



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PELÍCULAS DELGADAS MULTIFERROICAS DE  $YCrO_3$ , DEPOSITADAS POR  
ABLACIÓN LÁSER Y EROSIÓN IÓNICA: CRECIMIENTO Y  
CARACTERIZACIÓN FERROELÉCTRICA Y MAGNÉTICA**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**DUILIO VALDESPINO PADILLA**

**TUTOR:  
DRA. MA. DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA,  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

**MÉXICO, D. F. ABRIL 2013**



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.

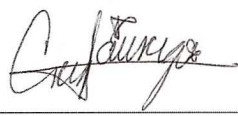


JURADO



---

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones  
Presidente



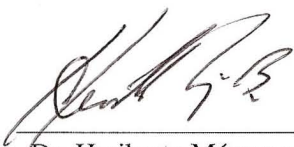
---

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui  
Primer Vocal




---

Dr. Luis Javier Villegas Vicencio  
Segundo Vocal



---

Dr. Heriberto Márquez Becerra  
Tercer Vocal



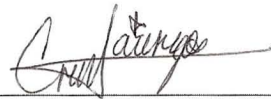
---

Dr. Víctor Ruiz Cortés  
Secretario

**RESUMEN** de la tesis de **DUILIO VALDESPINO PADILLA**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, marzo de 2013.

**Películas delgadas multiferroicas depositadas por ablación láser y erosión iónica: crecimiento y caracterización estructural, ferroeléctrica y magnética.**

Resumen aprobado por:



---

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui  
Directora de Tesis

Las respuestas ferroeléctrica y ferromagnética pueden obtenerse de manera simultánea en pocos materiales, uno de ellos es la cromita de itrio ( $\text{YCrO}_3$ ). Este compuesto ha sido poco estudiado y sus propiedades ferroeléctricas son débiles, sin embargo, dichas propiedades pueden ser mejoradas mediante el crecimiento en forma de película delgada, que es el objetivo principal del presente trabajo. Las películas fueron preparadas por las técnicas de ablación láser y erosión iónica.

Las películas elaboradas por ablación láser se crecieron sobre sustratos de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Los depósitos se llevaron a cabo variando la temperatura del sustrato, de 600 a 900 °C; la presión de oxígeno, desde 0 a 200 mT; y la fluencia del láser, a 0.54, 1.07 y 2.52  $\text{J/cm}^2$ . Se encontró que el fenómeno de salpicadura se reduce cuando la presión de oxígeno se disminuye a 50 mT y la fluencia a 1.07  $\text{J/cm}^2$ . A temperaturas menores de 700 °C se presentan fases cristalinas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que desaparecen a 800 °C, donde se obtiene la fase cristalina pura del  $\text{YCrO}_3$ .

Las películas depositadas por erosión iónica R.F. tipo magnetron, a temperatura ambiente, fueron amorfas. Su tratamiento térmico a 900 °C, durante una hora, en aire, permite inducir la fase cristalina pura del  $\text{YCrO}_3$ . En estas condiciones y para conocer el efecto del espesor en las características de las películas, se prepararon muestras de 180, 90, 45 y 20 nm de espesor. La película más gruesa, de 180 nm, presenta una morfología gra-

nular, conforme el espesor se reduce los granos coalescen, para finalmente mostrar una superficie uniforme en la película de 20 nm de espesor. Tanto la película más gruesa como la más delgada conservan su carácter ferromagnético. Por medio de los resultados de EBIC (Corriente Inducida por el haz de Electrones) se determinó que los mecanismos de conducción se llevan a cabo principalmente en las fronteras de grano. Las películas más delgadas, de 45 y 20 nm, presentaron una piezorespuesta bien definida, mientras que en las más gruesas es incipiente o nula. Además, la película de 20 nm de espesor es ferroeléctrica ya que su polarización puede conmutarse mediante la aplicación de  $\pm 12$  V.

En consecuencia, las películas de  $\text{YCrO}_3$  de 20 nm de espesor, depositadas por erosión iónica, a temperatura ambiente y luego sometidas a un tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$ , tienen la fase cristalina pura de  $\text{YCrO}_3$ , son homogéneas, presentaron un lazo de histéresis ferromagnético y muestran de manera clara la propiedad ferroeléctrica.

**Palabras Clave:** película delgada, ferroeléctrico, multiferroico, ablación láser, erosión iónica.

# Dedicatorias

*A quien se atreve a dar un paso hacia adelante sin importar*

*lo imposible del camino, pero no olvida el camino*

*recorrido...*

# Agradecimientos

A mis padres Ma. Magdalena Padilla y Duilio Valdespino por todo el apoyo y cariño que me demostraron durante toda mi vida.

A mi hermana Zaira Vanessa Valdespino por ser mi ejemplo a seguir y el gran cariño que me proporciona.

A mi sobrino Nahim Valdespino porque siempre me recibió con un fuerte abrazo y una gran sonrisa, haciendo que olvidara mis preocupaciones.

A mi gran amiga Ana Isabel H. que siempre me dio apoyo y disposición incondicional además de animarme a seguir adelante.

A mi gran amigo Francisco Bayón por todas esas veces que me escucho y me ayudo a resolver varios problemas.

A los “mueganitos” (Mariana , Noemi, María de Jesús, Fátima, Oscar Jaime, Aldo Alan, Miguel Ángel, Juan Jesús, Carlos y Cesar) y mis amigos que siempre están presentes para desahogar las frustraciones y crear diversión de lo más insignificante.

A Cesar Meza por ayudarme con los tramites de mi titulación.

A todos los investigadores, estudiantes y personal del Centro de Nanociencias y Nanotecnología por su enseñanzas.

Al Dr. Darío Bueno Baques por la realización de las caracterizaciones magnéticas y las facilidades prestadas en el Centro de Investigación en Química Aplicada.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña y a su estudiante de maestría Andrés Camilo García, por las facilidades y ayuda prestada en las mediciones por microscopía de piezofuerza.

A los doctores Ma. de la Paz Cruz, Alejandro C. Durán y Stephen Muhl Saunders, miembros del comité de tesis, por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.



Un agradecimiento especial a la Dra. Ma. de la Paz Cruz por todas sus enseñanzas, la dirección de esta tesis y la paciencia mostrada.

A los proyectos PAPIIT # IN107708 y IN107312, por el apoyo para llevar a cabo esta investigación, el primero, y al segundo por la beca otorgada. Al CONACyT por la beca para realizar mis estudios de maestría.

# Contenido

<b>Resumen en español</b> . . . . .	i
<b>Dedicatorias</b> . . . . .	iii
<b>Agradecimientos</b> . . . . .	iv
<b>Contenido</b> . . . . .	v
<b>Lista de Figuras</b> . . . . .	viii
<b>Lista de Tablas</b> . . . . .	xi
<b>Capítulo I. Introducción</b> . . . . .	1
<b>Capítulo II. Materiales Multiferroicos</b> . . . . .	6
II.1. Ferroeléctricos . . . . .	6
II.2. Ferromagnéticos . . . . .	16
II.3. Multiferroicos . . . . .	24
II.4. El YCrO <sub>3</sub> . . . . .	27
<b>Capítulo III. Conceptos fundamentales del crecimiento y depósito de películas delgadas</b>	31
III.1. Conceptos básicos del crecimiento de películas delgadas . . . . .	31
III.2. Técnica de depósito por láser pulsado (PLD) . . . . .	38
III.3. Técnica de depósito por erosión iónica ( <i>sputtering</i> ) . . . . .	42
III.3.1. Erosión iónica reactiva y no reactiva . . . . .	45
III.4. Camino libre medio . . . . .	46
<b>Capítulo IV. Desarrollo experimental y técnicas de caracterización</b> . . . . .	48
IV.1. Técnicas de caracterización . . . . .	48
IV.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	48
IV.1.2. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	50
IV.1.3. El sistema de medidas de las propiedades físicas (PPMS) . . . . .	52
IV.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	52
IV.1.4.1. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) . . . . .	54
IV.1.4.2. Corriente Inducida por el haz de Electrones (EBIC) . . . . .	55
IV.1.4.3. Corriente Remota Inducida por el haz de Electrones (REBIC) . . . . .	56

IV.1.5. Microscopía de Piezo-Fuerza (PFM) . . . . .	58
IV.2. Arreglo experimental . . . . .	61
IV.2.1. Síntesis del blanco de YCrO <sub>3</sub> por el método de reacción al estado sólido . . . . .	61
IV.2.2. Substrato . . . . .	62
IV.2.3. Depósitos por ablación láser . . . . .	63
IV.2.4. Depósitos por erosión iónica . . . . .	65
<b>Capítulo V. Resultados experimentales y discusión . . . . .</b>	<b>67</b>
V.1. Blancos cerámicos . . . . .	67
V.2. Substrato y electrodos . . . . .	68
V.3. Películas de YCrO <sub>3</sub> crecidas por la técnica de Ablación Láser . . . . .	70
V.3.1. Difracción de rayos X y EDS de las películas depositadas a diferentes temperaturas por PLD . . . . .	72
V.3.2. Mediciones magnéticas de las películas crecidas por la técnica de Ablación Láser . . . . .	74
V.4. Películas de YCrO <sub>3</sub> crecidas por la técnica de erosión iónica . . . . .	75
V.4.1. Difracción de rayos X y EDS de la película de 550 nm deposita por erosión iónica . . . . .	76
V.4.2. Efecto del espesor en las propiedades de las película depositada por erosión iónica . . . . .	77
V.4.3. Mediciones magnéticas de las películas crecidas por la técnica de erosión iónica . . . . .	80
V.4.4. Caracterización eléctrica de las películas crecidas por la técnica de erosión iónica . . . . .	83
<b>Capítulo VI. Conclusiones . . . . .</b>	<b>88</b>
VI.1. Películas depositadas por ablación láser . . . . .	88
VI.2. Películas depositadas por erosión iónica. . . . .	89
VI.3. Trabajo futuro . . . . .	91
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>92</b>

## Lista de Figuras

1	Tipos de polarización a) electrónica, b) iónica y c) dipolar. . . . .	7
2	Curva de permitividad relativa vs. temperatura para el BaTiO <sub>3</sub> [15]. . . . .	10
3	Los ferroeléctricos son un subgrupo de los piroeléctricos, que a su vez lo son de los piezoeléctricos. . . . .	11
4	Estructura tipo <i>perovskita</i> [1]. . . . .	12
5	Desplazamiento relativo del ión B (Ti <sup>4+</sup> ) en una estructura tipo <i>perovskita</i> de BaTiO <sub>3</sub> . a) Vista tridimensional de la celda unitaria del BaTiO <sub>3</sub> , donde T <sub>c</sub> es la temperatura de Curie del material y las flechas indican el desplazamiento de los Ba y el Ti en la dirección [001]. b) Vista [010] de la estructura <i>perovskita</i> del BaTiO <sub>3</sub> donde se indican los desplazamientos en Ångströms [Å] [1]. . . . .	13
6	Efecto en la dirección los dominios ferroeléctricos encerrados en el círculo: a) antes del polarizado y b) después del polarizado. Las flechas indican la dirección de polarización en cada dominio. . . . .	14
7	Lazo de histéresis ferroeléctrico. . . . .	15
8	Ordenamiento de los dipolos magnéticos (indicados por flechas) en materiales magnéticos. . . . .	19
9	Esquema de la densidad de estados D(E) de los orbitales 3d y 4s, del Mn al Zn (metales de transición). Las líneas horizontales marcan los niveles de Fermi [3]. . . . .	22
10	Lazo de histéresis magnético. . . . .	23
11	Relación entre los materiales multiferroicos y los magnetoeeléctricos [25]. . . . .	26
12	Modelo realizado en el programa VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) versión 3.0.9 de la estructura cristalina del YCrO <sub>3</sub> , basado en las posiciones encontradas por K. Ramesha <i>et. al.</i> utilizando refinamiento Rietveld [12]. . . . .	29
13	a) Esquema del proceso de adsorción y desorción en una superficie. b) Energía potencial de la fisisorción y la quimisorción en función de la distancia a la superficie. . . . .	32
14	a) Sitios típicos de adsorción en un red cristalina. b) Energía potencial a lo largo de la superficie [34]. . . . .	33
15	Nucleación tipo: a) Frank-Van der Merwe, b) Volmer-Weber y c) Stranski-Krastanov. . . . .	35
16	Mecanismos de crecimiento de los núcleos. . . . .	36

17	Modelo de zonas para depósitos realizados por evaporación térmica [36]. . . . .	38
18	Fases del proceso de ablación: a) absorción de luz, b) fundición, c) Evaporación y explosión térmica, d) generación de plasma. . . . .	40
19	Esquema del plasma generado por el láser. . . . .	41
20	Esquema del proceso de erosión iónica. . . . .	42
21	Diferentes vistas de un magnetrón: a) Vista lateral donde se observa el arreglo de imanes, y b) vista superior donde se observa el confinamiento de los electrones cerca del blanco. . . . .	45
22	Geometría para el cálculo del camino libre medio de a) un electrón y b) un ión en un gas de partículas de radio a. . . . .	47
23	Esquema básico del microscopio electrónico de transmisión . . . . .	49
24	Esquema de la difracción de rayos X en planos atómicos separados por una distancia d. . . . .	51
25	Diagrama de corte transversal del microscopio electrónico de barrido . . . . .	53
26	Proceso que ilustra la técnica de espectroscopía de dispersión de energía: a) expulsión de electrones de capas interiores y b) decaimiento de electrones de capas superiores y producción de rayos X. . . . .	55
27	Esquema de un dispositivo experimental utilizado para la obtención de imágenes REBIC [49]. . . . .	57
28	Posibles perfiles de la señal REBIC: óhmico (a), en escalón (b), asociado a defectos cargados (c) y superposición de los anteriores (d) [51,49]. . . . .	58
29	Variación de la polarización dependiendo del campo eléctrico en un material piezoeléctrico con una polarización espontánea $P_{Esp}$ : a) estado inicial, b) elongación del material debido a la atracción de cargas, c) contracción del piezoeléctrico por repulsión de cargas, d) inversión de la polarización en una muestra piezoeléctrica-ferroeléctrica. . . . .	60
30	a) Esquema de la técnica de microscopía de piezofuerza, b) elongación del material debido a la polarización en sentido del eje z negativo y la aplicación de la parte positiva de un ciclo AC, y c) contracción del material debido a la polarización en sentido del eje z positivo y la aplicación de la parte positiva de un ciclo AC. . . . .	61
31	Esquema de los substratos de Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(100) donde se depositaron las películas de YCrO <sub>3</sub> . . . . .	63
32	Diagrama del sistema de depósito por ablación láser. . . . .	63
33	a) Destello producido por la interacción del láser con el blanco. b) Huella producida por el láser en un papel de carbón. . . . .	64
34	Diagrama de la cámara de erosión iónica. . . . .	65
35	Difractograma de rayos X de los blancos cerámicos elaborados por el método de reacción al estado sólido . . . . .	68

36	a) Espectro de EDS y b) micrografía de SEM de los blancos cerámicos elaborados por el método de reacción al estado sólido. . . . .	68
37	Difractograma de rayos X del substato de Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(100). . . . .	69
38	a) Espectro de EDS y b) micrografía de SEM de un substato de Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(100). . . . .	69
39	Micrografías de SEM de las películas crecidas por ablación láser a 600°C y diferentes presiones de oxígeno (entre 0 y 200 ± 0.3 mT). . . . .	70
40	Micrografías de SEM de películas crecidas por ablación láser utilizando 50 mT de oxígeno y variando la energía del láser de 0.07 a 0.33 ± 0.01 J. . . . .	71
41	Difractograma de rayos X de las películas depositadas con 50 mT de oxígeno, una fluencia de 1.07 J/cm <sup>2</sup> y a temperaturas entre los 600 y 900 °C. . . . .	72
42	Espectro de EDS de la película de YCrO <sub>3</sub> depositada por ablación láser a 900 °C, 50 mT de oxígeno y 1.07 J/cm <sup>2</sup> de fluencia. . . . .	73
43	Micrografías de SEM de la película de YCrO <sub>3</sub> crecida por ablación láser a 900 °C, con una presión de oxígeno de 50 mT y una fluencia de 1.07 J/cm <sup>2</sup> . a) Imagen superficial y b) sección transversal. . . . .	74
44	Lazo de histéresis magnético de la muestra crecida por ablación láser a 900 °C, 50 mT de oxígeno y 1.07 J/cm <sup>2</sup> de fluencia. . . . .	75
45	Difractograma de rayos X de la película depositada por erosión iónica antes y después del tratamiento térmico a 900 °C durante una hora, en atmósfera de aire. . . . .	76
46	Espectro de EDS de la película de YCrO <sub>3</sub> de 550 nm de espesor depositada por erosión iónica, a temperatura ambiente, con un tratamiento térmico posterior a 900 °C, durante una hora, en atmósfera de aire. . . . .	77
47	Sección transversal de la película de 20 nm. . . . .	78
48	SEM de la película de 180 nm depositada a una temperatura ambiente. . . . .	78
49	Imágenes de SEM de las películas de YCrO <sub>3</sub> de diferentes espesores después del tratamiento térmico a 900°C, durante 1 hora, en atmósfera de aire. . . . .	79
50	Magnetización en dependencia de la temperatura, en los modos de ZFC y FC, éste último con un campo magnético aplicado de 100 Oe, de la película de YCrO <sub>3</sub> de 180 nm de espesor. . . . .	80
51	Lazo de histéresis magnético de la película de YCrO <sub>3</sub> de 180 nm de espesor. . . . .	81
52	Gráfica del lazo de histéresis ferromagnético de la película de YCrO <sub>3</sub> de 20 nm de espesor. . . . .	82
53	Micrografías de SEM e imágenes de REBIC de las películas de a) 180, b) 45 y c) 20 nm de espesor. . . . .	84
54	Imágenes de microscopía de piezofuerza de las películas de YCrO <sub>3</sub> de a) 180 nm, b) 90, c) 45 y d) 20 nm de espesor. . . . .	85
55	Película de YCrO <sub>3</sub> de 20 nm de espesor: a) imagen de PFM después de aplicar un voltaje de +12 V un área cuadrada de 3 μm de lado, y - 12 V un área de 2 μm de lado dentro del primer cuadrado y b) perfil de intensidad de la señal de piezofuerza asociado. . . . .	86

## Lista de Tablas

I	Listado de los efectos generados por un estímulo externo (entrada) en un dispositivo que utiliza un material específico para provocar cierta señal (salida). . . . .	1
II	Clasificación de los materiales dependiendo de su permeabilidad, $\mu'$ . . . . .	18
III	Condiciones de depósito de películas crecidas por ablación láser. . . . .	65
IV	Condiciones de depósito de películas elaboradas por erosión iónica. . . . .	66
V	Comparación de la magnetización remanente, $M_r$ , y campo magnético coercitivo, $H_c$ , promedio, de películas de $YCrO_3$ . . . . .	83


## Capítulo I


# Introducción

En la naturaleza existen materiales con propiedades especiales, las que son aprovechadas para desarrollar dispositivos tecnológicos que resuelven una tarea en específico. En años recientes un grupo de materiales llamados “inteligentes”, ilustrados fuera de la diagonal de la tabla I, han despertado gran interés científico y tecnológico por su capacidad de transformar estímulos del medio en diferentes efectos de salida, los cuales son fenómenos inesperados. Por ejemplo el cambio de campo eléctrico externo en magnetización o en una deformación. Las distintas propiedades que poseen los materiales inteligentes son utilizadas en la elaboración de dispositivos actuadores o sensores [1].

Tabla I: Listado de los efectos generados por un estímulo externo (entrada) en un dispositivo que utiliza un material específico para provocar cierta señal (salida).

Entrada \ Salida	Carga o Corriente	Magnetización	Deformación	Temperatura	Luz
Campo Eléctrico	Permitividad Conductividad	Efectos Electro- magnético	Efecto piezoeléctrico inverso	Efecto electro-calórico	Efecto Electro-óptico
Campo Magnético	Efecto Magnetoeléctrico	Permeabilidad	Magneto-restricción	Efecto Magneto-calórico	Efecto Magneto-óptico
Esfuerzo	Efecto Piezoeléctrico	Efecto Piezomagnético	Constante Elástica	-	Efecto foto-elástico
Calor	Efecto Piroeléctrico	-	Expansión térmica	Calor específico	-
Luz	Efecto Fotovoltaico	-	Foto-restricción	-	Índice de refracción

 Acoplamiento de la diagonal  
 Materiales inteligentes

 Sensores  
 Actuadores



Un ejemplo específico de materiales inteligentes son los ferroeléctricos [1]. La propiedad de ferroelectricidad fue descubierta en 1921 por Joseph Valasek, en un material llamado sal de Rochelle [2]. Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por tener una polarización espontánea que puede invertirse al aplicar un campo eléctrico adecuado [3]. En estos materiales la dependencia entre la polarización y la aplicación de un ciclo completo de campo eléctrico, forma una curva característica llamada lazo de histéresis. Debido a que muchos materiales ferroeléctricos presentan además una alta permitividad y son al mismo tiempo piroeléctricos y piezoeléctricos, ello los convierte en una excelente opción para usarse en dispositivos como sensores de calor, actuadores, condensadores y otros. La propiedad de invertir la polarización se ha aplicado específicamente en el ámbito de la informática, en las memorias F-RAM (*Ferroelectric Random Access Memory*) y en discos de estado sólido SSD (*Solid State Drive*). Aunque estas memorias no han podido superar la relación entre capacidad de almacenamiento y costo de fabricación de sus predecesoras basadas en grabado magnético, el tiempo de procesamiento menor y la no volatilidad de la información las han hecho un elemento imprescindible en la vida diaria, como es el caso de las memorias USB (*Universal Serial Bus*). Sin embargo, las recientes tendencias tanto tecnológicas como científicas, buscan dos objetivos principales en el desarrollo de nuevos materiales para los dispositivos de almacenamiento de información, que son:

- Materiales que no contengan plomo. Actualmente el ferroeléctrico más utilizado a nivel industrial es el PZT (titanato circonato de plomo), debido a su alta polarización a temperatura ambiente y bajas pérdidas dieléctricas. Pero en el año de 2003 la Unión Europea decidió eliminar contaminantes, entre ellos el Pb, estableciendo que se reduciría al 0.1 % el contenido de este elemento en cualquier dispositivo electrónico en el mercado[4].

- Materiales que ante distintos estímulos externos generen diferentes

señales de salida. Una opción para lograrlo es mediante la combinación de dos o más materiales inteligentes en forma de composito, otra manera es mediante la utilización de materiales multifuncionales en los cuales coexisten en la misma fase, de manera independiente o acoplada, dos o más respuestas a los estímulos externos. Un caso particular de materiales multifuncionales son los multiferroicos magnetoeléctricos, éstos presentan la características de ferroelectricidad y ferromagnetismo, combinación con la que se busca disminuir el tiempo de procesamiento o aumentar la capacidad de almacenamiento de información.

Los materiales ferromagnéticos son aquéllos que por debajo de una temperatura específica presentan una magnetización espontánea, la cual puede invertirse con la aplicación de un campo magnético [5, 3]. Al aplicar un ciclo completo de campo magnético se forma una curva llamada lazo de histéresis ferromagnético.

Los dispositivos que podrían crearse con este tipo de materiales representarían una ventaja tecnológica debido a los grados de libertad adicionales, generados al añadir nuevas propiedades, más aún si dichas propiedades están acopladas. Así por ejemplo, en los dispositivos de almacenamiento de información sería deseable que la aplicación de un campo eléctrico cambiara la polarización, pero que este cambio afectara la magnetización. Con dicho acoplamiento la “escritura” de la información podría llevarse a cabo con campo eléctricos y la “lectura” sería por campo magnéticos, lo que resulta más sencillo, económico y rápido a las opciones actuales de “escribir”, “reescribir” y “leer” con sólo campo eléctrico como en las memorias USB.

Desafortunadamente existen pocos materiales multiferroicos magnetoeléctricos debido a la incompatibilidad entre la propiedad de ferroelectricidad y la de ferromagnetismo, ya que la primera requiere de capas electrónicas “d” vacías, como en los metales de transición, mientras que en los

materiales magnéticos, dichas capas deben estar parcialmente ocupadas para que exista el ordenamiento magnético[6].

La cromita de itrio ( $\text{YCrO}_3$ ) es un material multiferroico libre de plomo que tiene una estructura tipo perovskita. Su respuesta ferromagnética, ampliamente estudiada [7, 8, 9, 10], se debe a un arreglo antiferromagnético con espines cantedos ( $T_N=140$  K) [11]. Por el contrario, el origen de las propiedades ferroeléctricas, observadas por debajo de los 473 K, no se conoce exactamente, ya que el compuesto posee una estructura cristalina con grupo espacial  $Pnma$  [12], la cual es centrosimétrica y por lo tanto no debería ser ferroeléctrico. Así, aunque hay reportes de “una no-centrosimetría localizada” [7, 12], la respuesta ferroeléctrica, considerada débil, es difícil de probar ya que los lazos de histéresis asociados son redondeados, lo que habla de grandes pérdidas dieléctricas. Mas aún, no se han presentado en la literatura lazos de histéresis de películas delgadas. Las propiedades ferroeléctricas sin embargo, podrían mejorarse al depositar el material en forma de película delgada, debido al crecimiento más ordenado generado por los esfuerzos substrato-película, como se ha llevado a cabo en materiales similares como el  $\text{BiFeO}_3$ [13] y el  $\text{SrTiO}_3$  [14].

El objetivo de la presente investigación fue inducir una respuesta ferroeléctrica en el  $\text{YCrO}_3$  al crecerlo en forma de películas delgadas, donde se encontró que, efectivamente, las películas depositadas por erosión iónica a temperatura ambiente, sobre substratos de platino, que después eran tratadas térmicamente a  $900^\circ\text{C}$ , tienen una clara respuesta piezo-ferroeléctrica cuando su espesor se reduce a 20 nm, debido a la disminución de cargas acumuladas en las fronteras de grano, lograda a través de una mejor coalescencia de granos. Estas películas también son ferromagnéticas, lo que en consecuencia prueba que las películas de  $\text{YCrO}_3$  son multiferroicas cuando su espesor es de alrededor de 20 nm.

El trabajo de investigación sobre el crecimiento y caracterización de películas de  $\text{YCrO}_3$  se estructura de la siguiente manera: en el capítulo I

se introduce el concepto sobre materiales multiferroicos y se da la justificación de la investigación. En el capítulo II se explica con mayor profundidad qué es un material multiferroico y en qué consisten la ferroelectricidad y el ferromagnetismo. Los conceptos básicos sobre el crecimiento de películas delgadas así como la descripción específica de las técnicas de crecimiento utilizadas, la de ablación láser y erosión iónica, están contenidas en el capítulo III. El capítulo IV presenta las técnicas utilizadas para la caracterización morfológica, eléctrica y magnética. El capítulo V contiene los resultados experimentales y la discusión de los mismos. Finalmente, en el capítulo VI se exponen las conclusiones generales y el trabajo futuro.

## Capítulo II

# Materiales Multiferroicos

En este capítulo describiremos algunos conceptos básicos que nos ayudarán a entender las características principales de los materiales multiferroicos y magnetoeléctricos.

### II.1. Ferroeléctricos

Una manera de clasificar los materiales es en función de la forma en que los portadores de carga fluyen a través de ellos. Los materiales en los cuales los electrones se desplazan con libertad se les llama *conductores*; mientras que aquéllos en los que el desplazamiento es nulo o casi nulo, reciben el nombre de *aislantes* o *dieléctricos*. Este comportamiento en los dieléctricos se debe a que los electrones se encuentran fuertemente ligados al núcleo de los átomos [5]; sin embargo, al encontrarse bajo la influencia de un campo eléctrico externo los centros de carga positivos y negativos que conforman el sólido, se desplazan, dando origen a los llamados momentos *dipolares eléctricos*. Un momento dipolar eléctrico, denotado por  $\mathbf{p}$ , se define, para dos cargas  $q$  de igual magnitud pero de signo contrario separadas una distancia  $|\mathbf{r}|$ , como el producto de la carga por el vector de separación, i.e.,  $\mathbf{p} = q\mathbf{r}$ . Si la suma de todos los momentos dipolares eléctricos presentes en el material es no nula, se dice que el dieléctrico se encuentra *polarizado* y que muestra una *polarización*  $\mathbf{P}$ , definida como la suma de los momentos dipolares,  $\mathbf{p}_i$ , por unidad de volumen,  $v$ :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v} \sum_{i=1}^n \mathbf{p}_i \quad (1)$$

La polarización puede tener tres tipos de contribuciones: electrónicas, iónicas y dipolar. La polarización electrónica se genera cuando la nube electrónica que rodea al núcleo se deforma, como lo muestra la figura 1a; la polarización iónica tiene lugar cuando un ión se desplaza respecto a otros (ver figura 1b); y la polarización dipolar es provocada cuando los momentos dipolares de una molécula se reorientan como se muestra en la figura 1c.

