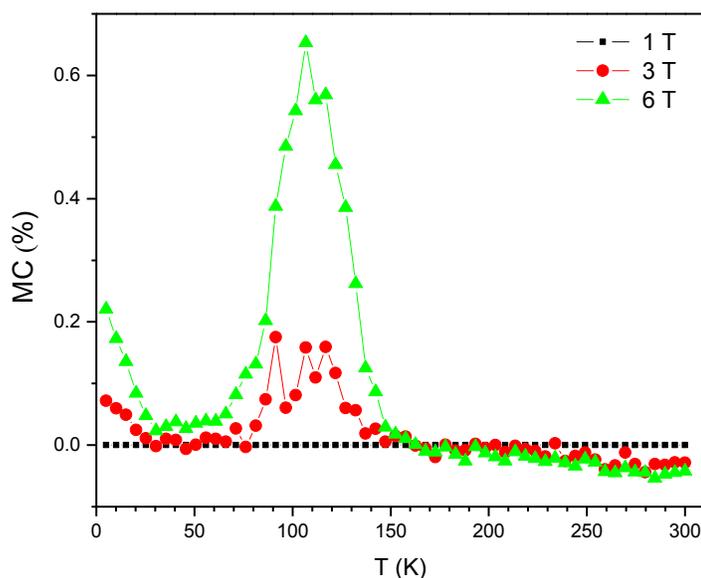
**Figura 47.** Constante dieléctrica real ( $\epsilon'$ ) en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados, de 1 a 6 T, medida a 1 kHz, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor.

Para resaltar aún más el efecto del campo magnético, se calculó la magnetocapacitancia (MC) con esta ecuación:

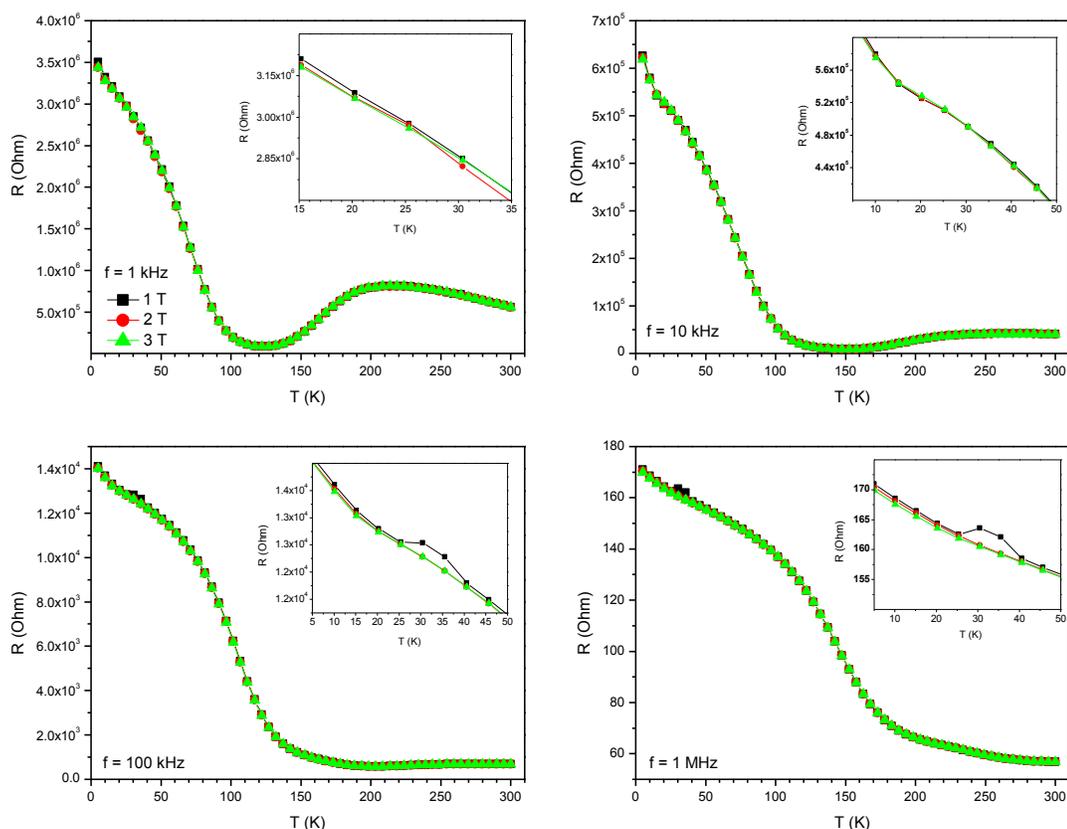
$$\text{MC (\%)} = (\epsilon'_{\text{H}} - \epsilon'_{1\text{T}}) / \epsilon'_{1\text{T}} \quad (8)$$

donde  $\epsilon'_{\text{H}}$  es la constante dieléctrica con campo y  $\epsilon'_{1\text{T}}$  es la constante dieléctrica con campo de 1 Tesla. Graficando la MC (%) en función de la temperatura se obtiene información de a qué temperatura la constante dieléctrica se ve más afectada por el campo magnético. La Figura 48 muestra la MC en función de la Temperatura  $T$  normalizada al menor campo magnético aplicado (1 T), medida a 1 kHz, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001), de 140 nm de espesor. Se observaron dos efectos principales: el primero es que a  $\sim 110$  K el incremento en la constante dieléctrica debido al campo magnético es máximo, aproximadamente de 0.6 % (ver Figura 48); y por debajo de los 30 K nuevamente el efecto del campo magnético aumenta la MC hasta un 0.2 %. Como ya se demostró que a

partir de aproximadamente 100 K se activa el mecanismo de conducción por polarones, el campo magnético puede estar afectando fuertemente a estos polarones justo a la temperatura de activación. Alrededor de los 30 K, temperatura relacionada con la aparición de la polarización espontánea, la constante dieléctrica aumenta conforme el campo aplicado aumenta. Por otro lado, en la Figura 49 se exponen las curvas de resistencia en función de la temperatura, con diferentes campos magnéticos aplicados, de 1 a 6 T, a diferentes frecuencias: a) 1 kHz, b) 10 kHz, c) 100 kHz y d) 1 MHz, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor. El efecto magnetoresistivo se hace claro en altas frecuencias, con  $H = 1$  T a la temperatura de transición  $T_{\text{lock}}$  (33 K), donde se define un pico (insertos de la Figura 49 c y d) el cual desaparece con campos magnéticos mayores. Con estos resultados se demuestra que a la  $T_{\text{lock}}$  ( $\sim 33$  K) en películas dopadas con 5% de Al existen anomalías magnéticas, dieléctricas y magneto-dieléctricas.

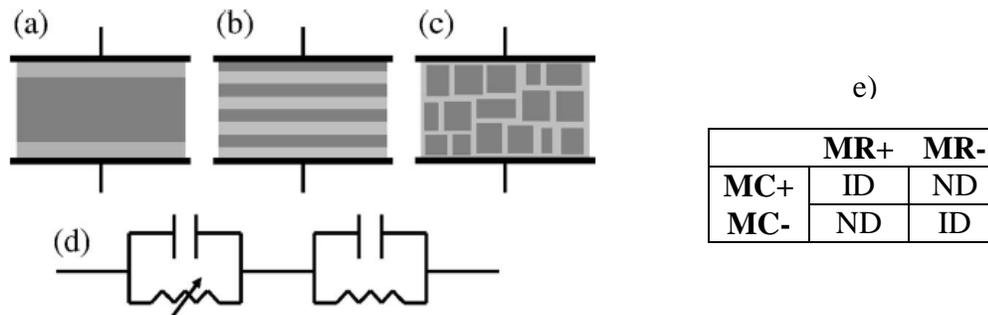


**Figura 48.** Magnetocapacitancia MC (%) en función de la temperatura, medida a 1 kHz, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor.



**Figura 49.** Resistencia en función de la temperatura, medida con campos magnéticos, de 1 a 6 T, a diferentes frecuencias: a) 1 kHz, b) 10 kHz, c) 100 kHz y d) 1 MHz, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor. Los insertos muestran un acercamiento alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica.

Catalan, G. (2006) demostró que el efecto magnetocapacitivo puede deberse a la magnetoresistencia colosal en las interfaces (por ejemplo entre granos, paredes de dominio o electrodos-película), producida por la heterogeneidad en el material (efecto Maxwell Wagner). En el caso de que el efecto del núcleo sea dominante, entendiéndose por núcleo al ‘bulto’ de la película o interior de granos, una magnetoresistencia negativa (MR-) debe producir una magnetocapacitancia positiva (MC+); mientras que si el efecto dominante es el de la interfaz (ID), una magnetoresistencia negativa (MR-) se espera que induzca una magnetocapacitancia negativa (MC-). En el caso de una magnetoresistencia positiva, lo opuesto debe ser verdadero, como se muestra en la Figura 50 e) (Catalan, G., 2006; Daumont, C., 2009).



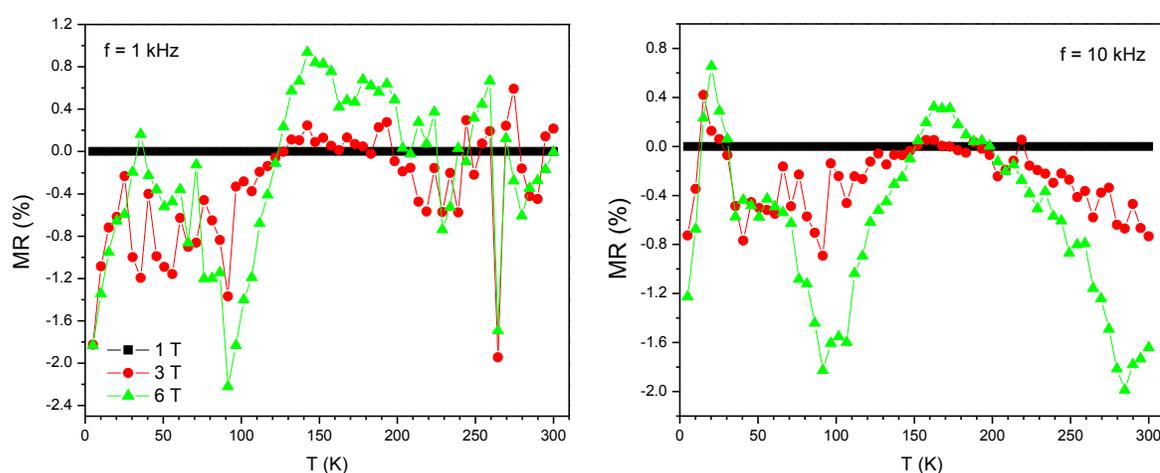
**Figura 50. Sistemas capacitivos con comportamiento magnetorresistivo Maxwell-Wagner:** a) material homogéneo con carga acumulada en capas interfaciales, b) super redes, y c) material agrupado o de granos finos cerámicos con fronteras de grano. d) Estos casos pueden modelarse por medio de dos condensadores con fugas, en serie, donde uno de los componentes de fuga es magnéticamente sintonizable. e) Correspondencia entre magnetoresistencia MR (positiva o negativa) y magnetocapacitancia MC (positiva o negativa) para los casos de interfaz-dominante (IC) o núcleo-dominante (ND).

