

Universidad Autónoma de Baja California.

Facultad de ciencias.



TESIS:

Estudio de películas mutiferroicas de YCrO_3 depositadas por ablación láser y erosión iónica.

Para obtener el título de:

Físico.

Presenta:

Duilio Valdespino Padilla.

Director de Tesis:

Dra. Ma. De la Paz Cruz Jáuregui.

Ensenada, B.C.

Junio 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA.

FACULTAD DE CIENCIAS.

**ESTUDIO DE PELÍCULAS MUTIFERROICAS DE YCrO_3
DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER Y EROSIÓN IÓNICA.**

TESIS PROFESIONAL.

QUE PRESENTA:

DUILIO VALDESPINO PADILLA

APROBADO POR:



DRA. MA. DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI.
PRESIDENTE DEL JURADO.



DR. LUIS JAVIER VILLEGAS VICENCIO.
SECRETARIO.



DR. JESÚS MARÍA SIQUEIROS BELTRONES.
1ER. VOCAL.

RESUMEN de la tesis de **Duilio Valdespino Padilla** presentada como requisito parcial para la obtención del título de Físico. Ensenada Baja California, México. Junio del 2010.

ESTUDIO DE PELÍCULAS MULTIFERROICAS DE YCrO_3 DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER Y EROSIÓN IÓNICA.

Resumen aprobado por:



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

Los materiales multiferroicos son aquéllos que poseen dos de las tres propiedades siguientes: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad. Si presentan las dos primeras, el multiferroico se conoce como magnetoeléctrico. La ferroelectricidad, descubierta por primera vez en 1921 por Joseph Valasek, se refiere a la presencia de una polarización eléctrica espontánea cuya dirección puede invertirse al invertir el signo del campo eléctrico aplicado. En el caso del ferromagnetismo, lo que se tiene es una magnetización espontánea que se invierte al invertir el campo magnético aplicado. La coexistencia de ambas propiedades es difícil de lograr y es por ello que existen pocos multiferroicos magnetoeléctricos. Uno de ellos es el YCrO_3 .

El objetivo principal de esta tesis fue la optimización del método de síntesis de las películas de YCrO_3 , lo cual no se había realizado ya que este compuesto ha sido muy poco estudiado. Las películas se depositaron por las técnicas de ablación láser y de erosión iónica. En cada una de ellas se variaron las condiciones de depósito, tales como temperatura del sustrato y presión de oxígeno. Además, las películas se sometieron a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, buscando obtener la fase cristalina pura del compuesto, para poder establecer después una relación con sus propiedades dieléctrico-ferroeléctricas.

Se obtuvieron como principales resultados que, por ablación láser, las películas presentan fases indeseadas de Y_2O_3 e YCrO_4 , además de la presencia de partículas originadas por el fenómeno de *splashing*, característico de la técnica de depósito. Mediante erosión iónica, sin embargo, se logró obtener la fase cristalina pura del YCrO_3 , después de un tratamiento térmico de 900°C durante 3 horas, en muestras depositadas a temperatura ambiente. Estas películas son uniformes, homogéneas y libres de grietas.

Los resultados aquí obtenidos servirán como punto de partida para estudios subsecuentes de películas delgadas y ultradelgadas de YCrO_3 con mejores características dieléctrico-ferroeléctricas.

DEDICO ESTA TESIS A MI FAMILIA
QUE SIEMPRE ME APOYARON EN LOS MOMENTOS
BUENOS Y DIFÍCILES.

Agradecimientos.

A mis padres Ma. Magdalena Padilla G. y Duilio Valdespino G. por todo el cariño, apoyo y comprensión que me han dado y me darán en el futuro.

A mi hermana Zaira Vanessa Valdespino P. que siempre ha sido un ejemplo para mí.

A mi sobrino Nahim Valdespino P. el cual siempre me recibe con una sonrisa.

A amigos tanto de la licenciatura como de la maestría que nunca dudaron en que terminaría este trabajo, y siempre estuvieron presionando en que me apurara con él.

A mi buen amigo Francisco Bayón Q. por el apoyo y ayuda prestada.

A mi directora de tesis Dra. Ma. de Paz Cruz J. por todo el conocimiento que compartió conmigo, útil tanto en la realización del presente trabajo como en mi vida profesional y personal.

A Dr. Luis Javier Villegas V. y Dr. Jesús María Siqueiros B. por la evaluación y consejos que me impartieron.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), además de todo el personal que labora en el centro que hicieron posible la realización de este trabajo.

Al proyecto IN107708-3 PAPIIT-UNAM por el apoyo.

Índice general.

Introducción	1
Capítulo I: Magneto-electricidad	6
1.1.- Dieléctricos.....	6
1.1.1.- Polarización.....	7
1.1.2.- Piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad.....	11
1.1.3.- Dominios Ferroeléctricos y ciclo de histéresis.....	14
1.2.- Magnetismo.....	17
1.2.1.- Momentos magnéticos y dependencia con la temperatura.....	21
1.2.2.-Magnetización y dominios magnéticos.....	22
1.3.- Factor de acoplamiento magneto-eléctrico.....	24
Capítulo II: Metodología de elaboración y caracterización de las películas y cerámicas de YCrO₃	26
2.1.- Técnicas de depósito de películas delgadas.....	26
2.1.1.- Erosión Iónica.....	27
2.1.1.1.- Erosión Iónica tipo magnetrón.....	32
2.1.2.- Técnica de depósito por laser pulsado (PLD).....	33
2.2.- Método de reacción al estado sólido.....	36
2.3.- Métodos de caracterización empleados.....	37
2.3.1.- Microscopía Electrónica de Barrido.....	38
2.3.2.- Espectroscopia de dispersión de Energía (EDS).....	40

2.3.3.- Difracción de Rayos-X.....	41
2.3.4.- Perfilometría.....	43
2.3.5.- Permittividad y pérdidas dieléctricas.....	44
2.3.6.- Determinación del lazo de histéresis.....	48
Capítulo III: Procedimientos Experimentales y resultados.....	50
3.1.- Blanco.....	50
3.2.- Electrodos.....	56
3.2.1.- Películas de TiO_x	57
3.2.2.- Películas de Platino.....	61
3.3.- Películas de $YCrO_3$	63
3.3.1.- Películas de $YCrO_3$ depositadas por Ablación Láser.....	63
3.3.1.1.-Influencia de la temperatura en las películas.....	66
3.3.1.2.-Influencia de la presión de oxígeno en las películas.....	68
3.3.2.-Películas de $YCrO_3$ depositadas por erosión iónica.....	70
Capítulo IV: Conclusiones y trabajo a futuro.....	80
4.1.- Conclusiones.....	80
4.1.1.- Blanco.....	80
4.1.2.-Películas de TiO_x	80
4.1.3.-Películas de Platino.....	81
4.1.4.-Películas de $YCrO_3$	82
4.1.4.1.-Depósitos por ablación láser.....	82
4.1.4.2.-Depósitos por erosión iónica.....	82

4.2.-Trabajo a futuro.....	83
Bibliografía.....	84

Introducción.

En 1921 Joseph Valasek descubrió, en un material llamado sal de Rochelle, la existencia de una polarización espontánea, que cambiaba de orientación al cambiar el signo el campo eléctrico aplicado. A esta propiedad se le llamó ferroelectricidad y a los materiales que la poseían, ferroeléctricos. La curva de polarización que un material ferroeléctrico muestra durante la aplicación de un ciclo de campo eléctrico, se llama lazo de histéresis ferroeléctrico, el cual se ejemplifica en la figura 1[1].

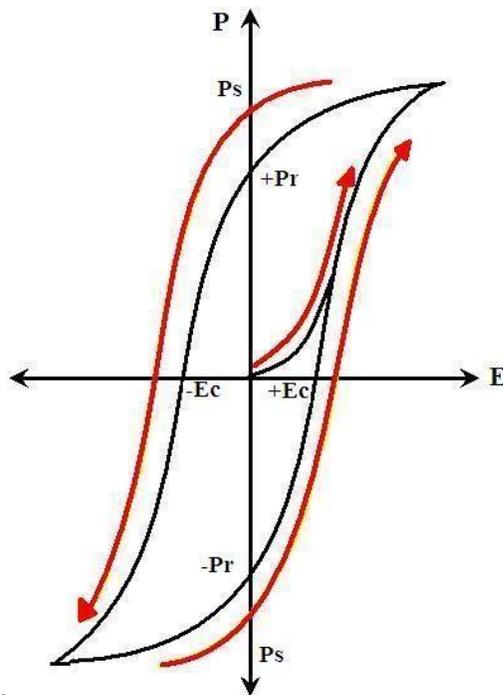


Figura 1.- Lazo de histéresis ferroeléctrico: curva de polarización, P , como función de la aplicación de un ciclo de campo eléctrico externo, donde P_r es la polarización remanente y E_c el campo eléctrico coercitivo.

Como se observa en la figura número 1, existen dos estados de polarización: $+P_r$ y $-P_r$, las cuales se obtienen aplicando un campo eléctrico de magnitud mayor a aquélla

indicada por $+E_c$ y $-E_c$, correspondientemente. Pr se conoce como *polarización remanente*, esto es porque persiste después de retirar el campo eléctrico; mientras que E_c es llamado *campo coercitivo*, aquél para el cual la polarización del material se hace cero. Esta propiedad de acceder a uno de dos estados de polarización sólo aplicando un campo eléctrico del signo y magnitud adecuada, manteniendo la polarización una vez retirado el campo eléctrico, genera aplicaciones tecnológicas importantes, en particular en el área de cómputo, donde se puede formar un sistema binario de almacenamiento de información, la cual se mantiene aún después de retirar el suministro de energía eléctrica, aplicación que es ya una realidad en las memorias USB (Universal Serial Bus).

En los años recientes, sin embargo, la investigación sobre los ferroeléctricos ha tomado un nuevo giro de un alto interés científico y tecnológico, en el cual se busca no sólo que el material posea propiedades ferroeléctricas sino también ferromagnéticas.

El ferromagnetismo es el fenómeno físico en el que la suma de los momentos magnéticos de un material produce una magnetización neta diferente de cero, la cual, en respuesta al campo magnético aplicado, varía produciendo un lazo de histéresis similar al mostrado en la figura 1.

Los materiales que muestran las propiedades de ferroelectricidad y ferromagnetismo se clasifican como *multiferroicos magnetoeléctricos* (los multiferroicos son aquéllos materiales que presentan por lo menos dos de las siguientes tres propiedades: ferroelectricidad, ferroelasticidad y ferromagnetismo; mientras que en los magnetoeléctricos se requiere la presencia de ferroelectricidad y algún tipo de orden magnético). La importancia que los multiferroicos magnetoeléctricos han adquirido tiene

su origen en los grados de libertad adicionales, valiosos en el diseño de nuevos dispositivos tecnológicos que se aplicarían en diversas áreas tales como la computacional, para el almacenamiento de información más rápido y de mayor capacidad; y la construcción de transductores y sensores, cuyo funcionamiento estaría basado en el cambio de la respuesta magnética como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico, o viceversa [2].

Puesto que la ferroelectricidad y el ferromagnetismo son difíciles de obtener de manera conjunta, hay muy pocos multiferroicos magnetoeléctricos y de ellos, ninguno satisface hasta ahora los requerimientos que necesarios para que las aplicaciones en puerta se hagan una realidad. Así por ejemplo, el BiFeO_3 , el más estudiado de estos materiales, posee excelentes características ferroeléctricas, las cuales, junto con las propiedades magnéticas, aparecen a temperatura ambiente; pero el acoplamiento de sus parámetros de orden no ha podido lograrse [3]. En muchos magnetoeléctricos de la familia de las manganitas, de la forma AMnO_3 , ambos parámetros de orden tienen lugar a temperaturas muy por debajo de la temperatura ambiente [3]. Por otro lado, la familia de las cromitas, de la forma ACrO_3 , con características similares a las manganitas, debían ser magnetoeléctricas también, caso concreto: el del YCrO_3 [4]. Este compuesto, que ha sido muy poco estudiado, efectivamente es un multiferroico magnetoeléctrico, con características magnéticas bien definidas, pero con altas pérdidas dieléctricas y con propiedades ferroeléctricas “débiles”, cuyo origen no es muy claro, aunque se le adjudica a una no-centrosimetría localizada [4]. Las pérdidas dieléctricas, sin embargo se pueden minimizar, en las cerámicas, optimizando el método de síntesis [1]; mientras

que las propiedades ferroeléctricas, específicamente la polarización, pueden magnificarse por dos rutas: por sustitución catiónica de elementos con tamaño y valencia adecuados y al adquirir el material dimensiones de película delgada. En ambos casos, la red cristalina sufre una deformación que depende principalmente del tamaño del ión usado, como se ha observado en materiales similares [4]; o bien, en el caso de las películas, del crecimiento más ordenado y de los esfuerzos creados con el sustrato [2].

Así entonces, el trabajo desarrollado en esta tesis se centra en el estudio de las películas delgadas del multiferroico magnetoeléctrico de YCrO_3 . El objetivo principal es optimizar el método de síntesis de las películas obtenidas por ablación láser y por erosión iónica, variando las condiciones de depósito, tales como temperatura del sustrato y presión de oxígeno, buscando obtener la fase cristalina pura del compuesto, para después relacionarla con sus propiedades dieléctrico-ferroeléctricas.