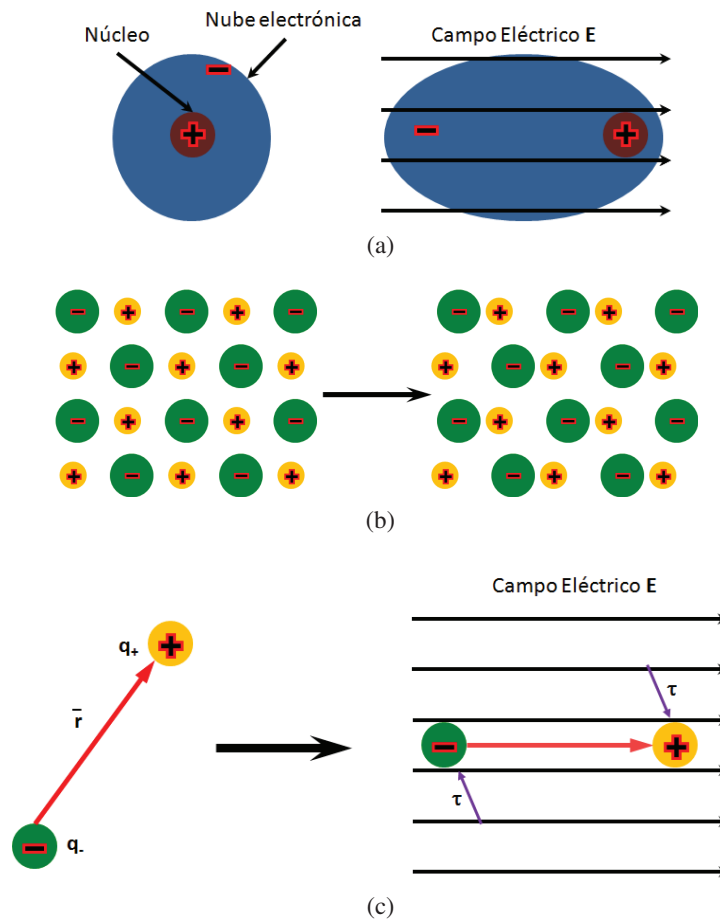


Figura 1: Tipos de polarización a) electrónica, b) iónica y c) dipolar.

La capacidad de un material para polarizarse queda implícita en su *permitividad*,  $\epsilon$ , la cual puede determinarse fácilmente por medio de un condensador de placas paralelas y las ecuaciones pertinentes, como se muestra enseguida.

La relación entre la carga almacenada,  $Q$ , por unidad de voltaje,  $V$ , define la *capacitancia*,  $C$ , de un condensador, esto es:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2)$$

Si a un capacitor de placas paralelas sin material se le aplica una diferencia de potencial, la capacitancia es proporcional a la razón entre el área,  $A$ , y la distancia de separación,  $d$ , entre placas, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C_o = \frac{Q}{V} = \epsilon_o \frac{A}{d} \quad (3)$$

donde la constante de proporcionalidad,  $\epsilon_o$ , es llamada la permitividad del vacío. Si al mismo capacitor se le introduce un material entre las placas, la capacitancia sigue siendo proporcional a la razón entre el área y la longitud de separación de las placas, pero la constante de proporcionalidad es ahora la permitividad del material,  $\epsilon$ , esto es:

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (4)$$

Si se define como  $C_o$  la capacitancia del condensador sin material, dada por la ecuación 3, la capacitancia del condensador con material se puede expresar como:

$$C = \epsilon_r C_o \quad (5)$$

Donde  $\epsilon_r$ , conocida como permitividad relativa, se deduce de las anteriores ecuaciones. De tal manera que:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (6)$$

En consecuencia para que un condensador almacene la mayor cantidad de carga, es necesario que el material con que se llene posea una alta permitividad. Un caso particular de compuestos dieléctricos con muy alta permitividad son los *ferroeléctricos*, por lo que una de sus principales aplicaciones es como capacitores en diversos dispositivos electrónicos [1].

La ferroelectricidad fue descubierta en 1921, en un material llamado sal de Rochelle cuya composición es  $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)4\text{H}_2\text{O}$  [2]. Aunque la sal de Rochelle sirvió para establecer muchas de las propiedades básicas de los materiales ferroeléctricos, la complejidad de su estructura y el gran número de iones por cada celda unidad hacían difícil crear una teoría sobre los ferroeléctricos partiendo de los resultados experimentales en este compuesto. Hasta la década de los treinta, se encontró otro grupo de materiales basados en el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ [3], que poseían la propiedad de ser ferroeléctricos. Su estudio contribuyó fuertemente a la teoría de la transición de fase para-ferroeléctrica[1, 3]. La definición formal de los materiales que presentaban la propiedad de ferroelectricidad se estableció en los años treinta, donde se definió a los ferroeléctricos como aquéllos materiales que sufren una transición de fase estructural, en donde a altas temperaturas se comportan como un dieléctrico ordinario, fase estructural centrosimétrica que recibe el nombre de estado *paraeléctrico*, y a bajas temperaturas poseen una fase donde aparece una polarización espontánea, la cual puede ser conmutada por la aplicación de un campo eléctrico externo. En esta última fase es estructuralmente no-centrosimétrica y se dice que el material se encuentra en su estado *ferroeléctrico* [3]. La temperatura donde ocurre la transición entre ambos estados recibe el nombre de temperatura de Curie ( $T_C$ ). Dicha temperatura puede obtenerse experimentalmente de una gráfica de permitividad relativa vs. temperatura, como la que se muestra en la figura 2 [15]. La parte de la curva en el estado paraeléctrico está descrita



por la Ley de Curie Wiess, dada en la ecuación 7, donde  $C$  es una constante que depende de cada material,  $T$  es la temperatura,  $T_c$  es la temperatura de Curie del material y  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa, como ejemplo se muestra en la figura 2 la curva de permitividad vs. temperatura para el BaTiO<sub>3</sub>. El máximo de la curva que aparece en la figura está asociado a la transición del estado paraeléctrico al ferroeléctrico.

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - T_c} \quad (7)$$

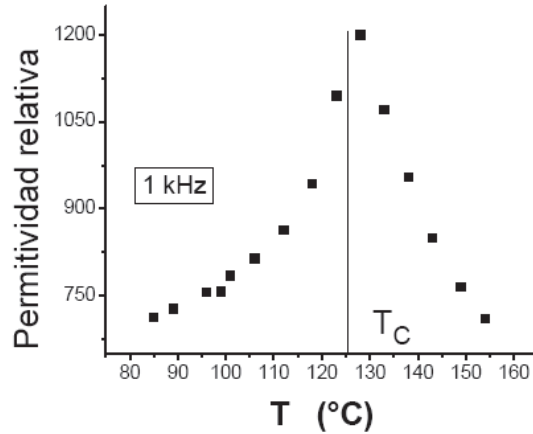


Figura 2: Curva de permitividad relativa vs. temperatura para el BaTiO<sub>3</sub>[15].

Existen 32 tipos de cristales, de ellos sólo 20 presentan piezoelectricidad, propiedad que consiste en la deformación de un cristal como consecuencia de aplicar un campo eléctrico externo. De estos 20 sólo 10 son piroeléctricos, es decir que su polarización varía dependiendo de la temperatura; y de ellos sólo algunos pocos son ferroeléctricos, puesto que su polarización puede invertirse con el campo eléctrico aplicado. En consecuencia, un material ferroeléctrico es al mismo tiempo piroeléctrico y piezoelectrico (ver figura 3)[5]. La ferroelectricidad es entonces un fenómeno de orden estructural que ocurre escasamente en la naturaleza.

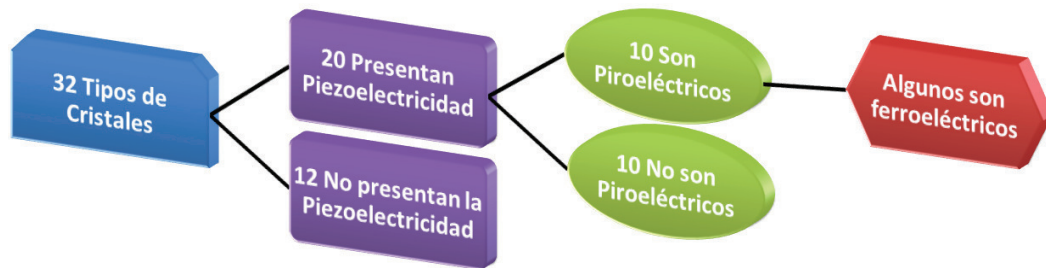
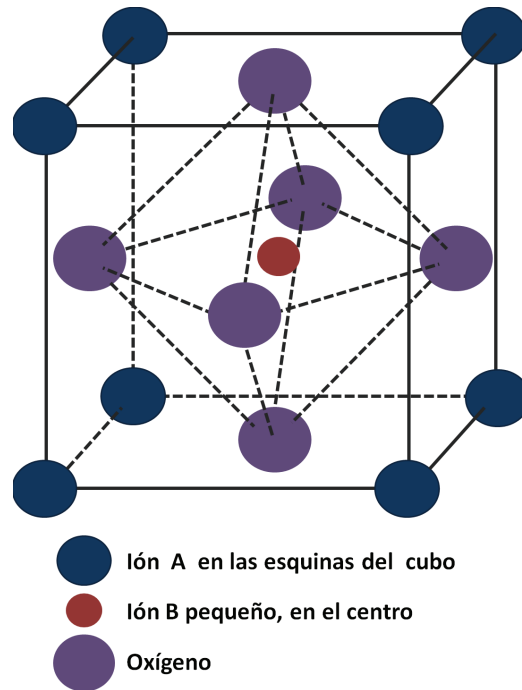


Figura 3: Los ferroeléctricos son un subgrupo de los piroeléctricos, que a su vez lo son de los piezoelectricos.

Los ferroeléctricos más estudiados y utilizados en la actualidad son los óxidos con estructura tipo *perovskita*,  $ABO_3$ , la que se esquematiza en la figura 4[1, 5]. La estructura es cúbica y se caracteriza por que el ión central B, un ión “pequeño” generalmente de elementos de metales de transición como Fe, Cr, Mn, Mo, se encuentra encerrado por un octaedro de aniones de oxígeno, O. En las esquinas del cubo se localiza un ión A, que puede ser un elemento del grupo de los alcalinotérreos como Ba, Sr, Ca, o alguna tierra rara como La. Por debajo de la temperatura de Curie existe un cambio estructural a una simetría menor, que va acompañada por un desplazamiento del pequeño ión B fuera del centro de la estructura. Este desplazamiento relativo de aniones y cationes es el responsable de provocar la polarización espontánea del sistema. La existencia o ausencia de dicha polarización es determinada por un balance entre las fuerzas de repulsión de corto alcance, las cuales favorecen estructuras simétricas, y las fuerzas asociadas a la descentralización del pequeño ión, las cuales actúan para estabilizar la fase ferroeléctrica. Por lo tanto, en estos materiales las repulsiones de corto alcance dominan a alta temperatura, resultando en una estructura simétrica, sin polarización espontánea. Conforme la temperatura se reduce, la contribución de las fuerzas asociadas al desplazamiento de los iones se vuelve más grande y el estado ferroeléctrico se hace estable [3].

Figura 4: Estructura tipo *perovskita* [1].

Existen dos mecanismos que explican el desplazamiento relativo de los iones en los materiales ferroeléctricos. El primero es el que usualmente se observa en los óxidos con estructura tipo *perovskita* (ver figura 5), que es generado por una fuerte hibridación entre el oxígeno, con orbitales de valencia  $2p$ , y los estados  $d$  del metal de transición (ión B) cuando éste se mueve hacia uno de los aniones de oxígeno. Dicho fenómeno se puede considerar como una estabilización del campo “ligante”, en el cual el oxígeno introduce una densidad de electrones en el estado  $d$  vacío del catión B. El segundo mecanismo se encuentra solamente en materiales que contienen cationes con una configuración electrónica  $ns^2$ , como lo son el  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ , principalmente. En tales materiales el desplazamiento catiónico es generado por la actividad estereoquímica de los pares  $ns^2$  solitarios, los que tienden a localizarse en el espacio resultante, generando un desplazamiento del catión original [3, 1].

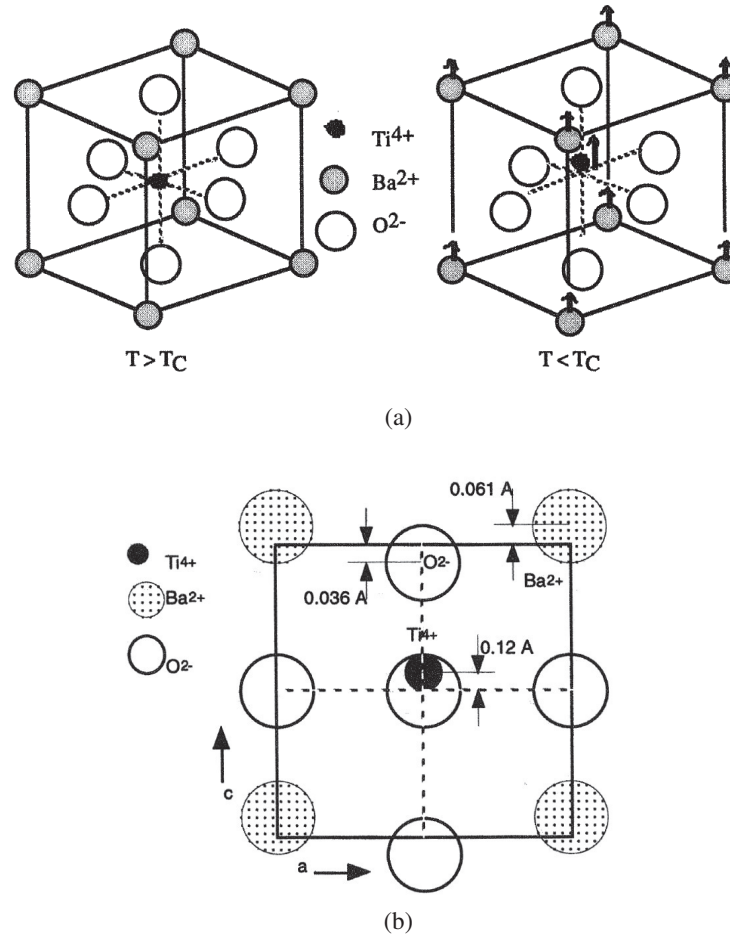


Figura 5: Desplazamiento relativo del ión B ( $\text{Ti}^{4+}$ ) en una estructura tipo *perovskita* de  $\text{BaTiO}_3$ . a) Vista tridimensional de la celda unitaria del  $\text{BaTiO}_3$ , donde  $T_C$  es la temperatura de Curie del material y las flechas indican el desplazamiento de los Ba y el Ti en la dirección  $[001]$ . b) Vista  $[010]$  de la estructura *perovskita* del  $\text{BaTiO}_3$  donde se indican los desplazamientos en Angströms [ $\text{\AA}$ ] [1].

El proceso de polarización espontánea ocurre en cada una de las celdas cristalinas de un ferroeléctrico. Si se tuviera un material en el que todas las celdas se encontraran polarizadas en una sola dirección, la energía necesaria para mantener estable la configuración sería muy alta. Para minimizar dicha energía, el material tiende a dividirse en regiones, cada una con una dirección de polarización. Estas regiones se conocen como *dominios* y las fronteras entre ellos reciben el nombre de *paredes de dominio* (ver figura 6a). En ocasiones la polarización total en los ferroeléctricos es muy baja o incluso nula, por lo que es necesario llevar a cabo un proceso de *polarizado*

cuyo objetivo es reorientar la polarización de los dominios. En él se aplican campos eléctricos intensos a una temperatura por encima de la temperatura de Curie ( $T_C$ ), luego el material se enfría manteniendo el campo aplicado, como se muestra en la figura 6b, incrementando así la polarización total de la muestra.

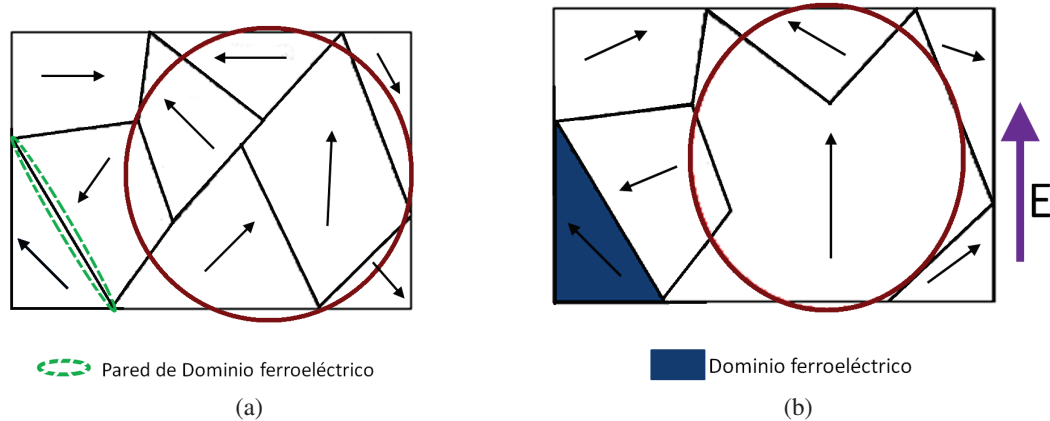


Figura 6: Efecto en la dirección los dominios ferroeléctricos encerrados en el círculo: a) antes del polarizado y b) después del polarizado. Las flechas indican la dirección de polarización en cada dominio.

En un lazo de histéresis ferroeléctrico típico, como el que se muestra en la figura 7, la conformación de los dominios varía de la siguiente manera: supóngase que comienza con un material cuyos dominios están orientados de manera aleatoria (tal como se muestra en la figura 6a), caso de muchas cerámicas recién elaboradas, lo que corresponde al punto 0 en la figura antes mencionada. Si se aplica un campo eléctrico positivo, a medida que su magnitud aumenta, los dominios se reorientan en la dirección del campo eléctrico aplicado, aumentando la polarización del material hasta un punto en que ya no es posible reorientar más dominios, con el cual se tiene una polarización de saturación  $+P_s$  (punto 1 de la figura 7). Si entonces se disminuye el campo eléctrico, parte de los dominios se desorientan, disminuyendo la polarización. Sin embargo, la desorientación no es suficiente para hacer nula la polarización cuando se retira el campo eléctrico, en otras

palabras, aún cuando el campo eléctrico se haga cero, la polarización tiene una cierta magnitud, denotada por  $+P_r$ , conocida como polarización remanente (punto 2 de la figura 7). Si ahora se aumenta la magnitud del campo aplicado, pero en sentido inverso, el proceso de la reorientación de los dominios continua, haciendo que para un cierto valor del campo (conocido como campo coercitivo,  $-E_c$ ), la polarización se anule, punto 3 de la figura. Si el campo eléctrico se hace más negativo, un número mayor de dominios se reorientan hasta llegar a la condición de saturación, análoga al punto 1, pero donde la polarización y el campo eléctrico se han invertido de signo (punto 4). La descripción del resto del ciclo (trayectoria 4-5-6-1) es análoga a la ya descrita donde, es necesario puntualizar, el estado inicial correspondiente al segmento 0-1 no vuelve a repetirse debido a que la muestra ha sido polarizada durante el proceso [1, 16].

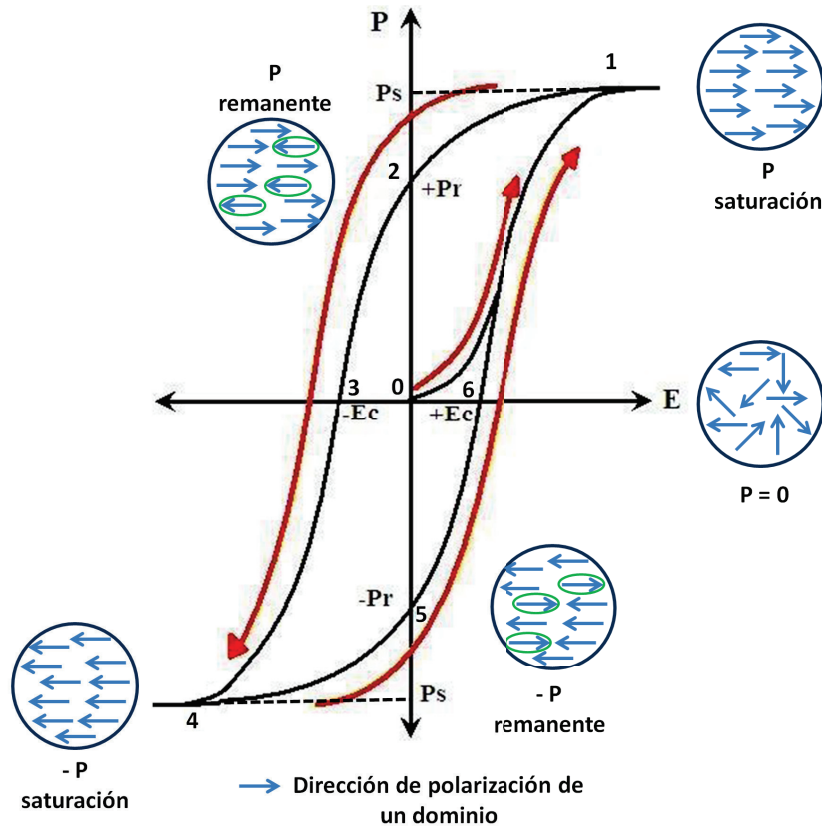


Figura 7: Lazo de histéresis ferroeléctrico.

Así, la ferroelectricidad es un fenómeno estructural donde el desplazamiento relativo de los iones produce una separación de cargas que genera una polarización remanente en el material. Este fenómeno es aprovechado en diversos dispositivos como lo son las memorias USB, memorias F-RAM, discos de estado sólido SSD, sensores y actuadores. Hasta aquí hemos descrito las características estructurales y físicas más importantes de los materiales ferroelectricos, pero sus aplicaciones actuales y futuras basadas en materiales multifuncionales, han hecho que la investigación sobre los ferroeléctricos continúe siendo de interés científico y tecnológico.

## II.2. Ferromagnéticos

El comportamiento magnético de los materiales a escala macroscópica, es consecuencia de los momentos magnéticos asociados a cada átomo del material, en los cuales se distinguen dos contribuciones: la generada por el giro del electrón alrededor del núcleo y la que corresponde al espín del electrón consecuencia del giro sobre su propio eje. Un sólido magnético consiste de un gran número de átomos, cada uno con sus respectivos momentos dipolares magnéticos ( $\mu_i$ ). La suma de ellos por unidad de volumen de material ( $v$ ) recibe el nombre de magnetización  $\mathbf{M}$  [5]:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{v} \sum_i \mu_i \quad (8)$$

La magnetización que posee un material es proporcional al campo magnético aplicado ( $\mathbf{H}$ ), como se expresa en la ecuación 9. A la constante de proporcionalidad entre ambas variables se le llama susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), la cual es específica de cada material [5].

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (9)$$

Cuando un material se somete a la influencia de un campo magnético

externo se genera una inducción magnética ( $\mathbf{B}$ ) determinada por la ecuación 10:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (10)$$

donde la  $\mu_0$  es una constante conocida como permeabilidad del vacío.

La permeabilidad ( $\mu'$ ) de un material se define como el cociente entre la inducción magnética y el campo magnético aplicado (ver ecuación 11) [5].

$$\mu' = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{M}} \quad (11)$$

Usando las ecuaciones 8 y 10 se obtiene:

$$\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}(1 + \chi) \quad (12)$$

Con frecuencia el término  $(1 + \chi)$  se reemplaza por  $\mu_r$ , que recibe el nombre de permeabilidad relativa. Sustituyéndola en la ecuación anterior se tiene que:

$$\mathbf{B} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} \quad (13)$$

Ahora utilizando las ecuaciones 11 y 13 se encuentra una relación para la permeabilidad del material, la que depende directamente de la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) de la forma [5]:

$$\mu' = \mu_0\mu_r \quad (14)$$

Dependiendo de los valores que tome  $\mu'$  se realiza la clasificación que se muestra a continuación:



Tabla II: Clasificación de los materiales dependiendo de su permeabilidad,  $\mu'$ .

$\mu'$	Tipo de material
$\gg 1$	Ferromagnético
$\approx 1$	Paramagnético
$\ll 1$	Diamagnético

Un material ferromagnético, al igual que un material ferroeléctrico, presenta un lazo de histéresis sólo que de magnetización en función del campo magnético aplicado. Un ferromagnético se define como un material que carece de un momento magnético macroscópico por encima de una cierta temperatura característica, pero cuando ésta disminuye, sufre una transición de fase a una temperatura llamada temperatura de Curie,  $T_c$ , en la que aparece una magnetización espontánea incluso en ausencia de un campo magnético aplicado. En la fase de alta temperatura la alineación de los momentos magnéticos es aleatoria. Esta condición define el estado paramagnético tal como se esquematiza en la figura 8a. Al reducir la temperatura por debajo de la temperatura de Curie, los momentos dipolares magnéticos se alinean en la misma dirección, como se muestra en la figura 8b, esta condición se conoce como estado ferromagnético. La presencia de una magnetización espontánea hace que los materiales ferromagnéticos tiendan a concentrar una mayor densidad de flujo magnético (por lo que tienen asociada una alta permeabilidad positiva) permitiéndoles con ello una amplia gama de aplicaciones, como en corazas transformadoras, magnetos permanentes y electromagnetos, dispositivos donde se requiere de un gran campo magnético [5, 3].

Otros tipos de ordenamientos magnéticos son el antiferromagnetismo y el ferrimagnetismo. En los materiales antiferromagnéticos, los momentos dipolares magnéticos se ordenan antiparalelamente como se muestra en

la figura 8c, este ordenamiento produce que los momentos magnéticos se cancelen y la magnetización total sea cero. Estos materiales no han tenido una gran variedad de aplicaciones ya que no muestran una magnetización neta [17, 18, 5]. Los ferrimagnéticos presentan momentos magnéticos que también se alinean antiparalelamente, sólo que la magnitud de uno de ellos es más grande en uno de los sentidos que en el otro, haciendo que tengan una magnetización diferente de cero (ver figura 8d). Como resultado de la alineación de los momentos magnéticos, los ferrimagnéticos tienden a concentrar el flujo magnético en su interior, como los ferromagnéticos, por lo que igualmente tienen una amplia aplicabilidad. El término *débil ferromagnetismo* se usa para describir antiferromagnéticos con un pequeño canteo en el arreglo de los espines, que tiene como resultado una magnetización diferente de cero, usualmente a bajas temperaturas[3].

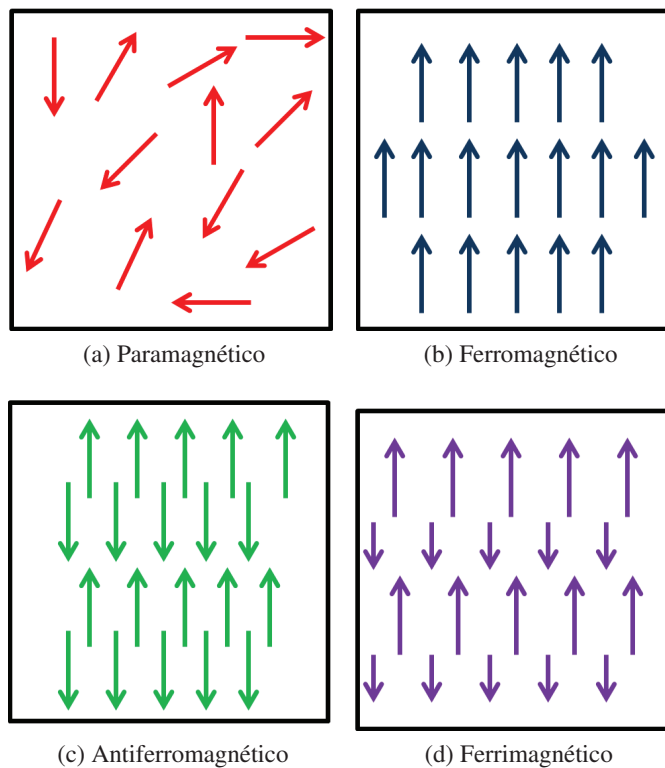


Figura 8: Ordenamiento de los dipolos magnéticos (indicados por flechas) en materiales magnéticos.