De manera similar que con la magnetocapacitancia, se calculó la magnetoresistencia MR (%) en función de la temperatura T (K) mediante la siguiente ecuación:

$$MR (\%) = (R_H - R_{1T}) / R_{1T} \quad (9)$$

donde  $R_H$  es la resistencia con campo magnético y  $R_{1T}$  es la resistencia con campo magnético de 1 Tesla. La Figura 51 expone estos resultados para una película de  $Tb_{0.95}Al_{0.05}MnO_3/Nb:STO$  (001), de 140 nm de espesor, usando campos magnéticos de 1 a 6 T y frecuencias de: a)  $f = 1\text{kHz}$  y b)  $f = 10\text{kHz}$ . Con 1 kHz de frecuencia, por debajo de  $\sim 120\text{ K}$  se observa una MR negativa de hasta 2.2% la cual corresponde a una MC positiva (ver Figura 48) lo cual indica que la magnetoresistencia dominante es la del núcleo (ver Figura 50 e). Para temperaturas mayores de 130 K se observa mayormente una MR+ que corresponde con una MC- (Figura 48) donde de igual manera el efecto magnetorresistivo está dominado por el núcleo. Esto puede ser explicado como el efecto del campo magnético en los brincos de polarones. El efecto a bajas temperaturas mediado principalmente por el núcleo es opuesto a lo encontrado por Daumont, C. (2009) en películas de  $TbMnO_3$  de 90 nm donde la contribución principal fue debida a interfaces o fronteras de grano. A altas temperaturas él encontró el mismo efecto dominante del núcleo, el cual se debe a que estas temperaturas se activan otros mecanismos de conducción y el efecto de las paredes de

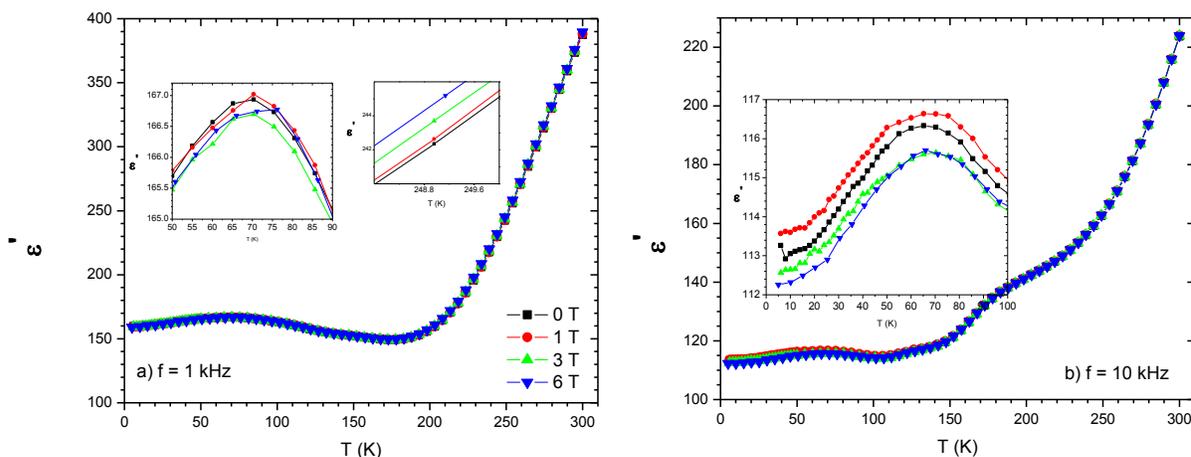
dominio se minimiza. En nuestro caso, para todo el intervalo de temperatura medido (6 a 300 K) la contribución a la magnetoresistencia fue debida al núcleo, y el efecto de las paredes de dominio fue despreciable. Tanto el dopante como el espesor también pueden estar influenciando dicho comportamiento. Otro efecto interesante es el cambio de signo en la magnetoresistencia a la temperatura de ordenamiento ferroeléctrica,  $T_{\text{lock}}$ , que en este caso tiene lugar alrededor de los 33 K. También se han observado cambios de signo en la MC a la temperatura de transición ferroeléctrica en películas de  $\text{TbMnO}_3$  (Daumont, C. 2009) y en  $\text{TbMnO}_3$  dopado con Ca (Mufti, N., 2008).



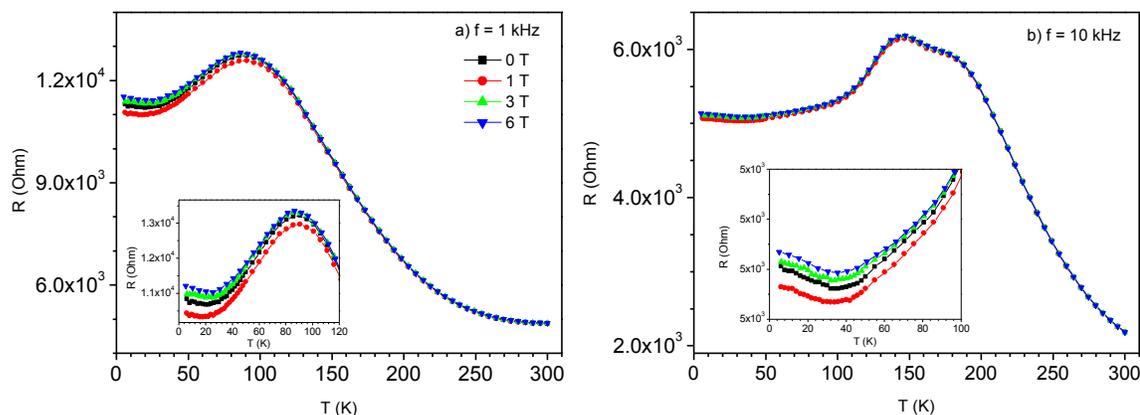
**Figura 51. Magnetoresistencia MR en función de la temperatura T para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 140 nm de espesor, a campos magnéticos de 1 a 6 T y frecuencias de: a) 1kHz y b) 10kHz.**

La Figura 52 muestra la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados, de 0 a 6 T, para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001), de 70 nm de espesor, medida a 1 kHz (a) y 10 kHz (b). Se observa el incremento tipo escalón en la constante dieléctrica a partir de  $\sim 150$  K, adicionalmente en esta configuración de medición (diferente a la de la Figura 40, ya que se llevó a cabo en otro equipo) se observa un pico alrededor de los 70 K, que pudiera estar relacionado con el ordenamiento antiferromagnético de los iones Mn, a  $T_{\text{N1}}$ , el cual, en películas más delgadas, se observó alrededor de los 68 K (ver Tabla , Capítulo IV). El efecto magnetocapacitivo es mayor a bajas temperaturas y una frecuencia de 10 kHz; mientras que para 1kHz, el efecto MC es mayor a altas temperaturas (Figura 54 c, d). Curvas de

resistencia en función de la temperatura con diferentes campos magnéticos aplicados, de 0 a 6 T, para esta misma película, se muestran en la Figura 53, a dos diferentes frecuencias: 1 kHz (a) y 10 kHz (b). La resistencia exhibe un pico alrededor de los 90 K el cual se mueve hacia más altas temperaturas conforme aumenta la frecuencia. De igual manera la



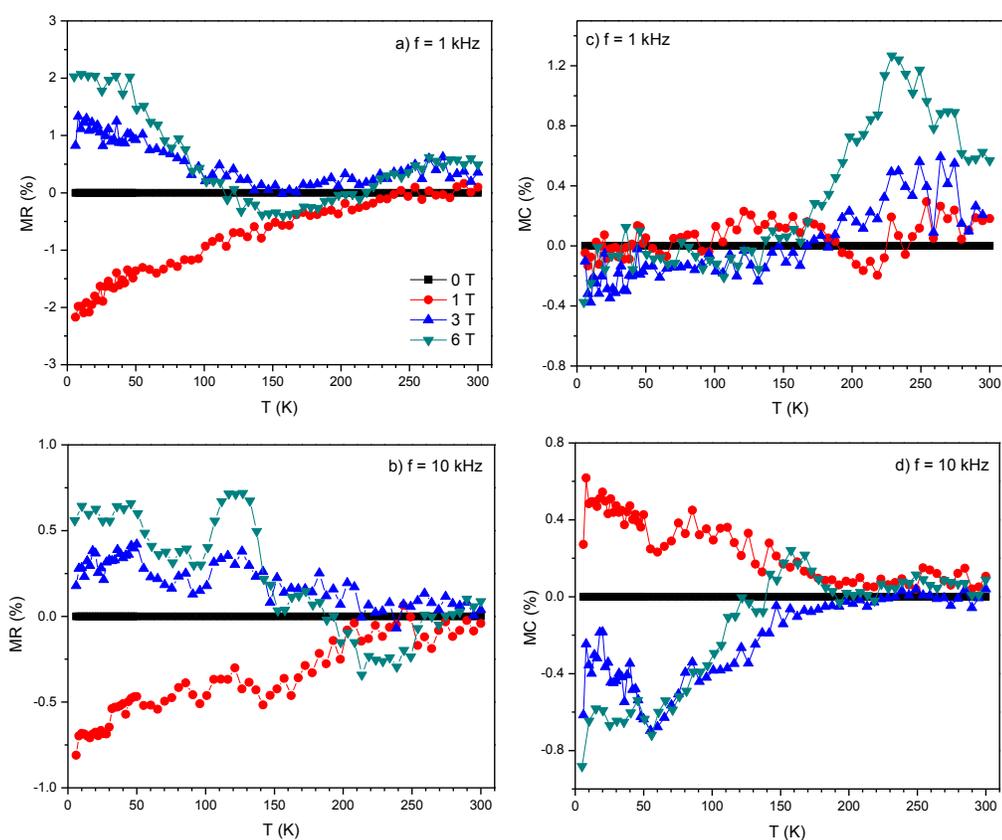
**Figura 52.** Constante dieléctrica real ( $\epsilon'$ ) en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos, de 0 a 6 T, para una película de  $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3/Nb:STO$  (001), de 70 nm de espesor medida a: a) 1 kHz y b) 10 kHz.



**Figura 53.** Resistencia en función de la temperatura, con campo magnético aplicado, de 0 a 6 T, a diferentes frecuencias: a) 1 kHz, b) 10 kHz, para una película de  $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3/Nb:STO$  (001), de 70 nm de espesor. Los insertos muestran un acercamiento a bajas temperaturas.

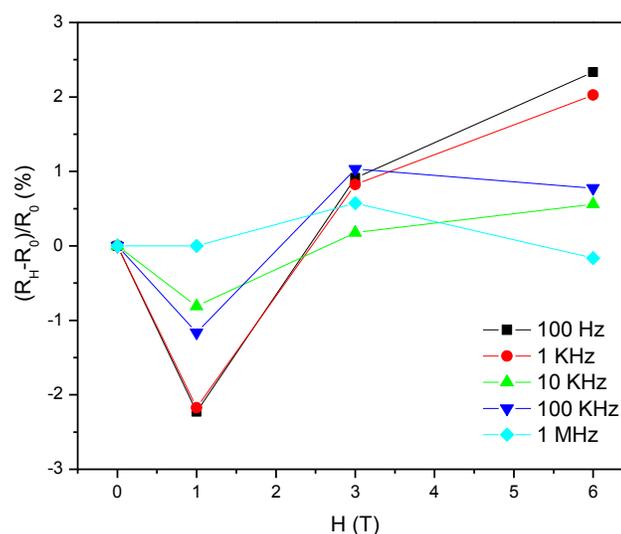
resistencia disminuye al aumentar la frecuencia. Analizando la magnetoresistencia MR en conjunto con la magnetocapacitancia MC para esta misma muestra, a 1 kHz, con campo  $H = 1$  T en casi todo el intervalo de temperatura (6 a 300 K) se observa una MR negativa que corresponde con una MC pequeña mayormente positiva (ver Figura 54 a y c) lo cual

refleja un efecto dominado por el núcleo (ver Figura 50 e). Para campos  $H > 1$  T, a bajas temperaturas se observa una  $MR+$  y una pequeña  $MC-$ , reafirmando así el efecto dominante del núcleo. Para altas temperaturas ( $T > 180$  K) se obtuvo una pequeña  $MR+$  y una  $MC+$  de hasta 1.2%, esto corresponde a una contribución mayoritariamente debida a las interfaces. Ya que esta muestra es de espesor pequeño (70 nm), para altas temperaturas y campos magnéticos grandes posiblemente las paredes de dominio y fronteras de grano contribuyen primordialmente al efecto magnetoelectrico. A más altas frecuencias ( $f > 10$  kHz) los efectos magnetoresistivos y magnetocapacitivos básicamente desaparecen, tal vez debido a los mecanismos de conducción activados por la temperatura. A bajas temperaturas se sigue manteniendo el efecto dominado por el núcleo (Figura 54.b y d).



**Figura 54.** (a,b) Magnetoresistencia MR y (c,d) Magnetocapacitancia MC, en función de la temperatura, a diferentes frecuencias: 1 kHz (a,c) y 10 kHz (b,d), para una película de  $Tb_{0.90}Al_{0.10}MnO_3$  sobre Nb:STO (001), de 70 nm de espesor.

La Figura 55 presenta el efecto del campo magnético en la resistencia, a diferentes frecuencias, desde 100 Hz hasta 1 MHz, a una temperatura de 6 K, para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 70 nm de espesor. Para  $H = 1$  T, la MR es negativa para todas las frecuencias y su valor es máximo a bajas frecuencias. Para  $H > 3$  T, la MR es positiva en todas las frecuencias, igualmente siendo máxima a bajas frecuencias. Se observaron MR de hasta 2.3 % con un campo de 6 T. El efecto de la frecuencia para todos los campos aplicados, es disminuir la magnetoresistencia.



