



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

ESTUDIO DE CONTRIBUCIONES
FERROELÉCTRICAS Y NO
FERROELÉCTRICAS EN LA MICROSCOPIA
DE PIEZO-RESPUESTA DE FUERZA
ATÓMICA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

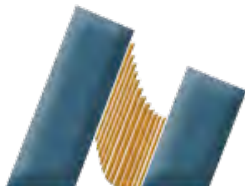
Licenciado en Nanotecnología

PRESENTA:

Lisette Hernández González

TUTOR:

Dr. Eduardo Antonio Murillo Bracamontes



Ensenada, Baja California, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El limite no existe.

Agradecimientos

A familia. A mis padres, Yolanda y Mario, por las oportunidades que me han brindado, por apoyar todas mis decisiones y por la confianza que han tenido en mi. A mis hermanos, Mario y David, por que siempre me dan ánimos para seguir.

A Jairo. Por absolutamente todo.

A los amigos que hice en Ensenada; Mónica, Laura, Emiliano, Omar, Diana, Soto, Victor, David e Itzel. Por que hicieron de estos años, una experiencia muy bonita en mi vida.

A mis asesores. Al Dr. Murillo y al Dr. Gervacio, por el tiempo, la paciencia y por toda la ayuda.

Al Dr. Juan Fuentes Betancourt por permitir utilizar sus muestras cerámicas en este trabajo.

A Jaime Fabián Mendoza López y a Alejandro Tiznado Vazquez, por la ayuda brindada para la preparación de la muestra.

A los proyectos PAPIME-UNAM PE109917, PAPIIT-UNAM IN109016, IN105317, y CONACYT-FORDECY 272894 Y CONACYT 280309 y 282778, por el apoyo en la compra del equipo utilizado.

Declaración de autenticidad

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Lisette Hernández González. Ensenada, Baja California, 2017

Resumen

En esta tesis se realizó un estudio y comparación de las propiedades electromecánicas de dos materiales (vidrio y KNN) utilizando únicamente pruebas basadas en la técnica de microscopia de piezo-respuesta de fuerza atómica (PFM): curvas de amplitud vs voltaje, lazos de histéresis, imagen PFM, retención de conmutación y comparación de primer y segundo armónicos. A través de estas pruebas se logra discernir acerca de la presencia o ausencia de propiedades ferroeléctricas en los materiales, lo cual es esencial cuando se caracterizan materiales ferroeléctricos novedosos por medio de PFM. Adicionalmente se propone una nueva técnica para comprobar ferroelectricidad en materiales basada en la diferencia de fases entre el primer y segundo armónico, la metodología propuesta es versátil y fácil de implementar en cualquier AFM que cuente con un amplificador lock-in.

Índice general

Índice de figuras	ix
Índice de tablas	x
1. Introducción	1
1.1. Materiales Ferroeléctricos	1
1.1.1. Propiedades de los materiales ferroeléctricos	2
1.1.2. Caracterización de materiales ferroeléctricos	3
1.2. PFM	3
1.3. Motivación	4
2. Antecedentes	6
2.1. Pruebas en materiales ferroeléctricos a macroescala	6
2.2. PFM para comprobar ferroelectricidad	6
2.3. Hipótesis	10
2.4. Objetivo general	10
2.5. Objetivos particulares	10
3. Materiales y métodos	12
3.1. Muestras	12
3.2. Adaptación de AFM a PFM	13
3.3. Curvas de amplitud vs voltaje	13
3.4. Lazos de histéresis	14
3.5. Conmutación	16
3.6. Análisis de primer y segundo armónico	17
4. Análisis de Resultados	18
4.1. Curvas de amplitud vs voltaje	18
4.2. Lazos de histéresis	19
4.3. Análisis de imagen PFM	20
4.4. Conmutación en cuadros concéntricos	23

4.5. Primer y segundo armónico	24
5. Conclusiones	29
A. Descripción del equipo	31
A.1. Microscopia de Fuerza Atómica	31
A.2. Lock-in	32
A.3. Sourcemeter	34
A.4. Tarjeta de Adquisición de Datos	34
Bibliografía	36

Índice de figuras

1.1. Arreglo de PFM	4
2.1. Puente de histéresis	7
3.1. Arreglo experimental para obtener curvas de amplitud vs voltaje .	14
3.2. Arreglo experimental para obtener lazos de histéresis	15
3.3. Suma de la señal triangular y la señal senoidal.	16
3.4. Patrón de conmutación	16
3.5. Arreglo experimental para conmutación	17
4.1. Barridos de voltaje	19
4.2. Curvas de amplitud contra voltaje	19
4.3. Lazos de histéresis	20
4.4. Lazos de histéresis de amplitud y voltaje	21
4.5. Imagen PFM	22
4.6. PFM lateral	22
4.7. Conmutación	23
4.8. Curvas de primer y segundo armónicos	25
4.9. Comparación de fases para primer y segundo armónico en KNN .	27
4.10. Comparación de fases primer y segundo armónico	28
A.1. Sistema de AFM	32
A.2. Micrografía de SEM de un cantilver	33

Índice de tablas

3.1. Frecuencias	14
4.1. Amplitud y frecuencia en primeros y segundos armónicos	24
4.2. Fase en primeros y segundos armónicos	26

Introducción

1.1. Materiales Ferroeléctricos

En los últimos años, se ha generado mucho interés por el estudio de los materiales ferroeléctricos debido a las aplicaciones que tienen este tipo de materiales en la electrónica. Entre las aplicaciones podemos encontrar, por ejemplo, a los ferroeléctricos como medios de almacenamiento binario, en el cual la dirección de la polarización representa ceros o unos. Estos materiales también son capaces de convertir energía mecánica en energía eléctrica o viceversa, lo cual los convierte en buenos candidatos para ser utilizados como actuadores piezoeléctricos. Asimismo, cuentan con altas permitividades dieléctricas que los convierte en candidatos para aplicaciones como capacitores [1].

Se conocen como ferroeléctricos a aquellos cristales que presentan una polarización eléctrica espontánea. Sin embargo, su característica más importante no es la polarización espontánea, sino el hecho de que ésta puede ser invertida aplicando un campo eléctrico externo. Durante muchos años, se conocían poco materiales que presentaban este fenómeno, conocido como ferroelectricidad. Sin embargo, actualmente se conocen muchos más que presentan esta característica [2].

Entre los materiales ferroeléctricos más conocidos se encuentra el zirconato titanato de plomo, conocido como PZT, cuya fórmula química es $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$. El PZT es un cerámico con alto rendimiento como material piezoeléctrico, el cual se usa ampliamente en distintos dispositivos electrónicos como sensores o actua-

dores. Sin embargo, recientemente se ha prohibido su uso comercial debido a su toxicidad, derivada de su concentración de plomo [3]. Por otro lado, en los últimos años se han estudiado otros materiales como es el niobato de sodio potasio, conocido también como KNN cuya fórmula química es $(K_xNa_{1-x})NbO_3$. Este material ha atraído considerablemente la atención, prometiendo sustituir a los materiales piezoeléctricos a base de plomo. Las películas de KNN se pueden usar para fabricar dispositivos micro electrónicos amigables para el ambiente [4].

1.1.1. Propiedades de los materiales ferroeléctricos

La propiedad más importante en un material ferroeléctrico y la cual se utiliza normalmente para definirlo es que posee un ciclo de histéresis dieléctrico, lo cual indica que posee una polarización espontánea reversible. Esta característica desaparece a cierta temperatura conocida normalmente como punto o temperatura de Curie; por encima de esta temperatura el material deja de ser ferroeléctrico y muestra un comportamiento dieléctrico normal. Otra propiedad característica, mas no exclusiva de los materiales ferroeléctricos es que poseen altas constantes dieléctricas, alcanzando su máximo en la vecindad del punto de Curie. La caída de la constante dieléctrica por encima de este punto sigue la ley de Curie- Weiss:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}$$

donde C es la constante de Curie y T_0 la temperatura de Curie-Weiss [5].

Entre otras propiedades, distintivas de los materiales ferroeléctricos, se encuentran los coeficientes piezoeléctricos; dos de ellos, los más estudiados normalmente, son la constante piezoeléctrica d_{ij} y el coeficiente dieléctrico e_{ij} . El coeficiente piezoeléctrico, d_{ij} , representa la razón del esfuerzo aplicado en el eje j y el campo eléctrico aplicado a lo largo del eje i , cuando los demás estímulos permanecen constantes. Por otro lado, el coeficiente dieléctrico e_{ij} , determina la carga por unidad de área en el eje i debido a un campo eléctrico aplicado sobre el eje j [6].

1.1.2. Caracterización de materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son cada vez más utilizados en la industria electrónica; por ello, se busca entender mejor las propiedades locales de estos materiales a un nivel nanométrico. Esto ha motivado numerosos estudios sobre los materiales ferroeléctricos con diferentes técnicas basadas en la microscopía de sonda de barrido, SPM por sus siglas en inglés (*Scanning Probe Microscopy*). Desde el punto de vista de la ciencia de materiales, la morfología y la orientación de los dominios obtenidas a partir de imágenes de SPM son suficiente para conocer la dinámica local de los dominios relacionada con la polarización como es el proceso de conmutación y la transición de fase. Sin embargo, el verdadero potencial de estas técnicas se encuentra en la posibilidad de obtener mediciones cuantitativas de las propiedades locales de los materiales. La técnica más utilizada para obtener información de la superficie de los materiales ferroeléctricos actualmente es la microscopía de piezorespuesta de fuerza atómica, esto debido a su facilidad de implementación y a la alta resolución que brinda [7].