El trabajo realizado abarca diferentes etapas experimentales: i) la síntesis y caracterización de la cerámica usada como *blanco* para el depósito de las películas de la cromita de itrio; ii) la elaboración del electrodo inferior, que incluye el depósito y caracterización de películas delgadas de TiO_x crecidas en sustratos de Si; y sobre ellas, el depósito y caracterización de películas de Pt; iii) la elaboración de las películas delgadas de YCrO_3 , por medio de la técnica de ablación láser, y su caracterizaron; iv) para comparar, se depositaron también películas de YCrO_3 por erosión iónica, y se caracterizaron; v) se colocaron los electrodos superiores de Pt; y finalmente, vi) se realizó la caracterización dieléctrico-ferroeléctrica de los condensadores obtenidos.

La presente tesis es integrada por cuatro capítulos, en el I se desarrollan los conceptos básicos de electricidad y magnetismo, los cuales son necesarios para comprender el comportamiento de los materiales multiferroicos; el Capítulo II trata sobre las formas de depósito de las películas (ablación láser y erosión iónica), además de las técnicas de análisis empleadas en este trabajo; la etapa experimental se detallan en el Capítulo III; mientras que al final podrán encontrarse las conclusiones que se desprenden de la investigación efectuada.

Cabe mencionar que los resultados aquí obtenidos servirán como punto de partida para estudios subsecuentes sobre las películas del mismo compuesto, pero con sustitución catiónica de elementos adecuados y también para la investigación sobre las propiedades de las películas “ultradelgadas” (de algunas decenas de nanómetros) del YCrO_3 puro. Resultados que, en conjunto, contribuirán a un mejor entendimiento del origen de las propiedades ferroeléctricas en el YCrO_3 , y compuestos similares.

Capítulo I: Magneto-electricidad.

En las siguientes secciones se describen los conceptos básicos relacionados con los multiferroicos magnetoeléctricos, necesarios para entender el comportamiento y características de estos materiales, a los cuales pertenece el YCrO_3 , objeto de estudio de la investigación que se reporta.

1.1.- Dieléctricos.

Existen muchas maneras de clasificar los materiales, una de ellas 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 los materiales en los que el desplazamiento es casi nulo reciben el nombre de *aislantes* o *dieléctricos* [5].

En los conductores (como lo son los metales) los electrones de valencia se encuentran débilmente ligados al átomo y se comportan como libres. Por lo tanto, un conductor puede modelarse como un conjunto de iones positivos inmersos en un *mar de electrones*. Contrariamente, en los dieléctricos, los electrones de valencia están fuertemente ligados a los átomos, requiriendo que la energía necesaria para desprenderlos sea mucho mayor que en el caso de los conductores [6].

1.1.1.- Polarización

Las moléculas que conforman un dieléctrico son neutras, así que cada una de ellas puede considerarse como una carga puntual central positiva (+q), asociada a los protones en el núcleo; y una carga negativa (-q) que rodea al núcleo, debida a los electrones, como lo muestra la figura 1.1.1.1 A). Si una de estas moléculas es sometida a la influencia de un campo eléctrico de intensidad E (Fig. 1.1.1.1 B), se generan dos fuerzas: una sobre la carga positiva de magnitud $q \cdot E$ en una dirección y la segunda, de la misma magnitud pero en dirección opuesta, sobre la nube electrónica, provocando un desplazamiento d entre las cargas (ver figura 1.1.1.1 C), que genera un campo eléctrico interno, produciendo así un *dipolo eléctrico* \mathbf{p} , definido como el vector cuya magnitud es el producto de la carga q por el desplazamiento d y cuya dirección va de la carga negativa a la positiva [5].

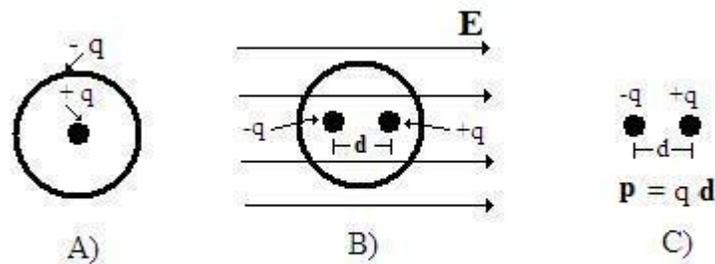


Figura 1.1.1.1- A) Molécula no polar, B) molécula inmersa en un campo eléctrico externo E , que induce una separación d de las cargas. C) El dipolo eléctrico \mathbf{p} .

En la naturaleza existen una gran variedad de moléculas que aún en ausencia de un campo eléctrico externo presentan un desplazamiento del centro de cargas positivas con respecto a las negativas, como en de la figura 1.1.1.1 C) y que, por lo tanto, tienen asociado un momento dipolar permanente, de ahí que se les conozca como *moléculas polares*, como es el caso de la molécula de agua.

Si se considera un material en el cual sus moléculas polares están orientadas de manera aleatoria, el campo eléctrico interno total es nulo, a menos que mediante un campo aplicado (el externo) suficientemente intenso reoriente los dipolos, tal como se ilustra en la figura 1.1.1.2.

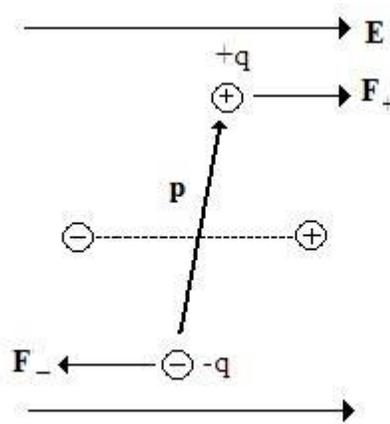


Figura 1.1.1.2.- Modelo de una molécula polar inmersa en un campo eléctrico externo y su reorientación por el efecto de las fuerzas F_+ y F_-

En un dieléctrico, cuando el campo interno es diferente de cero, la suma de los momentos dipolares no es nula, por lo que se dice que el dieléctrico se encuentra *polarizado* y muestra una *polarización P* , definida como la suma de los momentos dipolares por unidad de volumen, esto es:

$$\mathbf{P} = \Sigma \mathbf{p}_i \quad n \quad (1.1.1.1)$$

Donde \mathbf{p}_i es el momento dipolar inducido en cada átomo o molécula por la influencia del campo eléctrico externo y n es el número de átomos o moléculas por unidad de volumen.

La capacidad de un material de polarizarse se llama *polarizabilidad*, esta puede tener tres contribuciones: electrónica, iónica y dipolar. La contribución electrónica, ilustrada en la figura 1.1.1.1, se genera cuando la capa de electrones se desplaza con respecto al núcleo; la polarizabilidad iónica tiene lugar cuando un ión se desplaza con respecto a otros; y la dipolar proviene del cambio de orientación que sufren los momentos dipolares permanentes de las moléculas cuando están en presencia de un campo eléctrico externo. El tipo de polarización manifestada depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, ya que las cargas se orientan con la misma frecuencia del campo, hasta llegar a un máximo, donde el cambio en el campo eléctrico es tan rápido que la orientación de las cargas ya no responde a su influencia, como se muestra en la figura 1.1.1.3 [6].

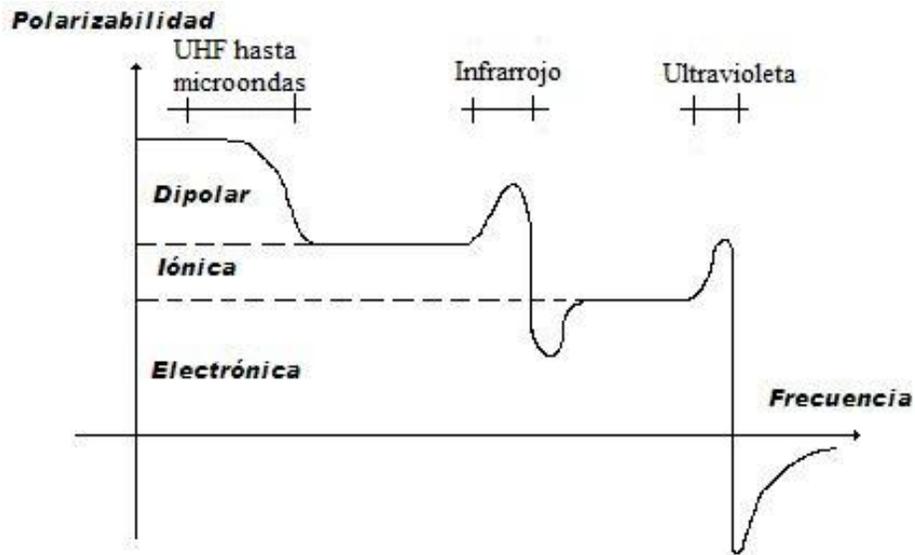


Figura 1.1.1.3.- Relación entre el tipo de polarizabilidad y la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

La polarizabilidad de un material está implícita en la llamada *permitividad*, ϵ , como se verá enseguida.

La relación entre la carga almacenada, Q , por unidad de voltaje aplicado, V , define la *capacitancia*, C , de un condensador, de acuerdo a:

$$C = Q/V \quad (1.1.1.2)$$

En un condensador de placas paralelas, sin material entre las placas, la capacitancia es proporcional a la razón entre el área, A , y la distancia de separación, d , entre las placas, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C = Q/V = \epsilon_0 A/d \quad (1.1.1.3)$$

donde la constante de proporcionalidad, ϵ_0 , es la llamada permitividad del vacío.

Si a al mismo condensador se le introduce un cierto material entre las placas, la capacitancia sigue siendo proporcional a la razón entre el área y el espesor de las placas, pero la constante de proporcionalidad cambia de la siguiente manera:

$$C = \varepsilon A/d \quad (1.1.1.4)$$

Donde ahora ε se denomina *permitividad* del material.

Es común expresar la capacitancia del condensador con material en función de la capacitancia del condensador sin material, la cual, para distinguir, se denota como C_o . Así:

$$C = \varepsilon_r C_o \quad (1.1.1.5)$$

siendo ε_r la llamada permitividad relativa, que se relaciona con la permitividad de material mediante:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_o \quad (1.1.1.6)$$

Es claro que en un condensador lo que se desea es almacenar la mayor cantidad de carga, lo cual se logra, según la ecuación (1.1.1.6) con materiales de permitividad alta.

1.1.2.- Piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad

Los sólidos cristalinos, aquéllos en los cuales los átomos tienen posiciones específicas que se repiten en el espacio, son *polares* si presentan una polarización diferente de cero, llamada polarización *espontánea*, la cual es causada por el desplazamiento de los iones positivos con respecto a los negativos. De los 32 grupos puntuales en los que se dividen los cristales, 21 son *no centrosimétricos*, esto es que

poseen uno o más ejes cristalográficos cuyos extremos opuestos no pueden coincidir bajo ninguna operación de simetría. De éstos, 20 son polares [5].

Todos los cristales polares muestran el fenómeno de *piezoelectricidad*, que consiste en la deformación del cristal como consecuencia de aplicar un campo eléctrico externo; pero sólo 10 son *piroeléctricos*, ya que su polarización varía en función de la temperatura; y de ellos algunos son *ferroeléctricos*, puesto que su polarización se puede invertir al invertir el signo del campo eléctrico aplicado (ver figura 1.1.2.1). Cabe mencionar que en un piezoelectrico también sucede el fenómeno inverso, en el que la polarización cambia al aplicar una tensión. El origen de las propiedades y clasificaciones de este tipo de materiales es consecuencia del desplazamiento de los iones positivos con respecto a los negativos en la estructura cristalina, provocado por la interacción externa, como lo es la temperatura o el campo eléctrico [5].

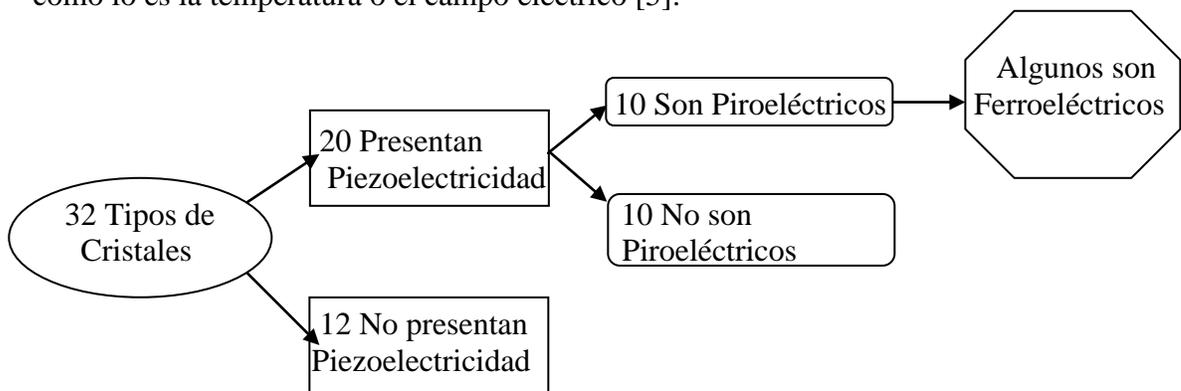


Figura 1.1.2.1.- Los ferroeléctricos son un subgrupo de los piroeléctricos, que a su vez lo son de los piezoléctricos. De los 32 grupos puntuales cristalinos, 20 presentan piezoelectricidad y 10 son piroeléctricos.