**Figura 55.** Magnetoresistencia MR en función del campo magnético H (T), a diferentes frecuencias, para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 70 nm de espesor. Los datos fueron tomados a 6 K.

En general, tanto para las películas con 5% de Al como para las de 10% se observó un comportamiento magnetoeléctrico causado principalmente por la magnetoresistencia del núcleo. La magnetocapacitancia mostró valores pequeños de hasta 1.2%, similares a los observados en otras manganitas de tierras raras (Adem, 2008). Aunque Catalan sugiere que la magnetocapacitancia intrínseca en manganitas no dopadas se origina probablemente del efecto de magnetoresistencia gigante, en nuestras películas se obtuvo magnetoresistencia de hasta 2.3%, porcentajes pequeños en comparación con aquellos de hasta 150 % obtenidos en películas de  $\text{TbMnO}_3$  por Daumont, C. (2009), con campo aplicado de 6 T, prueba de que en nuestras muestras el efecto magnetoeléctrico es intrínseco aunque pequeño. Estas

mediciones demuestran un efecto magnetoelectrico interesante a la temperatura de transición ferroeléctrica.

### 5.3 Películas delgadas de $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$

De igual forma que en las películas dopadas con aluminio, se realizaron medidas dieléctricas en las películas dopadas con galio. Se midió la función dieléctrica (parte real,  $\epsilon'$  y parte imaginaria,  $\epsilon''$ ) en función de la temperatura, a diferentes frecuencias, en películas de  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$  sobre Nb:STO (001), con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , de 200 nm de espesor. A partir de estos datos se obtuvo información de la constante dieléctrica en el plano complejo (gráficas Cole-Cole). Además se midió la parte real de la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y la resistencia (R) en función de la temperatura, con un campo magnético externo variable: desde 0 hasta 6 T. Con estos resultados se obtuvo información de la magnetoresistencia (MR) y magnetocapacitancia (MC) de las películas.

En la Figura 56 se observan los perfiles de la constante dieléctrica a) real ( $\epsilon'$ ) y b) imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura T, para una película de  $Tb_{0.95}Ga_{0.05}MnO_3/Nb:STO$  (001), de 200 nm de espesor, a varias frecuencias. A partir de los ~100 K la constante dieléctrica sufre un incremento tipo escalón de hasta 4

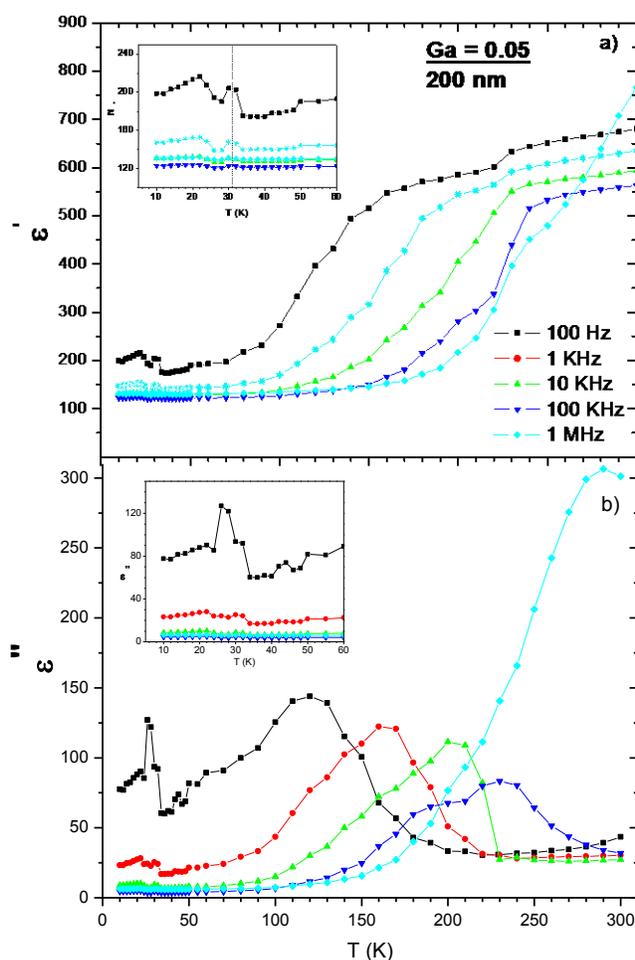


Figura 56. Constante dieléctrica a) real ( $\epsilon'$ ) y b) imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura, para una película de  $Tb_{0.95}Ga_{0.05}MnO_3$  sobre Nb:STO (001), de 200 nm de espesor, a varias frecuencias.

veces mayor a su valor. A bajas temperaturas se observa una anomalía alrededor de los 31 K, temperatura relacionada con el ordenamiento ferroeléctrico. En las medidas magnéticas de películas dopadas con 5% de Ga, y de 40 nm de espesor, se observó una anomalía alrededor de los 37 K (ver Tabla 4). Pero en este caso, ya que era una película de 200 nm, el espesor puede estar influyendo la temperatura de ordenamiento ferroeléctrico,  $T_{\text{lock}}$ , de igual manera que como se observó en las películas dopadas con Al que al aumentar el espesor, la  $T_{\text{lock}}$  se movía hacia más bajas temperaturas (ver Tabla 2). Además esta anomalía es similar a la observada en películas dopadas con Al = 0.05 (33 K) de 140 nm de espesor descrita anteriormente (ver Figura 39). Las anomalías en la parte real de la constante dieléctrica, van acompañadas de un pico en la parte imaginaria ( $\epsilon''$ ). Para la anomalía a la  $T_{\text{lock}}$  este pico permanece constante en T para todo el intervalo de frecuencias; mientras para la que aparece a partir de 100 K, el pico se desplaza hacia altas temperaturas conforme aumenta la frecuencia. Lo cual es indicativo de un dieléctrico relajador. El valor de la constante dieléctrica a temperatura ambiente osciló entre los 500 a 600, similar a lo reportado en películas de  $\text{TbMnO}_3$  (Daumont, 2009) y de  $\text{Tb}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  (ver Figura 39).

En la Figura 57 aparecen las gráficas de la constante dieléctrica a) parte real y b) imaginaria, en función de la temperatura, para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001) (con mayor grado de dopaje que la anterior), de 200 nm de espesor, a varias frecuencias. Al igual que en la película con 5% de Ga, ésta muestra un incremento tipo escalón de la constante dieléctrica, a partir de  $\sim 120$  K, aumentando su valor hasta 1 orden de magnitud mayor a bajas frecuencias ( $f < 1$  kHz), mientras que a frecuencias mayores dicho incremento decae rápidamente. Al igual que en las películas con Ga = 0.05, el incremento en la parte real de la constante dieléctrica se relaciona con un pico en la parte imaginaria, indicativo de un comportamiento tipo relajador. A bajas temperaturas también se logra percibir una anomalía a la temperatura de 31 K (ver inserto de la Figura 57 a), que está relacionada con la aparición de la polarización espontánea,  $T_{\text{lock}}$ , que en la película con 5% de Ga tiene lugar en  $\sim 32$  K (ver inserto de la Figura 56 a).

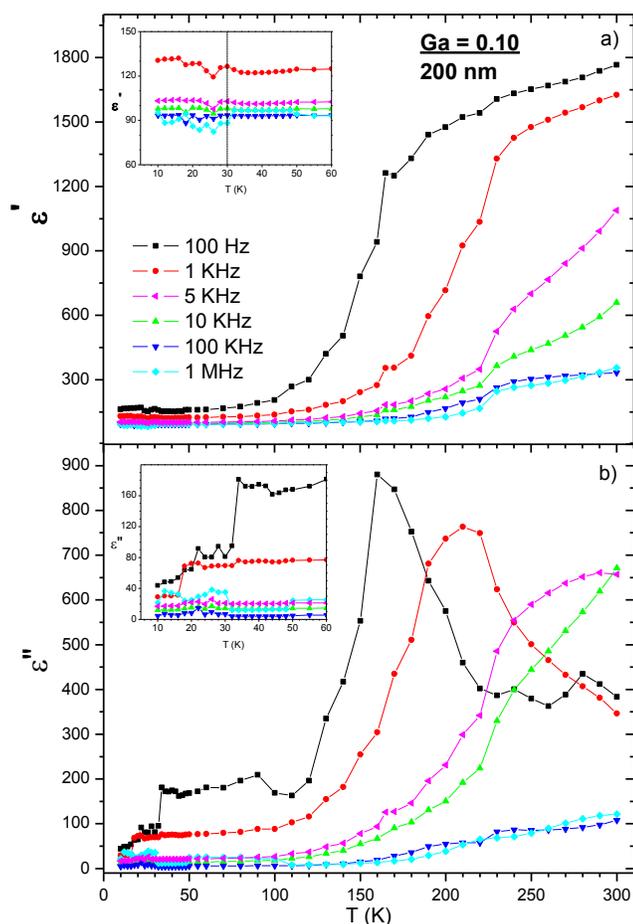
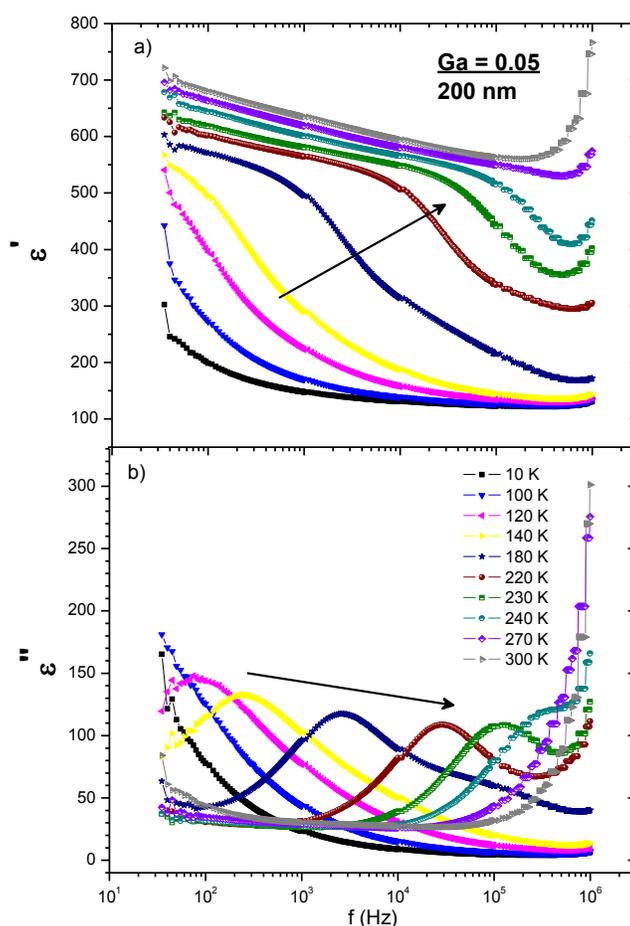


Figura 57. Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura, para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor, a varias frecuencias.

Tanto para la película con  $\text{Ga} = 0.05$  como para la de  $\text{Ga} = 0.10$ , la constante dieléctrica  $\epsilon'$  a la  $T_{\text{lock}}$ , es fuertemente dependiente de la frecuencia, de manera que su valor es mayor a bajas frecuencias (ver insertos de las Figuras 56 y 57 a). Este tipo de dispersión ya ha sido previamente observado por Goto, T., *et al.* (2004) en manganitas de tierras raras, el cual se ha relacionado con el salto de polarones. El mismo comportamiento también se ha observado en monocristales de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (Mufti, N., 2008).