1.2. PFM

Microscopía de piezo-respuesta de fuerza atómica o PFM por sus siglas en inglés (*Piezoresponse Force Microscopy*) es una técnica que detecta los dominios de un material ferroeléctrico - debido a su piezoelectricidad - mediante la deformación piezo-mecánica de la muestra bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. Fue demostrada por primera vez en 1992 por Guthner y Dransfeld mientras estudiaban una película ferroeléctrica polarizaron los dominios con ayuda de una punta y de esa manera obtuvieron una imagen del patrón de los mismos [8]. PFM es una técnica no destructiva que permite crear imágenes de dominios en cualquier tipo de material ferroeléctrico sin la necesidad de una preparación compleja de la muestra [9].

Mediante PFM se mide la respuesta electromecánica de un material, cuando a este se le aplica voltaje mediante una punta conductiva de un microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy, AFM*) (véase apéndice A.1). La

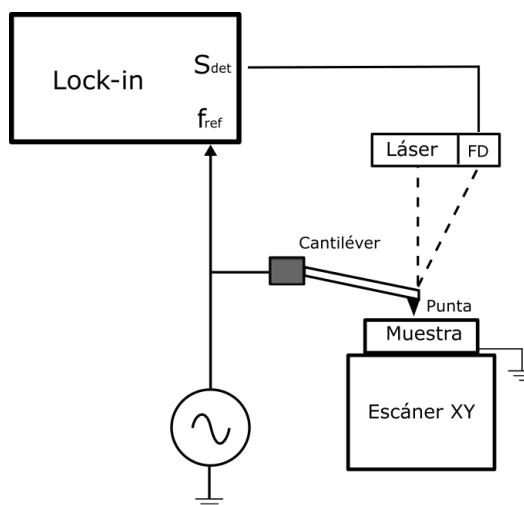


Figura 1.1: Arreglo de PFM

punta necesita detectar pequeños desplazamientos en la altura - inducidos por voltajes de alta frecuencia y amplitud - la cual repetidamente viene acompañada de ruido, que en ocasiones es mayor que la respuesta misma. A pesar de que los equipos de AFM son precisos, cuando se realizan este tipo de mediciones la relación señal-ruido (*signal-to-noise ratio*, *SNR*) suele ser pequeña para la mayoría de los materiales. Debido a esto, la piezoelectricidad normalmente se detecta por medio de un aparato conocido como *lock-in amplifier* (apéndice A.2) conectado a la señal de respuesta del foto-detector del AFM (apéndice A.1)[10]. En la Figura(1.1), se muestra un diagrama de la técnica a partir del microscopio de fuerza atómica, incluyendo un lock-in.

1.3. Motivación

Como se mencionó anteriormente, se realizan pruebas de PFM a los materiales para reconocer sus propiedades ferroeléctricas, sin embargo, se ha observado que en algunas ocasiones materiales que no son ferroeléctricos presentan respuestas como si tuvieran estas propiedades. En este trabajo se presentan varias opciones para diferenciar entre una señal ferroeléctrica y una no ferroeléctrica mediante el uso de PFM [11]. Para lograr esto, se llevan a cabo cinco pruebas diferentes: ciclo de histéresis, curvas de amplitud contra voltaje, retención de conmutación

ferroeléctrica, comparación de primer y segundo armónico y análisis de señales de PFM vertical y lateral. Adicionalmente se propone un nuevo método para discernir ferroelectricidad basado en la diferencia de fase de 90° que debe existir en el primer y segundo armónico de un material ferroeléctrico.

2.1. Pruebas en materiales ferroeléctricos a macroescala

Desde la década de 1970 el procedimiento usual para conocer si una muestra es ferroeléctrica a macro escala consiste en lo siguiente: primero, del cristal se corta una placa delgada perpendicular a una de las tres direcciones mutuamente ortogonales y se le depositan electrodos de oro o plata por el método de pulverización catódica a cada uno de sus lados. Posteriormente, este cristal se inserta en un puente de histéresis como el que se muestra en la Figura (2.1) donde C_x es el cristal y C_0 un condensador de referencia el cual prácticamente no tiene pérdidas dieléctricas. Normalmente se aplica un voltaje ac de 50 o 60 Hz. El arreglo que se utiliza permite observar la curva Q/C_0 vs V , siendo Q la carga. Si se prueban materiales no ferroeléctricos se obtienen relaciones lineales, es decir, la carga almacenada en el cristal era proporcional al voltaje, lo que indica que la constante dieléctrica del material no depende del voltaje. Por otro lado, con un material ferroeléctrico, se obtiene un lazo de histéresis [12].

2.2. PFM para comprobar ferroelectricidad

Con la implementación de nuevas técnicas de caracterización, surgieron nuevos métodos y diversas pruebas para comprobar la ferroelectricidad de los materiales y conocer sus propiedades. Como se mencionó anteriormente, una de las técni-

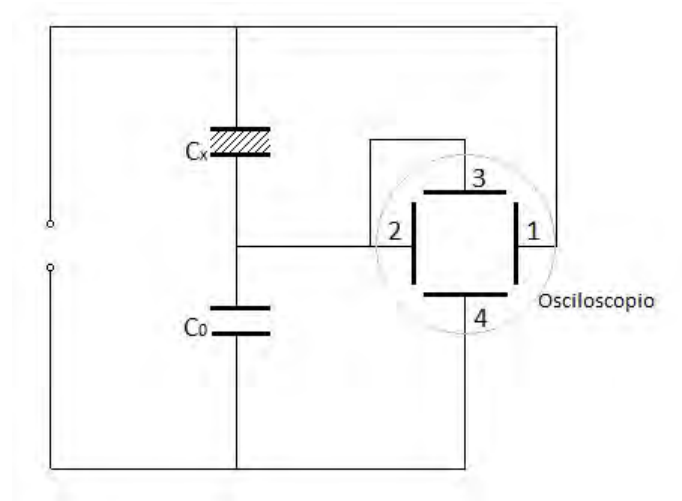


Figura 2.1: Puente de histéresis

cas más utilizadas en la actualidad para estudiar este tipo de materiales es la microscopía de piezorespuesta de fuerza atómica. Al estudiar los materiales ferroeléctricos por medio de PFM las pruebas más comunes son cinco: análisis de señales PFM vertical y lateral, obtención del ciclo de histéresis, obtención de curvas de amplitud contra voltaje, retención de la conmutación de dominios y la obtención de primeros y segundos armónicos. Serán estas pruebas las que se realizarán y estudiarán a lo largo de este trabajo. A continuación, se describe brevemente cada una de ellas.

Análisis de señales PFM vertical y lateral. La imagen de PFM vertical, mide la polarización fuera del plano, registrando la desviación de la punta a la frecuencia de modulación. La imagen de PFM lateral, detecta la polarización en el plano con el movimiento lateral del cantiléver, provocado por el cizallamiento de la superficie [10]. Con esta prueba se puede obtener una primera evidencia de si el espécimen analizado presenta o no señales ferroeléctricas. Para esto, las imágenes de PFM tanto verticales como laterales deben cumplir las siguientes condiciones [13]

- Las mediciones son independientes de la frecuencia, al menos por debajo de la primer frecuencia de resonancia.

- La amplitud de la señal PFM debe ser independiente de la dirección de polarización ferroeléctrica y aproximadamente cero en las paredes de dominio antiparalelo.
- La fase de la señal PFM debe presentar una diferencia de fase de 180° en dominios con polarización opuesta.

A partir de las imágenes de amplitud y fase obtenidas del PFM, y utilizando estas reglas para analizar tales imágenes, se puede tener un criterio para decidir si las propiedades medidas corresponden o no a propiedades ferroeléctricas, como ya se mencionó.

Curvas de amplitud vs voltaje. Una forma de evaluar las propiedades de los materiales piezoeléctricos es midiendo la amplitud máxima de la curva de resonancia del sistema “punta-muestra” al aplicar un voltaje variable. Para ello, en modo de contacto se aproxima la punta conductiva en una zona de la superficie y utilizando el generador de funciones interno del amplificador lock-in se introduce a la punta un barrido de frecuencia de una señal senoidal (ac); el barrido se repite para diferentes valores de amplitud de la señal ac. La amplitud aumenta conforme se aumenta el voltaje aplicado, lo cual indica que la vibración generada se debe al efecto piezoeléctrico inverso del mismo material. Si se realiza esta prueba en un material ferroeléctrico las curvas a diferentes frecuencias no deben mostrar una variación significativa de la pendiente; mientras que en un material no-ferroeléctrico se observará una variación muy marcada de esta pendiente a diferentes frecuencias [4, 14].

Ciclo de histéresis. Un ciclo de histéresis representa la relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado en un material ferroeléctrico. Adicionalmente, debido a la relación que existe entre el desplazamiento dieléctrico D , el campo eléctrico E y la polarización P :

$$D = E + 4\pi P$$

la relación entre el desplazamiento dieléctrico y el campo eléctrico también genera una curva de histéresis [2]. Los lazos obtenidos a partir de materiales ferroeléctricos, cambian de forma en función de V_{ac} . Para voltajes mucho menores al voltaje

coercitivo, los lazos son independientes del voltaje, pero conforme V_{ac} se acerca al voltaje coercitivo -voltaje mínimo para polarizar un ferroeléctrico-, el lazo se cierra hasta que -para voltajes mucho mayores al voltaje coercitivo- la medición colapsa [15]. Ésta es la prueba más común en los materiales ferroeléctricos pues a partir de ellos se pueden obtener características especiales del material como es la constante d_{33} . [16].

Retención de conmutación. La conmutación de la polarización, conocida en inglés como *polarization switching*, consiste en aplicar a la muestra un voltaje -mayor al voltaje coercitivo- en corriente directa, el cual genera un campo eléctrico mayor al campo coercitivo del material e induce la polarización en el mismo. Aplicando voltajes positivos o negativos, se pueden reorientar dominios, los cuales se observan por medio de la obtención de imágenes de fase y amplitud, al seguir la evolución de estos dominios con el tiempo nos podemos dar cuenta si la conmutación obtenida es debida a ferroelectricidad o a otros efectos [17, 18].