Se dice que un cristal piroeléctrico, particularmente un ferroeléctrico, pasa a un estado *paraeléctrico* cuando al incrementar su temperatura desaparece la polarización

espontánea por el efecto de la redistribución de cargas y la pérdida de la no-centrosimetría. La temperatura a la que sucede este fenómeno se conoce como temperatura de Curie y se denota por T_c . En la figura 1.1.2.2 se esquematiza el efecto de la temperatura y el campo eléctrico sobre la distribución de las cargas en un cristal piroeléctrico, un ferroeléctrico y un antiferroeléctrico. Siendo éste último en el que los momentos dipolares contiguos tienen direcciones contrarias y por lo tanto su polarización neta es cero [6].

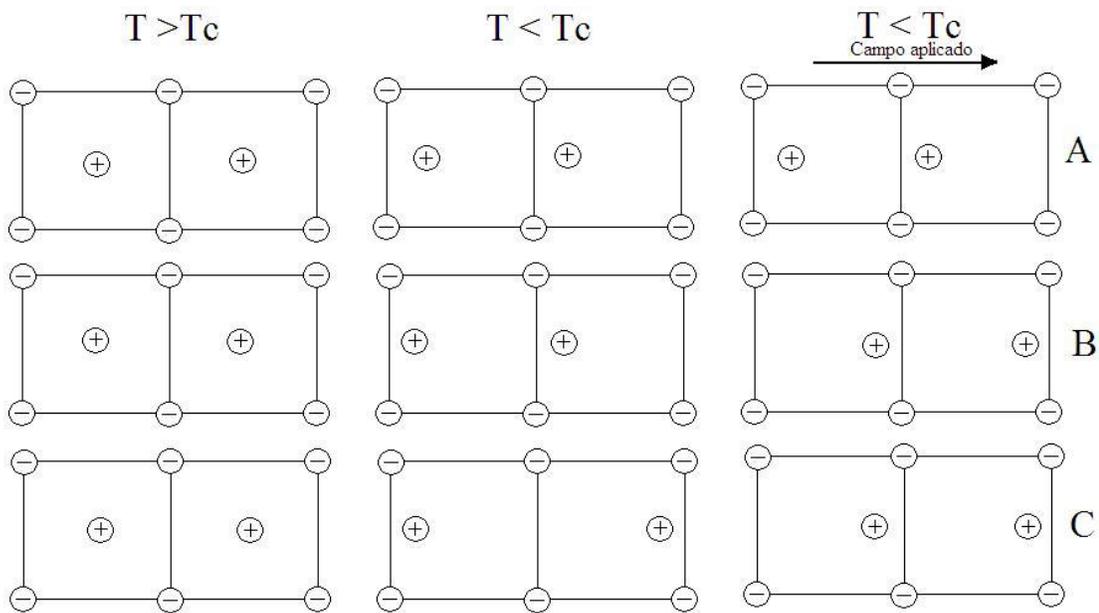


Figura 1.1.2.2.- Desplazamiento de cargas por debajo y por encima de la T_c , y el efecto de aplicar un campo eléctrico (indicada por la flecha) en un material A) piroeléctrico, B) ferroeléctrico y C) antiferroeléctrico. Tomada de Kittel, et al. [6]

La temperatura de Curie de un ferroeléctrico puede obtenerse a partir de una curva de permitividad relativa vs. temperatura, como la de la figura 1.1.2.3, que está descrita por la Ley de Curie Wiess (ecuación 1.1.2.1). El máximo que aparece en dicha gráfica está

asociado a la transición del estado ferroeléctrico al paraeléctrico, que define la temperatura de Curie para un ferroeléctrico en particular.

$$\epsilon = C / (T - T_c) \quad (1.1.2.1)$$

Donde T es la temperatura, ϵ es la permitividad, T_c es la temperatura de Curie del material y C es una constante, llamada de Curie, diferente para cada material.

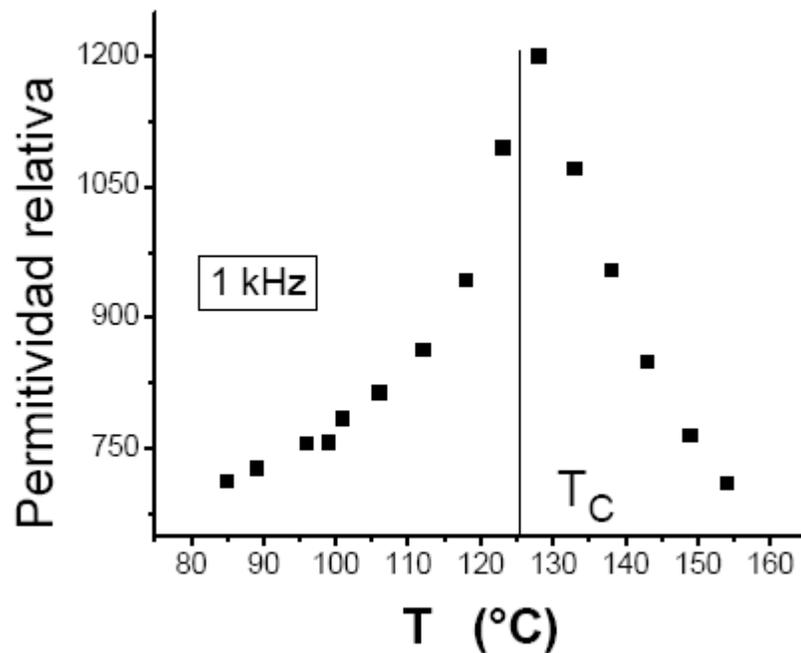


Figura 1.1.2.3.- Curva de permitividad relativa vs. temperatura para el BaTiO₃ [7].

1.1.3.- Dominios ferroeléctricos y ciclo de Histéresis.

Los materiales ferroeléctricos, para minimizar su energía, tienden a dividirse en regiones, cada una con diferente dirección de polarización. Estas regiones, ilustradas en la figura 1.1.3.1A, se conocen como *dominios* y sus fronteras como *paredes de dominio* [5]. En algunos ferroeléctricos la conformación de dominios produce una polarización

total muy baja e inclusive nula. En tal caso, el material puede someterse a un proceso de *polarizado* aplicándole campos eléctricos intensos, por encima de la temperatura de Curie, enfriándolo por debajo de T_c con el campo aplicado con el objeto de reorientar los dipolos, como se ilustró en la figura 1.1.1.2., e incrementar así la polarización.

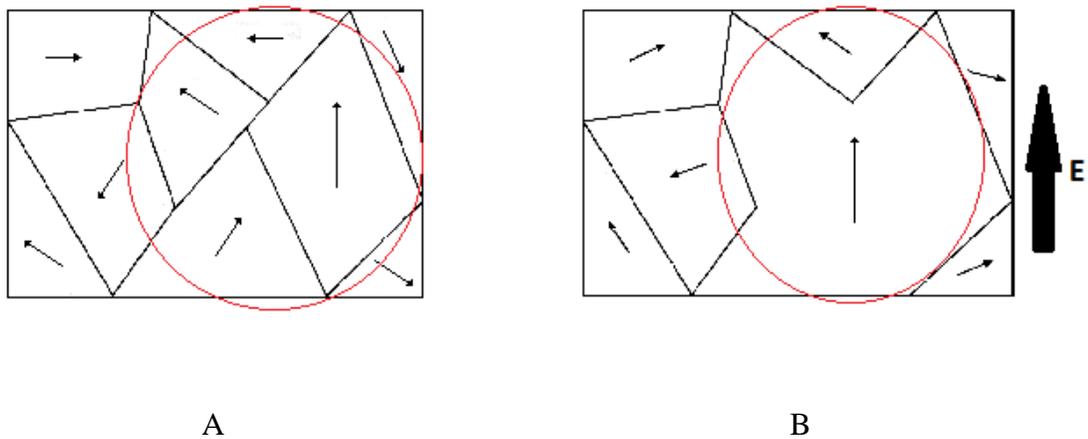


Figura 1.1.3.1.- Dominios ferroeléctricos A) antes del polarizado y B) después del polarizado.

En un lazo de histéresis ferroeléctrico típico, como el de la figura 1.1.3.2, la conformación de dominios varía de la siguiente manera: supóngase que se comienza con un material cuyos dominios están orientados de manera aleatoria, lo que corresponde al punto 0 en la figura 1.1.3.2, caso de muchas cerámicas recién elaboradas. Si se aplica un campo eléctrico positivo, a medida que su magnitud aumenta, los dominios se reorientan en la dirección del campo aplicado, aumentando la polarización del material hasta un punto en que ya no es posible reorientar más dominios, en el cual se obtiene una polarización de saturación $+P_s$ (punto 1 de la Fig.1.1.3.2). Si entonces se disminuye el campo aplicado, 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 $+Pr$, conocida como remanente (punto 2 de la Fig. 1.1.3.2). Si ahora se aumenta la magnitud del campo aplicado, pero el signo del mismo es negativo, el proceso de la reorientación de los dominios continua haciendo que, para un cierto valor del campo, conocido como campo coercitivo $-Ec$, la polarización se anula (Fig. 1.1.3.2, punto 3). Si el campo eléctrico se hace más negativo, un número mayor de dominios se reorientan hasta llegar a la condición de saturación, análoga a la del punto 1, pero donde la polarización y el campo eléctrico se han invertido de signo (Fig. 1.1.3.2, punto 4). La descripción del resto del ciclo (trayectoria 451) 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 en el proceso.

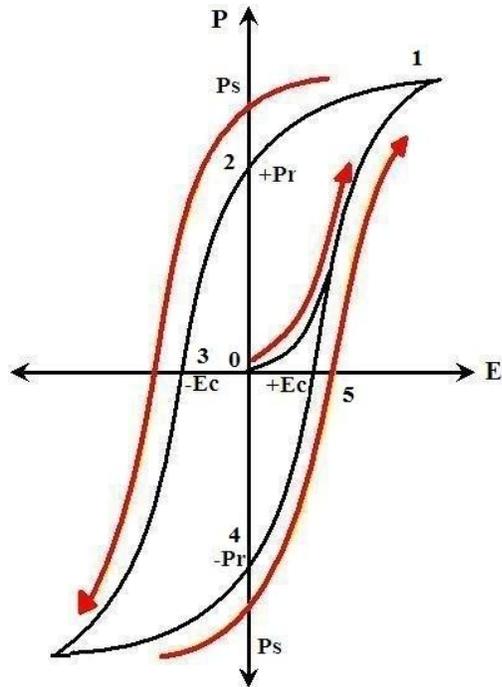


Figura 1.1.3.2.- Lazo de histéresis ferroeléctrico.

1.2.- Magnetismo.

Una espira circular a lo largo de la cual circula una corriente i , tiene asociado un *momento dipolar magnético*, μ , definido como

$$\mu = iAn \quad (1.2.1)$$

donde A es el área delimitada por la espira cuyo vector unitario \mathbf{n} tiene la dirección dada por la regla de la mano derecha.

Un momento dipolar magnético inmerso en un campo de inducción magnética \mathbf{B} , experimenta una torca τ dada por:

$$\tau = \mu \times \mathbf{B} \quad (1.2.2)$$

En el átomo, los electrones que giran alrededor del núcleo pueden considerarse como espiras de corriente y, por lo tanto, puede asociárseles un momento magnético de acuerdo a la ecuación 1.2.1. Más aún, los resultados obtenidos a través de la mecánica cuántica, indican que el giro del electrón sobre su propio eje también genera un momento magnético conocido como *espín* [8]. Las propiedades magnéticas de un material, o la ausencia de las mismas, son entonces producto de la configuración y magnitud de sus momentos magnéticos.

De acuerdo a la respuesta de los momentos magnéticos en función del campo magnético aplicado, se puede realizar una clasificación de los materiales en los siguientes grupos:

a) Los *paramagnéticos*, que presentan una distribución aleatoria de sus momentos magnéticos, los que se alinean temporalmente sólo cuando se aplica un campo magnético externo. En estos materiales, los momentos dipolares se orientan de tal manera que, al acercarlos in imán, el material es atraído hacia él.

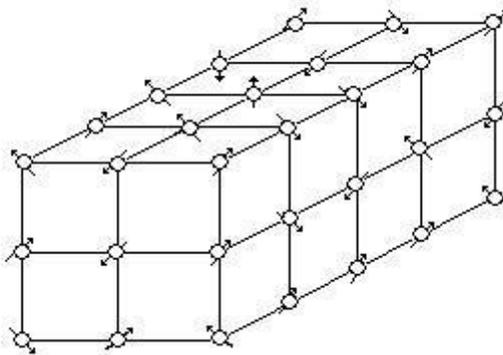


Figura 1.2.1.- En un paramagneto los momentos magnéticos atómicos apuntan en todas direcciones[5].

b) Los *diamagnéticos* tienen momentos dipolares magnéticos que se orientan de manera inversa a la dirección del campo magnético aplicado. Como consecuencia de ello, si se les acerca un imán, serán repelidos por el mismo.