Perfiles de la constante dieléctrica parte real  $\epsilon'$  y parte imaginaria  $\epsilon''$  en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas, se exponen en la Figura 58 para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor. Nuevamente la  $\epsilon'$  exhibe un

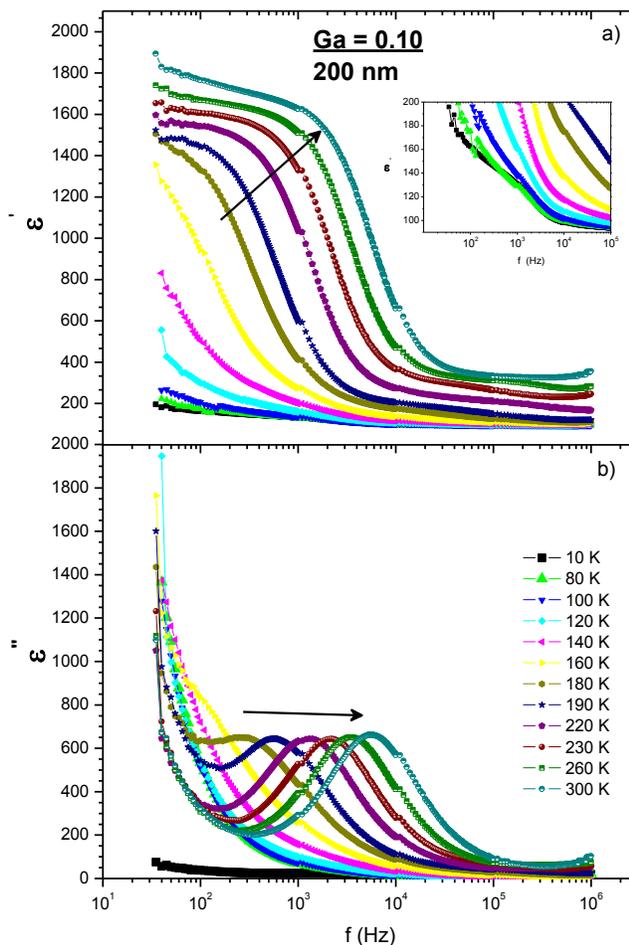
decaimiento a manera de escalón asociado a un pico en la parte imaginaria  $\epsilon''$ . Tal pico se define mejor a temperaturas mayores que 110 K, iniciando a frecuencias de  $\sim 100$  Hz, y se desplaza hacia altas frecuencias conforme aumenta la temperatura, característica de un dieléctrico relajador. Este comportamiento es similar a la película dopada con Al = 0.05 (ver Figura 41) y también ha sido observado en manganitas de tierras raras por Adem, U. (2008), Daumont, C. (2009) y Schrettle, F., *et al* (2009).



**Figura 58.** Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor, a diferentes temperaturas. Las flechas indican hacia donde aumenta la frecuencia.

La Figura 59 presenta la constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia, para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001) (mayor dopaje de Ga), de 200 nm de espesor, a diferentes temperaturas. La forma de la

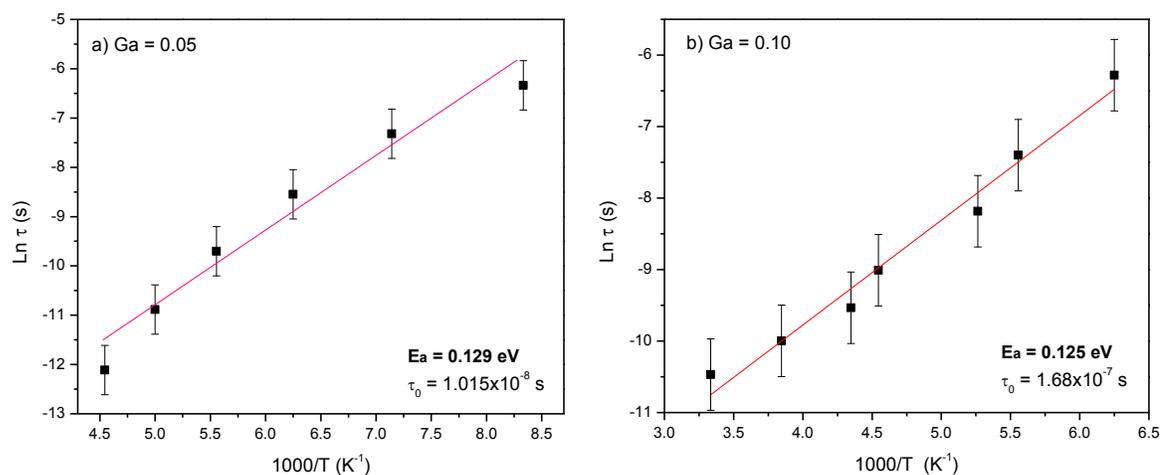
curva para  $\epsilon'$  es similar a la película dopada con Ga = 0.05 (Figura 58) y con Al = 0.05 (Figura 41), es decir que disminuye su valor en forma de escalón y a partir de cierta temperatura, el pico relacionado con las pérdidas dieléctricas  $\epsilon''$  se desplaza hacia altas frecuencias conforme aumenta la temperatura. Por ejemplo a 120 K, el pico asociado en la  $\epsilon''$  se presenta a 100 Hz y a 230 K ocurre a  $1.3 \times 10^5$  Hz. A diferencia de la película dopada con 5% de Ga, en la cual la relajación comenzaba alrededor de los 110 K (ver Figura 58), cuando el dopaje aumenta a 10%, la relajación comienza a partir de 160 K. En consecuencia el galio influencia los mecanismos relajadores haciendo que se activen a mayores temperaturas. A temperaturas menores que 100 K, en el inserto se la Figura 59 (a) se nota un pequeño hombro a  $10^3$  Hz, que permanece constante a bajas temperaturas, de manera similar a las películas dopadas con Al (Figuras 41 y 42).



**Figura 59.** Constante dieléctrica a) parte real ( $\epsilon'$ ) y b) parte imaginaria ( $\epsilon''$ ) en función de la frecuencia para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3$ ,  $s = 200$  nm, sobre Nb:STO (001) a diferentes temperaturas. Las flechas indican hacia donde aumenta la frecuencia.

La Figura 60 contiene las curvas de Arrhenius del tiempo de relajación  $\tau$  para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$  con a)  $x = 0.05$  y b)  $x = 0.10$  sobre Nb:STO (001), de 200 nm de espesor. De la pendiente del ajuste lineal a altas temperaturas se obtiene la energía de activación, que para el caso de la película con Ga = 0.05 fue de 0.129 eV, con

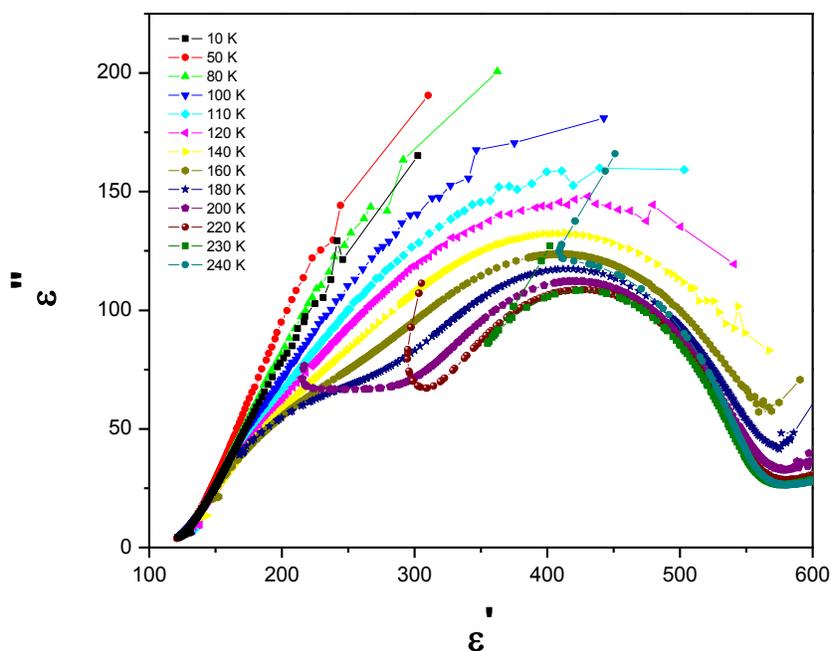
$\tau_0 = 1.015 \times 10^{-8}$  s; y para la de Ga = 0.10 fue de 0.125 eV, con  $\tau_0 = 1.68 \times 10^{-7}$  s. Estas energías de activación son más cercanas a las obtenidas con monocristales de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , las cuales fueron de 0.176 eV y 0.107 eV, respectivamente (Adem, U., 2008). Asimismo se observa una disminución de la energía de activación conforme aumenta la cantidad de dopante. Para otras manganitas se han encontrado energías de activación similares: 0.269 eV para  $\text{TbMnO}_3$ , 0.215 eV para  $\text{LaMnO}_3$ , 0.245 eV para  $\text{NdMnO}_3$  y 0.373 eV para  $\text{HoMnO}_3$  (Martin-Carron, L., *et al*, 2001) las que atribuyen a saltos de polarones (Goto, T., *et al*, 2004; Martin, X., *et al*, 2008). Las energías de activación en manganitas se relacionan con el grado de distorsión Jahn-Teller el cual incrementa conforme aumenta la distorsión (Martin-Carron, L., *et al*, 2001). En este caso las encontradas en las películas dopadas con 5 y 10% de Ga (0.129 eV y 0.125 eV, respectivamente) son comparables con la energía de activación obtenida para la película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{MnO}_3$  ( $E_a = 0.13$  eV, Figura 44), y son menores que la del  $\text{TbMnO}_3$  en monocristales (0.269 eV), sugiriendo que el grado de distorsión Jahn-Teller se reduce en películas delgadas conforme aumenta el dopante, en concordancia con octaedros de oxígeno menos distorsionados.



**Figura 60.** Curvas de Arrhenius del tiempo de relajación  $\tau$ , para películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), con a)  $x = 0.05$  y b)  $x = 0.10$ , de 200 nm de espesor.

### 5.3.1 Espectroscopia de impedancias

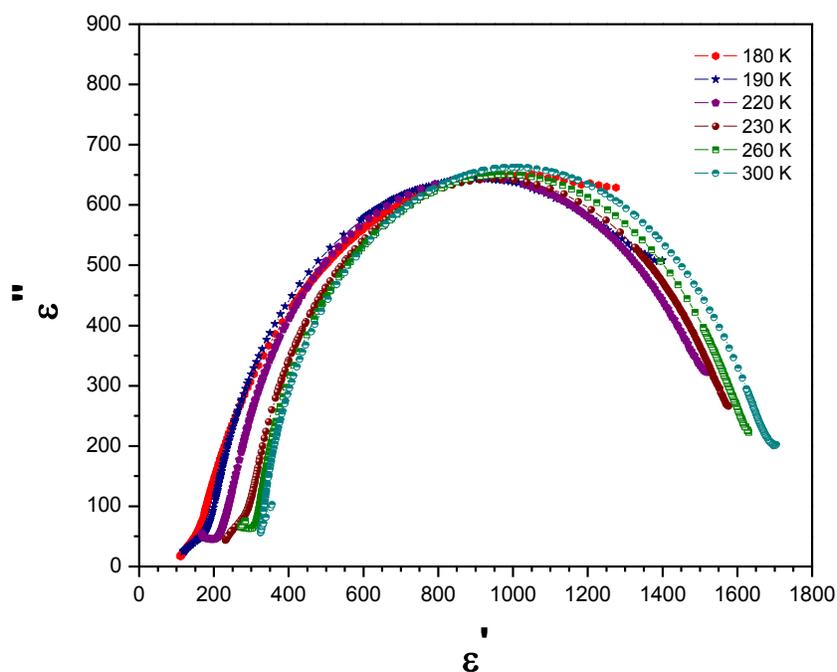
La Figura 61 exhibe las curvas de Cole-Cole, a diferentes temperaturas, de una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor. Esta gráfica presume que a bajas temperaturas ( $< 100$  K) no existe relajación, contrario a lo encontrado en las películas dopadas con Al (Figuras Figura 45 y Figura 46) ya que no se perfila ningún semicírculo. A temperaturas mayores de 110 K se comienza a observar un semicírculo dependiendo de la temperatura, uno o dos semicírculos, cada uno asociado a un modo distinto de relajación, debidos a brincos de polarones principalmente. Al parecer este comportamiento suele ser característico de manganitas (Schrettle, F., *et al*, 2009; Daumont, C., 2009), al igual que lo observado en las películas dopadas con aluminio.



**Figura 61.** Curvas de la constante dieléctrica parte imaginaria  $\epsilon''$  vs real  $\epsilon'$ , a diferentes temperaturas, de una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor.