Primer y segundo armónicos. La prueba de los armónicos se realiza para comprobar que todas las mediciones obtenidas previamente son debidas a la polarización espontánea del material. Se establece que para muestras ferroeléctricas, bajo una excitación debida a un voltaje AC, la amplitud del primer armónico (obtenida cerca de la frecuencia de resonancia del sistema punta-muestra, ω_0) es mayor que la del segundo armónico (obtenida cerca de $\omega_0/2$) [11]. Sin embargo, esta prueba depende en gran medida del voltaje aplicado y del tipo de cantiléver utilizado, por lo cual, por si sola, no se considera contundente en el estudio de propiedades ferroeléctricas.

A parte de las pruebas mencionadas existen otras que, de igual forma, se utilizan para estudiar las características ferroeléctricas de los materiales. Sin embargo, estas pruebas no se obtienen utilizando simplemente un arreglo de PFM, ya que necesitan instrumentación avanzada. Algunas de estas técnicas se mencionan a continuación:

- **Microscopía Kelvin** (Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM): es una técnica basada en PFM que se realiza en modo de espectroscopía y revela

cambios en las fuerzas electrostáticas después de inyectarle carga. La señal electrostática depende linealmente del voltaje aplicado [15].

- **First Order Reversal Curve (FORC)**: es una técnica en la que se obtienen ciclos de histéresis, variando el voltaje. Esta técnica ayuda a estudiar las propiedades ferroeléctricas del material, pues un solo lazo de histéresis generalmente no contiene suficiente información [19].
- **Nano - positivo arriba negativo abajo (Nano-PUND, nano-positive up negative down)**: una técnica nueva que permite medir contribuciones a nano escala de cargas debidas a la polarización de la muestra [20].

2.3. Hipótesis

Utilizando pruebas basadas únicamente en la técnica de microscopía de piezo-respuesta de fuerza atómica es posible determinar si un material es ferroeléctrico o no.

2.4. Objetivo general

Identificar si un material es o no ferroeléctrico utilizando únicamente pruebas basadas en la técnica de PFM.

2.5. Objetivos particulares

- Obtener curvas de resonancia variando V_{ac} en vidrio y en KNN con variaciones de $0.1V_{pp}$.
- Realizar gráficas de amplitud de la resonancia punta-muestra contra V_{ac} a tres frecuencias diferentes para ambos materiales.
- Obtener lazos de histéresis variando la amplitud del V_{ac} .
- Realizar conmutaciones en cuadros concéntricos y observar la evolución.

- Obtener y comparar la amplitud de primer y segundo armónico para los diferentes materiales.
- Obtener y comparar la fase de primer y segundo armónico en los diferentes materiales.

Capítulo 3

Materiales y métodos

Utilizando un microscopio de fuerza atómica adaptado para realizar estudios de PFM, se realizaron cinco estudios diferentes: análisis de imágenes PFM vertical y lateral, obtención de curvas de amplitud vs voltaje para el vidrio y el KNN, conmutación de cuadros concéntricos en KNN, obtención de primer y segundo armónicos para KNN en distintas zonas así como en vidrio, obtención de ciclos de histéresis en KNN, variando el voltaje ac.

3.1. Muestras

Para realizar este estudio se utilizaron 3 muestras distintas: un pedazo de vidrio soda-lima y dos muestras de KNN. Las muestras de KNN son pastillas cerámicas, las cuales fueron sintetizadas por el Dr. Juan Fuentes en los laboratorios del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) bajo el método de reacción de estado sólido de óxidos y carbonatos.

La primera muestra identificada como KNN mx-14 fue sinterizada a $1180^{\circ}C$ por dos horas y cuenta con zonas ferroeléctricas, así como zonas no ferroeléctricas en toda la extensión de la pastilla, esta muestra fue utilizada para realizar la prueba de conmutación pues ambas zonas presentan diferencias que se hacen evidentes con el tiempo, de igual manera se utilizó para realizar las curvas de primer y segundo armónico. La segunda, identificada como KNN mx-11 fue sinterizada a $1200^{\circ}C$ por una hora, es una pastilla ferroeléctrica y se utilizó para observar el comportamiento de la amplitud del material cuando se varía el voltaje, así como para obtener los lazos de histéresis.

3.2. Adaptación de AFM a PFM

En el Centro de Nanociencias y Nanotecnología no se cuenta con un equipo especializado para realizar estudios de Microscopia de Piezo-respuesta de Fuerza Atómica. En este centro se hizo una adaptación del Microscopio de Fuerza Atómica *Park Systems XE-70* para poder hacer estudios de PFM. Para esto se utilizan una serie de equipos y programas que, en distintas configuraciones, permiten la realización de los diferentes estudios.

En seguida se hace mención de los equipos que se utilizan, así como del software necesario:

- Equipo
 - Lock-in Stanford Research Systems SR865
 - Tarjeta de adquisición de datos National Instruments multifunction DAQ USB-6356 (Véase Apéndice A.4)
 - Fuente de poder GW instek GPS-2303
 - Osciloscopio Tektronk TDS-3032
 - Generador de funciones GW insteak AFG 2005 arbitrary function generator
 - Sourcemeter KEITHLEY 2450 (Véase Apéndice A.3)
 - Circuito sumador
- Software
 - LabView
 - Matlab
 - AFG arbitrary waveform

3.3. Curvas de amplitud vs voltaje

Para obtener las curvas de amplitud vs voltaje de ambos materiales se conectaron los equipos como se muestra en el diagrama de la Figura (3.1). Con

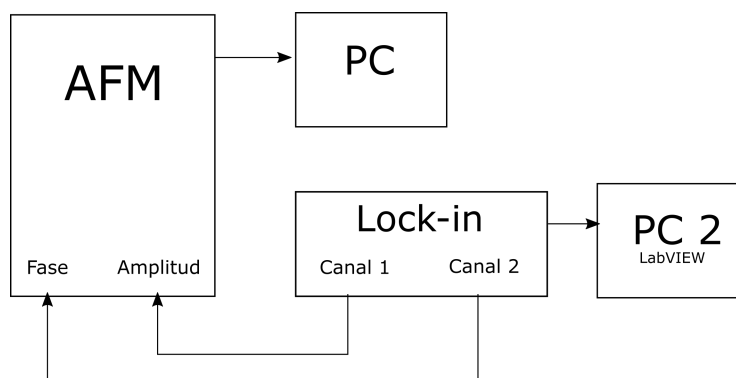


Figura 3.1: Arreglo experimental para obtener curvas de amplitud vs voltaje

ayuda del Lock-in y un instrumento virtual de LabVIEW se realizaron barridos de frecuencia de 320kHz a 350 kHz para el vidrio y de 260 kHz a 340kHz para el KNN para medir la amplitud de la resonancia del sistema punta muestra. Esto se repitió variando el voltaje de 0.1 a 2 V_{rms} . Posteriormente se escogieron tres frecuencias para cada uno de los materiales, la frecuencia de resonancia del sistema, una frecuencia por debajo de la frecuencia de resonancia y una frecuencia por encima de la misma, las cuales se muestran en la tabla 3.1, esto debido a que las mediciones de PFM no suelen realizarse en la frecuencia de la resonancia. Por último, se recolectaron los datos de la amplitud a diferentes voltajes y se graficó lo obtenido.

–	KNN	Vidrio
Frecuencia 1	305.8 kHz	324.3 kHz
Frecuencia de resonancia	307.8 kHz	334.3 kHz
Frecuencia 2	310.6 kHz	344.3 kHz

Tabla 3.1: Frecuencias utilizadas

3.4. Lazos de histéresis

La obtención de lazos de histéresis requiere el acoplamiento de todos los equipos mencionados anteriormente, conectados de la manera que se ilustra en la Figura (3.2). Para obtener los lazos de histéresis primero se requirió encontrar

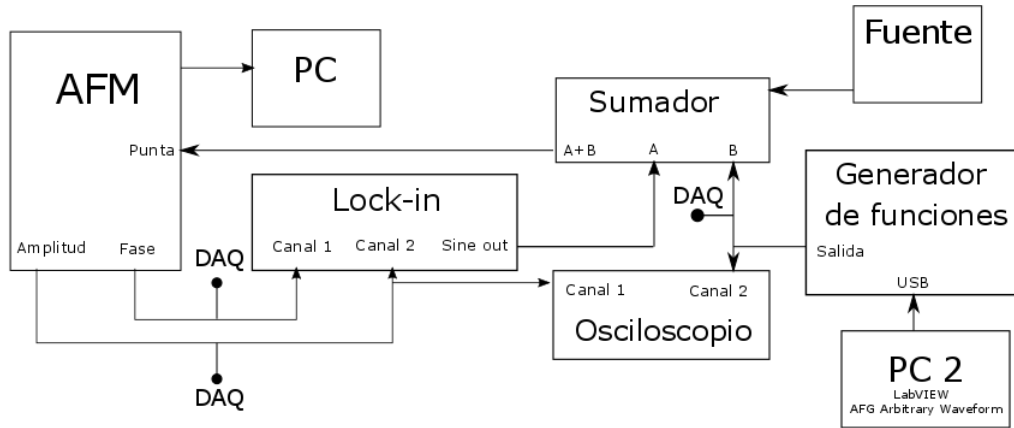


Figura 3.2: Arreglo experimental para obtener lazos de histéresis

este lazo por medio del osciloscopio obteniendo una señal triangular generada con el programa AFG arbitrary waveform y el generador de funciones, así como la señal de la amplitud obtenida con el lock-in.