Para explicar las propiedades de los ferromagnéticos existen dos teorías: la propuesta por Curie-Weiss llamada “la teoría del momento localizado”, y “la teoría de bandas de ferromagnetismo” propuesta por Stoner. En ambos modelos los responsables del ordenamiento magnético son electrones localizados  $d$ , como en los de metales de transición, o electrones  $f$ . En el caso de los ferromagnéticos con estructura tipo perovskita, la respuesta magnética proviene de los estados ocupados  $d$  en el catión pequeño (B) [3].

Weiss postuló que en los ferromagnéticos, un campo molecular interno era el responsable de alinear los momentos magnéticos paralelos entre sí [19]. El origen de este campo molecular es la energía de intercambio cuántico, que es menor en una configuración de electrones con espines paralelos, que en electrones con espines antiparalelos. Por debajo de la temperatura de Curie,  $T_c$ , el campo molecular es tan intenso que provoca la aparición de una magnetización neta diferente de cero. A temperaturas lo suficientemente altas la energía térmica ( $kT$ ), es más grande que la energía del campo molecular, lo que genera una orientación aleatoria de los momentos magnéticos y el comportamiento paramagnético de la muestra. La ley de Curie-Weiss (ver ecuación 15) explica el comportamiento de la susceptibilidad,  $\chi$ , en el estado paramagnéticos [3].

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (15)$$

donde  $C$  es la constante de Curie,  $\chi$  es la susceptibilidad magnética,  $T$  la temperatura y  $T_c$  es la temperatura de Curie.

Como puede observarse en la ecuación, existe una divergencia en la susceptibilidad magnética a la temperatura de Curie, cuando los momentos magnéticos se alinean espontáneamente.

La teoría del momento localizado de Weiss posee dos importantes discrepancias con los resultados experimentales. Primero, el momento dipolar magnético en cada átomo debería ser el mismo en la fase ferromagnética y

la paramagnética, lo cual no sucede experimentalmente. La segunda discrepancia es que los momentos dipolares magnéticos de cada átomo deberían ser el resultado de un número entero de electrones, lo cual no se observa en los experimentos. Sin embargo, estas discrepancias son imperceptibles en la medición del valor de los momentos magnéticos por átomo en algunos materiales ferromagnéticos, particularmente en los metales [3].

La teoría de bandas de ferromagnetismo de Stoner[20], se basa en el intercambio de energía que es minimizada si todos los electrones tienen la misma dirección de espín. Oponerse a la alineación de los espines genera un incremento en la banda de energía involucrada en la transferencia de electrones de los estados de la banda más baja (ocupados equitativamente con electrones con espines arriba o abajo) a estados de energía más alta. Esta energía de banda evita que los metales sean ferromagnéticos. En ferromagnéticos de metales de transición, Fe, Ni y Co, la energía de Fermi se encuentra en una región con traslape de las bandas  $3d$  y  $4s$ , como se muestra en la figura 9. La banda  $4s$  es ancha y con poca densidad de estados en el nivel de Fermi. Como consecuencia, la energía que requiere promover un electrón  $4s$  a un sitio vacante, donde podría invertir su espín, es mayor que la obtenida en el intercambio de energía. Por otro lado, la banda  $3d$  es delgada y tiene una densidad de estados mucho mayor en el nivel de Fermi. El gran número de electrones cerca del nivel de Fermi reduce la energía de la banda requerida para invertir un espín y los efectos de intercambio dominan [3].

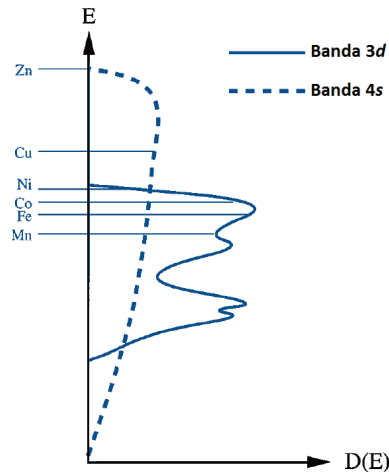


Figura 9: Esquema de la densidad de estados  $D(E)$  de los orbitales 3d y 4s, del Mn al Zn (metales de transición). Las líneas horizontales marcan los niveles de Fermi [3].

Como resultado del análisis propuesto por las teorías se tiene que en los materiales ferromagnéticos aparece un ordenamiento de los momentos dipolares magnéticos por debajo de la temperatura de Curie.

Similarmente a los materiales ferroeléctricos, en los ferromagnéticos se crean dominios, regiones con una misma dirección de los momentos dipolares magnéticos, y presentan un lazo de histéresis como el que se muestra en la figura 10. En este lazo de histéresis se observan elementos análogos al ferroeléctrico, como lo son: la magnetización de saturación ( $\pm M_S$ ) en donde los momentos magnéticos están orientados en la misma dirección, el campo magnético coercitivo ( $\pm H_C$ ) y la magnetización remanente ( $\pm M_R$ ) que es la magnetización cuando el campo magnético es cero.

La línea de investigación sobre los materiales ferromagnéticos es más joven que la de los ferroeléctricos, ya que el estudio y caracterización de las propiedades ferroeléctricas resulta más sencilla debido a dos características: la primera es la escala a la que se origina el fenómeno, en los ferroeléctricos es del orden de la celda unitaria, mientras que en los materiales magnéticos es del orden del tamaño de los electrones. La segunda dificultad es la temperatura en la que realizan la medición del ordenamiento. En el caso magnético, entre mayor sea la temperatura, se produce una ma-

por vibración térmica de los espines, generando con ello un ordenamiento aleatorio. Por esto en muchas ocasiones, las mediciones del fenómeno ferromagnético deben realizarse por debajo de la temperatura ambiente ( $\sim 300$  K), e incluso a unos cuantos grados Kelvin, con lo cual se busca reducir el desorden provocado por la temperatura.

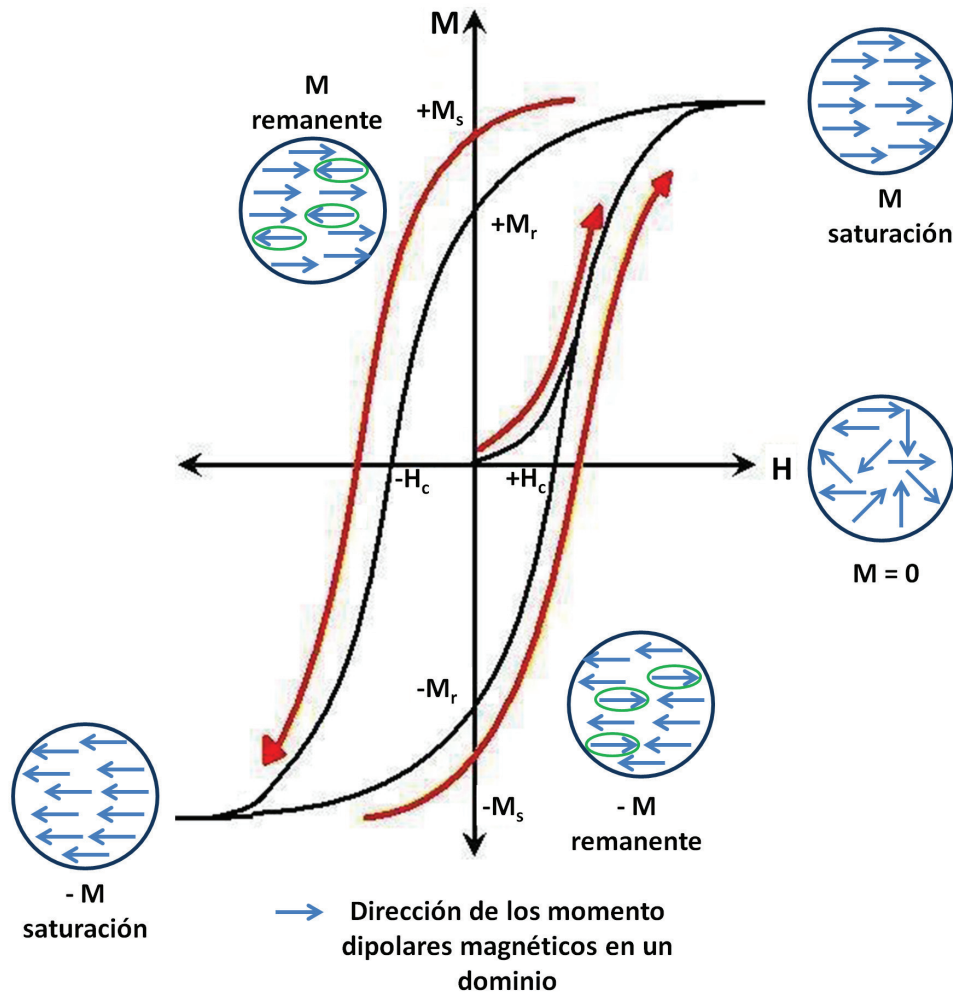


Figura 10: Lazo de histéresis magnético.

La investigación sobre los materiales magnéticos ha tenido un nuevo impulso en años recientes debido al desarrollo de nuevas herramientas de medición, las que aportan información que permite una mayor comprensión del fenómeno. Así mismo, se han generado avances en las técnicas de crecimiento y caracterización a escalas nanométrica y atómica, que han traído

como consecuencia la producción de modernos materiales magnéticos que muestran una gran cantidad de fenómenos fascinantes. El estudio y análisis de algunos de estos fenómenos que involucran la coexistencia de la carga y el espín del electrón es complicada, pero por otro lado se tienen grados de libertad adicionales que pueden ser aprovechados en nuevos dispositivos. El impacto potencial en la sociedad será muy importante, particularmente en aplicaciones tales como en el almacenamiento de información [3, 1].

### II.3. Multiferroicos

El término multiferroico fue acuñado para describir materiales que presentan por lo menos dos de las propiedades ferroicas (ferroelectricidad, ferromagnetismo, ferroelasticidad y ferrotoroidicidad) [21]. El primer material ferromagnético y ferroeléctrico descubierto fue la boracita de yodo-níquel ( $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ) [3, 22], posterior a su descubrimiento se sintetizaron numerosos compuestos de la misma familia, pero todos ellos presentaban complejas estructuras con varios átomos y más de una fórmula unitaria por celda unidad. La boracita de yodo-níquel de los materiales multiferroicos es invaluable para demostrar el concepto de la coexistencia de las propiedades ferroeléctrica y ferromagnética en la misma fase, pero tiene pocas aplicaciones y no contribuye en la comprensión del campo debido a su complejidad [3].

Una búsqueda sistemática de otros materiales ferromagnéticos ferroeléctricos comenzó en la ex Unión Soviética en la década de los cincuentas, donde se reemplazaron algunos de los cationes B, de configuración electrónica  $d^0$ , en óxidos ferroeléctricos con estructura perovskita, por cationes magnéticos con configuración electrónica tipo  $d^n$ . El primer material ferromagnético-ferroeléctrico sintetizado fue el  $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  -  $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ , fabricado a principios de los sesentas, utilizando la sustitución anteriormente mencionada [3, 22]. Los materiales elaborados

con tal procedimiento presentan el ordenamiento magnético a bajas temperaturas. Otros materiales tipo perovskita que muestran un ordenamiento ferroeléctrico y magnético (la mayoría son de tipo antiferromagnético) son las manganitas de metales de transición de pequeño radio iónico e itrio, además de algunos compuestos donde se usa Bi como el catión más grande en la estructura perovskita [3]. Posteriormente a estos compuestos el campo de investigación fue inactivo durante varias décadas, hasta que a principios del siglo XXI resurge debido al descubrimiento de nuevos materiales que presentaban propiedades multiferroicas, como es el caso del  $\text{BiFeO}_3$  que es ferroeléctrico y antiferromagnético. En algunos materiales como el  $\text{BiFeO}_3$  las propiedades ferroeléctricas mejoran considerablemente al crecerlo en forma de película delgada [23, 24].

Para la coexistencia de ferromagnetismo y ferroelectricidad, las características físicas, estructurales y electrónicas deben ser compatibles entre sí. La ocupación de los orbitales  $d$  es uno de los factores más importantes a considerar ya que los cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*) muestran que, para la existencia de la ferroelectricidad en óxidos con estructura perovskita, se requiere orbitales  $d$  vacíos en el pequeño catión B. En contraste, orbitales  $d$  ocupados son necesarios en cualquier tipo de ordenamiento magnético. Por lo tanto, la coexistencia del magnetismo y la ferroelectricidad no se esperaría que sucediera [3]. Aún así existe un número reducido de materiales multiferroicos aunque muchos de ellos tienen altas pérdidas dieléctricas asociadas a la presencia de estados  $d$  semivacíos.

Por otro lado, las nuevas líneas de investigación, impulsadas por los futuros desarrollos tecnológicos, no solo se conforman con tener materiales donde coexistan las propiedades de ferroelectricidad y ferromagnetismo, si no que se requiere de un acoplamiento entre ambas. Como se observa en la figura 11, solo algunos materiales eléctricamente o magnéticamente polarizables son ferroeléctricos o ferromagnéticos, pero un grupo aún más



reducido presenta ambas propiedades. En este selecto grupo de materiales existe la posibilidad que un campo eléctrico pueda no solo reorientar la polarización si no también la magnetización, o bien, mediante la aplicación de un campo magnético pueda modificarse la polarización eléctrica, es decir que existe un acoplamiento entre las propiedades [25].

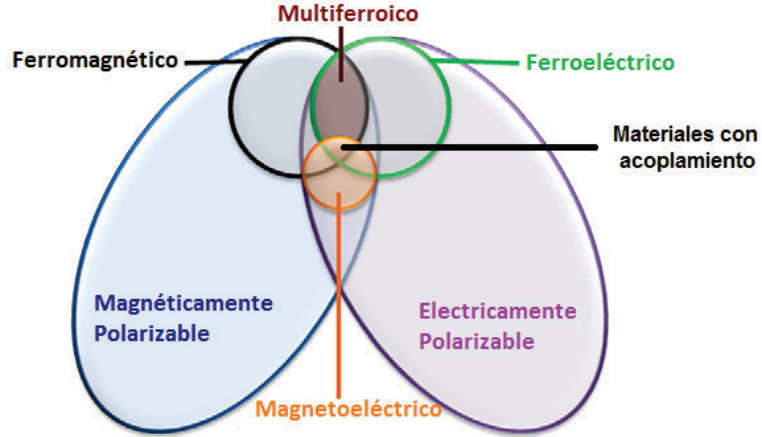


Figura 11: Relación entre los materiales multiferroicos y los magnetoeléctricos [25].

Los parámetros de orden asociados en los materiales magnetoeléctricos son la polarización y la magnetización, que se relacionan con el campo magnético y el campo eléctrico de la siguiente manera:

$$\mathbf{P}_i = \alpha_{ij}\mathbf{H}_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}\mathbf{H}_j\mathbf{H}_k + \dots \quad (16)$$

$$\mathbf{M}_i = \alpha_{ij}\mathbf{E}_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k + \dots \quad (17)$$

donde  $i, j$  y  $k$  denotan las componentes de los vectores de la polarización  $\mathbf{P}$ , campo magnético  $\mathbf{H}$ , magnetización  $\mathbf{M}$ , campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , o bien, las componentes de las matrices de los factores de acoplamiento magnetoeléctrico lineal de primer orden,  $\alpha_{ij}$ , y de segundo orden  $\beta_{ijk}$  y  $\gamma_{ijk}$  [25]. Despreciando los términos de orden cuadrático y mayores, las expresiones se reducen a:

$$\mathbf{P}_i = \alpha_{ij} \mathbf{H}_j \quad (18)$$

$$\mathbf{M}_i = \alpha_{ij} \mathbf{E}_j \quad (19)$$

Para la mayoría de los magnetoeléctricos existentes  $\alpha_{ij}$  resulta muy bajo, o inclusive nulo, por lo que los nuevos materiales multiferroicos magnetoeléctricos se están proponiendo, buscando en ellos aumentar dicho factor [25]. La posibilidad de controlar la polarización mediante la aplicación de un campo magnético, y viceversa, permitiría construir nuevos dispositivos de almacenamiento, en los cuales la escritura de información se podría realizar eléctricamente mientras que la lectura se haría magnéticamente, aumentando así la velocidad de procesamiento, disminuyendo el consumo de energía y mejorando la vida útil de los dispositivos.

#### II.4. El $\text{YCrO}_3$

A mediados de los años 60, un grupo especial de materiales de composición  $\text{RMnO}_3$  donde R indica un lantánido, fueron estudiados por Subba Rao y Bertaut E [26, 27]. Ellos encontraron que el tamaño de celda de dichos compuesto se modificaba dependiendo del lantánido utilizado. Para lantánidos más pesados la deformación de los octaedros de oxígeno era tal, que podía llegar a inducir la propiedad de ferroelectricidad [27, 26]. Con fin de establecer una base de estudio para los materiales con estructuras similares Subba Rao *et. al.* [28] presentaron, a principios de los años setentas, su trabajo sobre las familias de cromitas, manganitas y ferritas ortorrómbicas con fórmula general  $\text{RMO}_3$ , donde M es Cr, Mn o Fe y Ln es un lantánido o itrio. En este artículo la cromita de itrio ( $\text{YCrO}_3$ ) catalogada como un semiconductor, muestra un salto en la curva de conductividad alrededor de los 748 K que Subba Rao *et. al.* [28] asocia a una

posible transición para-ferroeléctrica, siendo esta la primera ocasión en que se mencionó la posibilidad de un comportamiento ferroeléctrico de la cromita de itrio. Sin embargo la investigación sobre la ferroelectricidad en este compuesto no continuó hasta la primera década del siglo XXI con algunos trabajos como es el de Claudy Rayan Serrao en el 2005[7]. En este artículo se presentan medidas de permitividad vs. temperatura donde se observa un máximo a 473 K, el que se asocia a una transición para-ferroeléctrica. Además se muestran las curvas de corriente vs. voltaje y gráficas de polarización vs. campo eléctrico en cerámicas donde se observa una pequeña histéresis.

Puesto que la respuesta ferromagnética de la cromita de itrio ya era conocida [29, 30] el material entonces se reporta como multiferroico [7]. El ferromagnetismo del  $\text{YCrO}_3$  se debe a un canteo de los momentos magnéticos del sistema, el cual ocurre a una temperatura de Néel de 140 K (temperatura de ordenamiento antiferromagnético)[29, 30].

El origen de las propiedades ferroeléctricas, a diferencia de las ferromagnéticas, no es tan claro ya que el  $\text{YCrO}_3$  posee una estructura ortorrómbica del grupo Pmna, que es centrosimétrica y que por lo tanto no debería presentar la propiedad de ferroelectricidad [12]. La estructura está formada por 12 unidades tipo perovskita con octaedros de oxígeno rotados entre sí, como se ilustra en la figura 12.

Para explicar el débil comportamiento ferroeléctrico del compuesto se propuso que el material poseía una “centrosimetría localizada”, que consiste de una pequeña deformación de 0.001 nm a lo largo del eje Z, determinado mediante refinamiento Rietveld en las mediciones de difracción de neutrones de alta resolución [12].

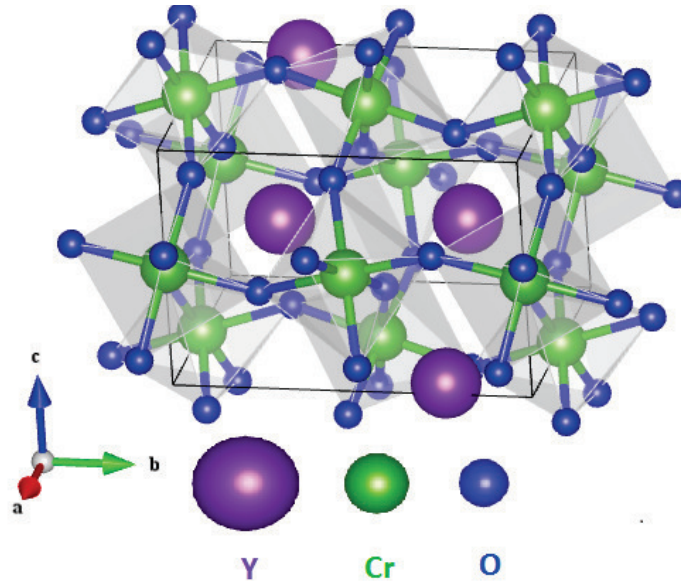


Figura 12: Modelo realizado en el programa VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) versión 3.0.9 de la estructura cristalina del  $\text{YCrO}_3$ , basado en las posiciones encontradas por K. Ramesha *et. al.* utilizando refinamiento Rietveld [12].

Las cerámicas de  $\text{YCrO}_3$  presentan altas pérdidas dieléctricas, las que producen lazos de histéresis ferroeléctricos redondeados donde los valores de polarización se ven enmascarados por la fuerte contribución conductiva [7], mientras que en forma de película delgada no se muestran estas curvas [8]. Las pérdidas dieléctricas pueden generarse por la acumulación de cargas en las fronteras de grano y otros defectos extrínsecos como poros o fracturas. En materiales como las electrocerámicas y semiconductores las fronteras de grano son las principales responsables de las pérdidas dieléctricas por que es donde se realiza la mayor recombinación de portadores de carga debido a la presencia de carga eléctrica en defectos puntuales e impurezas [31, 32].

En el presente trabajo de tesis tiene como objetivo principal inducir una respuesta ferroeléctrica clara en el  $\text{YCrO}_3$  al crecerlo en forma de películas delgadas, buscando un crecimiento sujeto a esfuerzos y más ordenado, lo que generaría una reducción en las fronteras de grano y como consecuencia se disminuirían las pérdidas dieléctricas, tal como se ha realizado en

estudios recientes en materiales similares como el  $\text{BiFeO}_3$  y el  $\text{SrTiO}_3$  [13, 14, 33].

## Capítulo III

# Conceptos fundamentales del crecimiento y depósito de películas delgadas

Las películas delgadas, forma de los materiales donde una de sus dimensiones es mucho menor que las otras dos, deben su importancia a que pueden usarse en aplicaciones como por ejemplo en recubrimientos anticorrosivos, aislantes, ópticos, biocompatibles, electrónicos, en paquetes para conservar alimentos, para almacenamiento de información, entre otros. En particular, las aplicaciones en componentes electrónicos y para almacenar información se ha desarrollado enormemente en estas últimas décadas debido a la tendencia a la miniaturización.

Las películas delgadas pueden prepararse por diferentes técnicas dependiendo de factores como: espesor, calidad, costo y tiempo de depósito. Dos de las técnicas de depósito más usadas en la investigación, principalmente debido a la buena calidad de las películas y relativo bajo costo, son la de ablación láser y la de erosión iónica, las que se explicarán a continuación por ser las utilizadas en el depósito de las películas de  $\text{YCrO}_3$  investigadas en este trabajo de tesis.

### III.1. Conceptos básicos del crecimiento de películas delgadas

Muchas de las características importantes de las películas delgadas, como tamaño de grano, orientación cristalográfica, defectos, composición y morfología, son consecuencia del proceso de crecimiento, el cual puede dividirse en cuatro etapas: adsorción, difusión, nucleación y crecimiento [34].

Para explicar el proceso de *adsorción*, esquematizado en la figura 13a [34], considere una molécula en la fase de vapor, que se acerca a la superficie de un substrato. La interacción entre dicha molécula y las moléculas que conforman la superficie comenzará hasta que ambas se encuentren a unas pocas distancias interatómicas. Debido a que las moléculas del substrato funcionan como *dipolos oscilantes*, consecuencia de las fluctuaciones estadísticas de la distribución de carga que provocan una separación entre las cargas positivas y las negativas, se genera un campo eléctrico que induce a su vez un dipolo en la molécula incidente, haciendo que entre el substrato y la molécula existan fuerzas de tipo atractivas. Si las moléculas incidentes son polares, es decir que poseen un dipolo permanente, la interacción es más fuerte. La fuerza de atracción genera un pozo de potencial donde la molécula puede quedar atrapada, sin embargo, si la energía que la molécula adquiere al ser acelerada hacia el substrato es mayor que la del pozo de potencial, está será *reflejada* por la repulsión existente entre los núcleos[34].

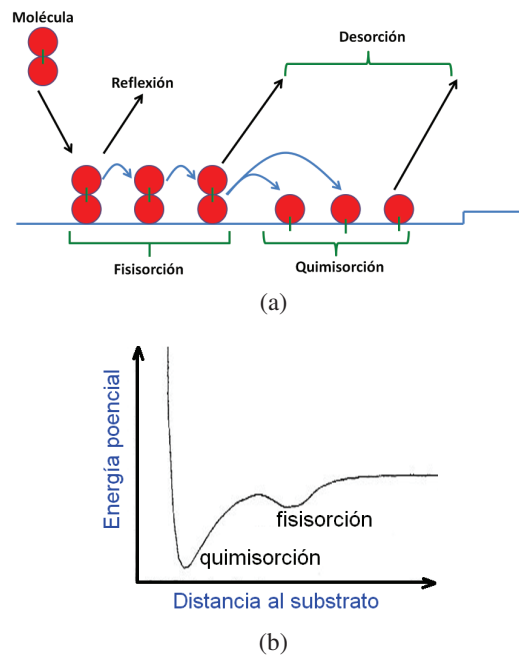


Figura 13: a) Esquema del proceso de adsorción y desorción en una superficie. b) Energía potencial de la fisisorción y la quimisorción en función de la distancia a la superficie.

Durante la adsorción las interacciones atómicas se dividen en dos tipos: fisisorción y quimisorción. La fisisorción involucra enlaces con energías pequeñas, menores a 0.4 eV, de tipo de Van der Waals, de tal manera que si la molécula fisisorbida adquiere suficiente energía térmica, puede romper el enlace y moverse sobre la superficie del substrato. En la quimisorción se establecen enlaces químicos que tienen asociadas energías mayores de 1 eV. En la figura 13b se muestra la curva de energía potencial de cada una de las interacciones. Tanto en la fisisorción como en la quimisorción las moléculas pueden ser desorbidas si la temperatura es suficientemente alta, ya que las vibraciones pueden provocar eventualmente el rompimiento de los enlaces dando lugar a la *re-evaporación* [35].

Una vez que ha sucedido la adsorción de las moléculas éstas saltan a posiciones equivalentes (sitio 1 y 2) separadas por una distancia ( $a$ ), como se muestra en la figura 14a [34], este proceso es conocido como *difusión*. En la figura 14b se esquematiza la energía potencial de una molécula adsorbida en función de su posición en la superficie, donde se considera la periodicidad de los sitios en la misma y la barrera de energía ( $E_s$ ) que es necesaria para que una especie adsorbida pase de un sitio a otro[34].

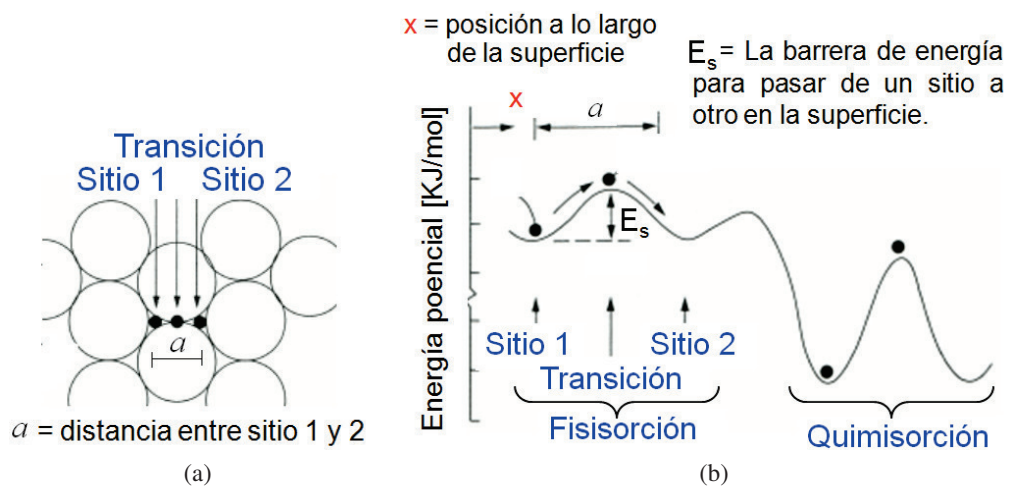


Figura 14: a) Sitios típicos de adsorción en un red cristalina. b) Energía potencial a lo largo de la superficie [34].



La difusión es uno de los procesos determinantes en las características estructurales que adquiere una película porque permite que las especies adsorbidas encuentren sitios de nucleación y especies similares para su crecimiento. Durante la difusión, las especies (átomos o moléculas) pueden hallar posiciones donde la adsorción sea favorecida porque la energía de enlace es mayor, tales posiciones pueden ser, por ejemplo escalones y defectos, lo que provoca la incorporación de las partículas iniciando así un sitio de *nucleación*.