En la Figura 62 aparecen las curvas Cole-Cole para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor. Contrario a la película dopada con  $\text{Ga} = 0.05$ , aquí se traza un solo semicírculo a altas temperaturas, característico de la

relajación tipo Debye asociado a un modelo de capacitancia y resistencia en serie (Figura 50). Los valores de la constante dieléctrica estática,  $\epsilon_s$ , a bajas frecuencias, y de la constante dieléctrica dinámica a altas frecuencias,  $\epsilon_\infty$ , pueden obtenerse a partir de estas curvas. Se encontraron valores alrededor de los 1800 para  $\epsilon_s$  y de  $\sim 300$  para  $\epsilon_\infty$ . Con estos datos se calculó la parte real de la constante dieléctrica usando la ecuación de Cole-Cole (ecuación 6, pág. 22), a diferentes temperaturas, el ajuste (con líneas continuas de color rojo) se muestra en la Figura 63, obteniéndose gran concordancia con los valores de la medición. El elevado valor de la constante dieléctrica estática  $\epsilon_s$  de  $\sim 1800$  puede deberse al confinamiento de polarones en las paredes de dominio, causando una barrera tipo Schottky en las paredes o en la interfaz electrodo-película como lo explica Daumont, C. (2009) y Adem, U. (2008) en diferentes manganitas.



**Figura 62.** Curvas de la constante dieléctrica compleja  $\epsilon''$  vs  $\epsilon'$  a diferentes temperaturas, de una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor.

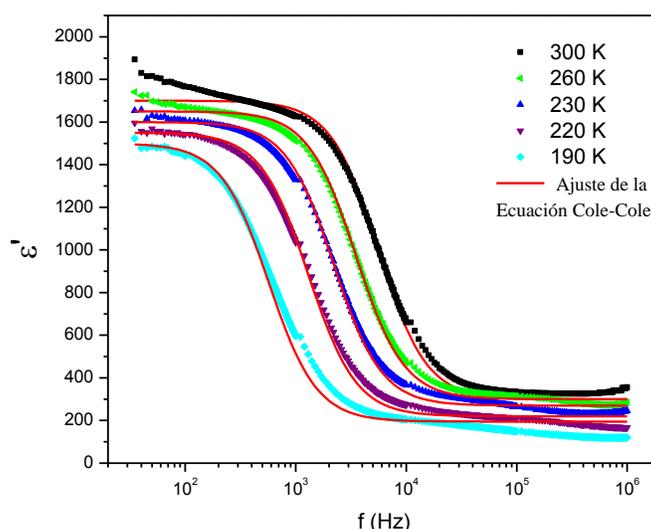
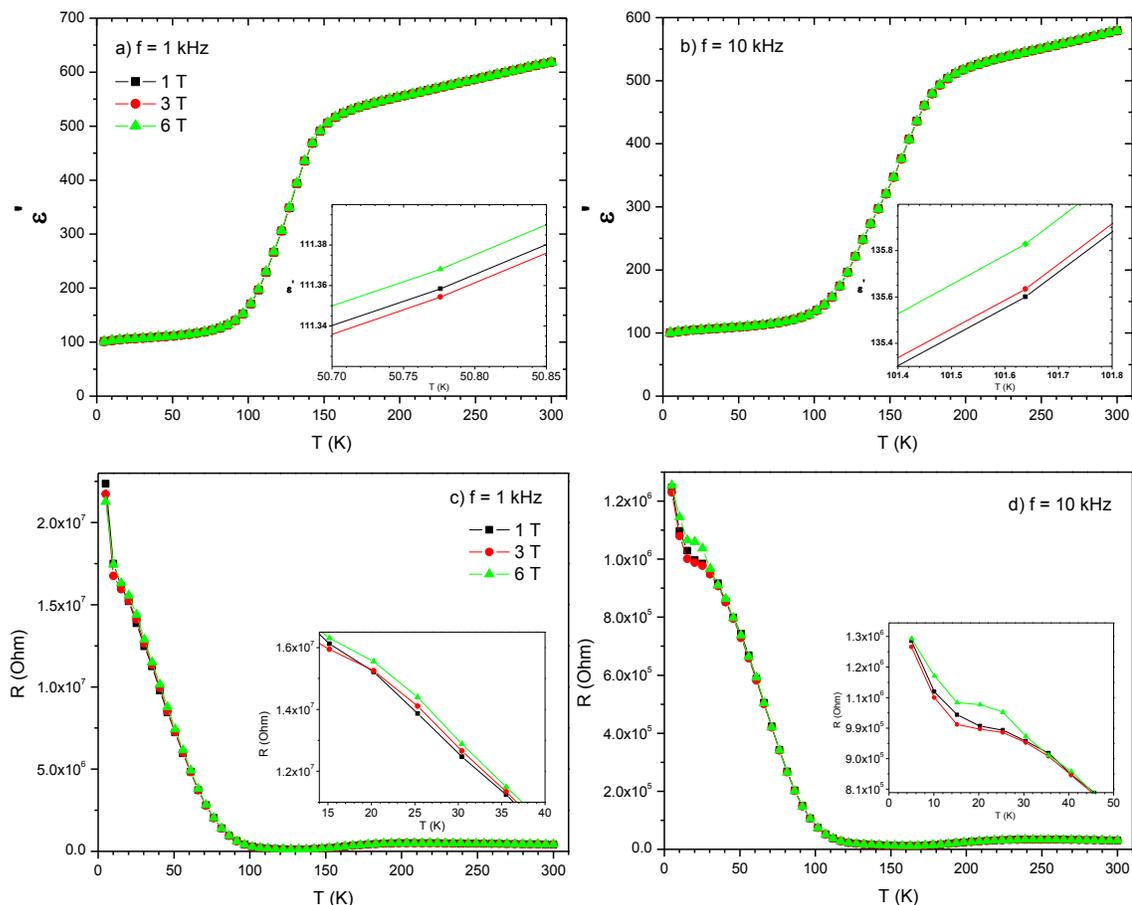


Figura 63. Parte real de la constante dieléctrica  $\epsilon'$  en función de la frecuencia, a varias temperaturas, para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor. Las líneas continuas en roja muestran el ajuste a partir de ecuación Cole-Cole.

### 5.3.2 Propiedades magnetoeléctricas

Se midió la capacitancia y la resistencia eléctrica en función de la temperatura, con campo magnético externo variable, de 1 a 6 T, en películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , de 200 nm de espesor. La Figura 64 muestra el valor de  $\epsilon'$  (a,b) y resistencia  $R$  (c,d) en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), con 200 nm de espesor, medidas a 1 kHz (a,c) y 10 kHz (b,d). La constante dieléctrica se comporta de la misma manera antes descrita para la Figura 56, con un incremento tipo escalón a partir de  $\sim 100$  K. No se observaron cambios significativos a simple vista en la curva de  $\epsilon'$  vs  $T$  a bajas temperaturas, posiblemente por la configuración de la medición (diferente a la Figura 56) y el paso de medición (en este caso fue de 5 K y no de 1.5 K). El efecto de campo magnético en la constante dieléctrica no es muy grande, sin embargo los insertos de la Figura 64 a y b demuestran que sí afecta su valor. Más adelante se discutirá el porcentaje de magnetocapacitancia alcanzado en esta muestra. Así mismo el efecto magnetoresistivo es más notable a bajas temperaturas ( $< 70$  K). Los insertos de las Figura 64 c y d hacen

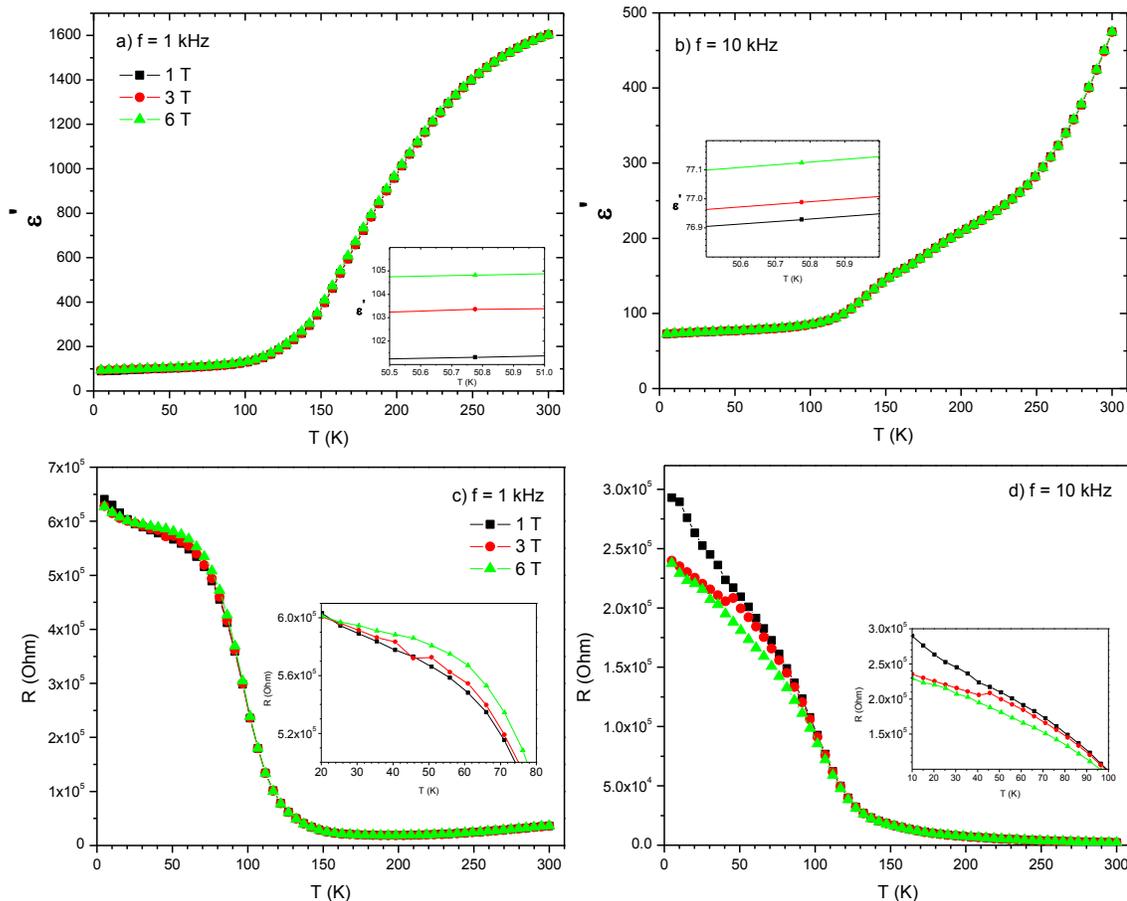
visibles los efectos del campo magnético sobre la resistencia de la película. Inclusive a mayor frecuencia (Figura 64 d), por debajo de los 30 K (temperatura de ordenamiento ferroeléctrico), es mayor el efecto del campo magnético en la resistencia, es decir se observa un incremento mayor en la resistencia a 6 T.



**Figura 64.** Constante dieléctrica  $\epsilon'$  (a,b) y resistencia  $R$  (c,d) en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados, de 1 a 6 T, para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor, medidas a 1 kHz (a,c) y 10 kHz (b,d).