A la señal triangular generada, se le suma una señal senoidal obtenida desde el lock-in. La señal resultante se muestra en la Figura (3.3), esta se inyecta a la punta y se obtienen mediciones tanto de amplitud como de fase. Los lazos de histéresis tienen dos estados; el estado ON y el estado OFF. Para graficar estos lazos, en el estado ON, se toman los puntos ON de la señal cuadrada que conforma la señal triangular y su correspondiente en amplitud o fase dependiendo de que se desee. Para graficar el estado OFF, se sigue un proceso similar, pero en este caso tomando los puntos OFF de la señal cuadrada.

Cuando se obtienen los ajustes óptimos se comienzan a guardar los datos, por medio de la tarjeta de adquisición de datos y un instrumento virtual de LabVIEW. Posteriormente, se analizan los datos en Matlab y se grafican las curvas correspondientes. Este proceso se realizó en la muestra de KNN mx-11 variando el voltaje ac.

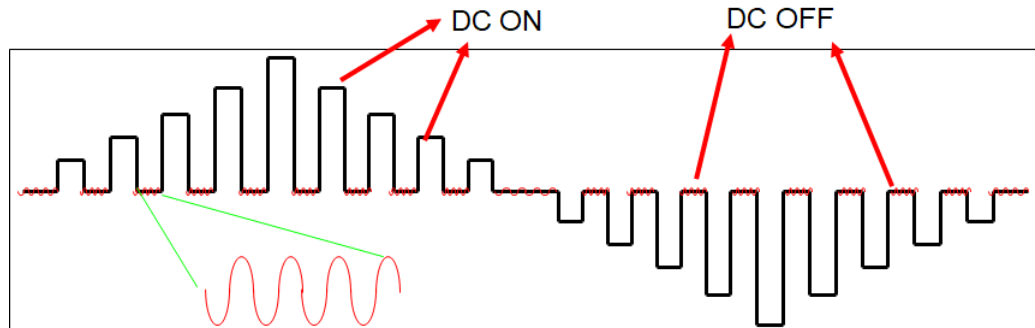


Figura 3.3: Suma de la señal triangular y la señal senoidal.

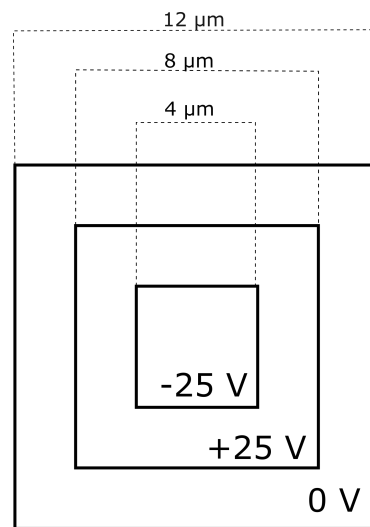


Figura 3.4: Patrón de conmutación

3.5. Conmutación

Para este estudio se escogió, mediante imágenes de PFM, un área de $12\mu m$ x $12\mu m$ a la cual se le aplicaron voltajes de $+25\text{ V}$ y -25 V siguiendo el patrón que se muestra en la Figura (3.4). Para ello, con ayuda del sourcemeter se aplicó el voltaje necesario a la punta del AFM. Primero generando un cuadro de $8\mu m$ de lado y posteriormente un cuadro de $4\mu m$ de lado. El arreglo necesario de los equipos se encuentra esquematizado en la figura (3.5).

Adicionalmente, se realizó un seguimiento de la prueba tomando imágenes de

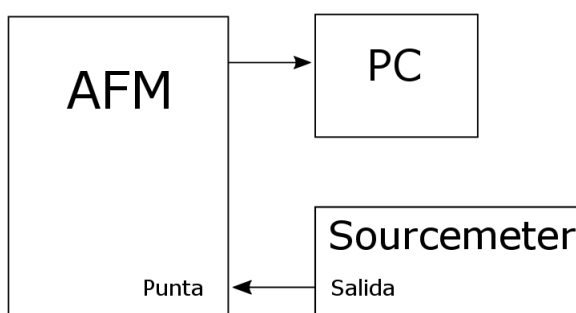


Figura 3.5: Arreglo experimental para conmutación

PFM al área tratada. Igualmente, se obtuvieron imágenes de PFM lateral, para comprobar la que los dominios no se encontrasen en el plano horizontal.

3.6. Análisis de primer y segundo armónico

Como prueba adicional, se hizo una comparación entre las amplitudes y fases de los primeros dos armónicos del KNN mx-14 en distintos puntos de la muestra, tomando en cuenta zonas ferroeléctricas y zonas no ferroeléctricas. De igual manera, se hizo esta prueba para el vidrio. El arreglo experimental que se utilizó para este estudio es exactamente el mismo que se utilizó para obtener las curvas de amplitud contra voltaje y se muestra en la Figura (3.1)

Análisis de Resultados

4.1. Curvas de amplitud vs voltaje

Las curvas de amplitud vs voltaje, como se mencionó anteriormente, se obtuvieron realizando un barrido de frecuencia para diferentes valores de ω . Estos resultados previos se muestran en la Figura (4.1), en ella se puede observar una comparación entre lo que se obtuvo para el KNN mx-11 y la muestra de vidrio. En ambos casos, la amplitud de la resonancia del sistema punta-muestra aumenta conforme se aumenta el voltaje. Sin embargo, para el KNN esto deja de funcionar a partir de $1.2V_{rms}$ - en el caso de la frecuencia de resonancia - debido a que el voltaje ω inyectado es muy alto y comienza a conmutar al material, lo cual indica que ese es el voltaje coercitivo del material [14]. Por ello, para las pruebas realizadas en este trabajo, se utilizó un voltaje de $0.8V_{rms}$, el cual se encuentra por debajo del voltaje coercitivo. También es importante destacar, la diferencia en ordenes de magnitud de la amplitud en ambos resultados. Mientras que el KNN presenta respuestas de hasta 130 mV, la respuesta del vidrio solo es de unos cuantos mV.

En la Figura(4.2), se muestran las curvas de amplitud vs voltaje para las mismas muestras: KNN mx-11 y vidrio. En el caso del KNN, se puede observar un aumento casi lineal de la amplitud con respecto al voltaje hasta los 1.2V. Esto sugiere que la respuesta se debe al efecto piezoeléctrico del material, pues se sabe que existe una relación lineal entre la respuesta mecánica debida a la polarización y el campo aplicado [4, 11] . Sin embargo, después del voltaje mencionado se

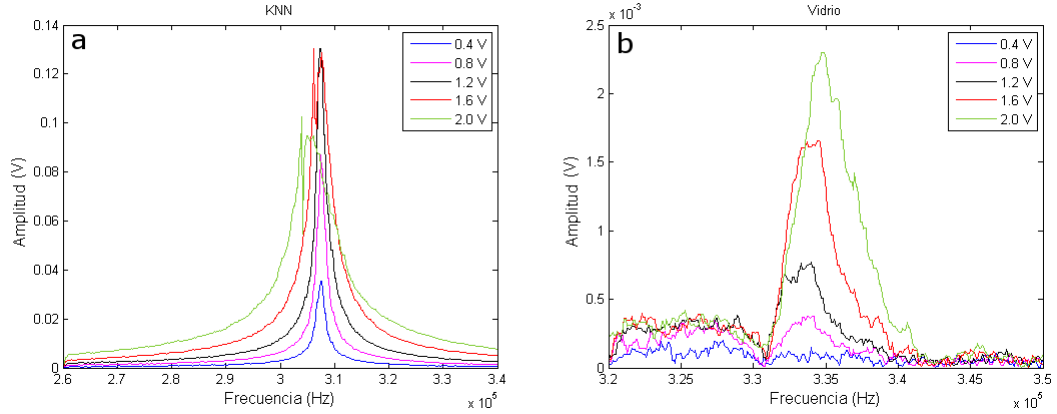


Figura 4.1: Barrido de voltaje para a) KNN y b) vidrio

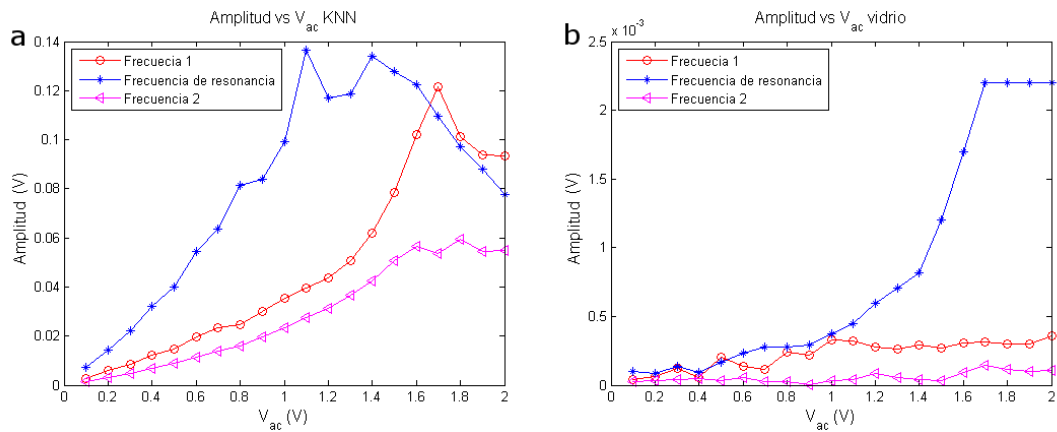


Figura 4.2: Curva de amplitud contra voltaje en a) KNN y b) vidrio

observan irregularidades en las respuestas, lo cual indica el límite marcado por el voltaje coercitivo. En cuanto al vidrio, se observa un pequeño aumento de la amplitud en voltajes bajos, conforme se incrementa el voltaje la amplitud comienza a crecer rápidamente hasta llegar a un punto de saturación, además de que el comportamiento no es lineal. Este comportamiento sugiere una respuesta electro-mecánica en lugar de ferroeléctrica debida a las cargas [14].