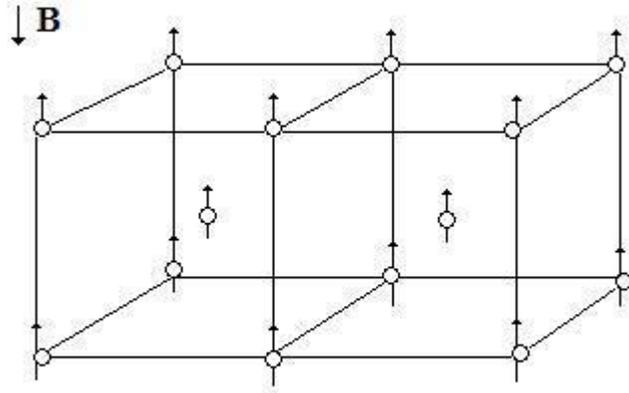


Figura 1.2.2.- En un diamagnético los momentos dipolares magnéticos del material se orientan inversamente al campo magnético aplicado[5].

c) Los *ferromagnéticos* poseen momentos dipolares magnéticos cuya suma es diferente de cero, los cuales se orientan paralelamente al campo magnético aplicado. La respuesta magnética de estos materiales se considera fuerte, entendiéndose con ello que la suma de sus momentos magnéticos es bastante mayor a la de los dos casos anteriores.

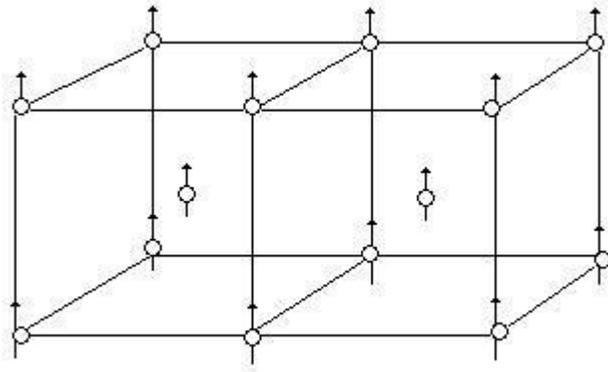


Figura 1.2.3.- En los ferromagnéticos, los momentos dipolares magnéticos se orientan en la misma dirección del campo magnético aplicado[5].

d) Los *antiferromagnéticos*, en ellos, los momentos dipolares magnéticos contiguos apuntan en direcciones opuestas, por lo que su suma es igual cero.

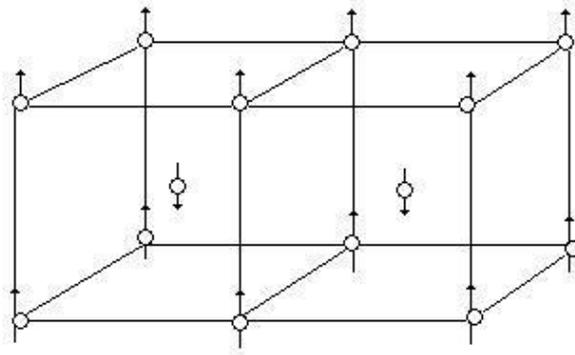


Figura 1.2.2.- Ejemplo de un material antiferromagnético. La figura ilustra la dirección opuesta de los momentos magnéticos[5].

1.2.1.- Momentos magnéticos y dependencia con la temperatura.

Similar a los ferroeléctricos, en los materiales ferromagnéticos también existe una temperatura de Curie, pero ésta se asocia a la temperatura donde la magnetización, M (la suma de los momentos dipolares magnéticos por unidad de volumen de material) se hace cero. En tal caso, las vibraciones atómicas, producto del incremento de la temperatura, son tan altas que desordenan completamente los momentos magnéticos. Ver figuras 1.2.1.1 y 1.2.1.2.

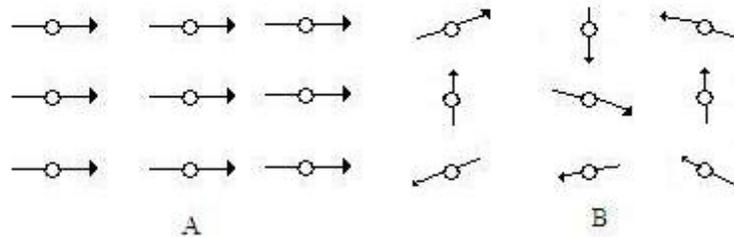


Figura 1.2.1.1.- Momentos magnéticos de un material A) por debajo de su T_c , siendo ferromagnético y B) por encima de su T_c .

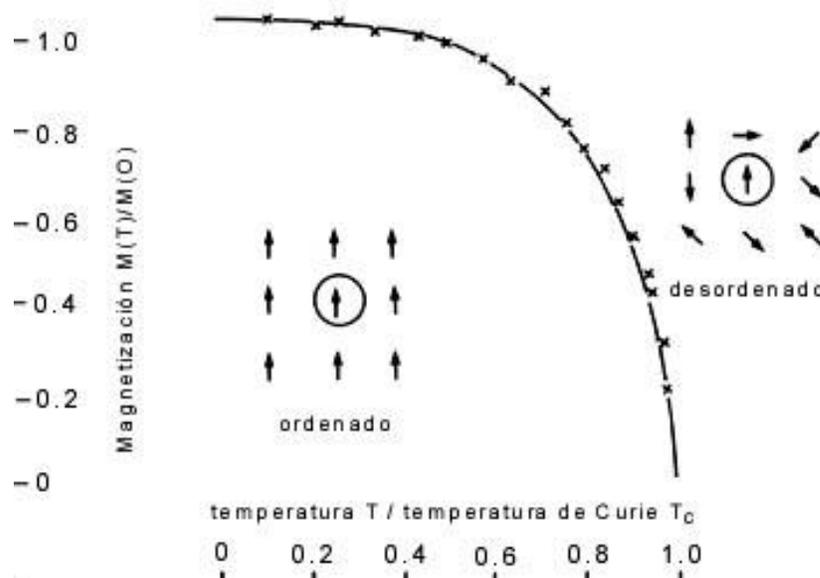


Figura 1.2.1.2.- Curva de magnetización del níquel en función de la temperatura [6].

1.2.2.- Magnetización y dominios magnéticos.

La magnetización \mathbf{M} en un material varía con el campo magnético aplicado, \mathbf{H} de acuerdo a la siguiente forma:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (1.2.2.1)$$

Donde a χ , llamada la susceptibilidad magnética, el cual es un parámetro que depende de cada material.

Tanto la magnetización como el campo magnético contribuyen a la magnitud de la inducción magnética, cuya expresión es la siguiente:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.2.2.2)$$

siendo μ_0 la llamada permeabilidad del vacío. La permeabilidad μ' de un material particular se define como:

$$\mu' = B/H \quad (1.2.2.3)$$

Usando la ecuación 1.2.2.1 y la 1.2.2.2 se obtiene:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} (1 + \chi) \quad (1.2.2.4)$$

Con frecuencia el término $(1 + \chi)$ se reemplaza por el de μ_r , que recibe el nombre de permeabilidad relativa.

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.2.2.5)$$

Sustituyendo en la ecuación 1.2.2.3 se tiene que:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} \quad (1.2.2.6)$$

Por lo cual con las ecuaciones 1.2.2.6 y 1.2.2.3:

$$\mu' = \mu_0 \mu_r \quad (1.2.2.7)$$

Los materiales con propiedades magnéticas se pueden clasificar de acuerdo a sus valores de susceptibilidad magnética y permeabilidad, tal como se presenta en las tablas 1.2.1 y 1.2.2.

χ	Tipo de material
Positiva	Paramagnético (o ferromagnético)
Negativa	Diamagnético

Tabla 1.2.1.- Clasificación de los materiales magnéticos dependiendo del signo de su susceptibilidad magnética.

μ'	Tipo de material
$\gg 1$	Ferromagnético
≈ 1	Paramagnético
$\ll 1$	Diamagnético

Tabla 1.2.2.- Clasificación de los materiales magnéticos dependiendo de la magnitud de su permeabilidad magnética.

Los ferromagnéticos, al igual que los ferroeléctricos, se encuentran divididos en dominios donde los momentos dipolares magnéticos tienen la misma dirección. Además, presentan también un lazo de histéresis en la curva de inducción magnética (o de magnetización) en función del campo magnético aplicado, como el de la figura 1.2.2.1, donde se reconocen los elementos análogos al lazo de histéresis ferroeléctrico, esto son:

la inducción magnética de saturación, \mathbf{B}_s , que puede ser positivo o negativo; los flujos magnéticos remanentes, $\pm\mathbf{B}_r$; y los campos magnéticos coercitivos, $\pm\mathbf{H}_c$.

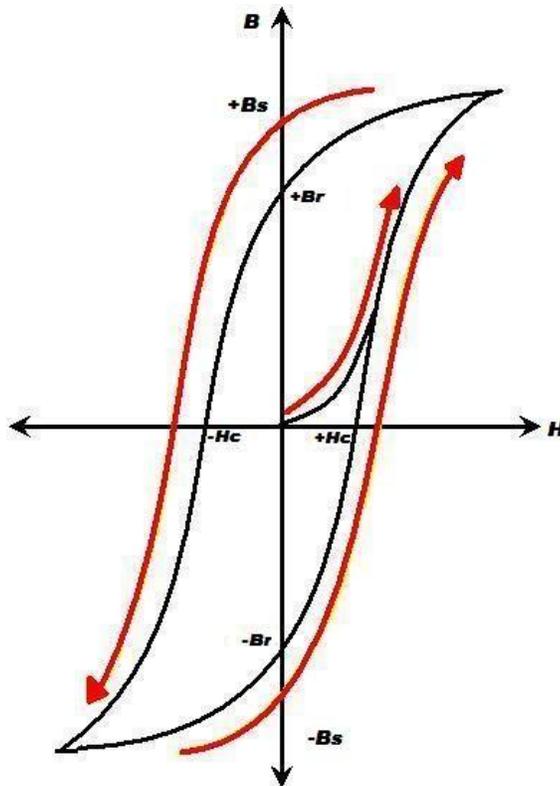


Figura 1.2.2.1.- Lazo de histéresis de un ferromagneto. \mathbf{B} y \mathbf{H} son la inducción y el campo magnético, respectivamente.

1.3.- Factor de acoplamiento magnetoeléctrico.

En un multiferroico magnetoeléctrico se busca que la aplicación de un campo eléctrico cambie la respuesta magnética; o bien, que la aplicación de un campo magnético produzca una variación en la polarización eléctrica. En este caso, los parámetros de orden de interés, la polarización y la magnetización, se relacionan con el campo magnético y el campo eléctrico de la siguiente manera:

$$P_i = \alpha_{ij}H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}H_jH_k + \dots \quad (1.3.1)$$

$$M_i = \alpha_{ij}E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2}E_jE_k + \dots \quad (1.3.2)$$

donde i , j y k denotan las componentes de los vectores de 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, α_{ij} , y de segundos órdenes, β_{ij} y γ_{ij} [9]. Despreciando los términos de orden cuadrático las expresiones se reducen a:

$$P_i = \alpha_{ij}H_j \quad (1.3.3)$$

$$M_i = \alpha_{ij}E_j \quad (1.3.4)$$

Cabe notar que para la mayoría de los magnetoeléctricos existentes, α_{ij} resulta muy bajo o mucha veces nulo, por lo que nuevos multiferroicos magnetoeléctricos, como el YCrO_3 , se están proponiendo en un afán de de aumentar el acoplamiento entre la polarización y la magnetización.

Capítulo II: Metodología de elaboración y caracterización de las películas y cerámicas del YCrO_3 .

En este capítulo se hace una descripción de las técnicas de la erosión iónica y ablación láser que fueron empleadas en la elaboración de las distintas películas estudiadas en el presente trabajo. Puesto que en ambas técnicas se requiere de una pastilla de YCrO_3 que funcione como *blanco*, también se detalla en qué consiste el método, de reacción en estado sólido, con el que se sintetizaron dichas pastillas. Se incluyen además las técnicas de caracterización cristalográfica, morfológica, de análisis elemental y de medición de espesores. Así mismo, se explican los métodos usados para obtener la permitividad, pérdidas dieléctricas y el lazo de histéresis ferroeléctrico, a partir de las cuales se determina la respuesta dieléctrico-ferroeléctrica del blanco y de las películas delgadas de YCrO_3 .

2.1.- Técnicas de depósito de películas delgadas.

Existen diversas metodologías para el crecimiento de películas delgadas entre las que destacan las de rocío pirolítico, depósito por vapores químicos, evaporación térmica, ablación láser y erosión iónica. Las diferencias entre cada uno de los métodos determinan en gran medida las características y propiedades físicas de las muestras, es por esto que, dependiendo de las aplicaciones, los métodos poseen ventajas y desventajas. Así por ejemplo, el rocío pirolítico es un procedimiento sencillo y barato, pero produce películas demasiado rugosas para ser usadas en aplicaciones como la

microelectrónica. Contrariamente, el depósito por vapores químicos es el más usado en la industria microelectrónica ya que genera depósitos de alta calidad en áreas extensas, pero las reacciones para llevarlo a cabo son complicadas y los gases residuales suelen ser tóxicos. La evaporación térmica es otra técnica que resulta sencilla pero que requiere de un alto consumo de energía para que el material fuente se evapore. En cuanto a la ablación láser, aunque las áreas de depósito son pequeñas y el recubrimiento no es uniforme, tiene las ventajas de poder transferir la estequiometría del blanco al substrato, las películas son de alta calidad y el proceso es rápido, por lo que es una de las preferidas en la investigación de materiales. Por otro lado con la técnica de erosión iónica, pueden producirse películas también de alta calidad, además de en grandes áreas con resultados altamente reproducibles, por lo que es una técnica muy socorrida tanto en la industria como en la investigación. Por lo anteriormente expuesto, la erosión iónica y la ablación láser, fueron las técnicas empleadas para depositar las películas estudiadas de YCrO_3 , y sobre ellas se trata más a detalle enseguida.