De igual manera en la Figura 65 (a,b) se expone la constante dieléctrica  $\epsilon'$  y (c,d) la resistencia  $R$  en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados, de 1 a 6 T, pero en este caso para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor, a diferentes frecuencias: 1 kHz (a,c) y 10 kHz (b,d). La forma de la curva es igual que la de 5 % de Ga, solo que en ésta el incremento tipo escalón comienza a más altas temperaturas, aproximadamente a 130 K, y a mayor frecuencia su valor decae rápidamente

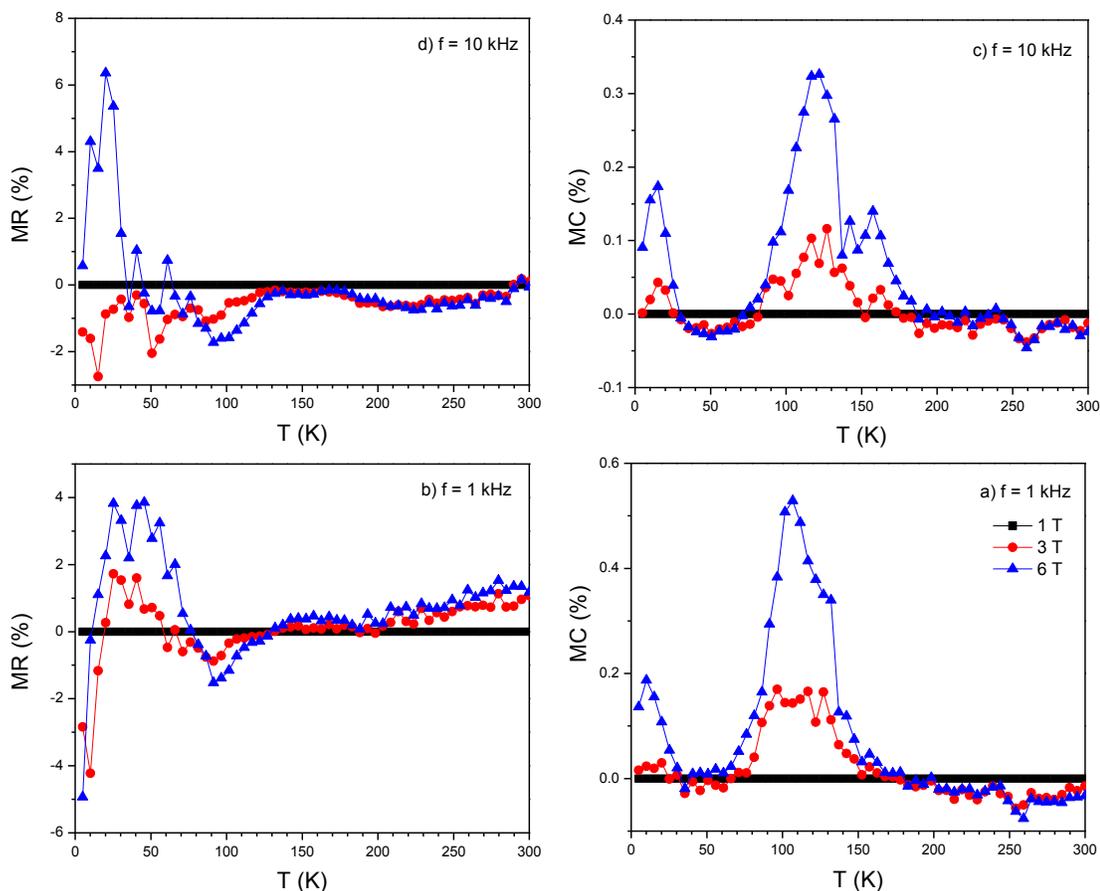
(ver Figura 65 a y b). También se observa que la constante dieléctrica aumenta ligeramente su valor conforme aumenta el campo magnético aplicado. El efecto del campo magnético es más notable en la resistencia eléctrica a bajas temperaturas (<100 K) y altas frecuencias (10 kHz), como se nota en la Figura 65 c y d.



**Figura 65.** (a,b) Constante dieléctrica  $\epsilon'$  y (c,d) resistencia eléctrica  $R$  en función de la temperatura, a diferentes campos magnéticos aplicados: de 1 a 6 T, para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor, medidas a 1 kHz (a,c) y 10 kHz (b,d).

Con la ecuación 8, pág. 66 se calculó la magnetocapacitancia, MC, y de manera similar la magnetoresistencia, MR (ecuación 9, pág. 69). La Figura 66 exhibe los resultados obtenidos para la película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), de 200 nm de espesor a diferentes frecuencias: 1 kHz (a,b) y 10 kHz (c,d). A la frecuencia de 1 kHz y temperaturas mayores de 150 K se observa una magnetoresistencia positiva (MR+) relacionada con una magnetocapacitancia negativa (MC-), lo que de acuerdo a la tabla de la Figura 50

corresponde a un efecto dominado por el núcleo. Posteriormente hay una zona intermedia entre  $80 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$  en la cual se obtiene una  $MR^-$  y una  $MC^+$  que de igual manera está relacionada con un efecto dominado por el núcleo. En este rango de temperatura es donde se obtiene el máximo valor de  $MC$ , de  $0.5\%$ , a  $T = 107 \text{ K}$ , y  $H = 6 \text{ T}$ . Entre  $20$  y  $80 \text{ K}$  se



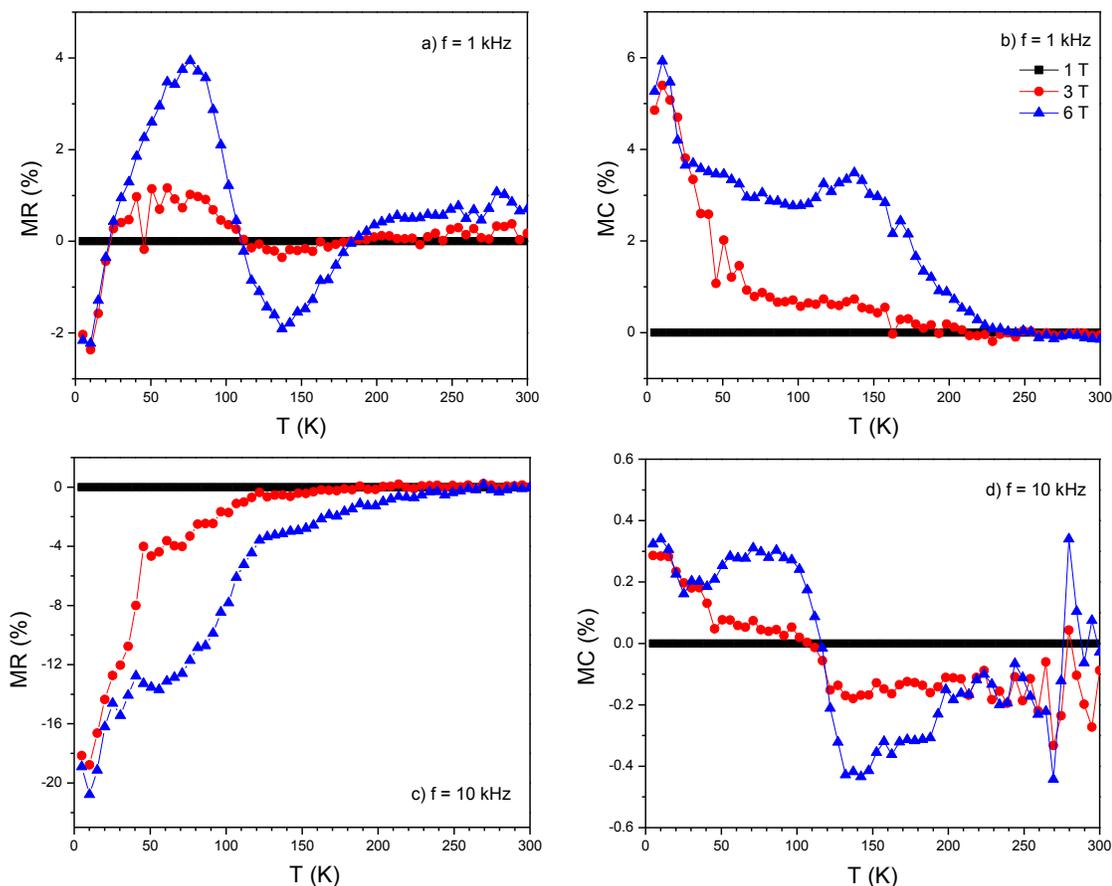
**Figura 66. (a,c) Magnetoresistencia  $MR$  (%) y (b,d) Magnetocapacitancia  $MC$  (%) en función de la temperatura a diferentes frecuencias, 1 kHz (a,b) y 10 kHz (c,d) para una película de  $\text{Tb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{MnO}_3$  sobre  $\text{Nb:STO}$  (001) de 200 nm de espesor.**

notan una  $MR^+$  y una  $MC^+$ , en este intervalo de temperatura el efecto dominante es el de interfaces, posiblemente por acumulación de carga en las interfaces de paredes de dominio o electrodo-película. La  $MR$  cambia de signo de  $+$  a  $-$  alrededor de los  $15 \text{ K}$ , intervalo en el que la  $MC$  alcanza otro máximo en su valor, pudiendo ser esto indicativo de un ordenamiento magnetoeléctrico a bajas temperaturas, ya que como se observó en la medidas magnéticas (Figura 37) en la película dopada con  $\text{Ga} = 0.05$ , la  $T_{\text{N}1}$  aparece a los

13 K. Para frecuencias de 10 kHz, por encima de 180 K se percibe un efecto dominado por interfaces, esto puede explicarse que a mayor frecuencia y altas temperaturas se vuelve más importante el efecto de la carga en las paredes de dominio o fronteras de grano. Entre 80 K y 170 K se encuentra una MR- y una MC+, en la cual el efecto del núcleo vuelve a ser el predominante. De 30 K a 70 K nuevamente el efecto de la interfaz es el dominante ya que se observa una MR- con una MC-. A los ~30 K, temperatura relacionada con la aparición de la polarización espontánea ( $T_{\text{lock}}$ ), tanto la MR como la MC cambian de signo, lo que se asocia a un efecto magnetoelectrico. A bajas temperaturas (<30 K) con campo magnético aplicado de 3 T, el efecto dominante es el del núcleo (MR-, MC+), pero a 6 T éste cambia (MR+, MC+) a ser dominado por interfaces. Por otro lado se sabe que a campos grandes la polarización cambia de estar en el eje *c* al eje *a* (Kimura, T., *et al*, 2005). Además Fiebig, M., *et al* (2003) determinaron el complejo diagrama de fases magnéticas de algunas manganitas, en el cual se presenta una gran competencia entre 2 estructuras principalmente (A y B) (Blundell, S., 2001) a bajas temperaturas y campos magnéticos altos. Estas dos posibilidades pueden ser las causantes del cambio de signo de la MR. El máximo valor de MR alcanzado fue de 6.4% a 20 K y 10 kHz.

La Figura 67 presenta la MR (a,c) y MC (b,d) en función de la temperatura, a diferentes frecuencias, 1 kHz (a,b) y 10 kHz (c,d), para una película de  $\text{Tb}_{0.90}\text{Ga}_{0.10}\text{MnO}_3$  sobre Nb:STO (001), de 200 nm de espesor. Para altas temperaturas, a 1 kHz se observa una MR+ con una MC- pero esta última muy cercana a cero, lo que indica una alta conductividad, y por lo cual el efecto del campo magnético es despreciable sobre la MC, aunque aún sea levemente considerable en la MR. De 110 K a 180 K se percibe una MR- relacionada con una MC+, efecto que está dominado por el núcleo de la película. Para temperaturas entre 23 K y 110 K se nota una MR+ con una MC+, fenómeno que está relacionado con un efecto dominante debido a interfaces. Nuevamente al igual que en la película con Ga = 0.05, la MR cambia su signo de + a -, pero en este caso lo hace a ~23 K. Los efectos magnetoelectricos aumentan conforme aumenta el campo magnético aplicado. A 1 kHz, el valor máximo de MR obtenido fue de 4% a 77 K; y para la MC fue de 6% a 10 K. Para frecuencias de 10 kHz, a temperaturas mayores que 117 K, se obtuvo una MR- con

una MC-, indicando un efecto dominante de la interfaz, lo mismo que pasa con la película de Ga = 0.05 a altas temperaturas y altas frecuencias. Por debajo de 117 K se observa una MR- y una MC+ lo que corresponde a un efecto dominado por el núcleo. El valor máximo obtenido de magnetoresistencia fue de -20% a 10 K y 10 kHz.



**Figura 67.** (a,c) Magnetoresistencia MR y (b,d) Magnetocapacitancia MC en función de la temperatura, a diferentes frecuencias, 1 kHz (a,b) y 10 kHz (c,d), para una película de  $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$  sobre Nb:STO (001), de 200 nm de espesor.

En general tanto para las películas dopadas con 5% de Ga como con 10% , a 1 kHz, se observó que para altas temperaturas el efecto dominante es debido al núcleo, modo que cambia a 10 kHz, donde ahora es dominado por las interfaces. La temperatura y frecuencias altas comienzan a activar mecanismos de conducción por las paredes de dominio o fronteras de grano. A bajas temperaturas, para 1 kHz, el efecto primordial es debido a

interfaces para las dos concentraciones de Ga; a 10 kHz, cambia a ser dominado por el núcleo.

En resumen se observaron efectos magnetoeléctricos notables a la temperatura de ordenamiento ferroeléctrico ( $T_{\text{lock}}$ ) así como también a la  $T_{\text{NI}}$  (temperatura de ordenamiento magnético de los iones  $\text{Mn}^{+3}$ ), en películas de  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3/\text{Nb:STO}$  (001), con  $x = 0.05$  y  $0.10$ , de 200 nm de espesor, lo que presume un acoplamiento entre propiedades magnéticas y dieléctricas.