4.2. Lazos de histéresis

En la misma muestra de la que se obtuvieron las curvas de amplitud contra voltaje (KNN mx-11), se obtuvieron curvas de histéresis variando el voltaje ac. Los

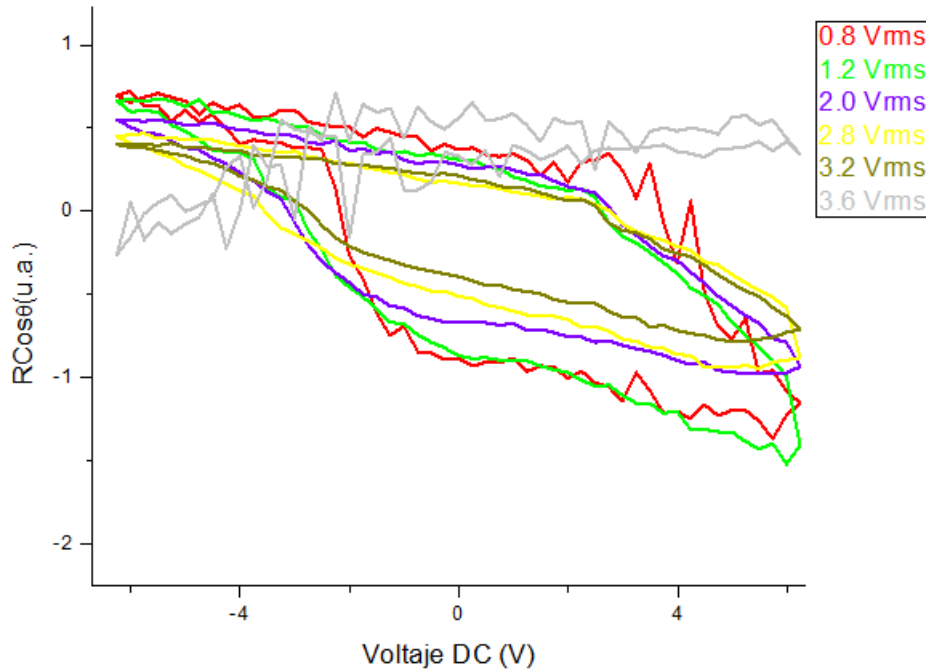


Figura 4.3: Lazos de histéresis para KNN mx-11 variando el voltaje

lazos obtenidos se muestran en la Figura(4.3), esta histéresis representa *Amplitud-cos(Fase)*. Se puede observar cómo el lazo de histéresis se va cerrando conforme se aumenta el voltaje, pues este modifica la polarización del material, hasta llegar a $3.2V_{rms}$ (aproximadamente $4.52V_{pp}$), y cuando se le aplica un voltaje de $3.6V_{rms}$ (aproximadamente $5V_{pp}$) la medición colapsa. Estos resultados coinciden con los anteriores, que sugieren que el voltaje coercitivo es de aproximadamente $1.2V_{pp}$. De igual manera, los resultados obtenidos refuerzan la teoría de que la muestra utilizada presenta propiedades ferroeléctricas y concuerdan con lo demostrado en [15]. Adicionalmente, en la Figura (4.4), se muestran los lazos de histéresis relacionados a la amplitud y a la fase en estado ON y en estado OFF.

4.3. Análisis de imagen PFM

Como se mencionó anteriormente, el patrón que se escogió para realizar la conmutación fue de cuadros concéntricos de 12, 8 y $4\ \mu m$ de lado. El área con

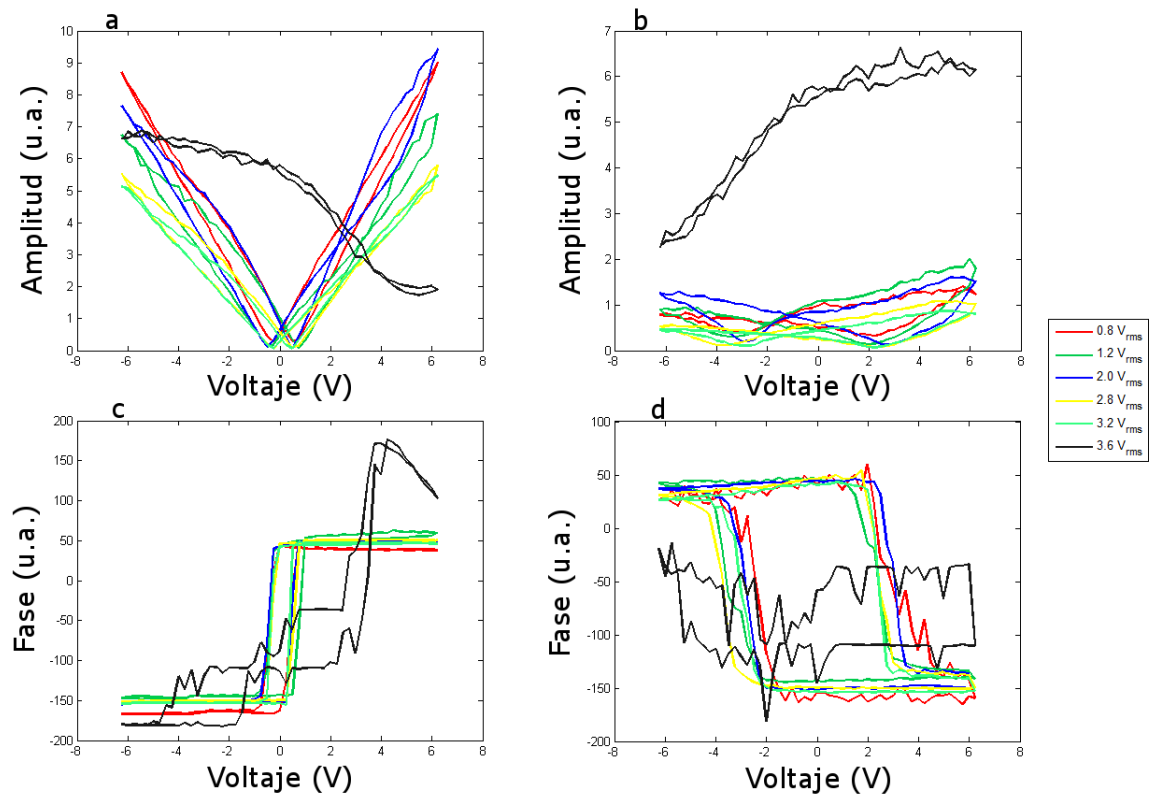


Figura 4.4: Lazos de histéresis para a) amplitud ON, b) amplitud OFF, c) fase ON y d) fase OFF.

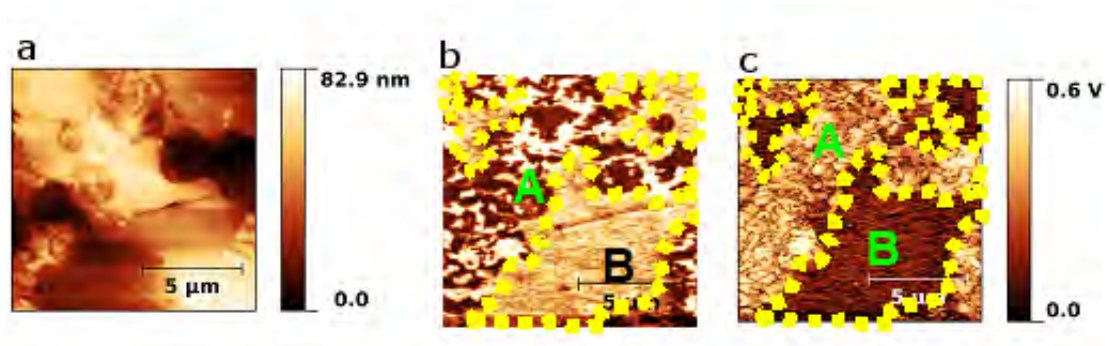


Figura 4.5: Imágenes de a) topografía b) fase y c) amplitud del la zona que se conmutó

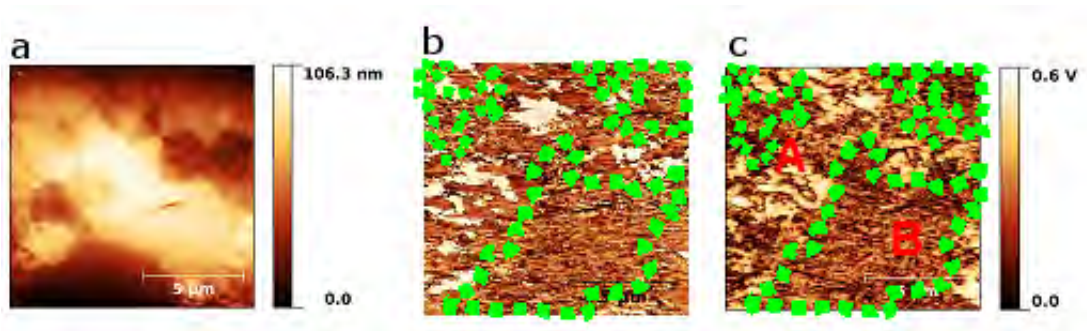


Figura 4.6: Imágenes de a) topografía b) fase y c) amplitud de barrido de PFM lateral

la que se decidió trabajar se muestra en la Figura (4.5). Se obtuvo imagen PFM en dicha zona para analizar la muestra. Sobre las imágenes de amplitud y fase se identificaron dos zonas: la zona A, que presenta dominios y fronteras tanto en fase como en amplitud, y las zonas B, en las que no se observa presencia de dominios. Haciendo uso de las reglas para PFM descritas en la sección 2.2, se puede decir que la zona A es ferroeléctrica y la zona B no lo es. Sin embargo, existe la posibilidad de que los dominios de las zonas B posean polarización solamente en el plano de la superficie analizada. Para descartar el hecho de que la muestra presente polarización en el plano, se realizó una prueba de imagen lateral cuyos resultados se pueden observar en la Figura (4.6). Esta información confirma lo propuesto anteriormente debido a que las zonas B, a diferencia de la zona A, no presentan dominios ni paredes de dominios.