Una vez incorporada una especie a un sitio de nucleación comienza la formación de pequeños agregados de partículas por la llegada directa de nuevas especies o por la difusión en la superficie, dichos agregados poseen una movilidad reducida debido a su masa.

Existen tres tipos de nucleación dependiendo de la relación entre la energía de adsorción y la energía de enlace con especies vecinas [34, 35]:

1) Nucleación de Frank-Van der Merwe (ver figura 15a). Sucede cuando la energía de adsorción es mayor que la energía de enlace entre las moléculas, por lo que la película se adhiere fuertemente al sustrato, provocando un crecimiento de capa atómica por capa atómica, con el cual se producen películas epitaxiales.

2) Nucleación tipo Volmer-Weber (ver figura 15b). Ocurre cuando la energía de adsorción es menor a la energía de enlace entre las partículas, lo que promueve la formación de grandes agregados que se adhieren al sustrato en forma de islas, dando lugar a películas policristalinas.

3) Nucleación tipo Stranski-Krastanov (ver figura 15c). Este modo de crecimiento tiene lugar cuando se mezclan el crecimiento de capa por capa y el de islas.

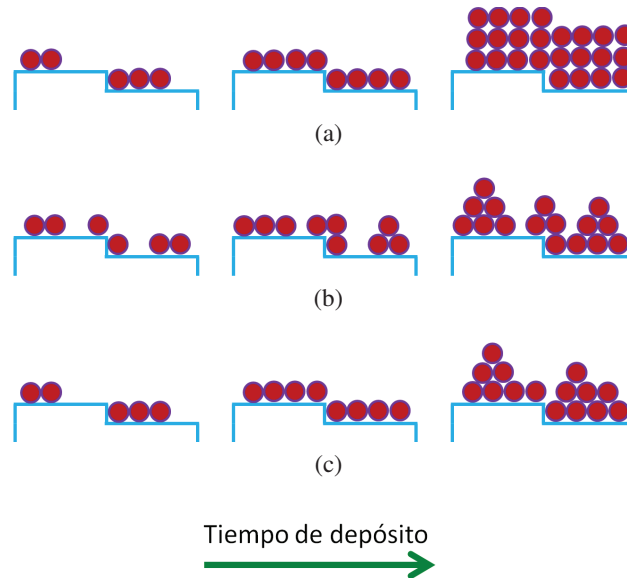


Figura 15: Nucleación tipo: a) Frank-Van der Merwe, b) Volmer-Weber y c) Stranski-Krastanov.

Existen diferentes formas de modificar la energía de adsorción. Por ejemplo, puede aumentarse la temperatura del sustrato para provocar una mayor difusión, o mediante la irradiación de la superficie, o bombardeo con partículas, con lo cual se rompen algunos enlaces que aumentan los sitios de nucleación con alta energía.

Dependiendo del tipo de nucleación se tendrá una forma particular de crecimiento. En muchas ocasiones se desea tener una nucleación tipo Frank-Van der Merwe para que las muestras sean epitaxiales, aunque debido a todos los factores involucrados, el tipo más común es el de Volmer-Weber, es decir, en forma de islas.

La nucleación por islas puede entenderse mejor si se utiliza un modelo de capilaridad (de formación de gotas). En él, el crecimiento de los núcleos puede tener lugar mediante: i) el mecanismo llamado de *maduración del núcleo*, donde los núcleos más pequeños son adsorbidos por los más grandes (ver figura 16 a), o simplemente ii) por coalescencia de núcleos, como se ilustra en 16 b). El primer caso queda determinado por la diferencia de

la presión de vapor entre ambos núcleos; mientras que el segundo, por la reducción en la energía superficial de los mismos[35].

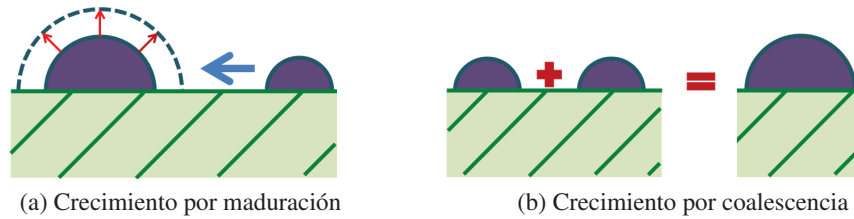


Figura 16: Mecanismos de crecimiento de los núcleos.

A medida que los núcleos crecen entran en contacto entre sí, formando islas con algunos espacios vacíos entre ellas, en los que nuclean nuevas especies ya que poseen una mayor energía de enlace [35, 34].

Una vez que las islas coalescen y se forma un continuo, el proceso de nucleación termina, a partir de este momento la película crece y muestra una estructura, los nuevos átomos que llegan al continuo se incorporan a la microestructura mediante procesos de difusión superficial y de adsorción. Las energías de tales procesos son diferentes a los que ocurren en la interfaz sustrato-película, ya que esta difusión se lleva a cabo en la superficie, en las fronteras de granos y hacia el interior de los mismos para llenar los espacios libres entre ellos. Generalmente es necesario la aplicación de una temperatura más alta durante este proceso para generar una mejor difusión de especies [34, 35].

Mediante la observación del crecimiento de varios tipos de materiales, Movcham y Demchysim desarrollaron un modelo de microestructura para películas de metales y óxidos crecidas por evaporación térmica [34, 35]. Tal modelo, conocido como MD, o como modelo de zonas, toma en cuenta la relación entre la temperatura del sustrato ( $T$ ) y la temperatura de fusión del material ( $T_M$ ), producto de las cuales puede obtenerse un resultado como el mostrado en la figura 17, donde se distinguen cuatro zonas [36], éstas son:

Zona 1 ( $0 < T/T_m < 0.4$ ). Los átomos que llegan al sustrato se quedan atrapados porque poseen poca energía para desorberse o difundirse, creando así pequeños núcleos. El crecimiento generado consta de estructuras fibrosas y alargadas (diámetro de 1-10 nm), de baja densidad es decir, poseen espacios vacíos entre ellas y apuntan en la dirección de la trayectoria incidente de los átomos. La estructura puede ser microcristalina para metales o cuasi-amorfa para compuestos covalentes.

Zona T ( $0.4 < T/T_m < 0.6$ ) o zona de transición. Si los átomos inciden de manera normal a la superficie, ésta no posee rugosidad y existe una cierta difusión superficial, la formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños, facetados, que reflejan la densidad inicial de los núcleos debido a la inmovilidad de las fronteras de grano. Los granos están terminados en planos con bajas velocidades de crecimiento, lo que da lugar a estructuras columnares.

Zona 2 ( $0.6 < T/T_m < 0.8$ ). El tamaño de grano es mayor y la alta temperatura permite que exista difusión superficial, la cual provoca migración de átomos entre granos vecinos, de forma que los cristales con energía superficial mas baja incorporan mas material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta, generando así un crecimiento columnar en forma de V, que se alargan conforme el espesor aumenta, dando lugar a una muestra densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

Zona 3 ( $0.8 < T/T_m < 1.0$ ). La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización debido a las altas temperaturas o a la segregación de impurezas. La morfología de la película evoluciona desde granos equiaxiales (T bajas) a tipo columnar (T altas).

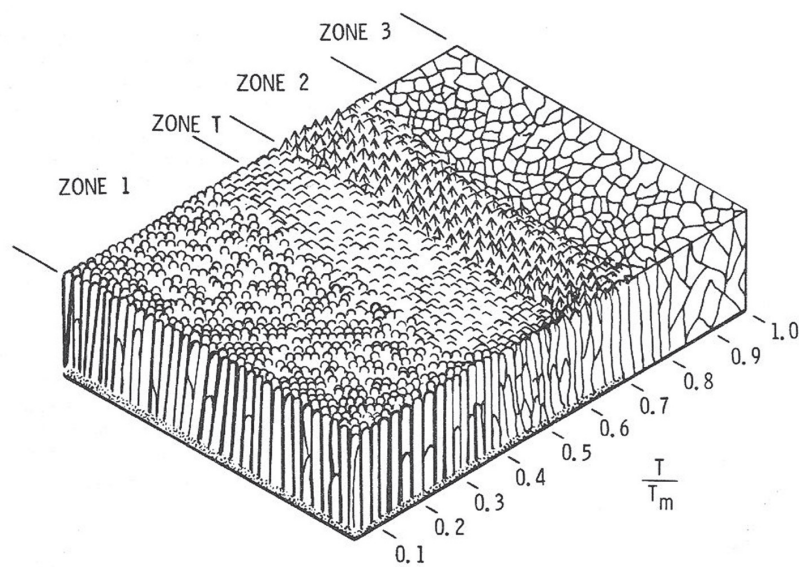


Figura 17: Modelo de zonas para depósitos realizados por evaporación térmica [36].

### III.2. Técnica de depósito por láser pulsado (PLD)

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés *Pulsed Laser Deposition*) se realiza dentro de una cámara de vacío en el que se coloca un blanco al cual se le hace incidir el haz de un láser pulsado que provoca la expulsión del material. Con este material se crece la película [37]. Smith y Turner fueron los primeros en emplear esta técnica para la preparación de muestras semiconductoras y dieléctricas en el año de 1965[38]. Los láseres más comúnmente utilizados para provocar ablación son los de excímeros debido a la alta frecuencia de pulsos que puede variar de 100 a 1,000 Hz, lo cual reditúa en una tasa de depósito alta; y porque su longitud de onda se encuentra en el ultravioleta, radiación que es absorbida por la mayoría de los materiales [37].

El proceso comienza al incidir la radiación láser en el sólido, donde la luz es absorbida por electrones de la capa superficial, la penetración de haz depende de las propiedades físico químicas del material. Los electrones de

mayor temperatura abandonan la muestra en el orden de femtosegundos y el resto calienta el volumen irradiado mediante colisiones con los átomos, ello en un tiempo del orden de picosegundos, provocando así la fusión del material, y a energía del haz del láser suficientemente altas, una evaporación de la muestra líquida en forma de plasma [39].

Aunque existen diversos modelos que describen la interacción entre la materia y la radiación [40], el proceso de ablación puede dividirse de manera general en dos fases principales: la absorción de la luz en el blanco y la transformación de la energía capturada.

La absorción de la luz se describe por medio de la ley de Beer-Lambert:

$$I_z = I_0 e^{-\alpha z} \quad (20)$$

donde  $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda}K$ . Esta ecuación establece que la intensidad de la luz que absorbe el material ( $I_z$ ) decrece exponencialmente conforme penetra en la muestra una distancia  $z$  y depende de las características de la muestra, intrínsecas en el coeficiente de absorción  $K$ , y de  $\lambda$ , la longitud de onda del haz incidente.

El proceso de ablación se esquematiza en la figura 18. Después de que la radiación electromagnética proveniente del láser es absorbida por el material (ver figura 18 a), provoca en él estados excitados que decaen al estado base emitiendo fonones y produciendo calor. Este proceso, al realizarse en volúmenes pequeños y en tiempos del orden de nanosegundos (6-12 ns), genera el incremento de la temperatura en cientos o miles de grados, fundiendo el material y creando una fase líquida cuyo espesor depende de las características del material, particularmente de su conducción térmica (figura 18 b). La superficie del blanco se evapora y conforme ocurre la evaporación, la fase líquida caliente penetra al interior de la fase sólida fría del material (figura 18 c), la diferencia de temperatura para ambas fases provoca las microexplosiones térmicas responsables del fenómeno

de salpicaduras (*splashing*), característico de la técnica, que consiste en la formación de gotas de material fundido[41, 42, 33]. Esta técnica tiene la ventaja de que bajo las condiciones adecuadas de depósito, puede conservarse la estequiometría del blanco, además se pueden preparar una gran variedad de materiales y la técnica resulta simple y rápida.

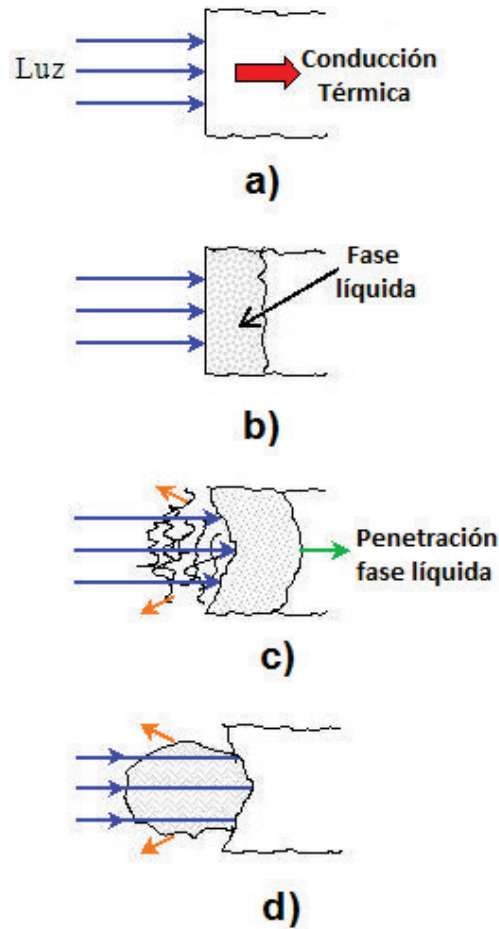


Figura 18: Fases del proceso de ablación: a) absorción de luz, b) fundición, c) Evaporación y explosión térmica, d) generación de plasma.

El material expulsado del blanco forma una fase de vapor que, al interactuar con la radiación del láser se ioniza dando lugar a un plasma (ver figura 18 d). La radiación absorbida por el plasma provoca el aumento de la temperatura y favorece su expansión en una distribución con forma de pluma, la que se propaga en dirección normal al blanco.

El plasma puede dividirse en tres regiones como se muestra en la figura 19: en la primera región se encuentra un plasma de alta densidad que absorbe fuertemente la radiación. En la segunda zona predomina un plasma recombinante de alta luminosidad, con una gran densidad de iones positivos; y en la tercera zona existe una alta densidad de electrones, los que se desplazan a mayor velocidad debido a su pequeña masa. Dependiendo de la potencia y de la frecuencia del haz incidente así como del tipo de material del blanco pueden aparecer en el plasma agregados de átomos (*clusters*), iones, electrones, especies neutras, fotones ultravioletas e incluso rayos X blandos [42, 41, 43].

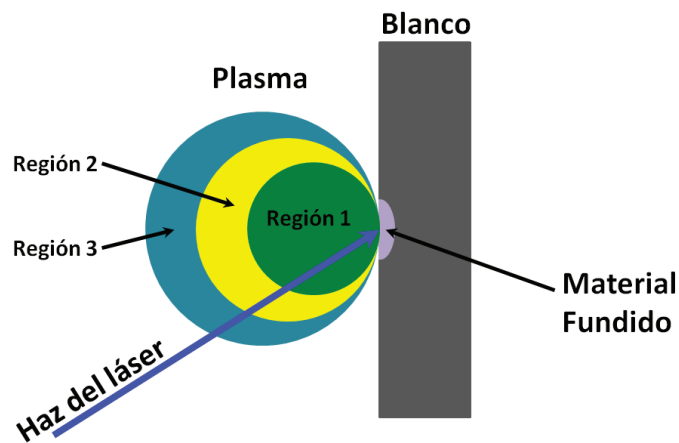


Figura 19: Esquema del plasma generado por el láser.

La energía cinética que adquieren las partículas durante el proceso de ablación puede variar dependiendo de la energía del láser y de las características del material, por ejemplo en sistemas metálicos se encuentra en el intervalo de los 50 a 150 eV, al variar la fluencia del láser de 2 a 10 J/cm<sup>2</sup>, valores que caen dentro del promedio, de 100 eV, que alcanzan en general la mayoría de las partículas [37].



### III.3. Técnica de depósito por erosión iónica (*sputtering*)

Esta técnica consiste en bombardear un material con partículas energéticas ionizadas las cuales, al golpear al sólido, transfieren su momento a los átomos y moléculas de la superficie provocando que el material sea expulsado (ver figura 20). Dicho material se utiliza para crecer las películas delgadas. La cantidad de material expulsado es limitada por diferentes elementos como la estructura del sólido, aunque la mayor influencia se debe a la masa y la energía de los iones incidentes [33, 44].

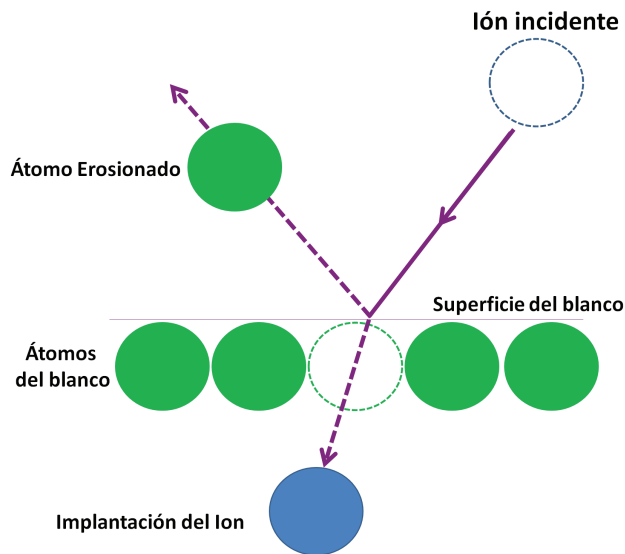


Figura 20: Esquema del proceso de erosión iónica.

El arreglo experimental dentro de una cámara de vacío mas común para depositar por medio de la técnica de erosión iónica consiste en colocar el material que se desea erosionar (el blanco), en el cátodo, lugar donde los iones incidirán preferencialmente debido a su carga positiva, mientras que el substrato (lugar en el cual crecerá la película) se coloca de manera perpendicular al blanco. Posteriormente se evacúa la cámara hasta una presión cercana a  $1 \times 10^{-6}$  Torr y se introduce un gas para ionizar, generalmente Argón (Ar) debido a su masa, su baja reactividad y relativo bajo costo. Aún a estas presiones dentro de la cámara existen algunos electrones que son

acelerados por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, los cuales ganan la suficiente energía como para arrancar electrones de los átomos del gas, produciendo iones positivos. Dichos iones son acelerados hacia el cátodo provocando la pulverización del blanco. El material expulsado del blanco se deposita en el sustrato y comienza el crecimiento de la película. Los electrones desprendidos del argón y los generados debido al bombardeo de iones también son acelerados por la diferencia de potencial, ganando la energía suficiente para producir nuevos iones generando así un efecto en cascada, y haciendo que el proceso de ionización, y finalmente el de erosión del blanco, sean autosostenibles [45].

Si los electrones no ganan la suficiente energía antes de colisionar con los átomos de Argón, no alcanzan el potencial de ionización (energía mínima para generar la ionización), que es mayor de 15.80 eV para el Argón. Aunque en este caso puede pasar que la energía del electrón incidente sirva para pasar electrones del Argón a niveles de energía mayor, es decir crean un estado excitado de tal manera que cuando el electrón regresa a su estado basal, libera la energía excedente en forma de un fotón cuya una energía es igual a la diferencia entre los dos niveles. En el caso del Argón esta energía tiene un valor mínimo de 11.56 eV. El proceso descrito recibe el nombre de excitación y se describe por la ecuación 21.

$$E_2 - E_1 = h\nu_{fotón} = E_{fotón} \quad (21)$$

Donde  $E_2 - E_1$  es la diferencia entre el nivel donde se encontraba el electrón ( $E_2$ ) y el nivel al que cae ( $E_1$ ),  $\nu_{fotón}$  es la frecuencia y  $E_{fotón}$  es la energía del fotón liberado.

Otro proceso presente durante la erosión iónica es la recombinación, la cual ocurre cuando algún ión de Argón capta un electrón libre del medio para obtener la neutralidad y el excedente de energía del electrón se libera como un fotón.

Al igual que en el depósito por ablación láser, la combinación de las

especies (electrones, iones y átomos neutros) en los procesos descritos, confieren las características particulares del plasma, y en consecuencia de la película, generada en el proceso de depósito por erosión iónica.

Los sistemas de erosión iónica pueden trabajar con una fuente de corriente directa o una fuente de radiofrecuencia dependiendo del material que se desee depositar. Para blancos conductores se utiliza una fuente de corriente directa, que hace a los electrones describir trayectorias rectas al acelerarse debido a la diferencia de potencial entre el cátodo y ánodo. Para muestras aislantes, materiales de estudio del presente trabajo de investigación, se hace uso de una fuente de radio frecuencia, esto para evitar la acumulación de cargas positivas en la superficie del aislante, lo que generaría repulsión entre los iones y el blanco. El empleo de radiofrecuencia hace que los electrones describan trayectorias sinusoidales para que después de la colisión y ionización de un átomo de argón, vuelvan a adquirir energía y repitan el proceso [44, 16].

La mayoría de los equipos de erosión iónica cuentan con un sistema de magnetron el que sirve para superponer un campo magnético en la región entre el blanco y el substrato, usando un arreglo de imanes permanentes en una configuración como se observa en la figura 21a. El arreglo de los imanes es tal que provoca trayectorias cicloidales en los electrones, ello con el fin de mantenerlos cerca del blanco, en una dirección de giro dada por  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ , donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico y  $\mathbf{B}$  es el campo magnético (ver figura 21b). El uso de un magnetron aumenta el número de colisiones entre los electrones y el gas a ionizar cerca del blanco, aumentando así la eficiencia de erosión [44].

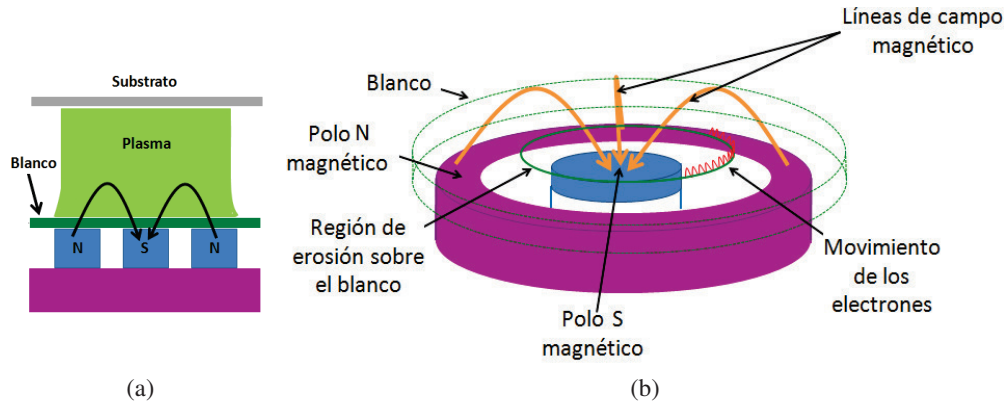


Figura 21: Diferentes vistas de un magnetrón: a) Vista lateral donde se observa el arreglo de imanes, y b) vista superior donde se observa el confinamiento de los electrones cerca del blanco.

### III.3.1. Erosión iónica reactiva y no reactiva

Se denomina erosión iónica no reactiva cuando el gas de proceso no reacciona químicamente con el material del depósito. En caso contrario, si el depósito se realiza en presencia de un gas que sí da lugar a dicha reacción, el proceso es considerado reactivo [44]. Generalmente se utiliza una combinación de dos gases para esta última modalidad de erosión iónica: un gas inerte y el gas reactivo. El modo reactivo se utiliza en diversos procesos como en la oxidación de metales o la nitruración [46]. En tal caso, las propiedades de las muestras dependen directamente de la concentración del gas reactivo. En particular, si se usa oxígeno como gas reactivo, caso del presente trabajo de tesis, éste también será ionizado por la diferencia de potencial con lo cual puede reaccionar con el material que se desea depositar, y si su concentración es demasiado abundante, puede reaccionar con el blanco modificando sus características, fenómeno que es llamado envenenamiento del blanco [33, 34]. Por estas razones es necesario optimizar la concentración de gas utilizado en la técnica de erosión iónica reactiva.

### III.4. Camino libre medio

Las dos técnicas anteriores están clasificadas como de depósito por vapores físicos (PVD, del inglés *Physical Vapor Deposition*) ya que el material extraído del blanco forma un gas, específicamente, uno ionizado. En un gas, la distancia promedio que recorre una partícula antes de colisionar con otra se llama camino libre medio. Este parámetro es muy importante en el depósito de películas porque su valor dependen las características de las mismas. Así por ejemplo, si es pequeño genera especies de baja energía que dan lugar a tamaños de grano pequeños además que se aumenta el número de imperfecciones cristalinas [47], pero si es demasiado pequeño el material simplemente no alcanza al substrato y la película no se forma [45].

El camino libre medio es diferente para cada una de las partículas involucradas (electrones, iones y moléculas), su cálculo es como sigue:

Considere primero un electrón que pasa a través de un gas de moléculas de diámetro ( $a$ ) como lo muestra la figura 22a. Puesto que los electrones son muy pequeños comparados con las moléculas, la sección eficaz de colisión (la probabilidad de colisión), con las moléculas es simplemente la proyección del área de la molécula,  $\sigma_m = (\frac{\pi}{4})a^2$ . Si  $n$  es la densidad del gas, en moléculas/cm<sup>3</sup>, entonces el camino libre medio para el electrón ( $l_e$ ) se puede aproximar por [34]:

$$l_e = \frac{1}{n\sigma_m} = \frac{1}{n(\pi/4)a^2} \quad (22)$$

Esta es sólo una aproximación ya que una expresión más exacta debe tomar en cuenta la energía cinética del electrón para el cálculo de  $\sigma_m$ , la que dependerá de la energía cinética que posea el electrón.

En el caso de un ión con un radio similar al de las moléculas que conforman el gas en el cual se encuentra inmerso, la sección eficaz es un área circular cuyo radio es la suma de los radios del ión y de la molécula, ya que para que exista una colisión solo deben rozarse entre sí ambas partículas,

como se muestra en la figura 22b. Entonces se tiene que el camino libre medio para el ión ( $l_i$ ), es:

$$l_i = \frac{1}{n\pi a^2} \quad (23)$$

En ambas aproximaciones se considera que las moléculas se encuentran estáticas mientras los iones o electrones se mueven a través de ellas, esto es porque las partículas cargadas que se encuentran en un gas usado por el crecimiento de películas delgadas, viajan mas rápido que las moléculas neutras.

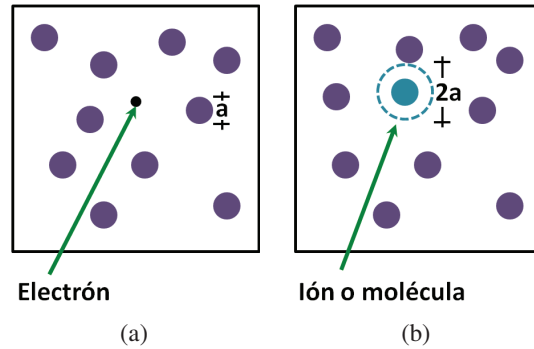


Figura 22: Geometría para el cálculo del camino libre medio de a) un electrón y b) un ión en un gas de partículas de radio  $a$ .

Por último, como la velocidad relativa de aproximación entre moléculas es de  $\sqrt{2}c$ , donde  $c$  es la velocidad media de las moléculas, entonces su camino libre medio ( $l_m$ ), está dado por la siguiente ecuación [34]:

$$l_m = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi a^2} \quad (24)$$

## Capítulo IV

# Desarrollo experimental y técnicas de caracterización

En esta sección se describen las técnicas utilizadas para caracterizar las películas estudiadas, así como el arreglo experimental asociado a cada una de las dos técnicas, ablación láser y erosión iónica, empleadas para crecer dichas películas. Las técnicas más comúnmente usadas en la caracterización de materiales, como la microscopía de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), el sistema de medidas de las propiedades físicas (PPMS), la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de dispersión de energía (EDS), se explican de manera básica, mientras que la microscopía de piezofuerza (PFM), y la técnica de corriente inducida por el haz de electrones en modo normal (EBIC) y remoto (REBIC), se tratan con mayor profundidad por ser más específicas de los estudios realizados.

### IV.1. Técnicas de caracterización

#### IV.1.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) una muestra se irradia con un haz de electrones cuyas energías se encuentran en un intervalo entre los 100 y 200 keV. Algunos de los electrones son transmitidos, otros dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como son la emisión de luz, de electrones secundarios, electrones Auger y de rayos X. La detección de estos permite obtener información sobre

las características de la muestra, como puede ser morfología, estructura electrónica y cristalinidad. En el TEM se utiliza la dispersión de electrones transmitidos para formar imágenes de alta resolución. Para que el haz de electrones traspase la muestra es necesario que ésta tenga espesores no mayores de 100 nm, ya que mientras sea mas delgada se obtendrá una mejor imagen. Un esquema básico del equipo de TEM se observa en la figura 23 [48, 49], donde se muestran sus componentes principales como: la fuente de electrones, las lentes condensadoras, los detectores de radiación secundaria y reflejada, etcétera. Las micrografías de TEM tomadas en esta tesis se llevaron a cabo en un microscopio JEOL JEM-2010.