2.1.1.- Erosión Iónica.

La técnica de erosión iónica consiste en bombardear la superficie de un material con partículas energéticas ionizadas, las cuales al chocar con el sólido, y por transferencia de momento, expulsan el material con el que se elabora la película. La cantidad de material depositado queda determinada por la estructura del sólido bombardeado y por las propiedades de los iones incidentes, principalmente por su masa y energía.

El diagrama del equipo de erosión iónica se muestra en la figura 2.1.1.1 y consta de una cámara de vacío de acero inoxidable dentro de la que se colocan dos electrodos entre los que se establece una diferencia de potencial del orden de los kilovolts.

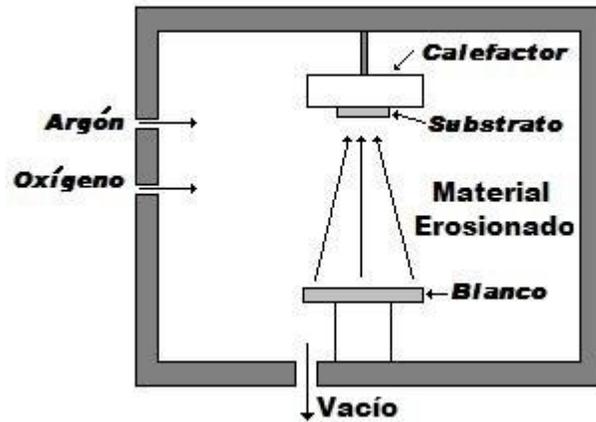


Figura 2.1.1.1.- Diagrama básico de la técnica de depósito por erosión iónica.

El procedimiento consiste en colocar el material que se desea erosionar, llamado *blanco*, en el cátodo, ya que es donde el flujo de iones chocará de manera preferencial, mientras que el sustrato, que es donde se formará la película, se coloca en el ánodo. Posteriormente se crea un vacío de aproximadamente 10^{-6} Torr en la cámara, en la que después se introduce un gas, el cual resultará ionizado por la diferencia de potencial aplicado en los electrodos. El gas empleado comúnmente es argón debido a las características de su masa atómica y porque se encuentra al centro de la tabla periódica, lo cual, de acuerdo a la ecuación 2.1.2.1, es muy importante para generar la transferencia de momento con el blanco, además de que es un gas noble y por lo tanto no reacciona

fácilmente con el material a depositar. La ionización se inicia con ayuda de los pocos electrones libres que pueda haber en el gas, los cuales adquieren suficiente energía del campo eléctrico aplicado para ionizar más átomos. Los iones generados por estas interacciones se aceleran hacia el cátodo, erosionando el material y creando electrones secundarios que también adquieren energía del campo eléctrico para ionizar más átomos del gas, originando así un proceso de avalancha en el que se crea un plasma autosostenido a través del cual pasa el material erosionado para depositarse en el sustrato [2].

La relación de energía entre la partícula de masa incidente m_i , y de la partícula de masa m_f en el blanco, se modela mediante el principio de conservación de energía y la cantidad de movimiento, siguiendo la ecuación y el $\cos^2 \theta$ se refiere al ángulo de incidencia entre ambas partículas [10]:

$$\frac{E_f}{E_i} = \frac{4m_i m_f}{(m_i + m_f)^2} \cos^2 \theta \quad (2.1.2.1)$$

Durante la erosión del material existen diversos procesos involucrados, tales como los de ionización, excitación, relajación y recombinación. La ionización se genera por el impacto de un electrón sobre un átomo, en este caso de argón, al que se le arranca uno de sus electrones, según la siguiente ecuación:



La energía mínima para generar la ionización es el potencial de ionización, con lo cual el electrón más débilmente ligado al átomo se remueve [10].

El proceso de excitación se genera cuando la energía no es suficiente para obtener el potencial de ionización y el electrón sólo pasa a un nivel de mayor energía. Para que esto ocurra en el argón, se necesita una energía mínima de 11.56 eV, mientras que para la ionización la energía debe ser mayor de 15.80 eV. Un electrón excitado regresa a su estado base liberando la energía excedente en forma de un fotón con energía igual a la diferencia de energía entre los dos niveles cuánticos el inicial y el base, es decir:

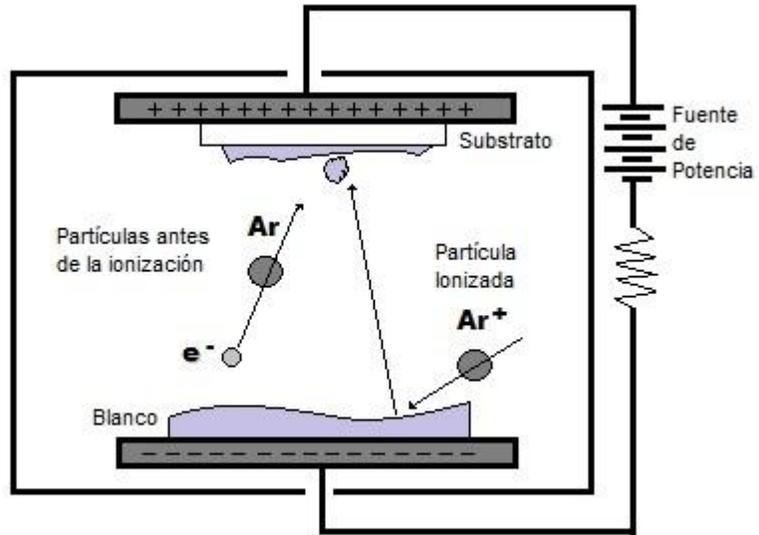
$$h\nu = \Delta E \quad (2.1.2.3)$$

A este proceso se le llama de relajación y durante el mismo se genera la descarga luminosa característica del plasma.

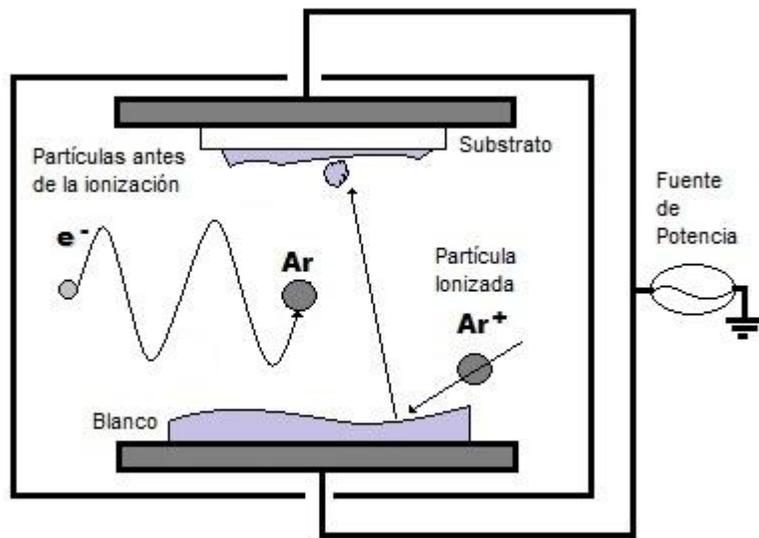
En la recombinación, de manera inversa a la ionización, un ión de argón (Ar^+) atrapa un electrón libre para generar un átomo neutro, como se muestra en la siguiente ecuación:



La erosión iónica se divide en dos tipos dependiendo del potencial a que ha sido sujeta, el primer tipo es el de corriente directa (D.C) en el cual los electrones son acelerados en trayectorias rectas logrando ionizar al argón, mientras que el segundo es el de radio frecuencia (R.F) en el cual las trayectorias de los electrones para lograr la ionización del argón son de la forma senoidal debido al cambio de la polarización del potencial con una frecuencia de 13.56 MHz, teniendo un mayor trayectoria antes de ser extinguidos provocando una mayor efectividad, que son esquematizados en la figura 2.1.1.2.



A)



B)

Figura 2.1.1.2.- Esquema del sistema de depósito por erosión iónica de A) D.C. y de B) R.F.

En la ionización por corriente directa, también llamada catódica o tipo dipolo, los electrones fácilmente alcanzan el ánodo, “extinguiéndose” y no participando más en el proceso de ionización. Este problema se reduce considerablemente si se aplica una diferencia de potencial de R.F., porque cambia la dirección de los electrones conforme se cambia la polaridad del voltaje, con lo cual se disminuye su llegada a los electrodos y permite que sigan ionizando el gas, lo que aumenta la eficiencia del proceso, a tal grado que logra la erosión no sólo de metales, sino también de semiconductores y aislantes.

2.1.1.1.- Erosión iónica tipo magnetrón.

Para aumentar la probabilidad de erosión se colocan imanes debajo del blanco, con una geometría como la ilustrada en la figura 2.1.1.1, para que confinen a los electrones en regiones bien definidas, principalmente los secundarios, obligándolos a seguir trayectorias helicoidales alrededor de las líneas de campo magnético, aumentando el proceso de ionización cerca del blanco y resultando así una mayor eficiencia de erosión del material. La configuración del arreglo magnético mostrada en las figuras 2.1.1.2 es conocida como magnetrón [3].

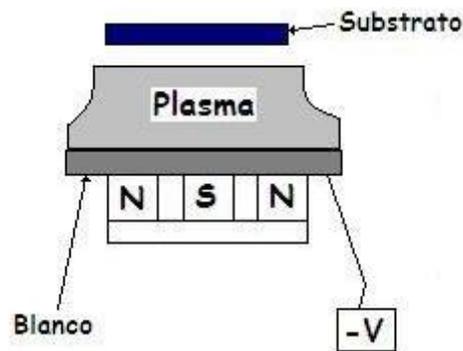


Figura 2.1.1.1.- Vista lateral del arreglo de imanes en un sistema de erosión iónica [10].



Figura 2.1.1.3.- Líneas del campo magnético generado por el arreglo de imanes[2].

2.1.2.- Técnica de depósito por láser pulsado (PLD).

El depósito por láser pulsado, que se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío, consiste en enfocar el haz de un láser pulsado sobre el blanco, provocando la expulsión del material en forma de plasma, que se deposita en un sustrato y da lugar a la película delgada.

Los láseres más empleados para este procedimiento son los de excímero ya que su frecuencia de pulsos es mucho mayor que en los láseres de estado sólido, lo que reditúa en una mayor cantidad de material expulsado por unidad de tiempo y porque emiten fotones en la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético, por lo que su longitud de onda es suficientemente energética para romper los enlaces de átomos, iones y moléculas en el blanco. Además, la radiación UV no interactúa con el plasma formado, por lo que el haz del láser continúa llegando al blanco. El diagrama que esquematiza la técnica de depósito por ablación láser se muestra en la figura 2.1.2.1.

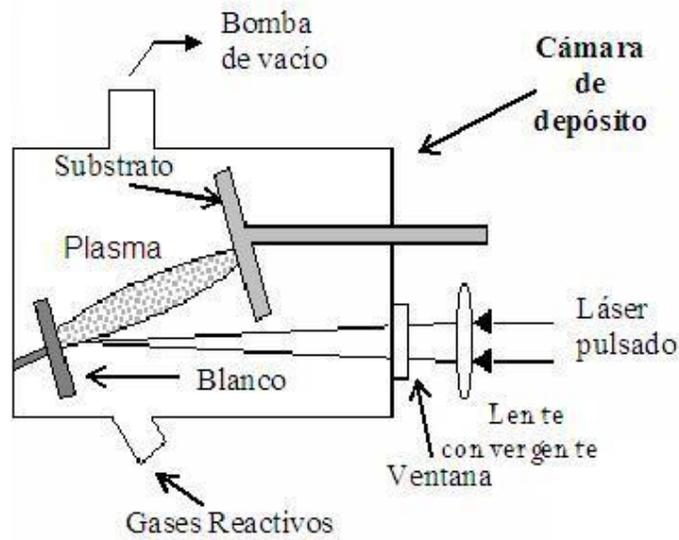


Figura 2.1.2.1.- Diagrama del equipo de ablación láser empleado para el depósito de películas delgadas [1].

El fenómeno de ablación por láser se divide en dos fases principales: la absorción de la luz por el blanco y la transformación de la energía capturada en procesos que permiten la ablación del material.

La absorción de la luz por el material se modela mediante la ley de Beer-Lambert [1]:

$$I_z = I_0 e^{-\alpha z} \quad (2.1.2.1)$$

donde

$$\alpha = (4 \pi K)/\lambda \quad (2.1.2.2)$$

En ella se establece que la intensidad de luz (I_z) decrece exponencialmente al penetrar una distancia z en un blanco con coeficiente de absorción K , siendo λ la longitud de onda del láser incidente [1].