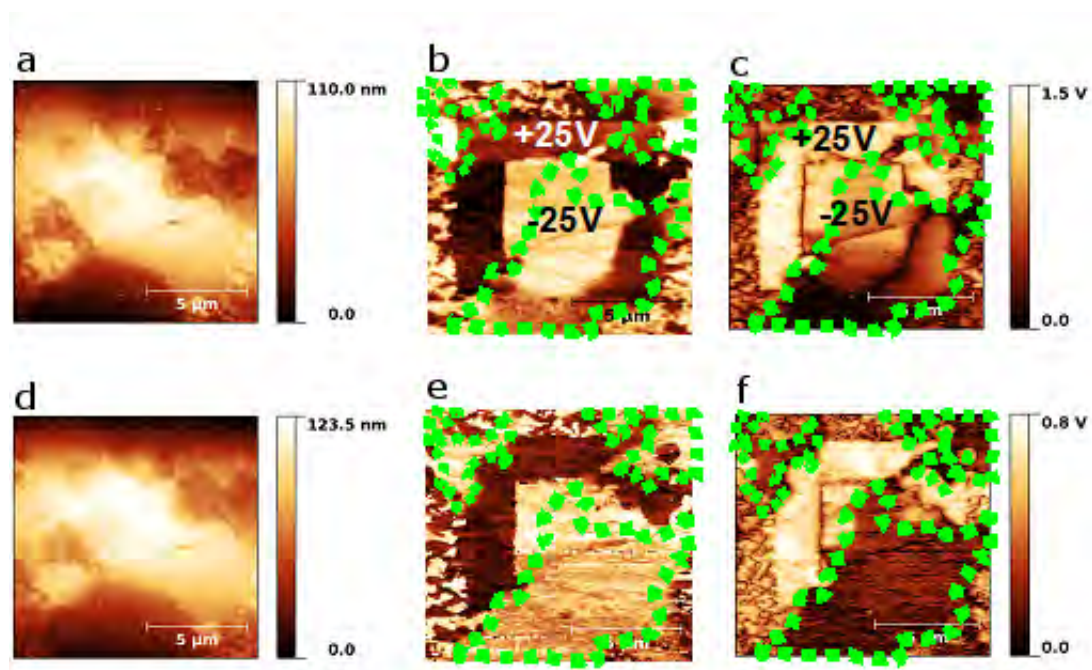


Figura 4.7: Imágenes de a)d) topografía b)e) fase y c)f) amplitud del avance de la zona conmutada

4.4. Conmutación en cuadros concéntricos

Teniendo las zonas identificadas, se procedió a conmutar el área elegida con el patrón antes mencionado. En la Figura (4.7) se muestran los resultados de la conmutación en dos etapas, después de haber aplicado la corriente y 14 horas después de este proceso. Se puede observar que, en la primera etapa, en las zonas B - zonas no ferroeléctricas - el patrón de conmutación grabado se va difuminando, a diferencia de la zona A en la que el patrón se ve bastante claro. En el segundo análisis que se realizó con imagen PFM a la zona conmutada -14 horas después de aplicar los voltajes- se observó que en las zonas B el patrón desapareció completamente, mientras que en la zona A, de cierta manera, se siguió conservando el patrón. Por lo que se confirma que la zona A es ferroeléctrica, mientras que las zonas B no lo son.

4.5. Primer y segundo armónico

Para realizar el análisis de los primeros dos armónicos, se utilizó la muestra de KNN mx-14 y se escogieron puntos en una zona que se pensaba ferroeléctrica y en una zona que se pensaba no ferroeléctrica. De igual manera se escogió un punto, arbitrariamente, en la muestra de vidrio. En la Figura (4.8) se observan las gráficas que representan la comparación de los armónicos para los puntos antes mencionados. Adicionalmente, en la Tabla 4.1 se muestran los valores de la amplitud máxima y la frecuencia relacionada a ella para cada uno de los armónicos. Se observa, que en el punto ferroeléctrico, la amplitud del primer armónico es un orden de magnitud más grande que la del segundo, a diferencia del punto no ferroeléctrico en el cual la amplitud del segundo armónico es muy similar a la del primero. También se puede observar que en el caso del vidrio (a), la amplitud del segundo armónico es un orden de magnitud mayor que el primero. Lo cual sugiere que las respuestas tanto del vidrio como del punto "no ferroeléctrico" del KNN no son características de un ferroeléctrico.

–	primer armónico	segundo armónico
Amplitud ferroeléctrica	2.2×10^{-3} V	1.8×10^{-4} V
Frecuencia ferroeléctrica	354.900 kHz	177.600 kHz
Amplitud no ferroeléctrica	1.03×10^{-4} V	1.65×10^{-3} V
Frecuencia no ferroeléctrica	354.600 kHz	177.200 kHz
Amplitud vidrio	8.3×10^{-4} V	1.2×10^{-3} V
Frecuencia vidrio	186.400 kHz	93.600 kHz

Tabla 4.1: Amplitud y frecuencia en primeros y segundos armónicos

La respuesta electromecánica (ϵ) al aplicar un campo eléctrico a una muestra se presenta debido a dos componentes: la polarización espontánea (P_s) y la electrostricción (χE). Así, se puede tomar en cuenta la cuadrática de la polarización:

$$\epsilon \propto (P_s + \chi E)^2 = P_s^2 + 2\chi P_s E + \chi^2 E^2$$

En donde, el primer armónico representa la respuesta debida a la polarización natural ($P_s^2 + 2\chi P_s E$) y el segundo armónico representa la electrostricción ($\chi^2 E^2$).

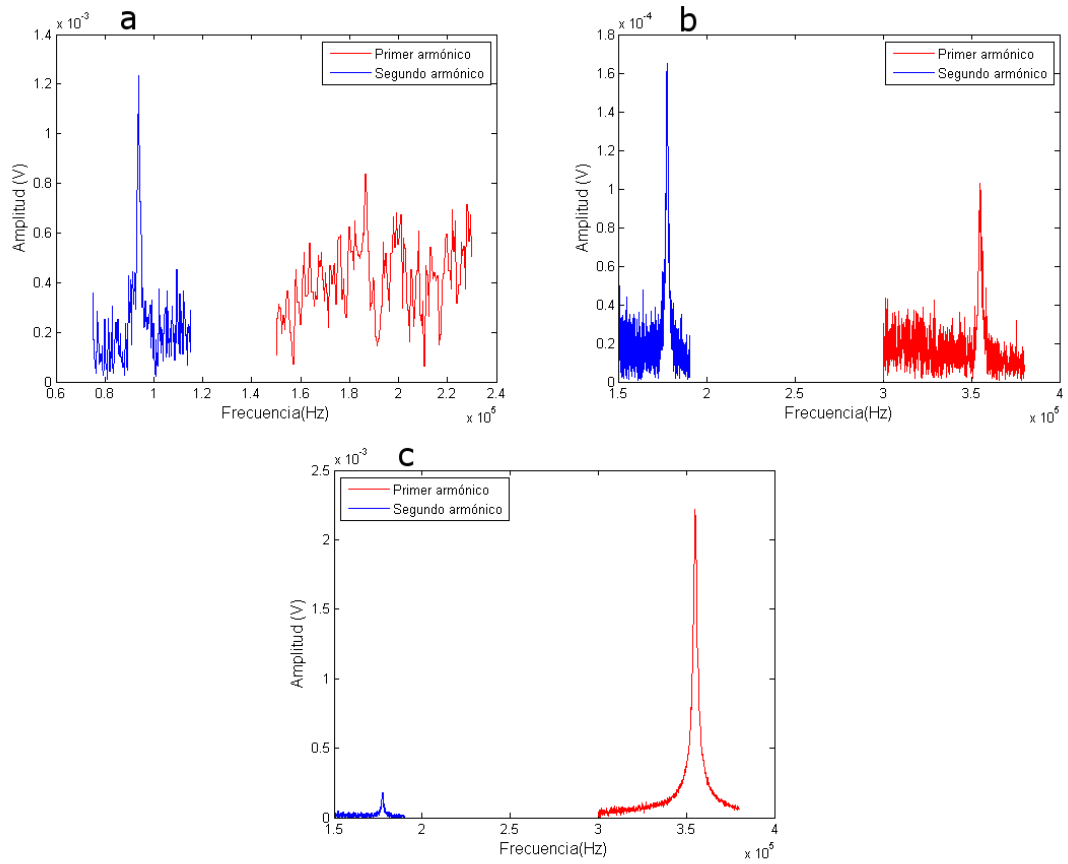


Figura 4.8: Curvas de primer y segundo armónicos para a) vidrio, b) KNN en zona no ferroeléctrica y c) KNN en zona ferroeléctrica

Por ello, en la comparación de armónicos, si el segundo armónico es mayor o muy parecido al primero, se entiende que la respuesta de la muestra es debida a la electrostricción y no a la polarización del material, descartando así propiedades ferroeléctricas en el mismo [11].

En 2006, Susan T. y colaboradores presentaron un estudio, realizado en una película de PZT, en el que demuestran teórica y experimentalmente que existe una diferencia de 90° en la fase de material cuando esta se mide en función del campo aplicado [21]. Tomando en cuenta estos resultados, se afirma que es posible diferenciar entre un material ferroeléctrico y uno no ferroeléctrico utilizando microscopia de piezo-respuesta de fuerza atómica por medio de la diferencia de fases de sus primeros dos armónicos. En la tabla 4.2 se presentan los resultados de las fases obtenidas en las resonancias del sistema punta-muestra de los primeros dos armónicos. Analizando dichos datos, se obtiene una diferencia de aproximadamente 90° para el punto ferroeléctrico del KNN y valores muy distintos de 90° para el punto no ferroeléctrico del KNN como para el vidrio. La Figura (4.9) muestra una comparación de las fases del primer y segundo armónico en el punto de resonancia para el KNN en zona ferroeléctrica, variando el voltaje aplicado, en ella se puede apreciar que efectivamente existe una diferencia de aproximadamente 90° . De igual manera, en la Figura (4.10) se observa la comparación de las fases de los primeros dos armónicos para el vidrio y para el punto de KNN en la zona no ferroeléctrica y se destaca que la diferencia de fases en el punto de resonancia es diferente de 90° . Estos resultados dan vigor al método propuesto.