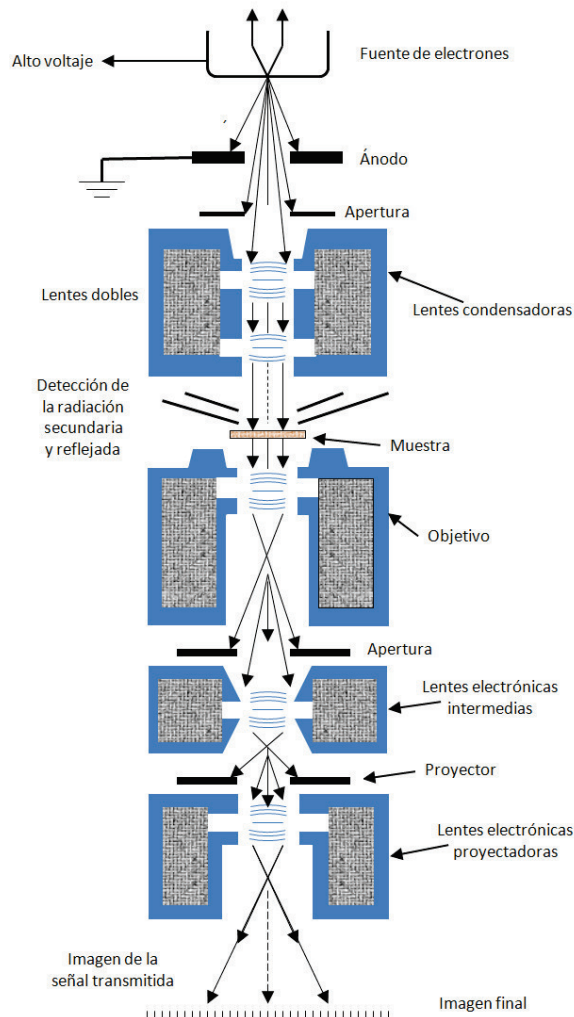


Figura 23: Esquema básico del microscopio electrónico de transmisión



### IV.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

En los materiales cristalinos los átomos se encuentran en posiciones determinadas que se repiten a lo largo de todo el material. A un cristal se le puede asociar una *estructura cristalina* la cual está formada por un conjunto periódico de puntos en el espacio, llamado *red cristalina*, y una *base* que consiste de los átomos asociados a cada punto de red [18]. Para determinar la estructura cristalina de un material se hace uso de la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés *X-Ray Diffraction*). Los rayos X se generan mediante un haz de electrones acelerados con varios kV, los cuales se hacen incidir sobre placas de un metal, generalmente cobre, provocando la emisión de rayos X de una longitud de onda característica, determinada por la energía entre dos niveles electrónicos de los átomos de cobre. La radiación más utilizada en la técnica de difracción de rayos x es la correspondiente a la línea  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.154$  nm) del cobre.

El fenómeno de difracción de rayos X por un cristal, esquematizado en la figura 24 [18], puede explicarse como sigue: considere dos rayos X de un haz, coherente y monocromático, que inciden sobre dos planos paralelos del cristal, los cuales están separados por una distancia interplanar  $d$ . Suponga que el rayo incidente sobre el átomo P (Q), del plano cristalino superior (inferior) se difracta en un ángulo  $\theta$ , y que el ángulo de incidencia y el de difracción, es el mismo. Para que los rayos difractados estén en fase e interfieran constructivamente, se requiere que su diferencia de camino óptico ( $\Delta CO$ ), sea un múltiplo entero de la longitud de onda la radiación incidente, es decir:

$$\Delta CO = n\lambda \quad (25)$$

De la figura 24 y por geometría tomando en consideración el haz incidente en los planos cristalinos y el haz difractado, se tiene que:

$$\Delta CO = XQ + QY = 2d\text{sen}\theta \quad (26)$$

Igualando las ecuaciones anteriores, la Ley de Bragg queda expresada como:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (27)$$

Esta ley es muy útil por que permite identificar las distancias entre los planos atómicos en un cristal.

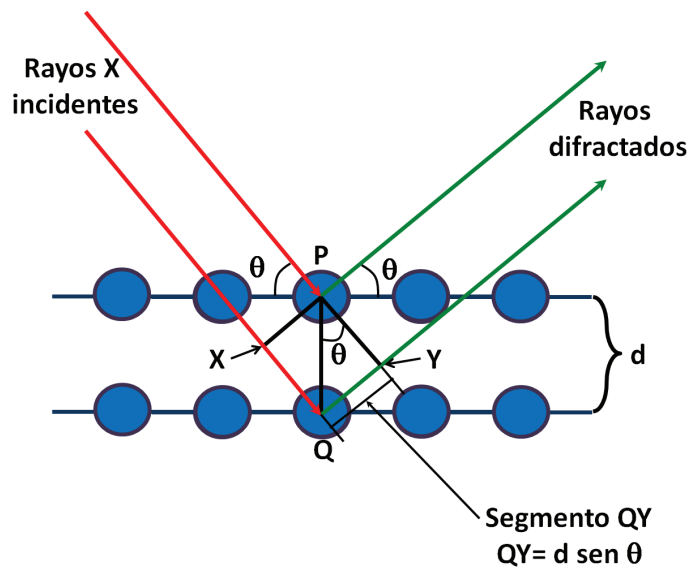


Figura 24: Esquema de la difracción de rayos X en planos atómicos separados por una distancia  $d$ .

Muchas veces, para detectar un mayor número de planos y con ello determinar la estructura cristalina de manera más exacta, la muestra se pulveriza. La luz difractada por la muestra es captada por un detector que barre un ángulo  $2\theta$  (ángulo entre el haz sin difractar y el difractado), con lo que se construye un espectro de intensidad de luz detectada contra el ángulo de barrido, a partir del cual es posible conocer la distancia entre los planos cristalinos mediante la ecuación 27; y la posición de los átomos en la muestra, ello a partir del análisis de la intensidad de la luz detectada [18, 16].

Los espectros de reportados en el siguiente capítulo fueron obtenidos por esta técnica en un equipo Phillips X'Pert, utilizando la línea  $K-\alpha$  (0.154

nm) del cobre. Como la señal obtenida depende directamente del volumen de la muestra expuesta al haz de rayos X, para el caso de las películas delgadas con diferentes espesores es necesario normalizar los difractogramas para realizar una comparación adecuada, tal como se realizó en este trabajo.

#### IV.1.3. El sistema de medidas de las propiedades físicas (PPMS)

El PPMS (por sus siglas en inglés *Physical Property Measurement System*) es un sistema diseñado para realizar diferentes mediciones, dependiendo del aditamento utilizado, a bajas temperaturas. En él pueden medirse propiedades eléctricas, térmicas o magnéticas. Los principales componentes del PPMS son: la consola de control, el contenedor para el helio y el ensamblaje de la sonda criogénica. En particular, para la caracterización magnética, el sistema tiene la opción del magnetómetro vibracional. Básicamente esta opción consiste en hacer oscilar la muestra cerca de una bobina y, sincronizadamente, registrar el voltaje inducido, el que después se asocia con la magnetización.

El equipo utilizado para la caracterización magnética de las películas de  $\text{YCrO}_3$  fue un PPMS Quantum Design modelo 6000 con la opción de magnetometría vibracional (VMS), donde la frecuencia de oscilación de la muestra es de hasta 40 Hz, con una amplitud de 1 a 3 mm, con lo que se pueden detectar magnetizaciones del orden de  $10^{-6}$  emu.

#### IV.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) se emplea para caracterizar la morfología.

El esquema del microscopio empleado puede observarse en la figura 25. El funcionamiento de este microscopio se basa en la generación de electrones por efecto termoiónico, a partir de un filamento de tungsteno. Dichos

electrones, acelerados con diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 volts, se hacen pasar a través de lentes magnéticas, condensadoras y objetiva, con el propósito de colimar un haz que incida sobre la muestra. El fino haz de electrones puede barrer la superficie de interés mediante bobinas deflectoras.

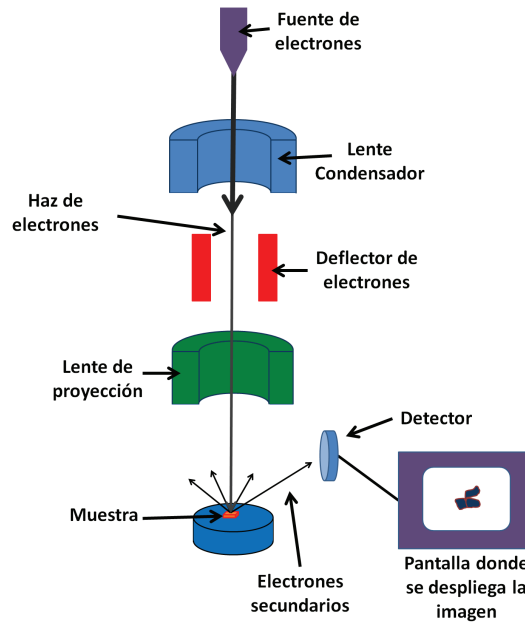


Figura 25: Diagrama de corte transversal del microscopio electrónico de barrido

La interacción de los electrones con el material depende de la energía con que incidan y de las características del mismo. En general cuando un haz incide sobre una muestra, el orden de penetración de los electrones ( $H$ ) en el sólido sera en un volumen micrométrico que varía dependiendo del número atómico del material ( $Z$ ), como lo describe la ecuación 28 [50]:

$$H = \frac{0.0276AV^{1.67}}{Z^{0.89}\rho} \quad (28)$$

donde  $A$  es el peso atómico (g/mol),  $V$  es el voltaje de aceleración (kV),  $Z$  el número atómico y  $\rho$  la densidad (g/cm<sup>3</sup>).

La interacción de los electrones con la materia produce varias especies entre las que se encuentran electrones secundarios, electrones retrodisper-

sados y rayos X. Los electrones retrodispersados son producto de las colisiones inelásticas del haz con la superficie de la muestra; mientras que si el haz interactúa con la muestra y de los átomos en la misma se expulsan electrones, ellos son llamados electrones secundarios. Estos últimos son captados por un detector y después son utilizados para formar una imagen. La interacción de los electrones con el detector genera un voltaje que depende del número de electrones incidentes. Los electrones que son dispersados por zonas con alto relieve llegan al detector sin dificultad, mientras que los dispersados de zona más profundas pueden ser atrapados por el mismo sólido, lo que reduce el número de electrones detectados de estas zonas. La intensidad de voltaje es entonces presentada como una imagen de claro-oscuros que se relaciona directamente con la topografía [51].

En el caso de las imágenes mostradas en el siguiente capítulo se utilizó el microscopio JEOL JMS-5300.

#### **IV.1.4.1. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)**

La espectroscopía de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*) se basa en la generación de rayos X debido a la interacción de un haz de electrones con la muestra. Para producir rayos X es necesario acelerar electrones a energías entre 5 y 20 keV, ya que así cuentan con suficiente energía para expulsar electrones de las capas interiores de los átomos con los que interactúan, de tal manera que para minimizar la energía del sistema, electrones de las capas superiores de dichos átomos decaen y ocupan los sitios anteriormente dejados, al mismo tiempo que liberan la energía excedente en forma de fotones con longitud de onda del orden de los rayos X [51]. Este proceso se esquematiza en la figura 26.

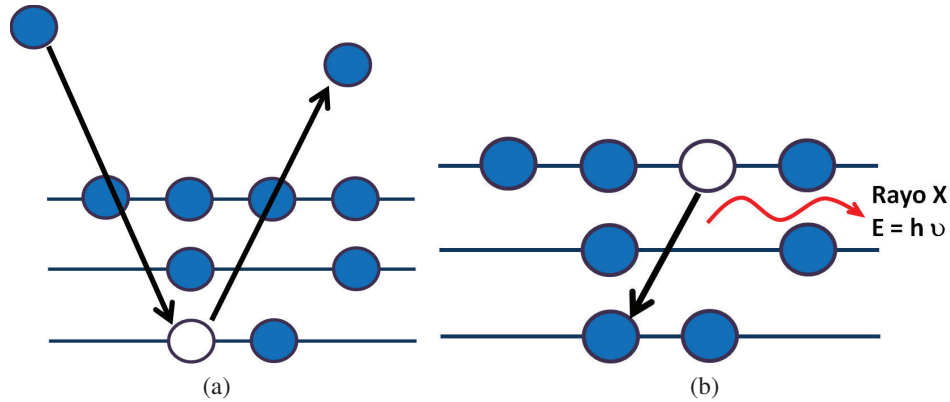


Figura 26: Proceso que ilustra la técnica de espectroscopía de dispersión de energía: a) expulsión de electrones de capas interiores y b) decaimiento de electrones de capas superiores y producción de rayos X.

Los rayos X son captados por un detector que determina su energía, la cual se puede relacionar con el elemento que les dió origen mediante la ley de Moseley:

$$E = c_1(Z - c_2)^2 \quad (29)$$

donde E es la energía del fotón producido, Z es el número atómico del elemento que compone la muestra y  $c_1$  y  $c_2$  son constantes relacionadas con las capas atómicas involucradas. De esta manera es posible identificar los elementos presentes en el compuesto analizado.

El análisis obtenido de las películas estudiadas con esta técnica se realizó en el mismo SEM descrito anteriormente con un tiempo de captura de 5 minutos.

#### IV.1.4.2. Corriente Inducida por el haz de Electrones (EBIC)

La técnica de corriente inducida por el haz de electrones (EBIC, por sus siglas en inglés *Electron-Beam Induced Current*) es muy útil para caracterizar materiales semiconductores o aislantes, ya que permite obtener información sobre defectos eléctricamente activos [52].

La corriente detectada en la técnica de EBIC es inducida por el bom-

bardeo del mismo haz de electrones utilizado en la técnica de SEM. Este bombardeo genera pares electrón-hueco cuyo número se determina por el factor  $G$ , definido como el número total de pares creados por cada electrón incidente, y que se expresa como [53]:

$$G = \frac{(1 - \mu) E_0}{e_i} \quad (30)$$

donde  $e_i$  es la energía necesaria para producir un par electrón-hueco,  $\mu$  es el factor de retrodispersión de electrones y  $E_0$  es la energía del haz de electrones. En ausencia de campo eléctrico los pares electrón-hueco se difunden por el material. Pero si existe alguna barrera de potencial, como puede ser una unión p-n, contacto Schottky o defectos cargados en la muestra, los electrones y los huecos se separan dando lugar a una corriente eléctrica. No todos los pares formados contribuyen a la corriente por que algunos de ellos se recombinan a través de los centros asociados a los defectos del material. La corriente resultante, llamada de EBIC, se expresa como una fracción del número de pares creados por el haz, de acuerdo a la ecuación 31 [52, 53]:

$$I_{EBIC} = \eta G I_h \quad (31)$$

donde  $\eta$  es la eficiencia de la barrera de potencial e  $I_h$  es la corriente del haz de electrones. Al estar implementada la técnica EBIC en un SEM, es posible realizar un barrido de la muestra con el haz de electrones, si en ciertos puntos de la superficie se encuentra un mayor número de centros de combinación, la corriente de EBIC disminuirá.

En el trabajo de investigación de esta tesis se utilizó una variación de la técnica de EBIC llamada REBIC, que se explica a continuación.

#### IV.1.4.3. Corriente Remota Inducida por el haz de Electrones (REBIC)

En la técnica de corriente remota inducida por el haz de electrones (REBIC), se sitúan sobre la muestra dos contactos óhmicos, separados por una

distancia de unos pocos milímetros, de ahí el nombre de “modo remoto”. Uno de los contactos se halla aterrizado, mientras que el otro se conecta a un amplificador sincronizado con la señal de barrido del haz de electrones del SEM. Después se conforma una imagen donde cada pixel corresponde a la intensidad de corriente medida entre los electrodos, inducida por el haz de electrones localizado en un punto específico de la muestra. Un diagrama básico del dispositivo experimental se muestra en la figura 27. El contraste que se observa en las imágenes de REBIC se debe a los defectos eléctricamente activos presentes en la muestra, ya que la carga acumulada genera un campo eléctrico responsable de la separación de portadores de carga, lo que provoca una fluctuación en la señal de corriente [49].

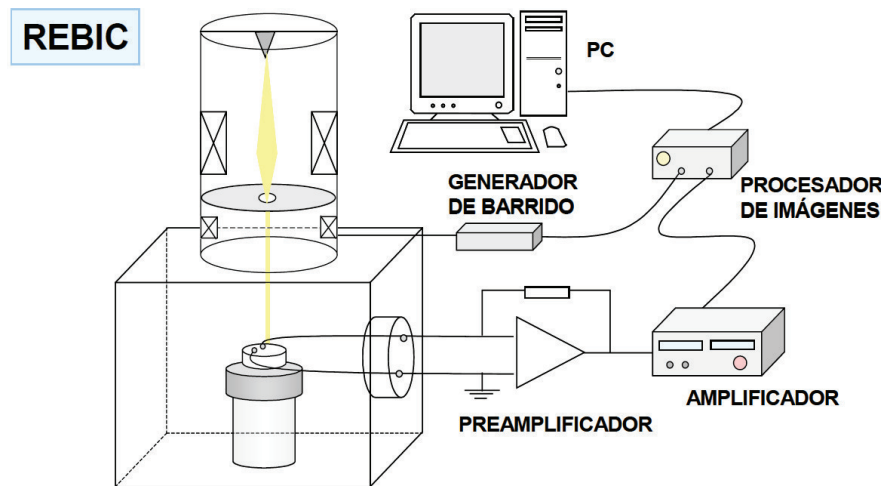


Figura 27: Esquema de un dispositivo experimental utilizado para la obtención de imágenes REBIC [49].

Existen cuatro perfiles básicos que se pueden presentar al realizar un análisis por la técnica de REBIC, dependiendo de las características de la muestra, los cuales se describen a continuación:

-Si la región no presenta defectos eléctricamente activos, el perfil básico de la señal REBIC corresponde a una caída lineal óhmica entre los dos contactos, debido a la resistividad uniforme (ver figura 28 a).



-En el caso de existir zonas con diferente resistividad, el perfil REBIC presentaría un aspecto escalonado en forma de terrazas (ver figura 28 b)

-Si el defecto se encuentra cargado eléctricamente, la señal REBIC dibuja un perfil blanco-negro, también denominado PAT (*Peak And Trough*) provocado por la separación de los portadores en las inmediaciones del defecto (ver figura 28 c).

-La superposición de los efectos anteriores daría lugar a un comportamiento como el que aparece en la figura 28 (d).

Para las medidas de REBIC reportadas aquí se usó el mismo SEM descrito en la sección IV.1.4.

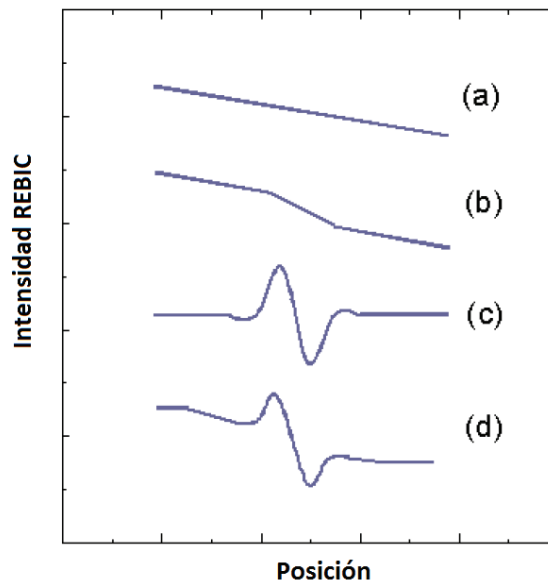


Figura 28: Posibles perfiles de la señal REBIC: óhmico (a), en escalón (b), asociado a defectos cargados (c) y superposición de los anteriores (d) [51,49].

#### IV.1.5. Microscopía de Piezo-Fuerza (PFM)

En esta técnica se hace uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope*), el cual se basa en la detección de fuerzas mediante la deflexión de un cantiléver con una punta que interacciona con la superficie de la muestra [49]. Las fuerzas que

son detectadas entre la punta del cantiléver y la superficie dependen de la distancia entre ellas, además de las propiedades de los materiales que las conforman. De esta manera pueden existir fuerzas elásticas, repulsiva o atractivas; de corto y largo alcance (como capilares, de adhesión, de Van der Waals, magnéticas, etcétera). El estudio de ellas permite obtener información del sistema analizado particularmente de su topografía [49].

La microscopía de piezo-fuerza, (PFM, por sus siglas en inglés *Piezo-response Force Microscopy*), la cual se lleva a cabo con un AFM, se utiliza para determinar la dirección de polarización de materiales piezo-ferroeléctricos. El funcionamiento de esta técnica se basa en el efecto piezoeléctrico inverso, que consiste en la deformación del material como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico. Para ilustrar este efecto considere un capacitor de placas paralelas con un material piezoeléctrico en su interior, como el que se muestra en la figura 29 a). Suponga que el material posee una polarización espontánea, ( $P_{Esp}$ ), en la dirección que se indica. Si se aplica un campo eléctrico como se muestra en la figura 29 b), debido a que las cargas de signo contrario se atraen, y como el material puede deformarse, la muestra se elonga aumentando la polarización ( $P$ ). En el caso de que la dirección del campo eléctrico aplicado sea en contra de la polarización espontánea, el material se encoge y la polarización disminuye, como se indica en la figura 29 c).

Si la muestra además de ser piezoeléctrica, es ferroeléctrica, el aumento en el campo eléctrico aplicado en el caso c), alcanza un valor crítico,  $E_C$ , que provoca la inversión de la polarización, como se observa en la figura 29 d).

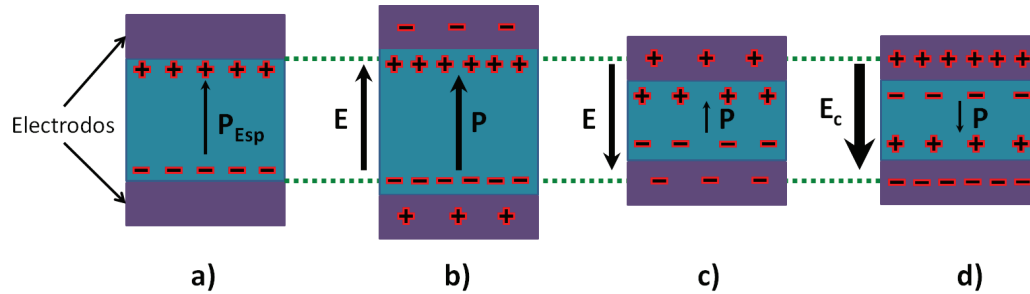


Figura 29: Variación de la polarización dependiendo del campo eléctrico en un material piezoeléctrico con una polarización espontánea  $P_{Esp}$ : a) estado inicial, b) elongación del material debido a la atracción de cargas, c) contracción del piezoeléctrico por repulsión de cargas, d) inversión de la polarización en una muestra piezoeléctrica-ferroeléctrica.

En la técnica de PFM, la película a analizar se crece sobre una capa conductora que funciona como electrodo inferior, el electrodo superior es la propia punta del AFM, sólo que ésta es de un material conductor. Entre ambos electrodos se aplica una diferencia de potencial de AC como se indica en la figura 30 a). Supóngase que inicialmente la muestra está polarizada como en la figura 30 b) y que se aplica la parte positiva del ciclo de AC. Esto hace que, por el efecto piezoeléctrico inverso, el material se elongue, produciendo un desplazamiento del haz del láser hacia la parte positiva del eje z, en el fotodiodo. Es decir que un máximo en la señal de entrada (el voltaje de AC aplicado entre la muestra y la punta) producirá un máximo en la señal de salida (la del fotodiodo) para una dirección determinada de la polarización. Si la polarización tiene la dirección contraria, un máximo de la señal de entrada producirá un mínimo en la señal de salida (figura 30 c). La explicación para la otra mitad, la negativa, del ciclo de AC, es análoga. En consecuencia si la señal de entrada y la de salida están en fase como en la figura 30 b), la polarización está dirigida hacia la punta, en el caso contrario la dirección de la polarización es hacia el electrodo inferior. Si la punta del AFM barre toda una área de la película, se puede saber, comparando las señales de entrada y de salida en un amplificador de amarre de fase (*lock-in*), si las señales están en fase o fuera de ella. En el primer caso se asigna un cierto color y en el segundo, el color contrario,

de tal manera que con esta información se construye una imagen donde el contraste indica la dirección de la polarización en cada punto de la muestra.

Todas las imágenes de PFM que se muestran en el siguiente capítulo fueron tomadas en un Veeco (Dimension 3100 Nanoscope IV) con Cr/Pt cantilevers (Multi75E-G de BudgetSensors) usando un voltaje de 12 Vpp.

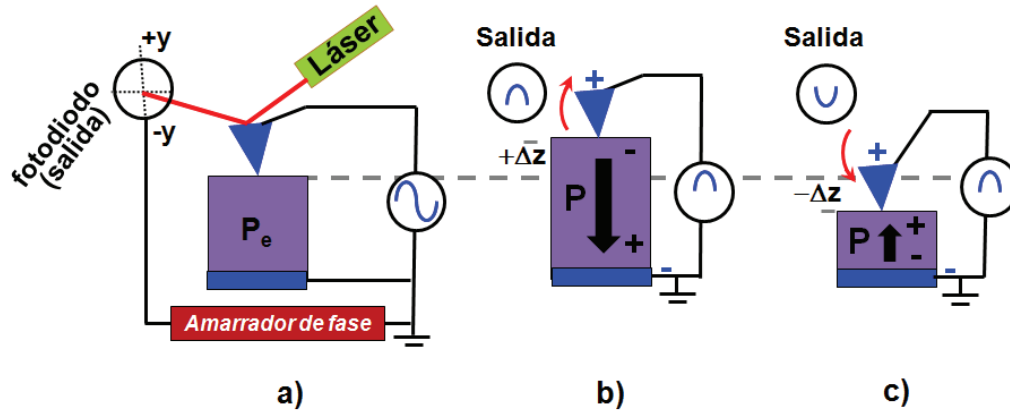


Figura 30: a) Esquema de la técnica de microscopía de piezofuerza, b) elongación del material debido a la polarización en sentido del eje z negativo y la aplicación de la parte positiva de un ciclo AC, y c) contracción del material debido a la polarización en sentido del eje z positivo y la aplicación de la parte positiva de un ciclo AC.

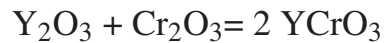
## IV.2. Arreglo experimental

### IV.2.1. Síntesis del blanco de $\text{YCrO}_3$ por el método de reacción al estado sólido

En la técnica de ablación láser y erosión iónica, descritas en el capítulo III, se necesita una pastilla cerámica del material que se desea depositar para que funcione como blanco. La pastilla puede elaborarse por diferentes métodos, uno de los más empleados es el de reacción al estado sólido debido a su simpleza, alta calidad de los productos y, comparativamente con otras técnicas, bajo costo y sencillez. En este método se parte de los óxidos en forma de polvos, con los cuales se llevan a cabo los siguientes pasos, descritos específicamente para el caso de una pastilla de  $\text{YCrO}_3$ :

-Los reactivos considerados son  $Y_2O_3$  y  $Cr_2O_3$ , con purezas de 99.99 % y 99.97 % respectivamente, de la compañía Alfa Aesar. Primero se calientan los polvos a aproximadamente 150 °C para que desorban el agua que adquirieron del ambiente, ya que estos materiales son hidrofílicos.

-Después se pesan los polvos considerando las impurezas y la reacción estequiométrica de acuerdo con la fórmula:



-Los polvos son molidos con ayuda de alcohol etílico, en un mortero de ágata, por un periodo de cinco horas para homogenizar la mezcla.

-Posteriormente se deja que la mezcla seque y después se forma una pastilla aplicando una presión de 344.7 MPa.

-La muestra se calcina a 900 °C durante diez horas con el objetivo de iniciar una disociación térmica y eliminar impurezas. El horno utilizado fue un Thermolyne modelo 46100.

-La pastilla se vuelve a moler y prensar pero agregando, en el proceso de molido, una gota de aglutinante (Etilen-Glicol Parafina) por gramo de muestra, con lo cual se logra obtener una cerámica más compacta.