## Capítulo 6

---

### Conclusiones y sugerencias

---

#### 6.1 Conclusiones

Con base en los objetivos e hipótesis planteados y a los resultados obtenidos, las conclusiones de este trabajo de investigación son:

- ♣ Se logró crecer exitosamente películas de  $Tb_{1-x}(Al-Ga)_xMnO_3$  con  $x = 0, 0.05$  y  $0.10$ , sobre sustratos cristalinos de  $SrTiO_3$  y  $Nb:SrTiO_3$  orientados en la dirección (001) a diferentes espesores mediante la técnica de Ablación de Laser Pulsado (PLD).
- ♣ Se obtuvieron películas de una sola fase cristalina que crecieron epitaxialmente en la dirección (001) del  $TbMnO_3$ .
- ♣ Mediante el crecimiento del compuesto  $Tb_{1-x}(Al-Ga)_xMnO_3$  en película delgada se reduce la distorsión de los octaedros Mn-O de la película, en comparación con el compuesto en bulto o en monocristal, los cuales se posicionan justo en medio de los huecos octaédricos del sustrato.
- ♣ Al crecer películas delgadas de  $Tb_{1-x}(Al-Ga)_xMnO_3$ , las temperaturas de transición magnéticas  $T_{N1}$  y  $T_{N2}$ , se desplazan hacia altas temperaturas en comparación con el monocristal de  $TbMnO_3$ . La presión química debido a la diferencia de radios iónicos entre el  $Tb^{+3}$ , el  $Al^{+3}$  y el  $Ga^{+3}$ , sumada a la tensión-deformación del sustrato-película, pueden ser la causa de tales efectos.
- ♣ Las medidas dieléctricas de las películas demuestran su transición paraeléctrica-ferroeléctrica, sucede alrededor de los 30 K, unos 3 K por encima de la temperatura de transición del cristal de  $TbMnO_3$ .

- ♣ Las energías de activación encontradas confirman que el grado de distorsión Jahn-Teller se reduce en las películas de  $Tb_{1-x}(Al-Ga)_xMnO_3$  a comparación con el material en bulto, en concordancia con una red cristalina menos distorsionada.
- ♣ El dopaje con Al y Ga en películas de  $TbMnO_3$  provocan el aumento del comportamiento ferromagnético, es decir, que tanto el campo coercitivo como la magnetización remanente aumentan. Esto puede favorecer la reducción de la distorsión Jahn-Teller y de esta manera generar un mayor desequilibrio de espines cantedos.
- ♣ El comportamiento magnetoeléctrico de las películas dopadas con Al se debe primordialmente a la magnetoresistencia causada por el efecto del núcleo (i. e. por el 'bulto' de la película).
- ♣ En películas dopadas con Al, la magnetoresistencia disminuye conforme se aumenta la frecuencia, para todos los campos magnéticos aplicados.
- ♣ El máximo valor obtenido de la constante dieléctrica fue de  $\epsilon_s \sim 1800$  en la película de  $Tb_{0.90}Ga_{0.10}MnO_3$ , lo que puede deberse al confinamiento de polarones en las paredes de dominio o la interfaz electrodo-película, y que genera una barrera tipo Schottky.
- ♣ En películas dopadas con Ga, la temperatura y altas frecuencias activan mecanismos de conducción por las paredes de dominio o fronteras de grano. A bajas temperaturas y bajas frecuencias tal mecanismo es dominado por las interfaces.
- ♣ Las medidas dieléctricas, magnéticas y magnetoeléctricas confirman el acoplamiento entre propiedades magnéticas y dieléctricas a la temperatura de ordenamiento ferroeléctrico ( $T_{lock} \sim 30$  K) en películas de  $Tb_{1-x}(Ga/Al)_xMnO_3$ .
- ♣ Las películas delgadas de  $TbMnO_3$  dopadas con Al o Ga pueden considerarse dentro de los pocos multiferroicos que presentan ferromagnetismo y ferroelectricidad con acoplamiento entre sí.
- ♣ De acuerdo a la hipótesis de esta tesis, se resume que efectivamente, al dopar el  $TbMnO_3$  con Ga y Al, y crecerlo en forma de película delgada, las propiedades ferroicas se modifican; las temperaturas de transición magnética y ferroeléctrica se desplazan hacia altas temperaturas, el ferromagnetismo aumenta y se confirma el

acoplamiento entre las propiedades magnéticas y dieléctricas, esto es, se obtiene el comportamiento magnetoeléctrico.

## 6.2 Sugerencias

- Debido a la limitación de los equipos tanto para el crecimiento de las películas, como para la realización de las medidas magnéticas y dieléctricas, se recomienda crecer películas de  $Tb_{1-x}Al_xMnO_3$  sobre  $Nb:SrTiO_3$  variando espesores, ya que en este trabajo solo se pudieron medir propiedades dieléctricas a un único espesor. De manera similar se recomienda crecer muestras  $Tb_{1-x}Ga_xMnO_3$  sobre  $SrTiO_3$  variando espesores y hacer el estudio magnético.
- Se sugiere utilizar otros sustratos, como  $LaAlO_3$  y con parámetros de red adecuados que permitan un crecimiento epitaxial, para comparar sus propiedades multiferroicas.
- Debido a la relativa facilidad de crecimiento epitaxial de los compuestos considerados sobre  $SrTiO_3$  y otros sustratos, sería de gran importancia realizar un estudio microscópico-estructural más completo, tanto de la interfaz sustrato-película, como en el plano de la película.
- Ya que las publicaciones sobre materiales multiferroicos han aumentado enormemente en los últimos 10 años, se recomienda fuertemente la adquisición de un magnetómetro SQUID en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, ya que tal equipo, en conjunto con el que actualmente se cuenta para medidas dieléctricas, puede llegar a posicionar fuertemente al grupo de Materiales Avanzados de este Centro como uno de los principales grupos a nivel internacional en el estudio de los materiales multiferroicos.

## Referencias bibliográficas

- Adem, U. (2008). Magnetodielectric Coupling in Multiferroic Transition Metal Oxides. (Tesis de doctorado). Universidad de Groningen, Groningen, Holanda.
- Asamitsu, A., Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, T. Tokura. (1995). A structural phase transition induced by an external magnetic field, *Nature*, 373: 407.
- Ascher, E., H. Rieder, H. Schmid, H. & Stössel. (1966). Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite,  $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ , *Journal of Applied Physics*, 37: 1404.
- Bamfield, P. (2001). *Chromic Phenomena, Technological Applications of colour chemistry*. Cambridge, UK, The royal Society of Chemistry.
- Barsoukov, E. and Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy*. Hoboken, New Jersey, Wiley-Interscience.
- Blasco, J., Ritter, C., García, J., de Teresa, J. M., Pérez-Cacho, J. and Ibarra, M. R. (2000). Structural and magnetic study of  $\text{Tb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  perovskites. *Physical Review B*, 62(9), 5609-5618.
- Blundell, S. (2001). *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford, USA, Oxford University Press Inc.
- Brixel, W. J., Rivera, P., Steiner, A., Schmid, H. (1988). *Ferroelectrics* 79, 201.
- Catalan, G. (2006). Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling. *Applied Physics Letters*, 88(10), 102902. doi:10.1063/1.2177543
- Cui, Y., Wang, C., & Cao, B. (2005).  $\text{TbMnO}_3$  epitaxial thin films by pulsed-laser deposition. *Solid State Communications*, 133(10), 641–645. doi:10.1016/j.ssc.2005.01.002
- Cui, Y., Zhang L., Xie, G., Wang, R. (2006). Magnetic and transport and dielectric properties of polycrystalline  $\text{TbMnO}_3$ . *Solid State Communications* 138, 481-484.
- Cui, Y., Wang, R. and Qian, J. (2007). Effect of cation addition on dielectric properties of  $\text{TbMnO}_3$ . *Physica B*, 392, 147-150.
- Curie, P. 1894. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys.* 3 (Ser. III): 393-415.
- Chan, T. S., Liu, R. S., Lien, Y. H., Huang, C. Y. and Lin, J. G. (2005). Crystal Structure, Magnetic and Electrical Properties of  $(\text{Tb}_{1-x}\text{Na}_x)\text{MnO}_3$  ( $x = 0$  and 0.15). *Chinese Journal of Physics* 43(3), 757-762.

- Daumont, C. J. M. (2009). Multiferroic perovskites under epitaxial strain : The case of TbMnO<sub>3</sub> thin films. (Tesis de doctorado). Universidad de Groningen, Groningen, Holanda.
- Daumont, C. J. M., Mannix, D., Venkatesan, S., Catalan, G., Rubi, D., Kooi, B. J., De Hosson, J. T. M., et al. (2009). Epitaxial TbMnO<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates: a structural study. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 21(18), 182001. doi:10.1088/0953-8984/21/18/182001
- Drobyshev, L. A., Al'shin, B. I., Tomashpol'skii, Y. Y., Venevtsev, Y. N. (1970). *Soviet physics crystallography*, 14, 634.
- Elsevier. Scopus (2012). Recuperado de:  
<http://www.scopus.co/home.url;jsessionid=254D2F5F36A02F50202DAA75183A82B.E.WXhD7YyTQ6A7Pvk9AIA>
- Eerenstein, W., Mathur, N. D., Scott, J. F. (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* 442 (7104), 759-765. doi:10.1038/nature05023
- Fiebig, M., Lottermoser, Th., Lonkai, Th., Goltsev, A. V., Pisarev, R. V. (2005). Magnetoelectric effects in multiferroic manganites. *Journal of magnetism and magnetic materials* 290-291, 883-890.
- Fiebig, M., Lottermoser, Th., Kneip, M. K. and Bayer, M. (2006). Correlations between magnetic and electrical orderings in multiferroics manganites. *Journal of Applied. Physics* 99(8), 08E302.
- Fiebig, M. (2005). Revival of the magnetoelectric effect. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38(8), R123-R152.
- Freeman, A. J. & Schmid, H. (1975). *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals* (Gordon and Breach, London).
- Huang, Z. L., Cao, Y., Sun, Y., Xue, Y. Y. & Chu, C. W. (1977). Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B.* 56: 2623-2626 p.
- Goto, T., Kimura, T., Lawes, G., Ramirez, a. P., & Tokura, Y. (2004). Ferroelectricity and Giant Magnetocapacitance in Perovskite Rare-Earth Manganites. *Physical Review Letters*, 92(25), 1-4. doi:10.1103/PhysRevLett.92.257201
- Goto, T., Yamasaki, Y., Watanabe, H., Kimura, T., & Tokura, Y. (2005). Anticorrelation between ferromagnetism and ferroelectricity in perovskite manganites. *Physical Review B*, 72(22), 1-4. doi:10.1103/PhysRevB.72.220403
- Hill, Nicola A. (2000). Why are there so few magnetics ferroelectrics?. *J. Phys. Chem. B* 104(29), 6694-6709.

- IC Insights, Research Bulletins, *Sensor/Actuator Market To Double and Reach \$12.7 Billion by 2011*, April 2007. [www.icinsights.com/news/bulletins/bulletins.html](http://www.icinsights.com/news/bulletins/bulletins.html)
- Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., Chen, L. H. (1994). Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films, *Science* 264(5157), 413-415.
- Kagawa, F., Mochizuki, M., Onose, Y., Murakawa, H., Kaneko, Y., Furukawa, N., & Tokura, Y. (2009). Dynamics of Multiferroic Domain Wall in Spin-Cycloidal Ferroelectric DyMnO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, 102(5), 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.102.057604
- Kharrazi, S., Gosavi, S. W., Kulkarni, S. K., Kundaliya, D. C., Venkatesan, T., Ogale, S. B., Urban, J., Park, S., Cheong, S. W. (2006). Multiferroic TbMnO<sub>3</sub> nanoparticles. *Solid State Commun.* 138(8), 395-398.
- Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., & Tokura, Y. (2003). Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426(6962), 55–8. doi:10.1038/nature02018
- Kimura, T., Lawes, G., Goto, T., Tokura, Y., & Ramirez, a. (2005). Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic RMnO<sub>3</sub> (R=Gd, Tb, and Dy). *Physical Review B*, 71(22), 1–13. doi:10.1103/PhysRevB.71.224425
- Kirby, B. J., Kan, D., Luykx, a., Murakami, M., Kundaliya, D., & Takeuchi, I. (2009). Anomalous ferromagnetism in TbMnO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Applied Physics*, 105(7), 07D917. doi:10.1063/1.3072076
- Kimura T., Kawamoto, S., Yamada, I., Azuma, M., Takano, M. and Tokura, Y. (2003). Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>. *Physical review B*, 67: 180401(R).
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. Hoboken, New Jersey : Wiley.
- Kuwahara, H. and Tokura, Y. (1998). First-Order Insulator-Metal Transitions in Perovskite Manganites with Charge-Ordering Instability. In: C. N. R. Rao y B. Raveau (ed.), *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*. (pp. 217-240). Singapore, World Scientific.
- Lawlery J. F., Coey, J. M. D., Lunney, J. G. and Skumryev, V. (1996). Pulsed laser deposition of thin films of (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 10737-10752.
- Jung-Hyuk, Lee, Pattukkannu Murugavel, Hyejin Ryu, Daesu Lee, Ji Young Jo, Jae Wook Kim, Hyung Jin Kim, Kee Hoon Kim, Younghun Jo, Myung-Hwa Jung, Young Hwa Oh, Young-Woon Kim, Jong-Gul Yoon, Jin-Seok Chung, and Tae Won Noh. (2006). Epitaxial Stabilization of a New Multiferroic Hexagonal Phase of TbMnO<sub>3</sub> Thin Films. *Advanced Materials* 18(23), 3125-3129.