–	primer armónico ($^\circ$)	segundo armónico ($^\circ$)
Punto ferroeléctrico	-79.2	-171.5
Punto no ferroeléctrico	-34.9	-172.9
Vidrio	53.3	22.7

Tabla 4.2: Fase en primeros y segundos armónicos

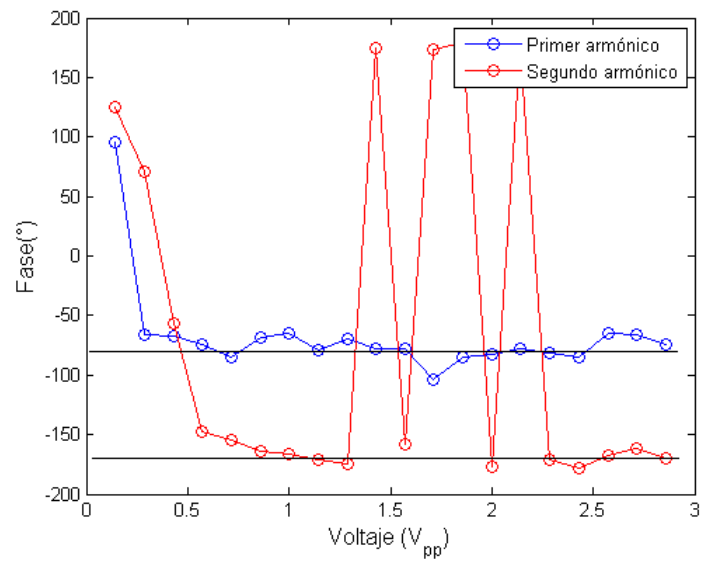


Figura 4.9: Comparación de las fases de los primeros dos armónicos para un punto en zona ferroeléctrica de KNN, variando el voltaje aplicado

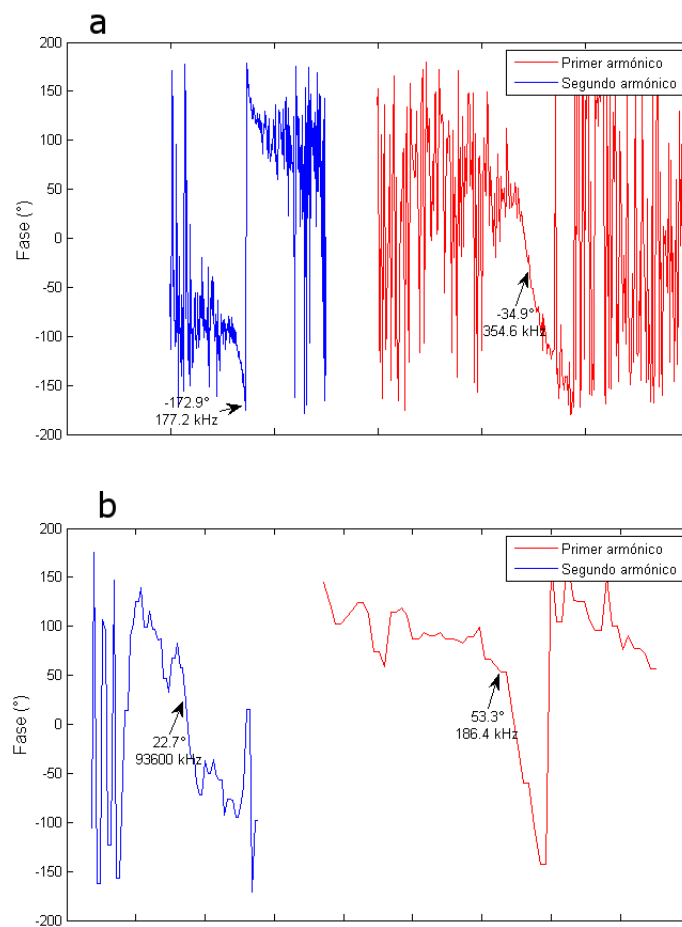


Figura 4.10: Comparación de las fases de los primeros dos armónicos para a) un punto no ferroeléctrico del KNN y b) un punto en el vidrio

Conclusiones

Se realizaron satisfactoriamente pruebas basadas en la técnica de PFM en los materiales propuestos y a partir de sus resultados se observó y se confirmó lo siguiente:

- Las señales PFM de amplitud y fase de un ferroeléctrico aumentan conforme se aumenta el voltaje ac, hasta llegar al voltaje coercitivo, en el cual la señal colapsa. A diferencia de los materiales no ferroeléctricos en los que estas señales permanecen constantes cuando se alcanza un punto de saturación. Este fenómeno se presenta similar en los lazos de histéresis.
- Al realizar la conmutación en materiales, los ferroeléctricos presentan retención a largo plazo. Por otro lado, los materiales no ferroeléctricos solo son capaces de retener la conmutación periodos pequeños de tiempo ya que esta conmutación no es debida a propiedades ferroeléctricas.
- Al comparar los primeros dos armónicos de los materiales, se comprobó que los materiales ferroeléctricos presentan una mayor respuesta en el primer armónico. Mientras que los materiales no ferroeléctricos presentan mayor respuesta en el segundo armónico o, en su defecto, presentan respuestas iguales.

Gracias a los resultados obtenidos, se puede afirmar que es posible identificar si un material es o no es ferroeléctrico utilizando únicamente PFM. Sin embargo, se destaca la importancia de realizar todas las pruebas antes mencionadas, pues al ser estas pruebas dependientes de muchos factores, una sola de ellas podría no

ser concluyente y/o susceptible a errores.

Adicionalmente, se propuso un nuevo método en el cual se observa que en materiales ferroeléctricos existe una diferencia de 90° entre la fase del primer armónico y la fase del segundo armónico, mientras que en materiales no ferroeléctricos esta diferencia de fases es distinta de 90° .

Descripción del equipo

A.1. Microscopía de Fuerza Atómica

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*) es una técnica utilizada para conocer la forma de una superficie en tres dimensiones a escala nanométrica. A diferencia de los microscopios ópticos y electrónicos, el AFM se basa en el tacto. Con ayuda de una punta que recorre el área interesada y crea una imagen 2D de la muestra, la cual representa la altura de la superficie de la misma. Normalmente, estas imágenes se representan con gradientes de un color o en escalas de grises donde lo más oscuro representa bajos y los colores brillantes representan altos [22].

Para recolectar la información de la superficie, el microscopio cuenta con una punta, generalmente de silicio, que barre el área requerida. La punta se encuentra adherida a un cantiléver flexible, el cual se dobla cuando se encuentra frente a una irregularidad de la superficie. El movimiento del cantiléver se mide por un haz láser que se refleja en un foto-detector de cuatro segmentos de donde obtiene la posición del cantiléver a partir de la posición del láser [22]. Este sistema se ve ilustrado en la Figura (A.1)

En general, el término 'cantiléver' incluye: un chip de silicio, un cantiléver que cuelga del chip y al final del cantiléver una punta, como se muestra en la micrografía de SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de la Figura (A.2). El cantiléver es la parte del microscopio que censa las propiedades de la superficie

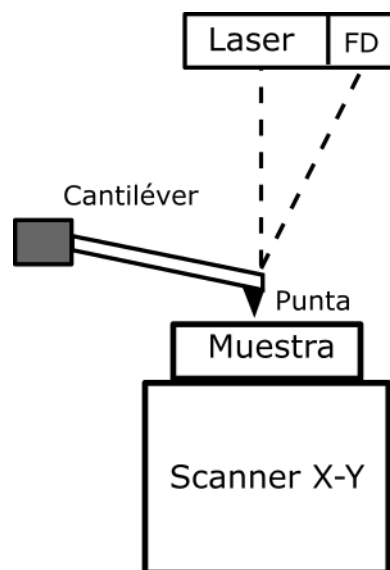


Figura A.1: Sistema de AFM

al detectar el grado de deflexión debido a la interacción con la superficie de la muestra. Existen distintos tipos de cantiléver dependiendo de su forma, material, dureza, frecuencia intrínseca y factor Q . Este se escoge dependiendo del tipo de medición deseada [23].

El microscopio utilizado para este trabajo es un XE-70 de la marca Park Systems. Este equipo está compuesto primordialmente de tres partes: la estación SPM XE-70, los controles electrónicos XE-70 y una computadora. La estación SPM interactúa directamente con la muestra por medio de dos escáneres: el escáner Z, que a través de la punta obtiene información de muestra mientras se realiza el barrido, y el escáner XY que permite el movimiento de la muestra en este plano. A su vez, la estación SPM es controlada por los controles electrónicos XE-70 de acuerdo con los comandos capturados en la computadora [23].