-Finalmente se lleva a cabo la sinterización, en donde la muestra se somete a una temperatura de 1450 °C durante un periodo de doce horas.

#### IV.2.2. Substrato

El crecimiento de las películas de  $YCrO_3$  se realizó sobre substratos comerciales de la compañía Radiant, los que consisten en obleas de Si, compatibles con la actual tecnología electrónica, recubiertas con una capa de Pt de 100 nm de espesor, material conductor cuya función es servir como electrodo inferior.

El Pt se utiliza debido a que no se óxida fácilmente a las temperaturas requeridas para el presente trabajo (no mayores a 900 °C). Puesto que la superficie del Si forma  $SiO_2$  al contacto con el aire, y el Pt no se adhiere a

los óxidos, se usa una capa de  $\text{TiO}_2$  de 40 nm para promover dicha adherencia. Así entonces, el esquema de multicapas que componen los substratos es como se observa en la figura 31.

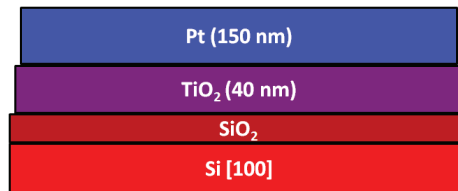


Figura 31: Esquema de los substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) donde se depositaron las películas de YCrO<sub>3</sub>.

### IV.2.3. Depósitos por ablación láser

El esquema del sistema utilizado para el crecimiento de las películas delgadas por ablación láser se muestra en la figura 32. En dicho sistema el vacío se lleva a cabo mediante una bomba turbomolecular con su correspondiente bomba mecánica. El calefactor usado fue para alta temperatura (1200 °C) en atmósfera de oxígeno modelo 101275-31, con su respectivo controlador, ambos de marca de la compañía HeatWave Labs, Inc. Para girar el blanco y evitar que la ablación ocurra en una sola región, se contó con un motor eléctrico a pasos de la compañía MDC modelo BRM-275-03.

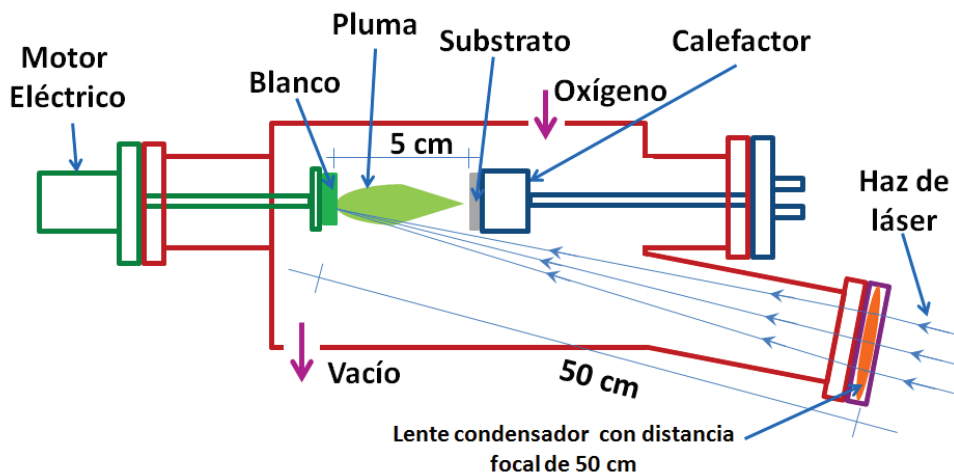


Figura 32: Diagrama del sistema de depósito por ablación láser.

El láser utilizado para los depósitos fue un Powerlite Precision II Series, Model 9000 Plus de la compañía Continuum, de Nd:YAG, de 3,000 mJ, con frecuencia de 10 Hz y una duración de pulso de 8 ns, que posee una longitud de onda de 1064 nm. Para llevar a cabo los depósitos fue necesario alinear la cámara. En la figura 33a se observa cómo la correcta alineación de la cámara hace que el haz del láser golpee en la superficie del blanco generando la pluma. Una vez realizada la alineación se obtuvo el área de la huella dejada por el láser, necesaria para el cálculo posterior de la fluencia. Este procedimiento se llevó a cabo colocando en el porta-blanco un pedazo de papel de carbón, al que se le hizo incidir un pulso del láser. Las huellas dejadas se muestran en la figura 33b. Con ellas se obtuvo un área de interacción de  $0.13 \pm 0.01 \text{ cm}^2$ .

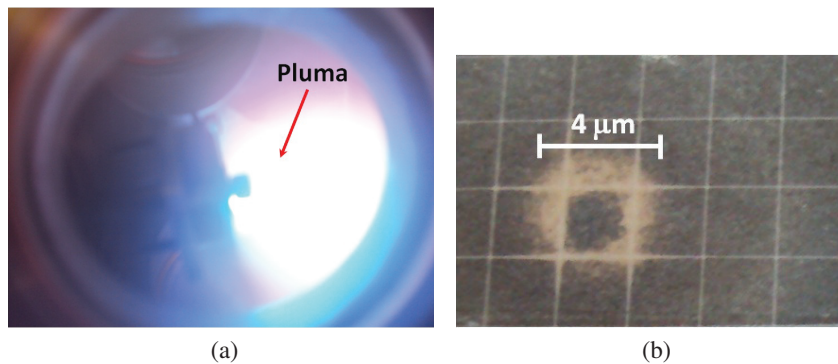


Figura 33: a) Destello producido por la interacción del láser con el blanco. b) Huella producida por el láser en un papel de carbón.

Basándose en un estudio previo [16] y con el fin de determinar la influencia de los parámetros de depósito en las características de las películas de  $\text{YCrO}_3$ , se crecieron muestras variando las condiciones de acuerdo a la tabla III, con los parámetros ya mencionados se obtienen regiones de aproximadamente 1 cm de diámetro con un espesor uniforme.

Tabla III: Condiciones de depósito de películas crecidas por ablación láser.

Técnica de depósito	Ablación láser (Nd:YAG)
Blanco	Cerámica de $\text{YCrO}_3$
Substratos	$\text{Pt}(1000\text{Å})/\text{TiO}_2(300\text{Å})/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$
Presión de Oxígeno	200, 100, 50 y $0 \pm 0.3$ mTorr
Frecuencia	$10 \pm 0.5$ Hz
Distancia blanco-substrato	$5 \pm 0.5$ cm
Energía del láser	0.3, 0.14 y $0.07 \pm 0.01$ J
Temperaturas de depósito	$600^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$ , $800^\circ\text{C}$ y $900^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

Las películas se caracterizaron por las técnicas de SEM, EDS, XRD y en algunas películas se midió la respuesta magnética.

#### IV.2.4. Depósitos por erosión iónica

En la figura 34 se muestra el esquema del equipo empleado para el crecimiento de las películas delgadas de  $\text{YCrO}_3$  por erosión iónica.

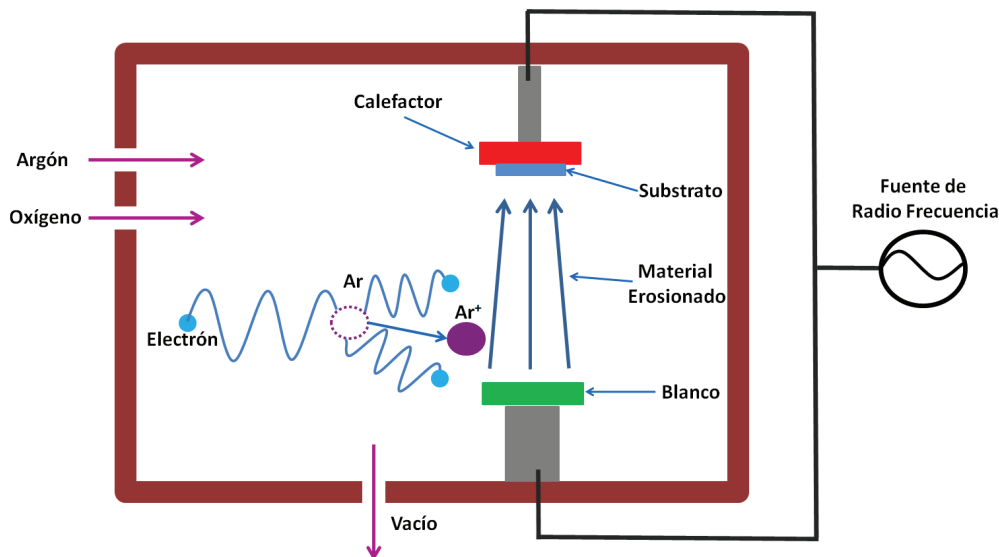


Figura 34: Diagrama de la cámara de erosión iónica.



De acuerdo al estudio previo de películas elaboradas por erosión iónica, la fase pura  $\text{YCrO}_3$  no se obtiene aún usando una temperatura de depósito de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  [16] ya que, de acuerdo con el reporte de Durán *et al* [54] en polvos obtenidos por combustión, el compuesto se forma, sin presencia de otras fases, sólo hasta los  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

Puesto que en el equipo de erosión iónica usado no se puede incrementar la temperatura más allá de los  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , se decidió realizar tratamientos térmicos a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . En películas preparadas de ésta manera, se realizó el estudio de la influencia del espesor en las características morfológicas, dieléctrico-ferroeléctricas y magnéticas. Las condiciones de depósito utilizadas se muestran en el cuadro IV.

Tabla IV: Condiciones de depósito de películas elaboradas por erosión iónica.

Técnica de depósito	Erosión iónica tipo RF
Blanco	Cerámica de $\text{YCrO}_3$
Substratos	$\text{Pt}(1000\text{Å})/\text{TiO}_2(300\text{Å})/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$
Presión de argón	$10.00 \pm 0.01\text{ mTorr}$
Presión de oxígeno	$2.8 \pm 0.3\text{ mTorr}$
Tasa de depósito	$0.61 \pm 0.01\text{ Å/s}$
Potencia RF	$250 \pm 1\text{ Watts}$
Distancia blanco-substrato	$6.3 \pm 0.1\text{ cm}$
Temperatura de depósito	Ambiente
Espesores	180, 90, 45 y 20 nm

Las películas así obtenidas se caracterizaron por SEM, EDS, XRD, PFM, EBIC y en el caso de la película más delgada, por TEM; además se usó un PPMS para obtener la respuesta magnética.

## Capítulo V

# Resultados experimentales y discusión

En la presente sección se muestra el análisis y discusión de la caracterización estructural, eléctrica y magnética de las películas delgadas de  $\text{YCrO}_3$  depositadas por las técnicas de ablación láser y erosión iónica, con las condiciones descritas en el capítulo anterior. El capítulo se divide en cuatro secciones principales, la primera correspondiente a la caracterización de los blancos cerámicos utilizados como fuente para crecimiento de las películas, la segunda parte muestra las pruebas realizadas a los substratos de la compañía Radiant, en la tercera y cuarta sección se analizan y discuten los resultados de las películas depositadas por ablación láser y erosión iónica respectivamente.

### V.1. Blancos cerámicos

Los blancos cerámicos elaborados por el método de reacción al estado sólido tienen la fase cristalina pura del  $\text{YCrO}_3$  (carta cristalográfica número 34-0365 de International Center Diffraction Data (ICDD) 2006) tal como lo muestra el difractograma de rayos X de la figura 35. Es importante señalar que se observan 3 de los picos de mayor intensidad correspondientes a los planos (210), (121) y (002), siendo el de mayor intensidad el plano (121) que ocurre a  $33.459^\circ$  en  $2\theta$ . El espectro de EDS (ver figura 36a) muestra solo itrio, cromo y oxígeno sin rastros de otros constituyentes o impurezas, el material presenta una morfología granular con granos

equiaxiales y una alta porosidad, como se muestra en la imagen de SEM de la figura 36b. La densidad obtenida es de  $3.67 \text{ gr/cm}^3$ , que es el 62.95 % de la densidad teórica [54].

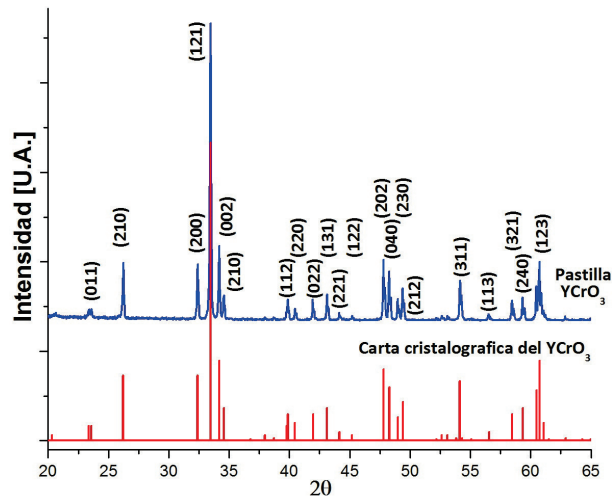


Figura 35: Difractograma de rayos X de los blancos cerámicos elaborados por el método de reacción al estado sólido

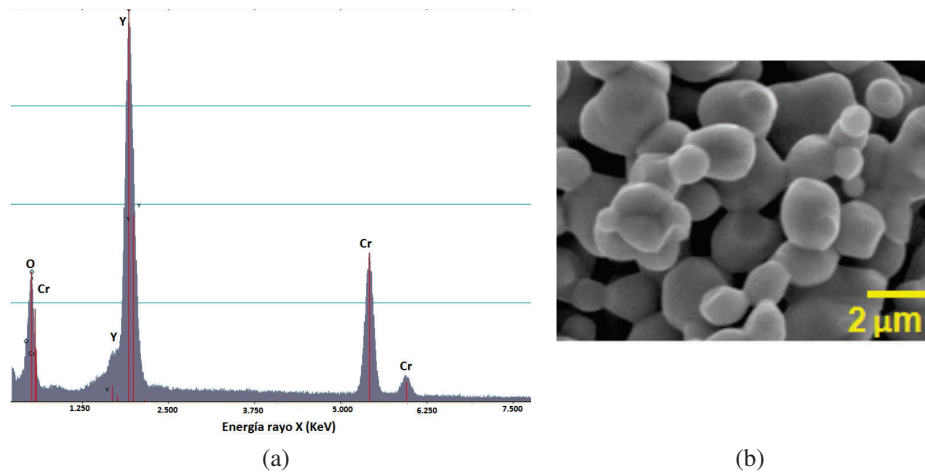


Figura 36: a) Espectro de EDS y b) micrografía de SEM de los blancos cerámicos elaborados por el método de reacción al estado sólido.

## V.2. Substrato y electrodos

En la figura 37 se observa el difractograma de rayos X con su respectiva indexación, del sustrato de la compañía Radiant, donde, se crecieron las

películas de  $\text{YCrO}_3$ . También se muestra un espectro de EDS (figura 38a), el cual sólo presenta picos asociados a los elementos esperados, esto es, de Pt, Ti, y Si, además se presenta una micrografía de SEM (ver figura 38b) de la superficie lisa del sustrato, la cual es necesaria para tener un crecimiento uniforme de la película que se desea crecer sobre él. Con ambas imágenes se caracteriza la superficie donde se realizara el crecimiento.

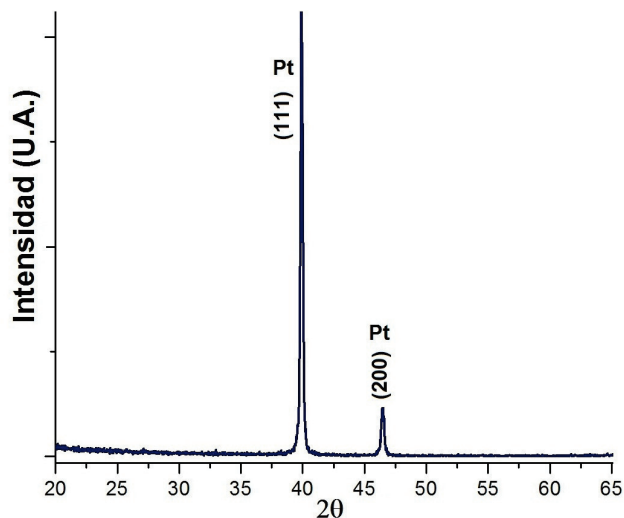


Figura 37: Difractograma de rayos X del sustrato de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ .

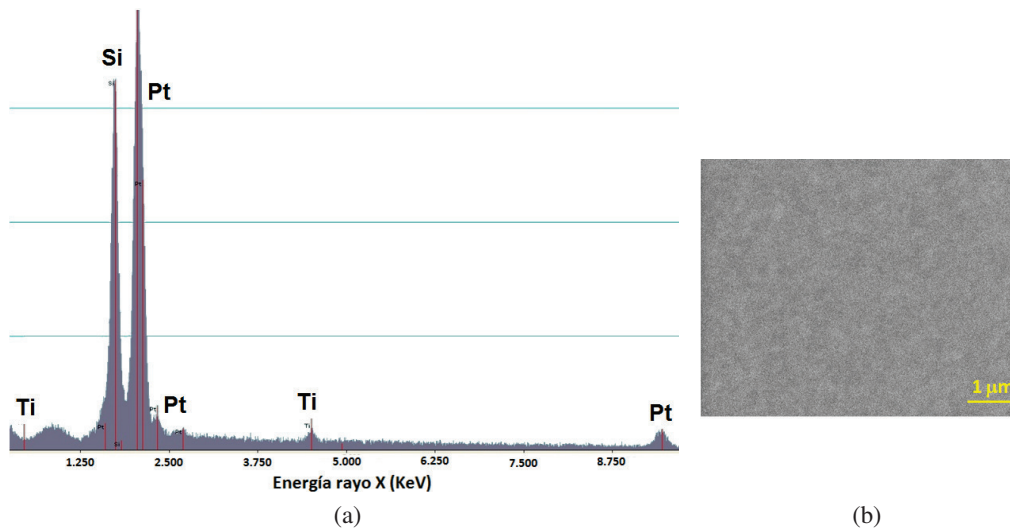


Figura 38: a) Espectro de EDS y b) micrografía de SEM de un sustrato de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ .

### V.3. Películas de $\text{YCrO}_3$ crecidas por la técnica de Ablación Láser

Entre los parámetros de depósito más importantes de la técnica se encuentran: la presión de oxígeno, la fluencia del láser y la temperatura del sustrato. El primer parámetro en determinar fue la presión de oxígeno, la que se varió en 0, 50, 100 y 200 mT, manteniendo fija la fluencia en  $1.07 \text{ J/cm}^2$  y la temperatura del sustrato en  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente se realizó la caracterización superficial por medio del microscopio electrónico de barrido. En las imágenes de la figura 39 se aprecia que las superficies con menos partículas por salpicaduras fueron las depositadas con la menor cantidad de oxígeno (0 y 50 mT), esto puede deberse a que una mayor cantidad de gas reduciría la temperatura de la fase líquida del blanco. Si la diferencia de temperatura entre la zona fundida y la sólida del blanco es menor, las microexplosiones responsables del fenómeno de salpicadura son menos energéticas y arrastran gotas de material fundido de mayor tamaño [55]. La superficie de las muestras deben tener la menor rugosidad para las mediciones de las propiedades eléctricas, lo cual genera que los electrodos sean paralelos entre sí, y así utilizar el modelo de un capacitor de placas paralelas para la caracterización.

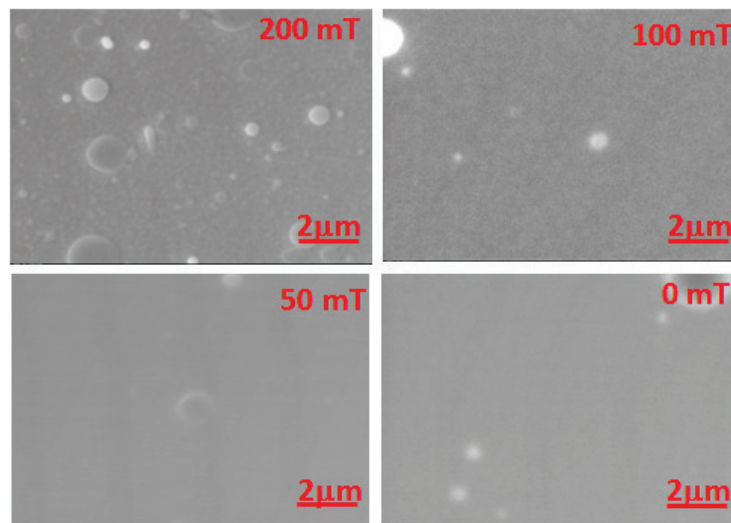


Figura 39: Micrografías de SEM de las películas crecidas por ablación láser a  $600^\circ\text{C}$  y diferentes presiones de oxígeno (entre 0 y  $200 \pm 0.3 \text{ mT}$ ).

De aquí que la presión de oxígeno seleccionada para los depósitos subsiguientes fuera de 50 mT ya que ello reduce las salpicaduras, pero permite seguir introduciendo oxígeno para incorporar el perdido durante el proceso de ablación.

Una vez seleccionada la presión de oxígeno, se determinó el efecto de la fluencia del láser, para lo cual se realizaron crecimientos con fluencias de 0.54, 1.07 y 2.52 J/cm<sup>2</sup>, a una temperatura del sustrato de 600 °C. En las imágenes de SEM de la figura 40 se observa que una fluencia de 2.52 J/cm<sup>2</sup> provoca una mayor cantidad de gotas, fenómeno que se reduce con fluencias más bajas de 0.54 y 1.07 J/cm<sup>2</sup>, esto es porque conforme se aumenta la fluencia, la fase líquida del blanco es más gruesa y las microexplosiones expulsan una mayor cantidad de material fundido.

En este caso la fluencia seleccionada para los depósitos fue de 1.07 J/cm<sup>2</sup>, para comparar con los resultados obtenidos por C. Serrao *et al* [7], en el que se estudian películas del mismo material depositadas por la técnica de ablación láser, utilizando una fluencia de 1 J/cm<sup>2</sup>.

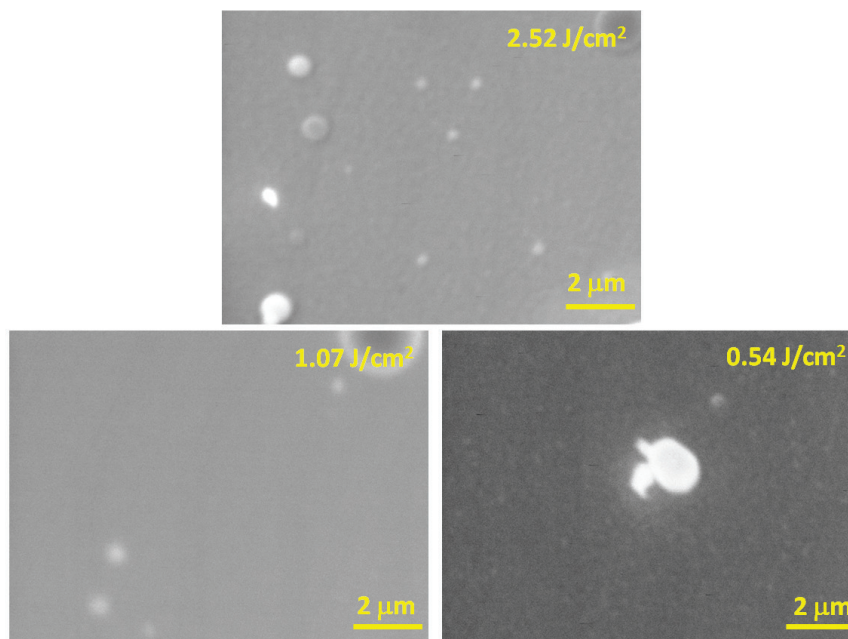


Figura 40: Micrografías de SEM de películas crecidas por ablación láser utilizando 50 mT de oxígeno y variando la energía del láser de 0.07 a 0.33 ± 0.01 J.

### V.3.1. Difracción de rayos X y EDS de las películas depositadas a diferentes temperaturas por PLD

Una vez fijados los valores de presión de oxígeno y fluencia, se estudió el efecto de la temperatura de depósito en las características de las películas, para lo cual la temperatura del sustrato se varió entre 600 y 900 °C, y se usó una fluencia de 1.07 J/cm<sup>2</sup>. Posteriormente se caracterizaron las fases cristalinas por difracción de rayos X. A partir del difractograma de la figura 41 se determinó que a temperaturas menores de 600 °C las películas son amorfas, con una temperatura de hasta 700 °C existen fases cristalinas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y a partir de los 800 °C se forma la fase cristalina pura del YCrO<sub>3</sub>.

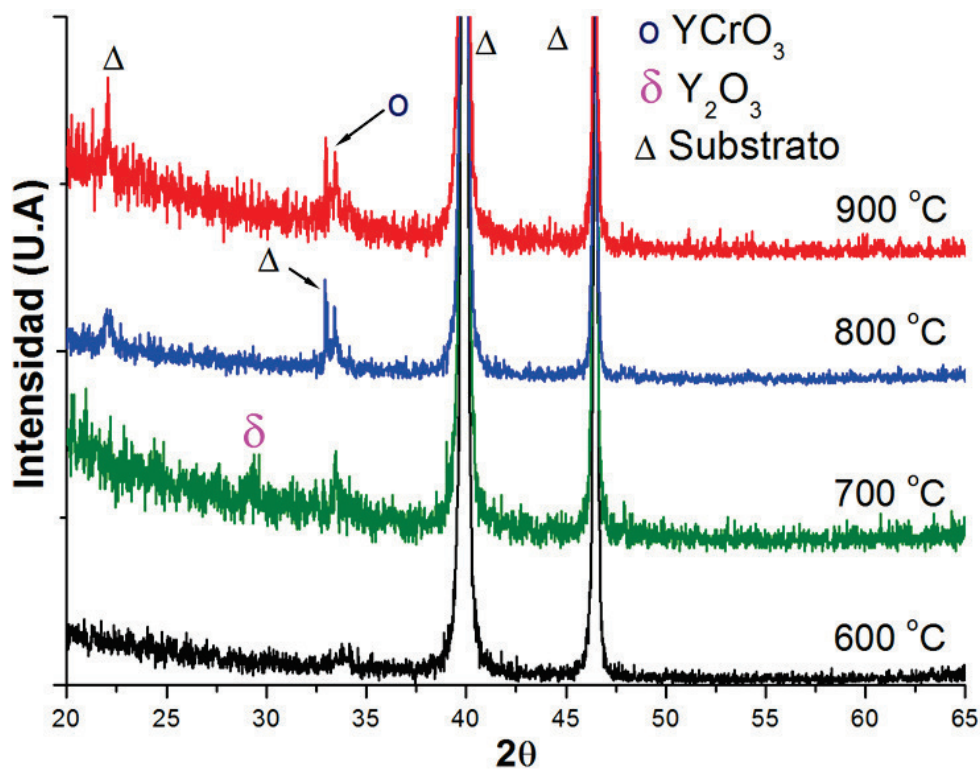


Figura 41: Difractograma de rayos X de las películas depositadas con 50 mT de oxígeno, una fluencia de 1.07 J/cm<sup>2</sup> y a temperaturas entre los 600 y 900 °C.

A las muestras se les realizó además una caracterización de sus elementos con la técnica de EDS. En la figura 42 se muestra el espectro obtenido

de la película crecida a 900 °C con 50 mT de oxígeno y 1.07 J/cm<sup>2</sup> de fluencia. En él se identifican los componentes de Y, Cr, O, Pt, Ti y Si pertenecientes tanto a la película como al substrato utilizado, resultado con el que se asegura que no existen otros elementos más que los ya esperados.