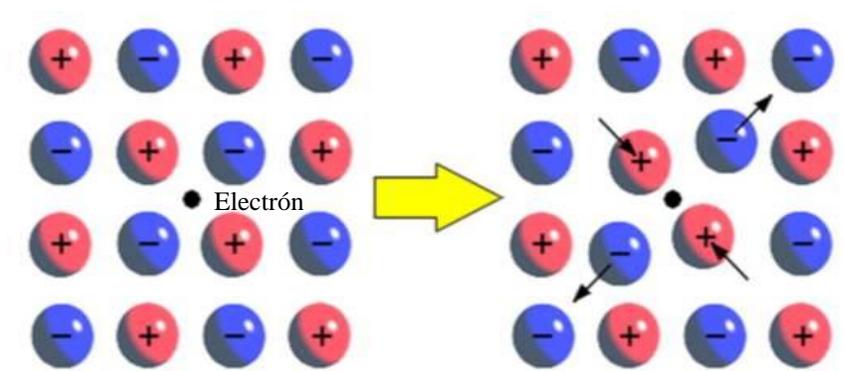
- Marti, X., Skumryev, V., Cattoni, a., Bertacco, R., Laukhin, V., Ferrater, C., García-Cuenca, M. V., et al. (2009). Ferromagnetism in epitaxial orthorhombic YMnO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(11), 1719–1722. doi:10.1016/j.jmmm.2009.02.025
- Marti, X., Skumryev, V., Ferrater, C., García-Cuenca, M. V., Varela, M., Sánchez, F., & Fontcuberta, J. (2010). Emergence of ferromagnetism in antiferromagnetic TbMnO<sub>3</sub> by epitaxial strain. *Applied Physics Letters*, 96(22), 222505. doi:10.1063/1.3443714
- Martin-Carron, L., Ramírez, R., Prieto, C., Andres, A., Sánchez-Benítez, J., García-Hernández, M., Martínez, J. L. (2001). Conduction mechanisms in pure and doped polycrystalline orthorhombic manganites, *Journal of Alloys and Compounds* 324(925), 527–530
- Martin, L. W., Crane, S. P., Chu, Y.-H., Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., Yang, C.-H., et al. (2008). Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), 434220 (13pp). doi:10.1088/0953-984/20/43/434220
- Moreira dos Santos, A., Cheetham, A.K., Atou, T., Syono, Y., Yamaguchi, Y., Ohoyama, K., Chiba, H., Rao. C. N. R. (2002). Orbital ordering as the determinant for ferromagnetism in biferroic BiMnO<sub>3</sub>. *Physical review B*, 66, 64425.
- O'Dell, T. H. (1970). *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media*, Amsterdam, North-Holland,.
- Pérez, F., Heiras, J., & Escudero, R. (2007). Magnetic properties of multiferroic TbMnO<sub>3</sub> doped with Al. *Physica Status Solidi (C)*, 4(11), 4049–4053. doi:10.1002/pssc.200675901
- Prellier, W., Singh, M. P., & Murugavel, P. (2005). The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(30), R803–R832. doi:10.1088/0953-8984/17/30/R01
- Ramesh R. and Spaldin, N. A. (2007). Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature materials* 6(1), 21-29.
- Ramesh, R., Zavaliche, F., Chu, Y. H., Martin, L. W., Yang, S. Y., Cruz, M. P., Barry, M., et al. (2007). Magnetoelectric complex-oxide heterostructures. *Philosophical Magazine Letters*, 87(3-4), 155–164. doi:10.1080/09500830701235786
- Ramos, A. Y., Giacomellia, C., Favre-Nicolin, E., Ranno, L. (2002). Strain effects in epitaxially grown La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films. *Physica B* 320, 83-85.
- Raymond, O., Font, R., Suárez-Almodovar, N., Portelles, J., & Siqueiros, J. M. (2005). Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> ceramics

- obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization. *Journal of Applied Physics*, 97(8), 084107. doi:10.1063/1.1870099
- Rubi, D., De Graaf, C., Daumont, C., Mannix, D., Broer, R., & Noheda, B. (2009). Ferromagnetism and increased ionicity in epitaxially grown TbMnO<sub>3</sub> films. *Physical Review B*, 79(1), 2–6. doi:10.1103/PhysRevB.79.014416
- Rubi, D., Venkatesan, S., Kooi, B., De Hosson, J., Palstra, T., & Noheda, B. (2008). Magnetic and dielectric properties of YbMnO<sub>3</sub> perovskite thin films. *Physical Review B*, 78(2), 78–81. doi:10.1103/PhysRevB.78.020408
- Sang-Wook, C., and Mostovoy, M. (2007). Multiferroics: a magnetic twist of ferroelectricity. *Nature materials* 6(1), 13-20.
- Schrettle, F., Lunkenheimer, P., Hemberger, J., Ivanov, V., Mukhin, a., Balbashov, a., & Loidl, a. (2009). Relaxations as Key to the Magnetocapacitive Effects in the Perovskite Manganites. *Physical Review Letters*, 102(20), 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.102.207208
- Smolensky, G. A., Agranovskaya, A. I., Isupov, V. A. (1959). *Soviet Physics Solid State* 1, 149.
- Smolensky, G. A., Isupov, V.A., Krainik, N. N., Agranovskaya, A. I., IsVest. (1961). *Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 25, 1333.
- Sosnowskat, I., Peterlin-Neumaier, T. and Steichele, E. (1982). Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C: Solid State Phys* 15, 4835.
- Tiwari, A., Rajeev, K. P. (1999). Electron tunneling experiments on La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr, Ba), *Phys. Rev. B.* 60(15), 10591-10593.
- Vopsaroiu, M., Blackburn, J. and Cain, M. G. (2007). A new magnetic recording read head technology based on the magneto-electric effect, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 5027-5033.
- Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., Muilenberg (Editor), G. E. (1979). *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota.
- Wagner, P., Metlushko, V., Van Bael, M., Vullers, R. J. M., Trappeniers, L., Vantornme, A., Vanacken, J., Kido, G., Moshchalkov, V.V. and Bruynseraede, Y. (1996). Magnetic Transitions and Magneto-Transport in Epitaxial Pr<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films. *Journal de Physique IV Colloque 3, supplement au Journal de Physique* 111 Vol. 6, C3-309.
- Xu, Y. (1991). *Ferroelectric materials and their application*, Amsterdam, North-Holland.

## Apéndice A

### Polarón: interacción fonón-electrón

Un polarón es una cuasipartícula compuesta por un electrón y un campo de deformación asociado. Cuando un electrón se mueve lentamente por el interior de un cristal puede producir una deformación en la red cristalina que lo rodea al interactuar con los átomos próximos. Tal deformación se liga al electrón que la ha creado, y se desplaza junto a él a través de la red, dando lugar a un polarón. Éste efecto es mayor en cristales iónicos debido a la fuerte interacción coulombiana entre iones y electrones de la red. En estos casos la deformación de la red produce una polarización local, de ahí su nombre. La presencia de polarones en cristales covalentes es mucho menor, dado que la interacción entre electrones y átomos neutros es mucho más débil.



**Figura 68.** Representación de la formación de un polarón. El electrón (círculo negro) atrae los iones cargados positivamente, y repele a los cargados negativamente, provocando una deformación de la red cristalina en sus cercanías.

La intensidad de la interacción electrón-red se mide por medio de la constante de acoplamiento adimensional  $\alpha$ , dada por:

$$\frac{1}{2}\alpha = \frac{\text{Energía de deformación}}{\hbar\omega_L} \quad (10)$$

donde  $\omega_L$  es la frecuencia óptica longitudinal del fonón con un vector de onda cercano a cero, y  $\frac{1}{2}\alpha$  se dice que es ‘el número de fonones el cual rodea el pequeño movimiento del electrón en el cristal’.

Energías de activación típicas de polarones y de otros mecanismos conductivos se muestran en la Tabla 6, obtenida del artículo de O. Raymond, *et al* (Raymond, Font, Suárez-Almodovar, Portelles, & Siqueiros, 2005) donde se observa que para perovskitas tipo  $ABO_3$  los valores de energías típicas oscilan entre 0.21 a 0.8 eV.

**Tabla 6. Resumen de mecanismos de conducción y sus energías de activación asociadas  $E_{ACT}$  (en eV). J. Appl. Phys. 97, 084107 (2005, p. 84107-5).**

Mechanisms	Compound	$E_{ACT}$ (eV)	Technique	Reference
<b>Hopping charge</b>				
<i>n</i> type	Monoclinic FeNbO <sub>4</sub>	0.21	ac (IS) <sup>a</sup>	32
	Orthorhombic FeNbO <sub>4</sub>	0.42	ac (IS)	31
<i>n</i> and <i>p</i> type	LaBi <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	0.21	dc	12
		0.04–1.0	ac (IS)	
<b>Small polarons</b>	Na <sub>0.85</sub> Li <sub>0.15</sub> NbO <sub>3</sub>	1.0–1.55	ac (IS)	37
<b>Electron-phonon interaction</b>	Perovskites, ABO <sub>3</sub>	0.21–0.8	QCM <sup>b</sup>	33
	<i>x</i> BaTiO <sub>3</sub> –(1– <i>x</i> )CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.4–0.8	dc, ac	9
	Pb(Mn <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub>	...	dc, ac	36
<b>Hole-phonon interaction</b>	Ba <sub>0.8</sub> Pb <sub>0.2</sub> TiO <sub>3</sub>	0.7	dc	10
		0.43	ac	
<b>Oxygen vacancies</b>	Ba <sup>(1–<i>x</i>)</sup> La <sub><i>x</i></sub> Ti <sub>(1–<i>x</i>/4)</sub> O <sub>3</sub>	0.64–0.72	ac (IS)	27
	LaBi <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	0.65–0.89	ac (IS)	12
	Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )–PbTiO <sub>3</sub>	1.2	ac (IS)	35
<b>Ionic conductivity</b>	LaBi <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>18</sub>	1.22–1.35	dc	12
	BaTiO <sub>3</sub>	1.56	ac (IS)	27
	PbZr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.44</sub> (Cu <sub>1/4</sub> Nb <sub>3/4</sub> ) <sub>0.06</sub> O <sub>3</sub>	1.6	dc from ac	34

<sup>a</sup>IS: Impedance spectroscopy.

<sup>b</sup>QCM: Quantum chemical modeling.

Los polarones pueden concebirse como un electrón interactuando con una nube de fonones a la que arrastra en su movimiento. Como consecuencia, la masa efectiva del electrón parece aumentar, reduciendo así su movilidad. Normalmente se habla de polarones grandes y pequeños. En los polarones grandes la interacción entre el electrón y la red no es muy elevada, de forma que el incremento de masa efectiva no es muy grande y pueden

desplazarse por la red. En los polarones pequeños la interacción es muy fuerte y el electrón se pasa la mayor parte del tiempo ligado a un ion de la red, ya que carece de la energía necesaria para atravesar la barrera de potencial que separa los iones contiguos. En este caso el desplazamiento de una posición de la red a otra se produce, bien por activación térmica, cuando la temperatura es elevada, o bien por efecto túnel, cuando la temperatura es baja.