A.2. Lock-in

Los equipos conocidos como "lock-in amplifiers" (LIA) se utilizan para detectar y amplificar señales de AC muy pequeñas, incluso son capaces de leer señales

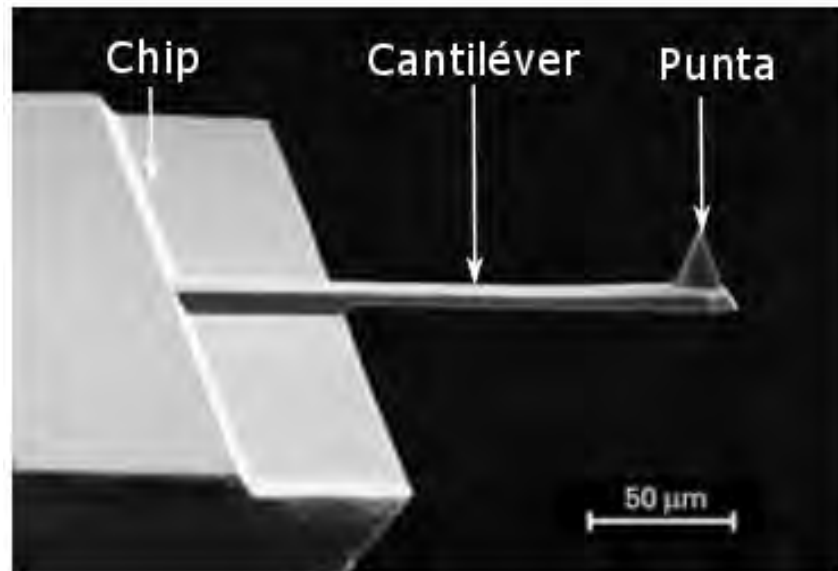


Figura A.2: Micrografía de SEM de un cantilver. Imágen adaptada [23]

inmersas en señales de ruido miles de veces más grandes. Estos aparatos utilizan una técnica llamada "Phase-Sensitive Detection" (PSD), la cual utiliza una frecuencia de referencia y responde únicamente a la porción de la señal que corresponde a aquella frecuencia con una relación de fase fija. El resto de la señal - el ruido - que tiene una frecuencia diferente a la de referencia, es atenuado y prácticamente no afecta la medición [24].

En el caso del equipo utilizado para este trabajo - *Stanford Research Systems Lock-in amplifier SR865* - la señal amplificada se convierte a digital usando un convertidor analógico-digital que muestrea a 10MHz. Solamente la componente de la señal de entrada, cuya frecuencia sea igual a la frecuencia de referencia será tomada en cuenta para la señal de salida. El LIA cuenta con un filtro pasa-bajas que remueve toda la señal ac no deseada. Sin embargo, cuando hay ruido en la señal de entrada, hay ruido en la señal de salida. Al aumentar la constante de integración -una característica importante del equipo-, la señal se vuelve más estable y más fácil es obtener una medición segura. Esta constante refleja qué tan lento responde la salida y genera una señal suavizada. Todo esto, es lo que hace del Lock-in un buen detector de señales [25].

A.3. Sourcemeter

Los sourcemeter (SMU), conocidos también como Unidad de Medida de Fuente, han logrado remplazar a las fuentes de poder en algunas aplicaciones debido a su precisión. La función principal de este instrumento es abastecer energía y ofrece una resolución de abastecimiento y medida de voltaje igual o menor a 1 mV así como de abastecimiento y medida de corriente menor a $1\mu A$. Las principales razones por las cuales se considera remplazar una fuente de alimentación típica por un sourcemeter son dos: la medición de carga permite un abastecimiento constante y que estos aparatos son capaces de inyectar energía en pequeñas cantidades [26].

El aparato utilizado para este proyecto fue, como se mencionó anteriormente, un SourceMeter Keithley 2450 de la marca Tektronix. Este equipo cuenta con un rango de 20mV a 200V y de 10nA a 1A tanto de abastecimiento como de medida y fue utilizado para inyectar voltaje a la muestra durante la prueba de conmutación [26, 27]

A.4. Tarjeta de Adquisición de Datos

La tarjeta de adquisición de datos (DAQ, Data Acquisition), es un dispositivo que se utiliza, como bien dice su nombre, para adquirir datos. Este aparato sirve como una interfaz entre una computadora y algún fenómeno eléctrico o físico, como el voltaje, la temperatura, corriente, entre otros. Su función principal es digitalizar señales analógicas entrantes para que éstas puedan ser interpretadas por una PC, para ello cuenta con tres componentes principales [28]:

- Circuito de acondicionamiento de señales: manipula las señales del exterior para que estas puedan ser leídas apropiadamente por la tarjeta.
- Convertidor analógico-digital (ADC): representa digitalmente una señal analógica en un instante de tiempo.
- Bus de PC: sirve de comunicación para pasar instrucciones o datos medidos

entre la computadora y la tarjeta.

La tarjeta DAQ empleada fue una USB-6356 de National Instruments. Este equipo cuenta con ocho entradas analógicas, las cuales obtienen información de 1.25 Mega muestras por segundo por canal, característica que se aprovecha al máximo para realizar las pruebas de histéresis [29].

Bibliografía

- [1] N. A. Spaldin. MATERIALS SCIENCE: Fundamental size limits in ferroelectricity. 304(5677):1606–1607. 1
- [2] Franco Jona and G. Shirane. *Ferroelectric crystals*. Dover publications, 1a ed. edition. 1, 8
- [3] Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Toshihiko Tani, Tatsuhiko Nonoyama, Kazumasa Takatori, Takahiko Homma, and Masaya Nagaya, Toshiatsu y Nakamura. Lead-free piezoceramics. 432(7013):84–87. 2
- [4] Isaku Kanno, Takuya Mino, Shuichiro Kuwajima, Hidetoshi Kotera, and Kiyotaka Wasa. Piezoelectric properties of (k , na) NbO 3 thin films. 3:1–4. 2, 8, 18
- [5] Helen D. Megaw. *Ferroelectricity in Crystals*. Methuen. Google-Books-ID: IYvQAAAAMAAJ. 2
- [6] Fundamentals of piezoelectricity. In *Piezoelectric Transducers for Vibration Control and Damping*, Advances in Industrial Control, pages 9–35. Springer London. DOI: 10.1007/1-84628-332-9_2. 2
- [7] M. Alexe and A. Gruverman. *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials. Scanning Probe Microscopy Approach*. Springer, 2nd edition edition. 3
- [8] P. Güthner and K. Dransfeld. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. 61(9):1137–1139. 3

- [9] Elisabeth Soergel. Piezoresponse force microscopy (PFM). 44(46):464003. 3
- [10] Roger Proksch. Piezoresponse force microscopy. 4, 7
- [11] Qian Nataly Chen, Yun Ou, Feiyue Ma, and Jiangyu Li. Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy. 104(24):242907. 4, 9, 18, 26
- [12] Toshio Mitsui, Itaru Tatsuzaki, and Eiji Nakamura. *An introduction to the physics of ferroelectrics*. Gordon and Breach Science Publishers. Google-Books-ID: kbLvAAAAMAAJ. 6
- [13] R. Proksch. In-situ piezoresponse force microscopy cantilever mode shape profiling. 118(7):072011. 7
- [14] Daehee Seol, Seongjae Park, Olexandr V. Varennyk, Shinbuhm Lee, Ho Nyung Lee, Anna N. Morozovska, and Yunseok Kim. Determination of ferroelectric contributions to electromechanical response by frequency dependent piezoresponse force microscopy. 6:srep30579. 8, 18, 19
- [15] Nina Balke, Petro Maksymovych, Stephen Jesse, Andreas Herklotz, Alexander Tselev, Chang-Beom Eom, Ivan I. Kravchenko, Pu Yu, and Sergei V. Kalinin. Differentiating ferroelectric and nonferroelectric electromechanical effects with scanning probe microscopy. 9(6):6484–6492. 9, 10, 20
- [16] M. C. Ramírez-Camacho, C. F. Sánchez-Valdés, J. J. Gervacio-Arciniega, R. Font, C. Ostos, D. Bueno-Baques, M. Curiel, J. L. Sánchez-Llamazares, J. M. Siqueiros, and O. Raymond-Herrera. Room temperature ferromagnetism and ferroelectricity in strained multiferroic BiFeO₃ thin films on la_{0.7}sr_{0.3}mno₃/SiO₂/si substrates. 9
- [17] Vishal Boddu, Florian Endres, and Paul Steinmann. Molecular dynamics study of ferroelectric domain nucleation and domain switching dynamics. 7(1):806. 9
- [18] V. V. Shvartsman and A. L. Kholkin. Nanoscale investigation of polycrystalline ferroelectric materials via piezoresponse force microscopy. In *Multi-functional Polycrystalline Ferroelectric Materials*, number 140 in Springer

- Series in Materials Science, pages 409–468. Springer Netherlands. DOI: 10.1007/978-90-481-2875-4_9. 9
- [19] Yunseok Kim, Anna N. Morozovska, Amit Kumar, Stephen Jesse, Eugene A. Eliseev, Fabien Alibart, Dmitri Strukov, and Sergei V. Kalinin. Ionically-mediated electromechanical hysteresis in transition metal oxides. 6(8):7026–7033. 10
- [20] Simon Martin, Nicolas Baboux, David Albertini, and Brice Gautier. A new technique based on current measurement for nanoscale ferroelectricity assessment: Nano-positive up negative down. 88(2):023901. 10
- [21] Susan Trolier-McKinstry, Nazanin Bassiri Gharb, and Dragan Damjanovic. Piezoelectric nonlinearity due to motion of 180 domain walls in ferroelectric materials at subcoercive fields: A dynamic poling model. 88(20):202901. 26
- [22] Greg Haugstad. *Atomic Force Microscopy. Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. WILEY. 31
- [23] Park Systems. AFM XE-70 user’s manual. 32, 33
- [24] G. Bradley Armen. Phase sensitive detection: the lock-in amplifier. 33
- [25] Stanford Research Systems. SR865a 2mhz DSP lock-in amplifier user’s manual. 33
- [26] National Instruments. ¿qué es una unidad de medida de fuente (SMU)? 34
- [27] Tektronix. Keithley 2400 SourceMeter SMU instruments data sheet. 34
- [28] National Instruments. ¿qué es adquisición de datos? 34
- [29] National Instruments. NI USB-6356. 35