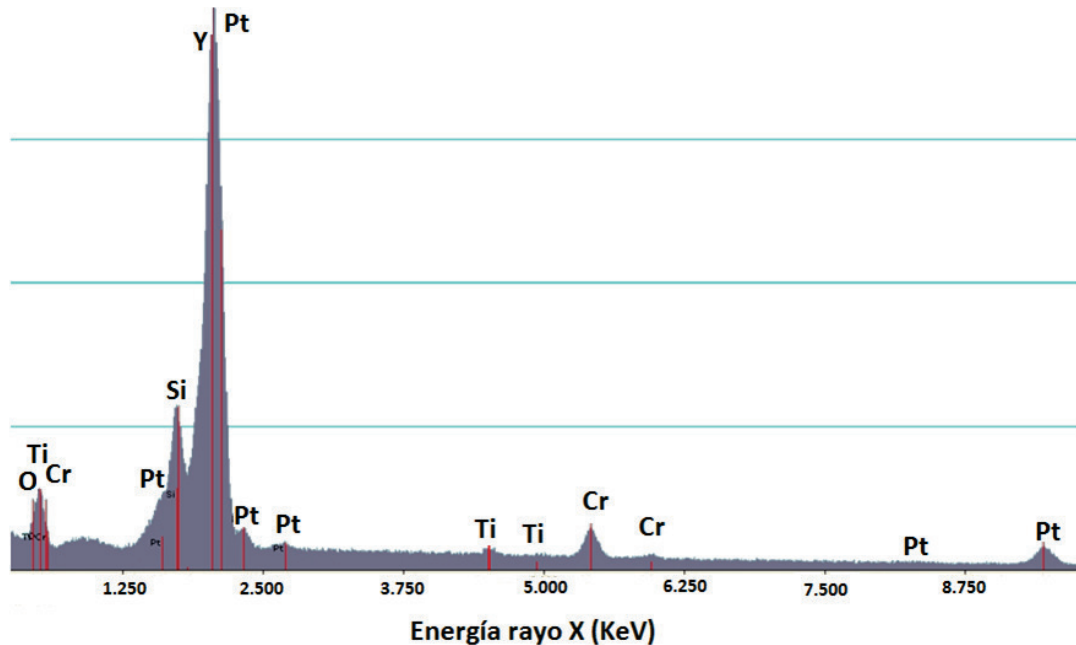


Figura 42: Espectro de EDS de la película de YCrO<sub>3</sub> depositada por ablación láser a 900 °C, 50 mT de oxígeno y 1.07 J/cm<sup>2</sup> de fluencia.

Las películas depositadas a 800 y 900 °C (ver figura 41) poseen la fase cristalina del YCrO<sub>3</sub>, pero presentan una gran cantidad de gotas, como se observa en la figura 43a. La figura 43b es una sección transversal de la muestra crecida a 900 °C donde se aprecia un espesor aproximado de 200 nm de una capa continua y gotas de un diámetro variable. La alta densidad de gotas puede deberse a que la serie de películas depositadas a diferentes temperaturas, particularmente las crecidas a 800 y 900 °C, fueron las últimas de las tres series (las otras fueron la serie de variación de la presión de oxígeno y la de variación de energía del láser), así que para entonces el blanco usado ya no tenía una superficie uniforme, lo que impide un calentamiento uniforme del blanco en las regiones con menor temperatura y



que provocaría microexplosiones poco energéticas que expulsan gotas de material[55]. Entonces, el problema de las salpicaduras en este caso podría haberse evitado puliendo la superficie del blanco. Aún así, fue posible realizar las medidas magnéticas descritas abajo, las que permitieron verificar el comportamiento ferromagnético.

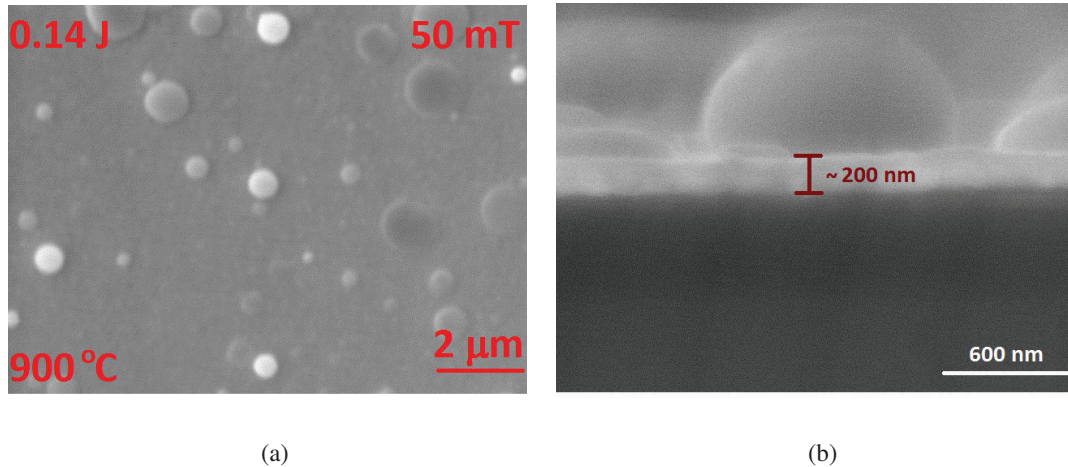


Figura 43: Micrográficas de SEM de la película de  $\text{YCrO}_3$  crecida por ablación láser a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , con una presión de oxígeno de  $50\text{ mT}$  y una fluencia de  $1.07\text{ J/cm}^2$ . a) Imagen superficial y b) sección transversal.

### V.3.2. Mediciones magnéticas de las películas crecidas por la técnica de Ablación Láser

En los resultados mostrados en la figura 44, una curva de histéresis es obtenida al graficar la magnetización en función del campo magnético a una temperatura fija de  $50\text{ K}$ . Un acercamiento de la curva muestra los valores de una magnetización remanente promedio de  $2.20 \pm 0.14\text{ emu/cm}^3$  y un campo magnético coercitivo promedio de  $73.69 \pm 1.52\text{ Oe}$ . De los resultados anteriores se concluye que las películas depositadas por ablación láser, a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , tienen la fase cristalina pura del  $\text{YCrO}_3$  y presentan un lazo de histéresis ferromagnético, pero muestran una gran cantidad de gotas por las salpicaduras.

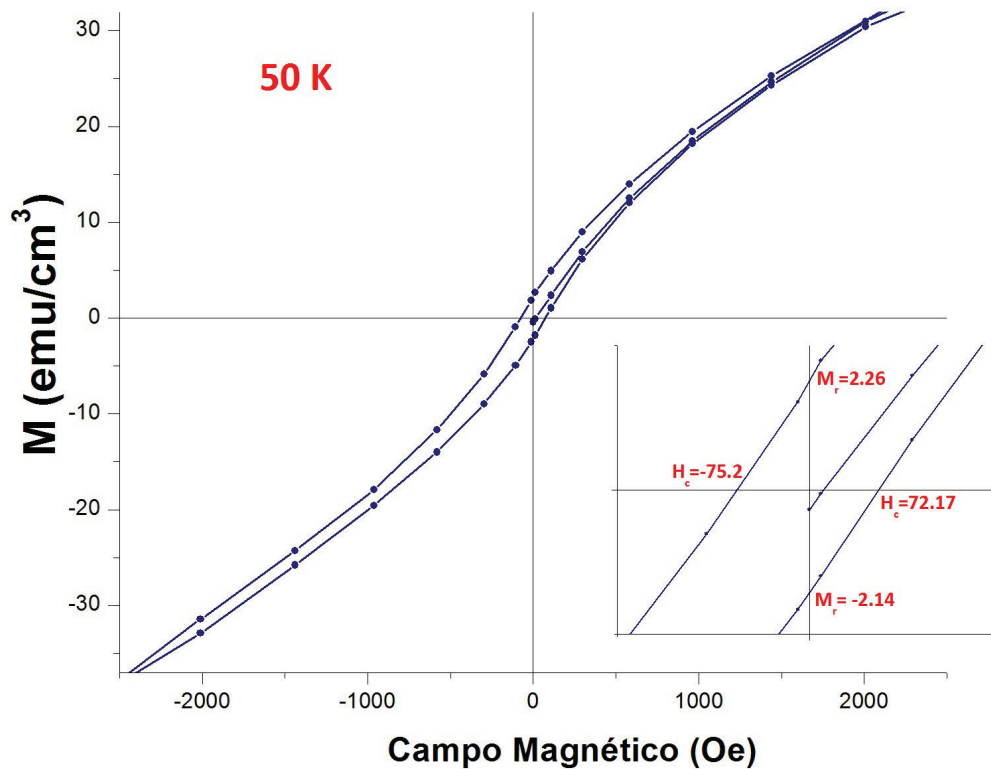


Figura 44: Lazo de histéresis magnético de la muestra crecida por ablación láser a 900 °C, 50 mT de oxígeno y 1.07 J/cm<sup>2</sup> de fluencia.

#### V.4. Películas de YCrO<sub>3</sub> crecidas por la técnica de erosión iónica

Debido a las dificultades de obtener superficies sin salpicaduras por ablación láser se decidió crecer las películas del YCrO<sub>3</sub> por medio de erosión iónica, la que es ampliamente utilizada en la industria, y que proporciona la ventaja de un depósito más lento que puede permitir un crecimiento más ordenado de las películas. La técnica de erosión iónica tiene como parámetros críticos: la temperatura de depósito, y la presión de oxígeno y argón. Los resultados obtenidos de las películas depositadas por erosión iónica se muestran a continuación.

#### V.4.1. Difracción de rayos X y EDS de la película de 550 nm deposita por erosión iónica

Primero se creció, a temperatura ambiente, una película gruesas de 550 nm de espesor, en las condiciones de la tabla IV (capítulo anterior), la que después se sometió a un proceso de horneado a 900 °C, durante una hora, en aire. El espesor, relativamente alto, se escogió para asegurar que los difractogramas de rayos X mostraran picos de suficiente intensidad como para identificar de manera precisa las fases cristalinas presentes. De acuerdo al difractograma de la figura 45, se encontró que la muestra depositada a temperatura ambiente es amorfa y que adquiere la fase del  $\text{YCrO}_3$ , libre de otras fases cristalinas, con el tratamiento térmico de 900 °C por una hora, como se había realizado en un trabajo anterior [16].

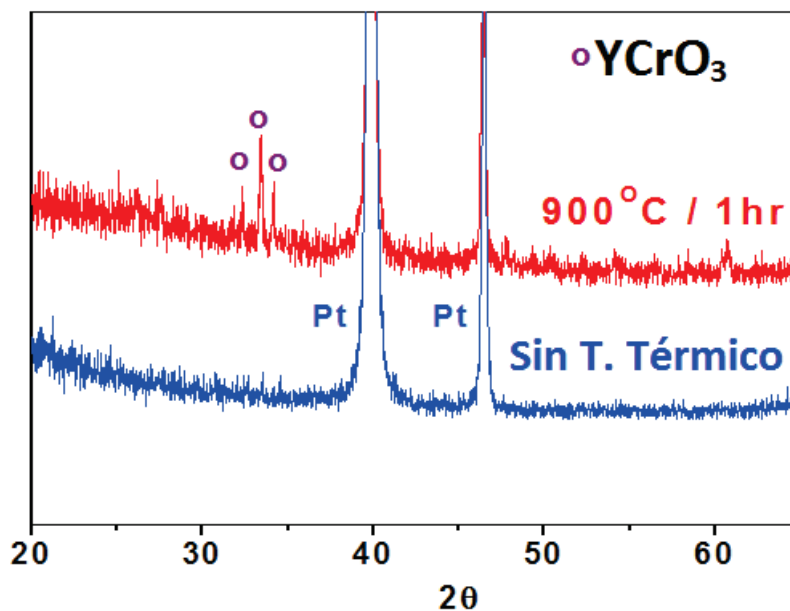


Figura 45: Difractograma de rayos X de la película depositada por erosión iónica antes y después del tratamiento térmico a 900 °C durante una hora, en atmósfera de aire.

Además se demuestra, de acuerdo al espectro de EDS de la figura 46, que sólo aparecen Y, Cr, O, Pt, Ti y Si, elementos tanto de la película como del sustrato, con lo cual se evidencia que no se incorporaron elementos adicionales durante el depósito.

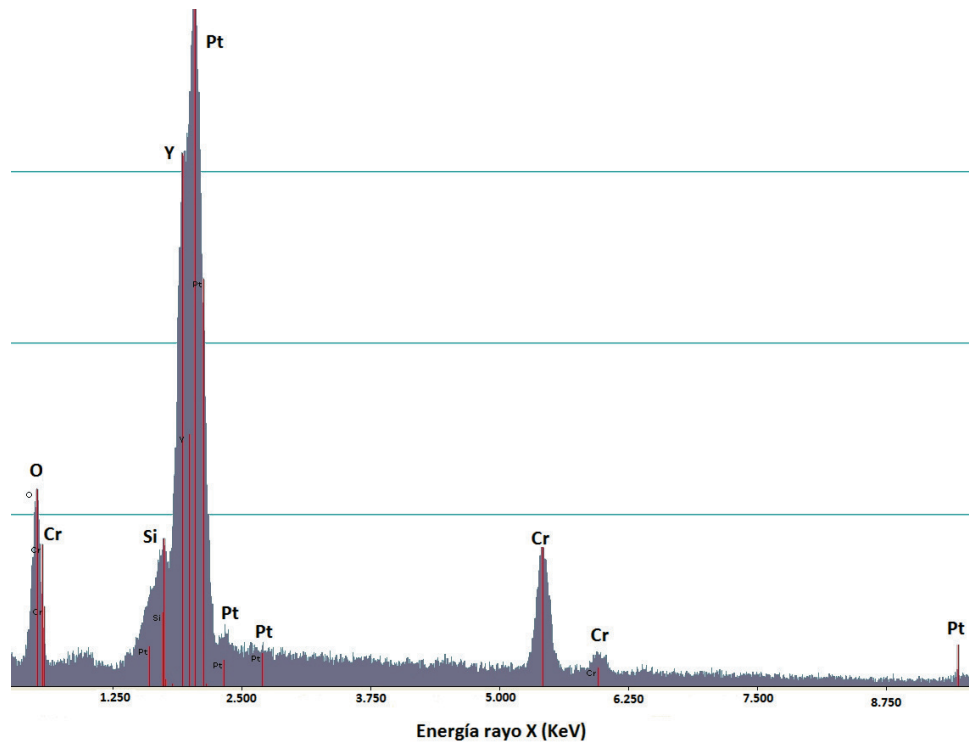


Figura 46: Espectro de EDS de la película de  $\text{YCrO}_3$  de 550 nm de espesor depositada por erosión iónica, a temperatura ambiente, con un tratamiento térmico posterior a  $900^\circ\text{C}$ , durante una hora, en atmósfera de aire.

#### V.4.2. Efecto del espesor en las propiedades de las película depositada por erosión iónica

Posteriormente se depositaron películas en las mismas condiciones mostradas en la tabla IV, con tratamiento térmico de  $900^\circ\text{C}/1\text{ hr}$ , en atmósfera de aire, pero variando los espesores en 180, 90, 45 y 20 nm. El espesor de la película más delgada se determinó mediante una sección transversal en el microscopio electrónico de transmisión, cuya imagen se encuentra en la figura 47, mientras que para las películas más gruesas se usó la técnica de perfilometría [16, 33].

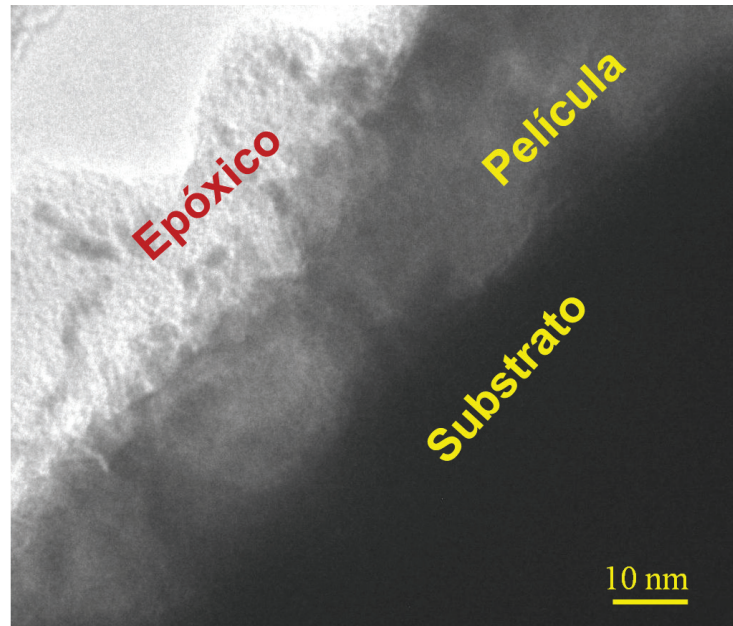


Figura 47: Sección transversal de la película de 20 nm.

Antes del tratamiento térmico todas las películas presentaron una superficie uniforme, como la que se observa en la figura 48.

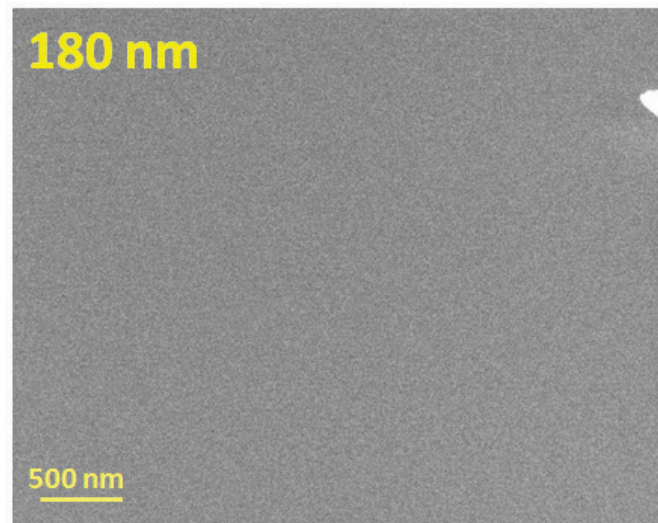


Figura 48: SEM de la película de 180 nm depositada a una temperatura ambiente.

Después del tratamiento térmico las muestras sufrieron una cristalización que se aprecian en las imágenes de SEM de la figura 49. La película de 180 nm adquiere una superficie con morfología granular, similar a la

observada en el compuesto en forma de cerámica [54], los granos tienen un tamaño aproximado de  $0.2 \mu\text{m}$ . Las películas de 90 y 40 nm están constituidas por granos de aproximadamente  $0.6 \mu\text{m}$  y  $0.8 \mu\text{m}$  de tamaño respectivamente, en forma de islas; mientras que en la película de 20 nm de espesor se observa una superficie mas suave y continua, con una rugosidad RMS de 2.6 nm, determinada mediante el microscopio de fuerza atómica, en un área de  $3 \mu\text{m}$ .

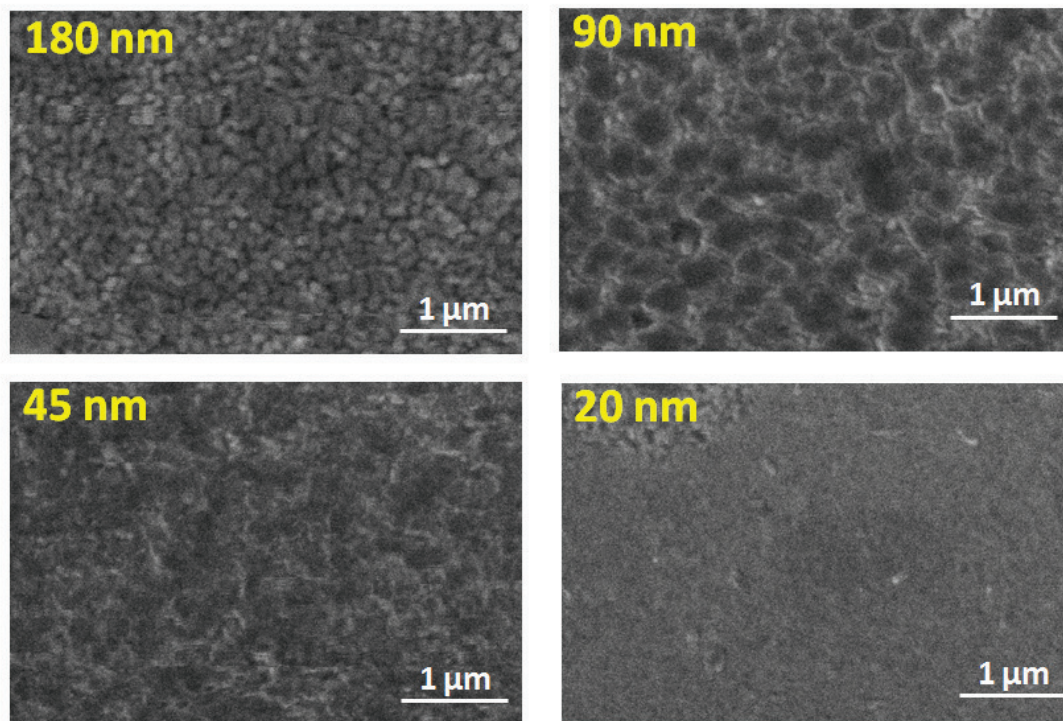


Figura 49: Imágenes de SEM de las películas de  $\text{YCrO}_3$  de diferentes espesores después del tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$ , durante 1 hora, en atmósfera de aire.

La coalescencia de granos en las muestras de espesores menores a 180 nm se debe al proceso de sinterización llevado a cabo durante el tratamiento térmico, en el cual las partículas se unen por difusión [34]. La mayor uniformidad y continuidad de la película de 20 nm puede deberse a una mayor cohesión con el sustrato, resultado de la mayor influencia de la energía superficial del sustrato en una muestra más delgada.

### V.4.3. Mediciones magnéticas de las películas crecidas por la técnica de erosión iónica

En la figura 50 se muestra la medición de la magnetización en los modos de “enfriamiento a campo cero” (ZFC por sus siglas en inglés, *Zero Field Cooling*) y “enfriamiento con campo” (FC por sus siglas en inglés, *Field Cooling*) utilizando un campo de 100 Oe, desde temperatura ambiente hasta 50 K. Una cierta cantidad de ruido es observada en la medición; sin embargo, dentro del ruido puede apreciarse un abrupto cambio de pendiente alrededor de los 140 K en el modo FC. Tal cambio se asocia con la transición magnética reportada en éste compuesto en forma de cerámica [7].

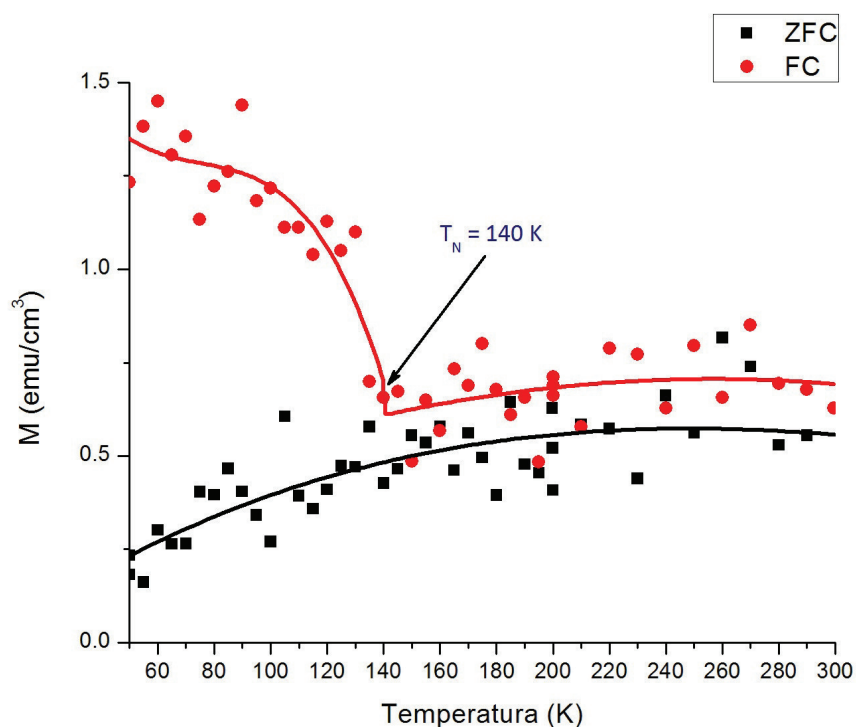


Figura 50: Magnetización en dependencia de la temperatura, en los modos de ZFC y FC, éste último con un campo magnético aplicado de 100 Oe, de la película de  $\text{YCrO}_3$  de 180 nm de espesor.

En la figura 51 se aprecia la medición de la curva de magnetización en función del campo magnético, medida a 50 K, de la misma muestra de

180 nm de espesor. El lazo de histéresis encontrado confirma el comportamiento ferromagnético de la película. Un acercamiento a bajo campos magnéticos puede apreciarse en el inserto de la figura 51, el valor obtenido de la magnetización remanente promedio es de  $2.08 \pm 0.22$  emu/cm<sup>3</sup> y el campo magnético coercitivo promedio es de  $88.90 \pm 11.20$  Oe, y una magnetización de saturación de  $19.54 \pm 0.22$  emu/cm<sup>3</sup> alcanzada al aplicar un campo de aproximadamente  $\pm 5,000$  Oe.

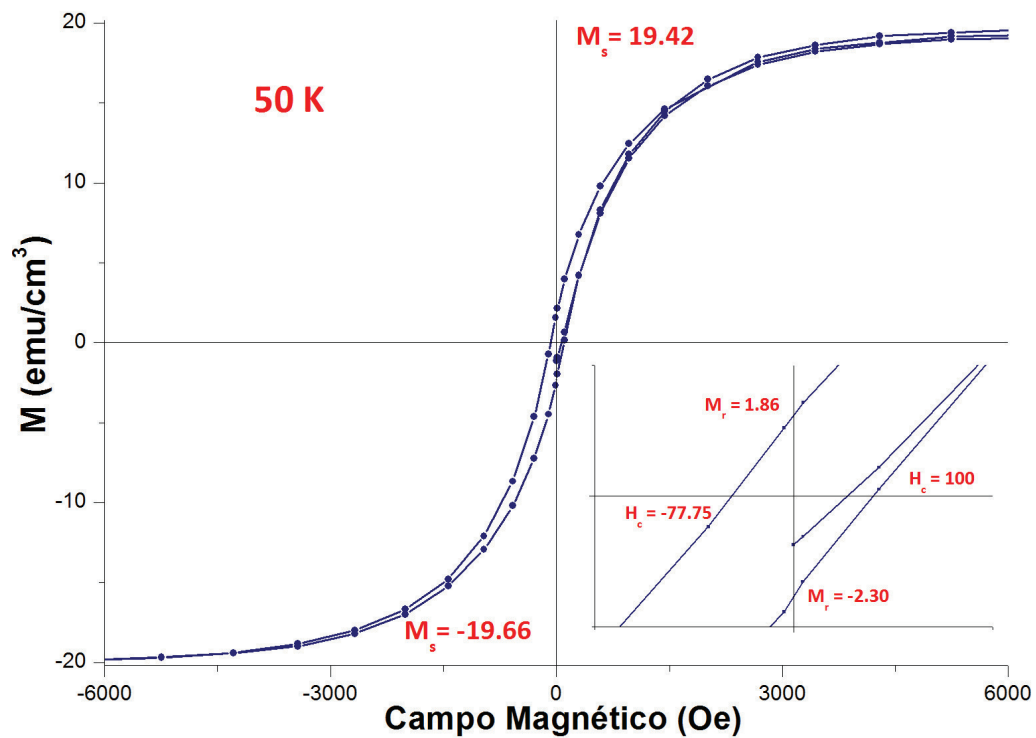


Figura 51: Lazo de histéresis magnético de la película de YCrO<sub>3</sub> de 180 nm de espesor.

La película de 20 nm de espesor mostró también un lazo de histéresis (ver figura 52), en el que se aprecia una magnetización remanente promedio de  $3.55 \pm 0.36$  emu/cm<sup>3</sup>, con un campo coercitivo promedio de  $2306.90 \pm 173.40$  Oe y una magnetización de saturación de  $6.96 \pm 0.36$  al aplicar un campo magnético de 1,000 Oe. En consecuencia las películas, incluso la más delgada, mantienen su carácter ferromagnético.



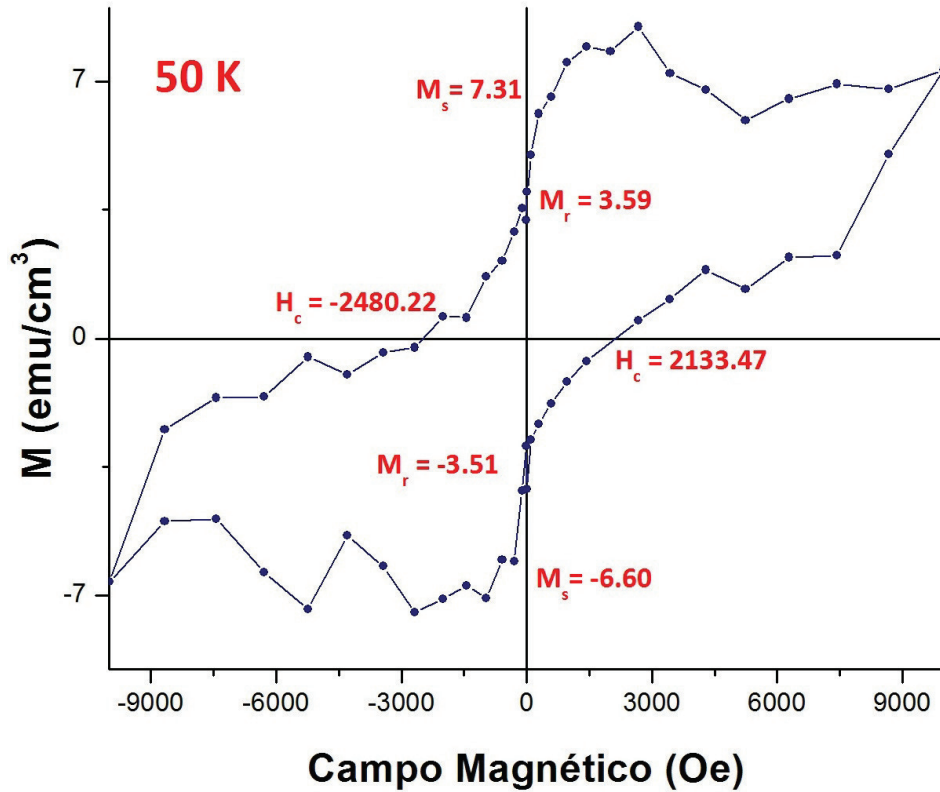


Figura 52: Gráfica del lazo de histéresis ferromagnético de la película de YCrO<sub>3</sub> de 20 nm de espesor.