La energía electromagnética absorbida por el material da lugar a diversos procesos como son: el rompimiento de enlaces químicos, la expulsión de electrones, la ionización

y la generación de calor. De ellos, el calentamiento es el principal causante del fenómeno de ablación ya que produce incrementos de la temperatura en miles de grados Kelvin, a razón de hasta de 10^{10} K/seg.

El proceso de ablación, esquematizado en la figura 2.1.2.2., se inicia por el calentamiento del material debido a la absorción de la radiación electromagnética proveniente del láser. Posteriormente una parte del material superficial se evapora por las altas temperaturas provocando que la nueva superficie tenga una temperatura mucho menor con respecto al resto del blanco, provocando la expulsión del material en forma de estallido debido a la rápida expansión de la región caliente contra la parte con menor temperatura. El material expulsado se ioniza formando un plasma con una distribución de *pluma* que se dirige al sustrato donde se deposita y da lugar a la formación de la película.

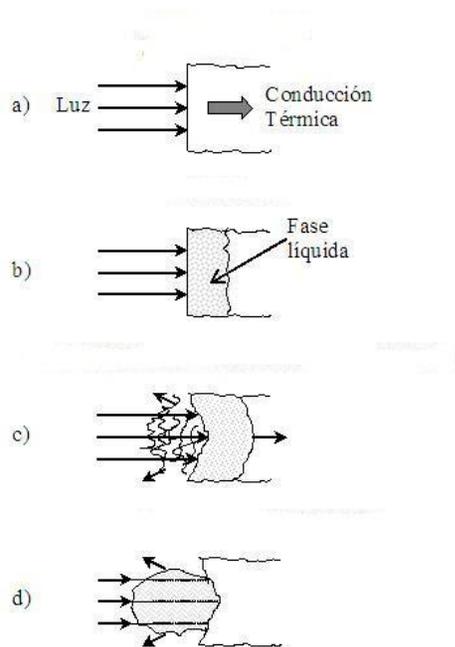


Figura 2.1.2.2.- Esquema del proceso de ablación láser a) Absorción de luz, b) Fundición, c) Evaporación y explosión térmica y d) Generación de plasma [1].

Las propiedades físicas de la película, así como su estequiometría, dependen de la energía del láser, la distancia del blanco-substrato, la presión de gases reactivos, y la temperatura del substrato, entre otros parámetros.

La técnica de depósito por láser pulsado proporciona la ventaja de preservar la estequiometría del blanco en las películas, bajo adecuadas condiciones de depósito. Sin embargo, por lo complejidad de la relación entre las variables involucradas, no hay una teoría exacta que relacione los parámetros de depósito con las características de las películas por lo cual, cuando se deposita un material “nuevo” como el YCrO_3 , los parámetros de depósito iniciales se escogen en base a la experiencia y a resultados de experimentos obtenidos con materiales similares.

2.2.- Método de reacción al estado sólido

En las dos técnicas de depósito de películas delgadas descritas anteriormente se necesita una pastilla de material 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, la alta calidad de productos y, comparativamente con otras técnicas, bajo costo y rapidez. Tal método parte de los reactivos óxidos en forma de polvos para obtener una cerámica, siguiendo los pasos que se describen a continuación, aplicados para el caso particular de YCrO_3 .

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



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.

- Los polvos previamente pesados 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 forman pastillas de 5.68 cm de diámetro aplicando diferentes presiones.
- La pastilla se calcina a $900^{\circ}C$ durante diez horas con el objetivo de iniciar una disociación térmica y eliminar impurezas. El horno usado fue de la compañía Thermolyne, modelo 46100.
- La pastilla se muele y prensa de acuerdo a las condiciones mencionadas anteriormente pero agregando una gota de aglutinante (Etilen-glicol parafina) por gramo de muestra durante la fase de la homogenización, 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 1300 ó 1450 °C durante un periodo de doce horas.

2.3.- Métodos de caracterización empleados

Una vez que se ha elaborado un nuevo material, ya sea un blanco o una película delgada, es necesario verificar que no existan impurezas en el mismo, para lo cual puede usarse la espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Además debe confirmarse que está presente la estructura cristalina deseada, para lo cual se emplea la difracción de rayos-X. Puesto que las propiedades de las películas dependen de su espesor, éste puede

obtenerse mediante perfilometría. Por otro lado, la morfología de la superficie permite conocer la forma de los granos, el contacto entre ellos y la presencia de poros y grietas; información que puede obtenerse a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Para la determinación de las propiedades ferroeléctrico-dieléctricas se usa un puente de Schering y un circuito Sawyer-Tower, los cuales, junto con las demás técnicas aquí mencionadas, se describen a continuación.

2.3.1.- 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 y composición de muestras sólidas.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido, cuyo esquema puede apreciarse en la figura 2.3.1.1 [11], se basa en la generación de electrones por efecto termo-iónico, a partir de un filamento de Tungsteno. Dichos electrones se aceleran con potenciales de 1,000 a 30,000 volts y se hacen pasar a través de lentes magnéticas, condensadora y objetiva, con el propósito de colimar el haz de electrones sobre la muestra. El fino haz de electrones puede barrer la muestra mediante bobinas deflectoras.

La interacción de los electrones con el material, que depende de la energía de los primeros y de las características del segundo, produce varias especies entre las que se encuentran electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos-X.

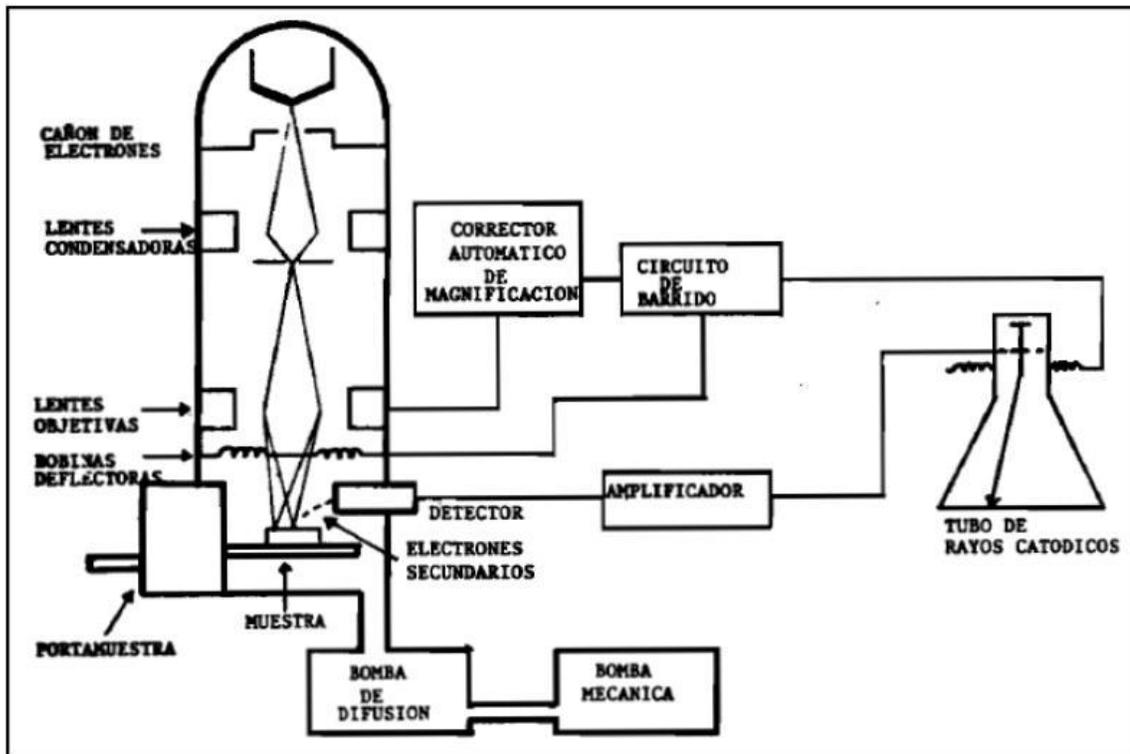


Figura 2.3.1.1.- Diagrama del corte transversal del microscopio electrónico de barrido. Imagen tomada de Avalos *et al* [11].

Tanto los electrones secundarios, producidos por los átomos de la muestra; como los retrodispersados, producto de las colisiones inelásticas del haz con la superficie, pueden captarse con un detector a un cierto ángulo, lo cual produce un voltaje de mayor o menor intensidad en función del número de electrones detectados. El número de electrones detectados depende del lugar del que provienen, esto es, los que provienen de las partes “altas” de la muestra llegan directamente al detector mientras que algunos de los electrones de las partes “bajas” pueden quedar atrapados en las mismas. Así entonces, la intensidad del voltaje, con la que se puede formar una imagen en claro-oscuros, se relaciona directamente con la topografía de la muestra [12].

2.3.2.- Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS).

En la microscopía electrónica de barrido(EDS por sus siglas en inglés Energy Dispersive Spectroscopy) se mencionó que la interacción del haz de electrones con la muestra podía generar rayos-X. Para lograrlo se requiere acelerar los electrones con una energía típica de 5 KeV hasta 20 KeV. Los electrones incidentes tienen entonces suficiente energía para expulsar electrones de las capas interiores de los átomos. Con el fin de minimizar la energía, electrones de las capas superiores 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 [2]. Este proceso se esquematiza en la figura 2.3.2.1.

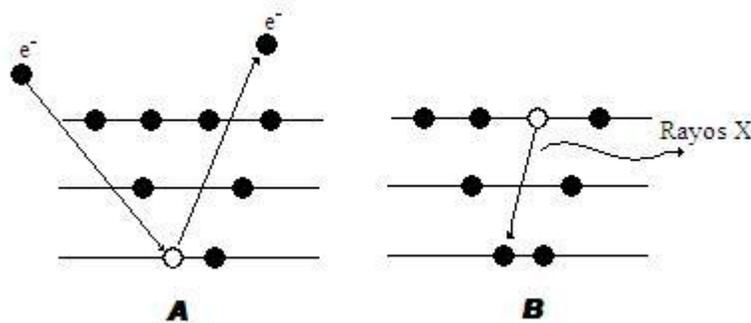


Figura 2.3.2.1.- Proceso que ilustra la técnica de espectroscopía de dispersión de energía, A) Expulsión de electrones de capas interiores, B) Decaimiento de electrones de capas superiores.

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

$$E = c_1 (Z - c_2)^2 \quad (2.3.2.1)$$

Donde E es la energía del fotón de rayo X, Z es el número atómico del elemento y c_1 y c_2 son constantes relacionadas con las capas atómicas involucradas [13]. De esta manera es posible determinar los elementos presentes en una muestra.

2.3.3.- Difracción de Rayos-X.

En los materiales cristalinos los átomos están en posiciones determinadas que se reproducen en todo el cristal y que juntos, átomos y posiciones, dan lugar a lo que se conoce como la *red cristalina* [6]. Esta es de suma importancia porque está íntimamente ligada con las propiedades de un material, particularmente las ferroeléctricas. Una de las maneras de conocer la estructura cristalina de un material es hacer incidir en el cristal ondas de longitudes comparables a las separaciones interatómicas y provocar con ello el fenómeno de difracción.

En la técnica de difracción de rayos-X (XRD, siglas en inglés de X-Ray Diffraction) un haz de electrones acelerados con varios kV se hace incidir sobre placas de cobre, este fenómeno genera rayos-X que inciden sobre la muestra donde es difractado por la red cristalina.

En la figura 2.3.3.1 se muestran dos planos cristalinos paralelos, separados por una distancia d , sobre los cuales inciden dos rayos coherentes y monocromáticos. El primero incide sobre un átomo del plano superior P, y se difracta; mientras que el segundo rayo lo hace en un átomo Q del plano inferior y también se difracta. En ambos rayos el

ángulo de incidencia y de difracción se denota por θ . Para que los rayos difractados estén en fase e interfieran constructivamente, se requiere que su diferencia

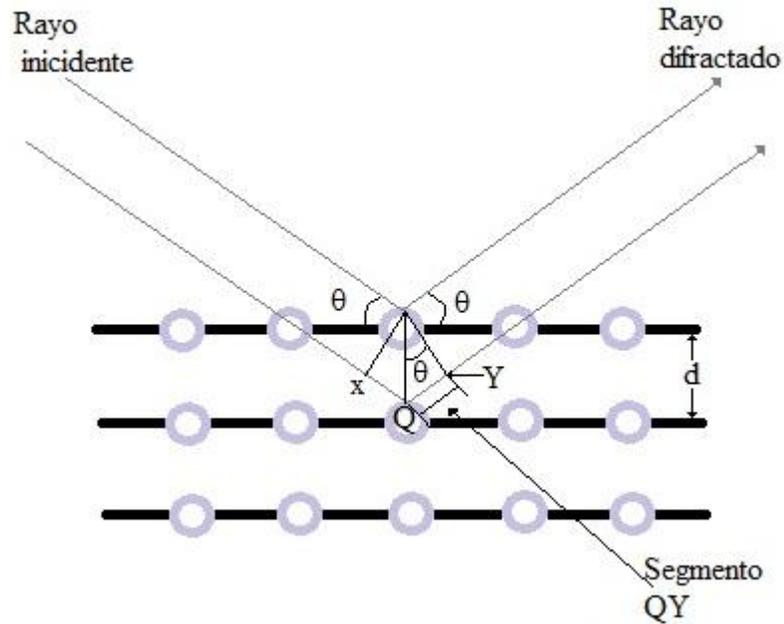


Figura 2.3.3.1.-Esquema de la difracción de rayos-x en los planos atómicos separados por una distancia d . λ es la longitud de onda de los rayos que inciden y se difractan a un ángulo θ . Imagen tomada de C. Kittel. [6].

de camino Óptico, ΔCO , sea un múltiplo entero de la longitud de onda. A partir de la figura y mediante geometría sencilla, igual que como fue modelado por W. L. Bragg, se obtiene que la diferencia de camino óptico es igual a la suma de los segmentos XQ y QY, esto es:

$$\Delta CO = XQ + QY \quad (2.3.3.2)$$

Considerando la restricción para la interferencia constructiva se tiene que:

$$\Delta CO = n \lambda \quad (2.3.3.3)$$

Donde n es un número entero y λ la longitud de onda de los rayos incidentes.