Es importante mencionar la congruencia entre los valores de magnetización y campo coercitivo en las películas de espesor similar, de 200 y 180 nm, depositadas por dos técnicas diferentes, la de ablación láser y la de erosión iónica, lo que se aprecia en la tabla V. En ésta tabla se observa que para la película de 20 nm los valores de magnetización y campo coercitivo aumentan considerablemente, lo que puede deberse a la deformación generada por los esfuerzos entre el sustrato y la película, provocando una mayor inclinación de los espines antiparalelos del material y aumentando la resultante de los momentos magnéticos.

Tabla V: Comparación de la magnetización remanente,  $M_r$ , y campo magnético coercitivo,  $H_c$ , promedio, de películas de  $YCrO_3$ .

Muestra	$M$ Promedio ( $emu/cm^3$ )	$H_c$ Promedio (Oe)
Película depositada por ablación (espesor de 200 nm)	$2.20 \pm 0.14$	$73.70 \pm 1.60$
Película depositada por erosión iónica (espesor de 180 nm)	$2.08 \pm 0.22$	$88.90 \pm 11.20$
Película depositada por erosión iónica (espesor de 20 nm)	$3.55 \pm 0.36$	$2306.90 \pm 173.40$

#### V.4.4. Caracterización eléctrica de las películas crecidas por la técnica de erosión iónica

Para realizar el estudio de la acumulación de carga en las fronteras de grano se compararon las micrografías de SEM y las imágenes de REBIC de las películas de 180, 45 y 20 nm de espesor, que se muestran en la figura 53. En las micrografías de SEM las zonas oscuras están asociadas a las fronteras de grano, mientras que en las imágenes de REBIC las regiones oscuras indican una mayor concentración de carga eléctrica. Puesto que en la película de 45 nm la corriente fue de 256 pA, se deduce que hay una mayor concentración de carga en dichas zonas con respecto a la película de 180 nm de espesor, ya que la corriente medida en este último caso fue de 141 pA. Como las regiones oscuras coinciden en las imágenes de SEM y REBIC se concluye que la acumulación de cargas sucede en las fronteras de grano. En el caso de la película de 20 nm de espesor, se obtiene una intensidad homogénea de la corriente colectada de tan solo 56 pA, lo cual puede deberse a una mejor coalescencia de granos. Este resultado es congruente con los estudios que indican que en las fronteras de grano se llevan a cabo la mayoría de los mecanismos de conducción en las cerámicas se-

miconductoras, debido a la acumulación de carga generada por defectos e impurezas en dichas zonas [31, 32, 56].

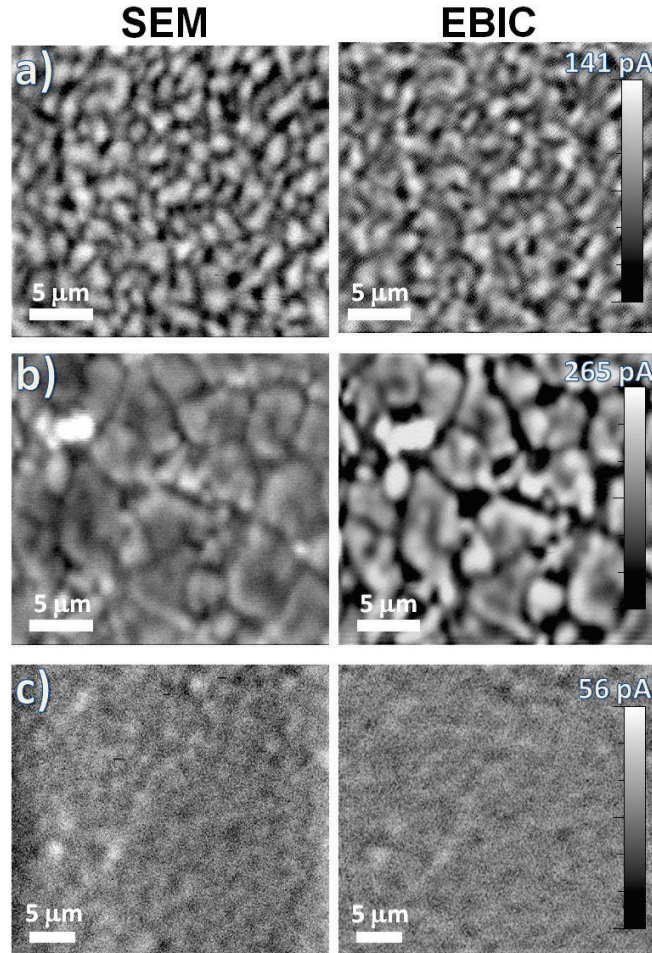


Figura 53: Micrográficas de SEM e imágenes de REBIC de las películas de a) 180, b) 45 y c) 20 nm de espesor.

Las películas también fueron caracterizadas por la técnica de microscopía de piezo-fuerza (PFM). Las imágenes asociadas se muestran en la figura 54. El contraste “neutro” de la figura 54 a) indica que no se detectó piezorespuesta alguna en la película de 180 nm. Al reducir el espesor a 90 nm se nota un ligero contraste en la figura 54 b), el cual se interpreta como una piezorespuesta incipiente. Por otro lado, el contraste bien definido de las figuras 54 c) y d), asociadas a las películas de 45 y 20 nm de espesor,

son prueba de una clara piezorespuesta. La mejor piezorespuesta se obtiene entonces en la película de 20 nm de espesor.

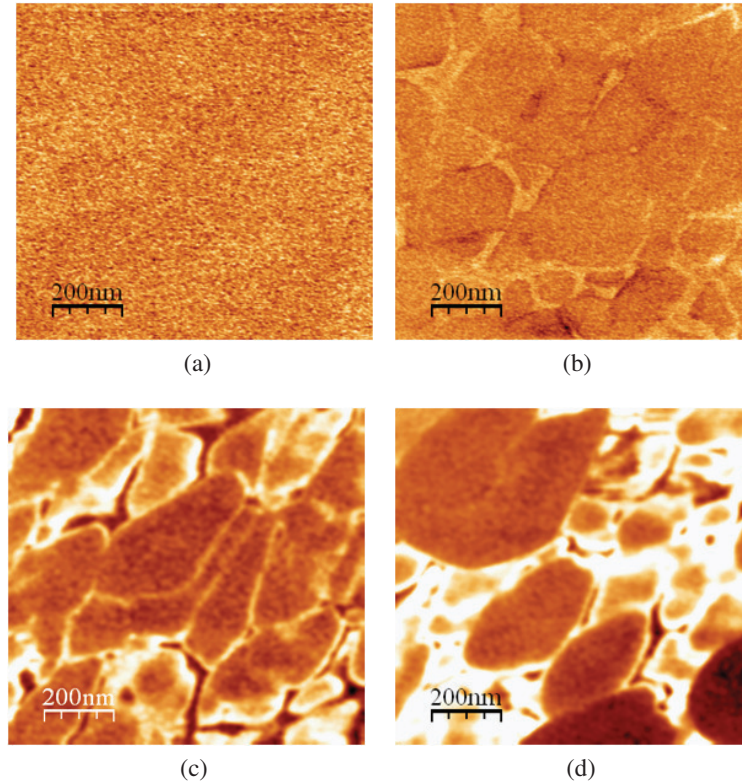


Figura 54: Imágenes de microscopía de piezofuerza de las películas de YCrO<sub>3</sub> de a) 180 nm, b) 90, c) 45 y d) 20 nm de espesor.

Del resultado anterior puede deberse a varias razones: la primera y más importante es que como lo indican las caracterizaciones por REBIC y SEM, en la película de 20 nm se han reducido las fronteras de grano al grado de tener una película uniforme, y con ello se abatió la corriente inducida, lo que disminuyó la acumulación de cargas, y que a su vez pudo disminuir los campos depolarizantes [57]. La segunda es que para el mismo voltaje de AC, el campo eléctrico aplicado es mayor en la película más delgada, ya que:

$$E = \frac{V_{ac}}{t} \quad (32)$$

donde  $t$  es el espesor de la muestra,  $E$  es el campo eléctrico y  $V_{ac}$  el voltaje aplicado, por lo que este campo sirve para polarizar parcialmente la muestra. Finalmente, puede existir también un mejor ordenamiento de la película, e incluso una posible deformación de la celda cristalina debido a los esfuerzos película-substrato, cuya contribución en ambos casos es mayor a espesores más pequeños [58].

Para determinar que una película es ferroeléctrica es necesario que la polarización se invierta mediante un campo eléctrico externo. Así entonces, a la película de 20 nm de espesor se le aplicaron, entre la punta del microscopio de piezo-respuesta y el electrodo inferior de la muestra, +12 V en un área cuadrada de 3  $\mu\text{m}$  por lado y posteriormente, en un área de 2  $\mu\text{m}$  dentro de la primera región, -12 V. El cambio en el contraste de la figura 55a está asociado al cambio de fase, y ello a la conmutación de la polarización. El cambio de signo de la señal de piezofuerza en el perfil de longitud de la figura 55b, demuestra que, cuando se invierte el voltaje aplicado, efectivamente se conmuta la polarización.

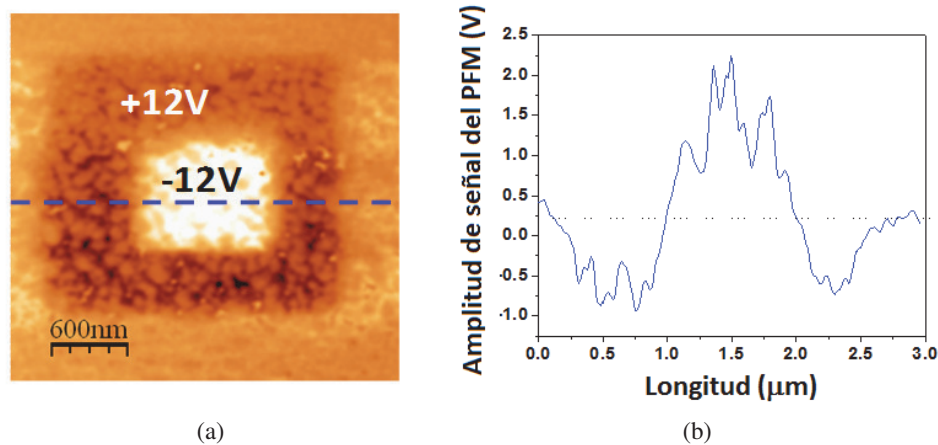


Figura 55: Película de  $\text{YCrO}_3$  de 20 nm de espesor: a) imagen de PFM después de aplicar un voltaje de +12 V un área cuadrada de 3  $\mu\text{m}$  de lado, y - 12 V un área de 2  $\mu\text{m}$  de lado dentro del primer cuadrado y b) perfil de intensidad de la señal de piezofuerza asociado.

De los resultados anteriores se concluye que las películas depositadas por erosión iónica a temperatura ambiente y después sometidas a un tra-

tamiento térmico a 900 °C por una hora, muestran la fase cristalina del  $\text{YCrO}_3$  pura y son granulares. Al disminuir el espesor de las películas de 180 a 90 y 45 nm los granos coalescen durante el tratamiento térmico formando islas. La película de 20 nm, debido a la coalescencia de los granos y la mayor influencia de la energía superficial, no presenta grietas y es homogénea. En ella la medida de la corriente de contraste es de 56 pA, que es la menor de todas las películas. Tal resultado es consecuencia de la disminución de las fronteras de grano en las cuales tiene lugar la acumulación de cargas.

La película de 20 nm presenta un lazo de histéresis ferromagnético con campo coercitivo promedio de  $2306.90 \pm 173.40$  Oe y una magnetización de  $3.55 \pm 0.36$  emu/cm<sup>3</sup>, superior al que se observa en las películas de espesores alrededor de 190 nm depositadas tanto por ablación láser como por erosión iónica. Así mismo, esta película muestra una piezorespuesta clara y pudo conmutarse la polarización mediante la aplicación de  $\pm 12$  V, con lo que se demostró su respuesta ferroeléctrica.

En consecuencia, las películas de 20 nm de espesor de  $\text{YCrO}_3$  depositadas por erosión iónica presentan propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas bien definidas que confirman su carácter multiferroico.

## Capítulo VI

# Conclusiones

En la presente sección se describen las conclusiones que se obtuvieron al crecer películas de  $\text{YCrO}_3$  por las técnicas de ablación láser y erosión iónica, así como el trabajo a futuro.

### VI.1. Películas depositadas por ablación láser

- En las películas depositadas por la técnica de ablación láser, sobre sustratos de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , a una temperatura de crecimiento de  $600^\circ\text{C}$  y una fluencia de  $1.07 \text{ J/cm}^2$ , se encuentra que el fenómeno de salpicadura se reduce cuando la presión de oxígeno disminuye a  $50 \text{ mT}$ , esto puede deberse a que una mayor cantidad de gas frío al inteaccionar con la superficie del blanco disminuye la diferencia de temperatura entre la fase líquida y la parte solida del blanco produciendo microexplosiones que no tienen la suficiente energía y se arrojan gotas de material fundido de gran tamaño[55].

-Así mismo, para las fluencias mas bajas del láser, entre  $0.54$  y  $1.07 \text{ J/cm}^2$ , se obtiene la menor cantidad de salpicaduras, porque conforme se aumenta la fluencia, la fase líquida del blanco es más gruesa y las microexplosiones existentes arrastran una mayor cantidad de material fundido [55].

-Puesto que una superficie rugosa es también un factor de la formación

de gotas, ya que el calentamiento no es uniforme, se recomienda entonces pulir el blanco para obtener una superficie uniforme antes de cada depósito.

-Las películas depositadas con 50 mT de oxígeno, fluencia de  $1.07 \text{ J/cm}^2$  y a temperaturas menores de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  presentan fases cristalinas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A partir de los  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  se obtiene la fase cristalina pura del  $\text{YCrO}_3$ .

-Las películas son antiferromagnéticas y muestran un lazo de histéresis, medido a una temperatura de 50 K, cuyo campo magnético coercitivo promedio es de  $73.70 \pm 1.60 \text{ Oe}$  y con una magnetización remanente promedio de  $2.20 \pm 0.14 \text{ emu/cm}^3$ .

-No fue posible hacer mediciones eléctricas en las películas crecidas por este método ya que las películas presentan una gran cantidad de salpicaduras.

## **VI.2. Películas depositadas por erosión iónica.**

-Las películas crecidas por erosión iónica R.F. tipo magnetrón con las condiciones de crecimiento mencionadas anteriormente son amorfas y presentan una superficie uniforme. Su tratamiento térmico a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante una hora, en aire, permite inducir la fase cristalina pura del  $\text{YCrO}_3$ .

-Las películas de 180 nm de espesor adquieren una morfología granular después de realizar el tratamiento térmico. Conforme el espesor se reduce, a 45 y 90 nm, los granos coalescen formando islas. Finalmente, en la muestra de 20 nm de espesor, se obtiene una superficie uniforme, resultado que puede deberse a una mejor cohesión con el sustrato debido a la mayor influencia de la energía superficial.

-Con la película de 180 nm de espesor, se confirmó la transición antiferromagnética a los 140 K, idéntica a la que presenta la  $\text{YCrO}_3$  en forma de bulto [7]. Además, esta película presenta un lazo de histéresis a 50 K, con una magnetización promedio de  $2.08 \pm 0.22 \text{ emu/cm}^3$  y un campo magnético coercitivo promedio de  $88.90 \pm 11.20 \text{ Oe}$ . La película de 20 nm



también mostró un lazo de histéresis, medido a los 50 K, donde se aprecia una magnetización remanente promedio de  $3.55 \pm 0.36$  emu/cm<sup>3</sup> y un campo coercitivo promedio de  $2306.90 \pm 173.40$  Oe, lo que confirman su carácter ferromagnético. La película más delgada tiene entonces una mayor magnetización que la película más gruesa, lo cual puede deberse a un crecimiento más ordenado.

-Los resultados de REBIC indican que los mecanismos de conducción se llevan a cabo principalmente en las fronteras de grano y que, por lo tanto, en la película de 20 nm de espesor, donde hay una mejor coalescencia de granos, los mecanismos de conducción debido a acumulación de cargas en las fronteras mencionadas, se reducen.

-Las películas más delgadas, de 45 y 20 nm, presentan una piezorespuesta bien definida, mientras que en las más gruesas, de 90 y 180 nm, es incipiente en el primer caso, y nula en el segundo. Esto puede ser consecuencia de la disminución de la acumulación de cargas en películas más delgadas, por una mejor coalescencia de los granos, lo que impide la depolarización de los dominios[58]. Además, dado un voltaje, el campo eléctrico aplicado es mayor en películas más delgadas. Igual no se descarta que podría haber una contribución de los esfuerzos película sustrato y de un crecimiento más ordenado, mayor en películas más delgadas.

-La película de 20 nm de espesor es ferroeléctrica ya que la polarización puede conmutarse mediante la aplicación de  $\pm 12$  V.

En consecuencia, en las películas de YCrO<sub>3</sub> de 20 nm de espesor, depositadas por erosión iónica, a temperatura ambiente y luego sometidas a un tratamiento térmico a 900 °C, por una hora, en aire, tienen la fase cristalina pura de YCrO<sub>3</sub>, son homogéneas, presentan un lazo de histéresis ferromagnético y muestran de manera clara la propiedad ferroeléctrica.

### **VI.3. Trabajo futuro**

-Depositar películas de  $\text{YCrO}_3$  por ablación láser, a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , de  $20\text{ nm}$  de espesor, pero puliendo el blanco para que su superficie sea uniforme y se disminuya la densidad de salpicaduras, para comparar sus características con las aquí preparadas por erosión iónica.

-Depositar películas epitaxiales de  $\text{YCrO}_3$  sobre sustratos monocristalinos, para aumentar la polarización y poder realizar estudios de la estructura de dominios ferroeléctricos, su conmutación y su acoplamiento con la magnetización a través de las técnicas como las microscopías de piezofuerza y de magnetofuerza.

## Bibliografía

- [1] K. Uchino. *Ferroelectric Devices*. Marcel Dekker, New York, Estados Unidos de Norteamérica, 1a edición edition, 2000.
- [2] F. Pöckels. *Abh. Gött*, 39:1, 1894.
- [3] A. Hill. Density functional studies of multiferroic magnetoelectrics. *Annu. Rev. Mater. Res*, 32:1–37, 2002.
- [4] Unión Europea. Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, Enero 2003.
- [5] J. C. Anderson. *Ciencia de los materiales*. Limusa, México, D. F., 1a edición edition, 1978.
- [6] M. Grizalez, J. Heiras, P. Prieto, and J. Portelles. Propiedades dieléctricas y ferroeléctricas en compuestos magnetoeléctricos de BiMnO<sub>3</sub>. *Revista Colombiana de Física*, 40(2):311–313, 208.
- [7] C. R. Serrao, A. K. Kundu, S. B. Krupanidhi, U. V. Waghmare, and C.N.R. Rao. Biferroic YCrO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 72(220101):1–4, 2005.
- [8] X. Cheng, L. Wang, X. Dou, H. Kimura, and K. Ozawa. A novel multiferroic system: Rare earth chromates. *Journal of Applied Physics*, 107, 2010.
- [9] J. R. Sahu, C. R. Serrao, N. Ray, U. V. Waghmare, and C. N. R. Rao. Rare earth chromites: a new family of multiferroics. *Journal of Materials Chemistry*, 17:42–44, 2007.
- [10] J. S. Zhou and J. B. Goodenough. Probing structural inhomogeneities induced by exchange striction above TN in antiferromagnetic perovskites. *Physical Review B*, 66(052401), 2002.
- [11] J. R. Sahu, C. R. Serrao, and C. N. R. Rao. Modification of multiferroic properties of YCrO<sub>3</sub> and LuCrO<sub>3</sub> by mn substitution. *Solid State Communication*, 145:52–55, 2008.
- [12] K. Ramesha, A. Llobet, T. Proffen, C. R. Serrao, and C. N. R. Rao. Observation of local non-centrosymmetry in weakly biferroic YCrO<sub>3</sub>. *J. Phys. Condens. Matter*, 19(102202):1–8, 2005.
- [13] H. Chua, W. Martina, Q. Zhana, L. Yanga, P. Cruz, K. Leea, M. Barrya, Y. Yanga, and R. Ramesha. Epitaxial multiferroics BiFeO<sub>3</sub> films: Progress and future directions. *Ferroelectrics*, 354:167–177, 2007.
- [14] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, B. Craig W. Tian, M. E. Hawley, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>. *Letter to Nature*, 430:758–761, 2004.

- [15] A. Huanosta, R. Castañeda, S. J. Pérez, T. Huanosta, and A. Huanosta. Determinación de la temperatura de transición ferroeléctrica por efecto fotoacústico: La fenomenología involucrada. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(1):23–31, 2009.
- [16] D. Valdespino. Estudio de películas multiferroicas de YCrO<sub>3</sub> depositadas por ablación láser y erosión iónica, 2010.
- [17] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2001.
- [18] C. Kittel. *Introducción a la Física Del Estado Sólido*. Editorial Reverté, México, D. F., 3a edición edition, 1995.
- [19] P. Weiss. *J. Phys.*, 6:661, 1907.
- [20] E. Stoner. *Philos. Mag.*, 15:1080, 1933.
- [21] H. Schmid. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162:317, 1994.
- [22] A. Hill. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B*, 104(29):6694–6709, 2000.
- [23] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, and R. Ramesh. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature. *Nature Mat.*, 5 (10):823–829, 2006.
- [24] F. Pérez. Propiedades magnéticas y dieléctricas del multiferroico TbMnO<sub>3</sub> dopado con Al. Master's thesis, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales, 2007.
- [25] W. Eerenstein, D. Mathur, and F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442(05023):759–760, 2006.
- [26] G. V. S. Rao, G. V. Chandrashekhar, and C. N. R. Rao. *Solid State Commun.*, 6:177, 1968.
- [27] E. Bertaut, R. Pauthenet, and M. Mercier. *Phys. Letters*, 7:1958, 1963.
- [28] G. V. S. Rao, B. M. Wanklyn, and C. N. R. Rao. Electrical transport in rare earth ortho-chromites, -manganites and -ferrites. *J. Phys. Chem. Solids*, 32:345–358, 1970.
- [29] V. M. Judin and A. B. Sherman. *Solid State Commun.*, 4(661), 1966.
- [30] T. Morishita and K. Tsushima. *Phys. Rev. B*, 24(341), 1981.
- [31] D. Maestre, A. Cremades, and J. Piqueras. Direct observation of potential barrier formation at grain boundaries of SnO<sub>2</sub> ceramics. *Semiconductor Science and Technology*, 19:1236–1239, 2004.
- [32] R. Freer and C. Leach. The structures and properties of grain boundaries in semiconducting ceramics. *Solid State Ionics*, 173:41–50, 2004.
- [33] P. Cruz. *Estudio de las Propiedades Ferroeléctricas y Análisis Estructural de Películas de Tantalato de Bismuto Estroncio (SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)*. PhD thesis, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) B. C., México, 2001.
- [34] D. L. Smith. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill, 1995.
- [35] J. M. Albella. Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas. archivo tipo PDF, Mayo 2011.

- [36] J. Thornton. Deposition technologies for thin films and coatings. *Vac. Sci. Technol.*, 11, 1974.
- [37] H. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, and M. Buback. Pulsed laser deposition (pld) - a versatile thin film technique. *Advance Solid State Physics*, 43:505–517, 2003.
- [38] H. Smith and A. Turner. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Apply Optics*, 4:147, 1965.
- [39] A. Coedo and M. Dorado. Resolución espacial en la ablación láser acoplada a la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. *Revista de Metalurgia*, 46:52–68, 2010.
- [40] R.A Olstad and E. R. Olander. *J. App. Physc.*, 46:1499, 1975.
- [41] J. Serra. Depósito por ablación láser. Presentación en formato PDF, 2003.
- [42] L. Ponce, M. Fernández, E. Jiménez, and E. Haro-Poniatowski. Obtención de capas delgadas por ablación láser. *Revista Mexicana de Física*, 40(4):798–804, 1994.
- [43] V. Gaponov, M. Lu, A. Nesterov, and N. Salashchenko. *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 3:234, 1977.
- [44] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi. *Thin Films Materials Technology*. Editorial William Andrew, primera edición edition, 2004.
- [45] H. V. Leyva. Desarrollo de un recubrimiento resistente a la corrosión-erosión para la línea de vapor de la torre atmosférica 10001 en la planta combinada maya. Master's thesis, Intituto Politécnico Nacional, Nov 2009.
- [46] C.S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjinés, A. Karimi, and F. Lévy. Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: From solid solution to nanocomposite. *Surface and Coatings Technology*, 201:4219–4223, 2006.
- [47] E. Gonzáles. Método experimental de deposición de películas delgadas. *Journal Boliviano de ciencias*, 8(22):35–40, 2011.
- [48] Aldo Alan Guerrero Salmerón. Estudio de defectos cristalinos en nanovarillas de ZnO dopadas con Boro y Europio mediante catodoluminiscencia, 2011.
- [49] D. M. Varea. *Crecimiento y caracterización mediante técnicas de microscopía, de nano- y microestructuras de SnO2 y TiO2*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- [50] K. Kanaya and S. Okayama. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Appl. Phys.*, 5, 1972.
- [51] J. Goldstein, D. Newbury, C. Lyman D. Joy, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Spinger, 2003.
- [52] A. I. Urbietta. *Micro- y Nanocaracterización de ZnSe y ZnO por microscopía electrónica de barrido y microscopía de campo próximo*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [53] A. I. C. Rodríguez. *Caracterización microestructural de láminas de diamante por técnicas de inyección de haces*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [54] A. Durán, M. Arévalo, E. Castillo, M. García, E. Morán, P. Cruz, F. Fernández, and A. Ala-

- rio. Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic YCrO<sub>3</sub> prepared by combustion synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(8):1863–1871, August 2010.
- [55] Robert Eason. *Pulsed Laser deposition of thin films*. Wiley, 2007.
- [56] J. Chen, T. Sekiguchi, and F. Yin D. Yang, K. Kido, and S. Tsurekawa. Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline silicon. *Journal Of Applied Physics*, 96(10):5490–5495, 2004.
- [57] S. O. Kasap. *Principles of electronic materials and divices*. McGraw-Hill, tercera edición, 2005.
- [58] L. Palova, P. Chandra, and K.M. Rabe. Modelling thickness-dependence of ferroelectric thin film properties. *Cornell University Library*, 76(014112):1–13, 2007.
- [59] G. V. S. Rao, G. V. Chandrashekhar, and C. N. R. Rao. Are rare earth orthochromites ferroelectric? *Solid State Communication*, 6:177–179, 1968.
- [60] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene. Microstructural evolution during film growth. *J. Vac. Sci. and Technol.*, A 21(5):117–128, 2003.
- [61] J. Bahadur, D. Sen, S. Mazumder, V. K. Aswal, V Bedekar, R Shukla, and A K Tyagi. Effects of sintering on microstructure and dielectric response in YCrO<sub>3</sub> nanoceramic. *J. Phys*, 71(5):959–963, 2008.
- [62] L. W. Martin, S. P. Crane, Y-H Chu, M. B. Holcomb, M. Gajek, M. Huijben, C-H Yang, N. Balke, and R. Ramesh. Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *Physics: Condensed Matter*, 20(434220):13, 2008.
- [63] R. Proksch and S. Kalinin. Piezoresponse force microscopy with asylum research AFMs. Página Web y PDF, 2012.