Los segmentos XQ y QY tienen entonces una longitud dada por:

$$QY = XQ = d \sin \theta \quad (2.3.3.4)$$

Usando las ecuaciones escritas anteriormente se establece la ley de Bragg:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.3.3.5)$$

La ley de Bragg permite identificar los planos atómicos en un cristal. Así por ejemplo, en un difractómetro de polvos, la muestra cristalina pulverizada se irradia con rayos-X de una longitud de onda determinada. La luz difractada por la muestra incide en un detector que barre un ángulo 2θ . De tal manera que es posible obtener un espectro de la intensidad de luz detectada contra ángulo de barrido a partir del cual, y mediante la ecuación 2.3.2.5, se pueden conocer las distancias entre los planos atómicos de la muestra analizada [12].

2.3.4.- Perfilometría.

Puesto que las propiedades de una película delgada dependen de su espesor, es necesario tener un control preciso del mismo. Existen varias formas de determinar los espesores en una película, una de las más sencillas es la perfilometría, la cual consiste en el uso de una punta de diamante que se sitúa sobre la superficie de la muestra y realiza un barrido sobre ella. La punta está montada sobre un piezoeléctrico que genera una corriente eléctrica relacionada con el movimiento vertical de la aguja. La señal de la corriente se amplifica, digitaliza y se transforma en datos para graficarse con un programa. La resolución que posee el instrumento para el desplazamiento vertical es

típicamente de 10 \AA y pueden barrerse longitudes hasta de algunos centímetros. En la figura 2.3.4.1 se representa el barrido de la aguja sobre una muestra y la gráfica de desplazamiento vertical contra la longitud de barrido (desplazamiento horizontal) asociada.

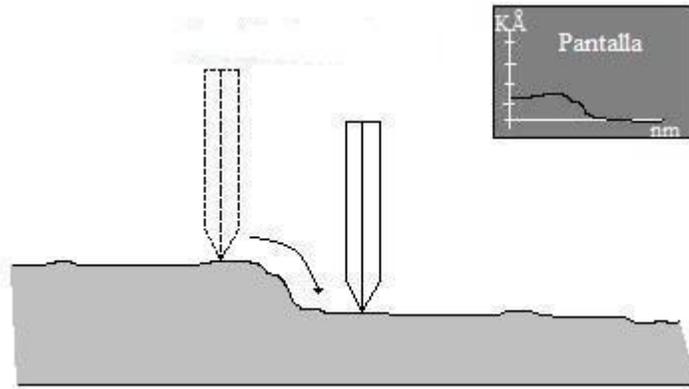


Figura 2.3.4.1.- Representación del movimiento que realiza la punta de un perfilómetro al desplazarse sobre una superficie, y gráfica del desplazamiento vertical vs. longitud de barrido.

2.3.5.- Permittividad y pérdidas dieléctricas.

Si en un condensador el dieléctrico usado es un aislante perfecto, al aplicar un voltaje alterno, debido a la carga y descarga constante del condensador, se genera una corriente, llamada *capacitiva*, desfasada 90° ($\pi/2$) con respecto al voltaje aplicado, tal como se muestra en la figura 2.3.5.1. Cuando el dieléctrico no es un aislante perfecto, la corriente generada no está desfasada exactamente por $\pi/2$, sino que es menor en un pequeño ángulo δ debido a una corriente *resistiva* ya que se encuentra en fase con el voltaje

aplicado, igual que como sucede en una resistencia. Por lo tanto, la corriente total generada en el sistema está desfasada $(\pi/2-\delta)$ respecto al voltaje aplicado.

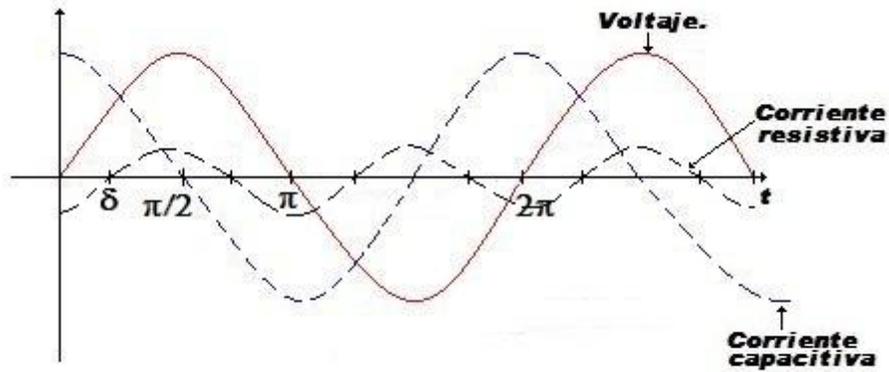


Figura 2.3.5.1.- Corrientes resistiva y capacitiva que se generan en un condensador al aplicar en voltaje de AC.

La corriente que da lugar al desfase δ , recibe el nombre de *corriente de fuga* o *pérdidas de corriente*, y está asociada a la contribución conductiva del dieléctrico. Así entonces, un dieléctrico con fugas de corriente puede modelarse mediante un condensador y una resistencia en paralelo, como en la figura 2.3.5.2.

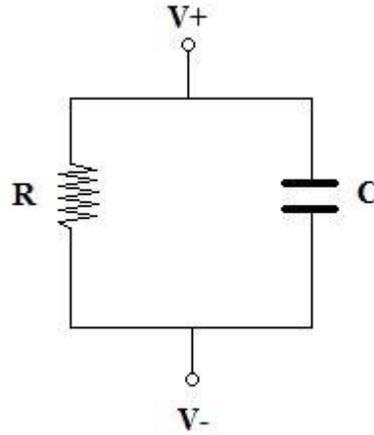


Figura 2.3.5.2.- Circuito equivalente de un dieléctrico con fugas de corriente.

La corriente capacitiva está asociada con la parte real, ϵ' , de la permitividad, mientras que la resistiva lo está con la parte imaginaria, ϵ'' . De tal manera que mientras mayor sea ϵ'' , el material será un peor aislante. Por ello, el factor de *pérdidas dieléctricas*, $\tan \delta$, se define como:

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad 2.3.5.3$$

Para fines prácticos se considera que si las pérdidas dieléctricas son cercanas o mayores que 0.1, el material es un mal dieléctrico ya que su corriente de fuga es grande; por otro lado, para los mejores aislantes $\tan \delta$ es aproximadamente de 10^{-5} .

Existen una diversidad de métodos para medir la permitividad, el que se adopte queda determinado por la naturaleza de la muestra así como por el rango de frecuencias en las que se debe hacer la medición. Uno de los métodos más utilizados se basa en un Puente de Schering, cuyo diagrama se muestra en la figura 2.3.5.3.

El puente de Schering trabaja generalmente en el intervalo de frecuencias de los 10^2 a los 10^7 Hertz. En el diagrama (Fig. 2.3.5.3) C y R representan la capacitancia y resistencia de la muestra a medir; C_2 y C_3 son capacitores estándares calibrados y R_1 y R_2 son resistencias iguales. En el uso, C_2 y C_3 son ajustados hasta que no exista corriente en el detector D.

Inicialmente, sin la presencia del dieléctrico, $C = C_0$, $R = 0$ y $R_1 = R_2$, por lo que:

$$C_0 = C_3 \quad \text{y} \quad C_2 = 0 \quad 2.3.5.4$$

Con la presencia del dieléctrico:

$$C = C_3 \quad \text{y} \quad R = R_1 C_2 / C_3 \quad 2.3.5.5$$

Si ω es la frecuencia aplicada al circuito, se tiene que $\tan \delta = \omega C_2 R_1$ y, ya que R_1 es fija, se puede obtener directamente el valor de $\tan \delta$ dependiendo de la magnitud de C_2 .

Sabiendo que $\epsilon' = C/C_0$ y que $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, se encuentra el valor de la permitividad compleja para la muestra [5].

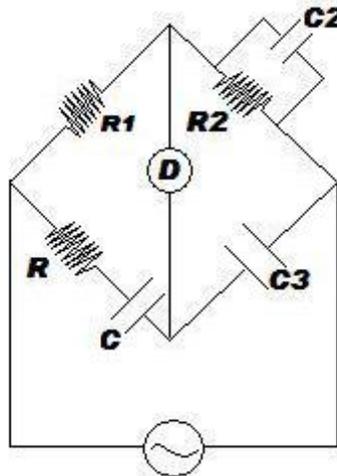


Figura 2.3.5.3.- Puente de Schering.

2.3.6.- Determinación del lazo histéresis.

La característica principal del material ferroeléctrico es presentar un lazo de histéresis, el cual se determina mediante un circuito Sawyer-Tower como el mostrado en la figura 2.3.6.1. En dicho circuito, un condensador de referencia, C_o , se pone en serie con el condensador cuyo dieléctrico es la muestra (el ferroeléctrico). La caída de potencial, V_y , a través del condensador de referencia, puede medirse en el eje-y de un osciloscopio, de tal manera que la carga Q almacenada en este condensador queda dada por:

$$Q = C_o V_y \quad (2.3.6.1)$$

Como los condensadores están en serie, su carga es la misma, por lo que la polarización en el condensador con la muestra queda expresada de la siguiente manera:

$$P_m = \frac{Q}{A} = \frac{C_o V_y}{A} \quad (2.3.6.2)$$

donde A es el área del condensador con la muestra.

Por otro lado, puesto que el condensador de referencia se escoge con una alta capacitancia, prácticamente toda la caída de potencial es a través de la muestra. Este potencial, V_x , puede detectarse en el eje-X del osciloscopio.

Sabiendo que el campo eléctrico, E , aplicado a la muestra se puede expresar como

$$E = V_x/d \quad (2.3.6.3)$$

siendo d el espesor de la muestra, el lazo de histéresis se obtiene simplemente graficando los valores P_m , expresados por la ecuación 2.3.6.2, en función del campo eléctrico E (ecuación 2.3.6.3) [14].

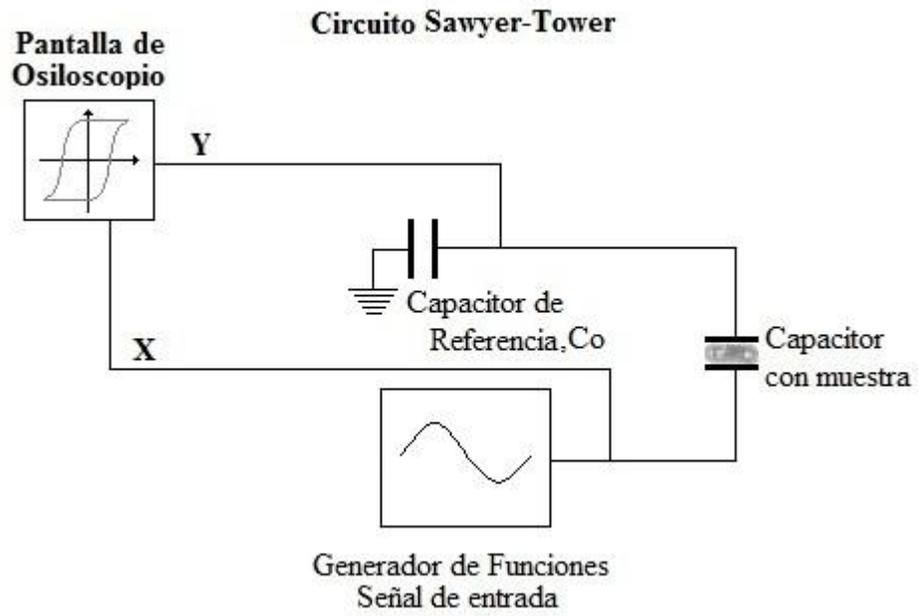


Figura 2.3.6.1.- Circuito Sawyer-Tower.

Capítulo III: Procedimientos experimentales y resultados.

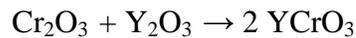
La investigación realizada se dividió en tres estudios principales: uno sobre el blanco, otro sobre electrodos y el tercero acerca de las películas delgadas de YCrO_3 . El estudio del blanco incluye la elaboración, por reacción estado sólido, y caracterización de la cerámica necesaria para el depósito de las películas delgadas de YCrO_3 . En cuanto a los electrodos, se optimizaron los parámetros de depósito de las películas de Pt y de TiO_x crecidas por erosión iónica de D. C. Por último, se optimizaron también los parámetros de depósito de las películas de YCrO_3 depositadas por erosión iónica de R. F. y por ablación láser, además de que se caracterizaron microestructuralmente y dieléctricamente.

3.1.-Blanco

Las meta principal de este trabajo de tesis es el estudio de las películas de YCrO_3 elaboradas por ablación láser y erosión iónica. En dichas técnicas es necesaria una pastilla del material en *bulto*, el cual se utiliza como blanco. Sin embargo, puesto que el YCrO_3 es un multiferroico de recién estudio [4], su método de síntesis no está optimizado. Por ello es que se elaboraron pastillas cerámicas de dicho material mediante el método de reacción en estado sólido, a dos temperaturas de sinterización [4]. Las cerámicas se caracterizaron cristalográfica y morfológicamente, en composición elemental y dieléctricamente. El análisis de resultados de este estudio, el cual se describe en detalle a continuación, permitió obtener una cerámica con la fase cristalina de YCrO_3

buscada y suficiente densidad para ser usada como blanco en el depósito de películas delgadas.

El paso inicial para la elaboración de las cerámicas es pesar y mezclar los polvos reactivos de Cr_2O_3 y Y_2O_3 , de la compañía Alfa Aesar, con purzas de 99.97% y 99.99%, respectivamente. Las cantidades de reactivo usadas fueron aquéllas que proporcionaron el balance estequiométrico de acuerdo a la siguiente reacción:



La mezcla se molió durante 5 hrs, en un mortero de Ágata, ayudados con alcohol etílico. Después se dejó secar, y una vez que se volatilizó el alcohol, los polvos se comprimieron en un troquel de 1.2 cm. de diámetro, aplicando una presión isóstática de 172.4 MPa y de 344.7 MPa con una prensa hidráulica. Las pastillas se sometieron entonces a un proceso de sinterización a temperaturas de 900°C y 1300°C, con rampas como las que se muestran en la Fig. 3.1.1, utilizando un horno de alta temperatura Thermolyne 46100.

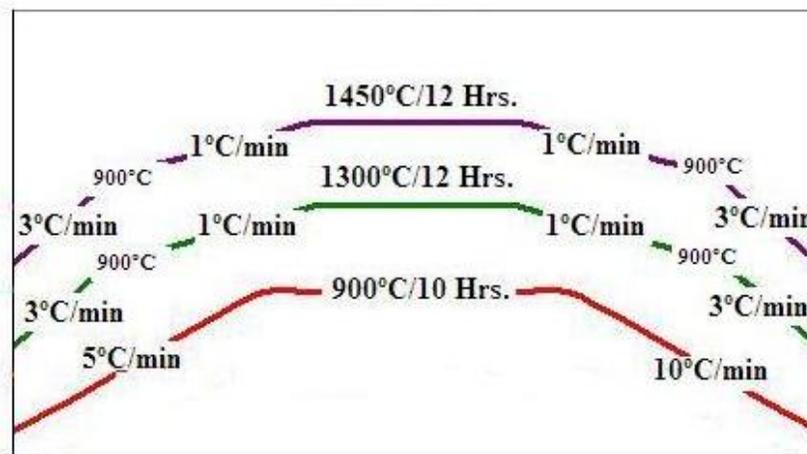
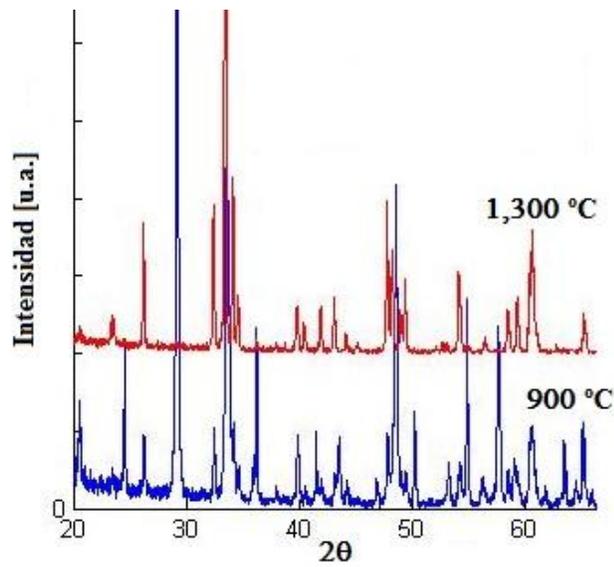
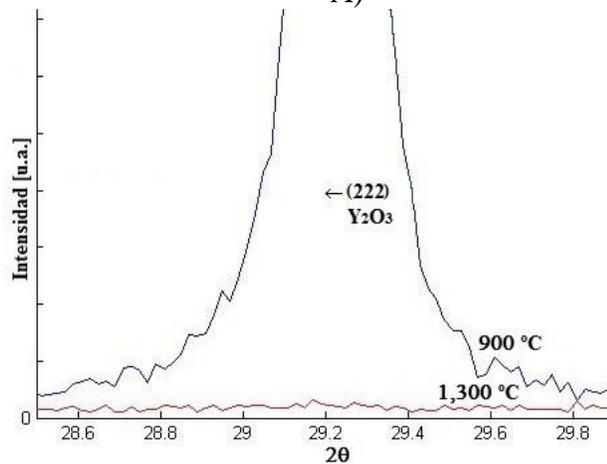


Figura 3.1.1.-Rampas de temperatura usadas durante el proceso de sinterizado de las pastillas cerámicas.

En los espectros de difracción de rayos-x de la figura 3.1.1.1, tomados en un equipo para polvos en el equipo Phillips X'Pert, con las línea K- α (1.54 Å) de Cu, se observa que a temperaturas tan bajas como 900°C al material aún no ha reaccionado por que se encuentra una fase del reactivo inicial de Y_2O_3 , sin embargo, éste desaparece completamente a 1300°C, como puede observarse en la figura 3.1.1.1 B.



A)



B

Figura 3.1.1.1.- A) Espectros de difracción de rayos-X de las pastillas cerámicas prensadas con 172.4 MPa y sinterizadas a 900°C y 1300°C y B) ampliación del pico (222) del Y_2O_3 .

Más aún, el espectro patrón para el YCrO_3 (carta número 34-0365, de International Center Diffraction Data (ICDD) 2006) y aquél de la muestra sinterizada a 1300°C , empatan perfectamente (ver figura 3.1.1.2) por lo que se concluye que a esta temperatura se obtiene la fase cristalina pura del YCrO_3 .

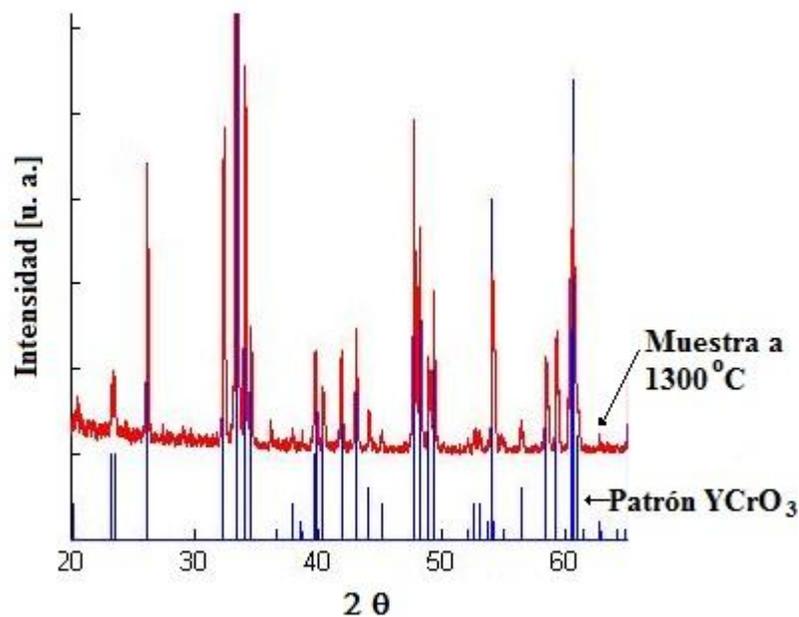


Figura 3.1.1.2.- Comparación del espectro de difracción de rayos-X de la muestra sinterizada a 1300°C y prensada con 172.4 MPa, y del espectro patrón para el YCrO_3 .

La densidad de la muestra preparada a 1300°C y 172.4 MPa, fue de 3.32 gr./cm^3 (56.95% de la densidad teórica)[16]. Puesto que en la técnica de ablación láser la absorción de energía, y la consiguiente expulsión del material, es más eficiente en los

blancos más densos, era deseable aumentar la densidad de las cerámicas. Esto se hizo incrementando la presión usada para elaborar las pastillas, a 344.7 MPa y la temperatura de sinterización a 1450°C. Las cerámicas así preparadas muestran la misma fase cristalina (ver figura 3.1.1.3) pero con una mejoría notable de la homogeneidad de los granos y un mejor contacto entre los mismos, según se observa en las micrografías de SEM de la Figura 3.1.1.4, obtenidas en un equipo JEOL JMS-5300, lo que reditúa en el incremento de la densidad a 3.67 gr/cm³.

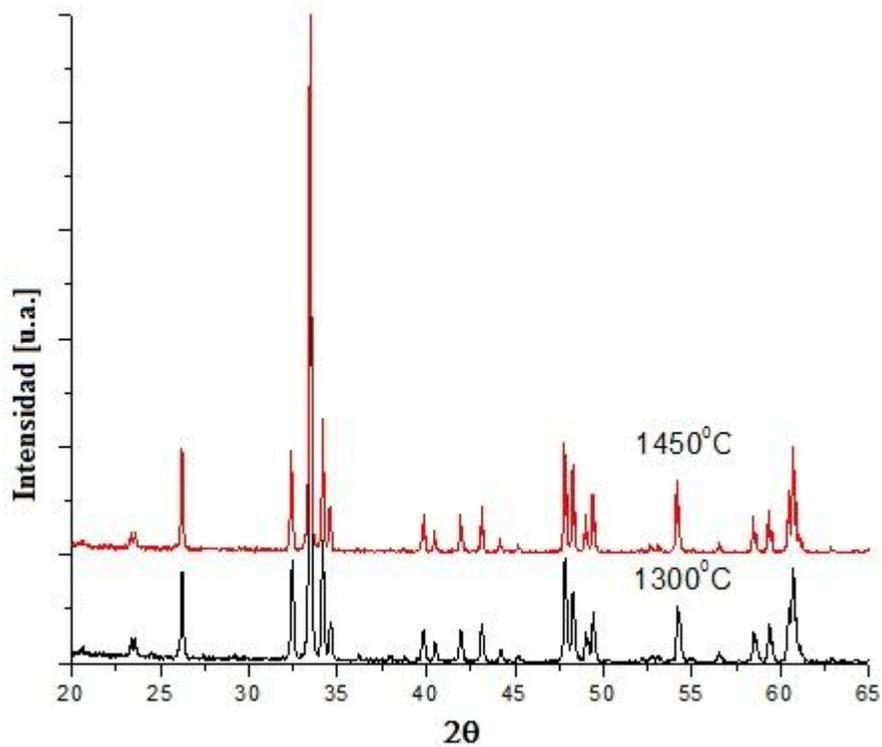
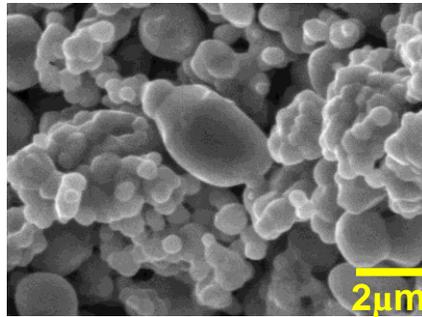
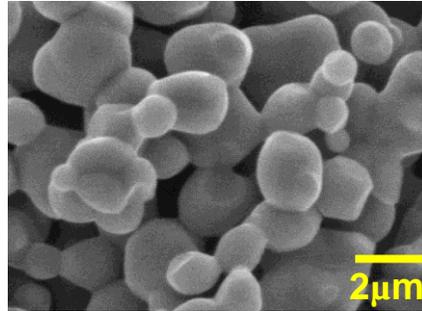


Figura 3.1.1.3.- Espectros de rayos-X de la cerámica elaborada con 172.4 MPa y sinterizada a 1300 °C; y de aquélla elaborada con 344.7 MPa y sinterizada a 1450°C.



(A)



(B)

Figura 3.1.1.4.- Micrografías de SEM de la muestras A) sinterizada a 1300°C y prensada con 172.4 MPa, y (B) sinterizada a 1450°C y prensada con 344.7 MPa.

La pastilla más densa, la sinterizada a 1450°C y preparada con 344.7 MPa, presenta la transición para-ferroeléctrica a una temperatura de ~230°C, la cual coincide con la reportada en la literatura [15]. Puesto que el material es muy poroso, el primer pico en la curva de la figura 3.1.1.5, alrededor de 120°C, podría estar asociado a la desorción de agua.

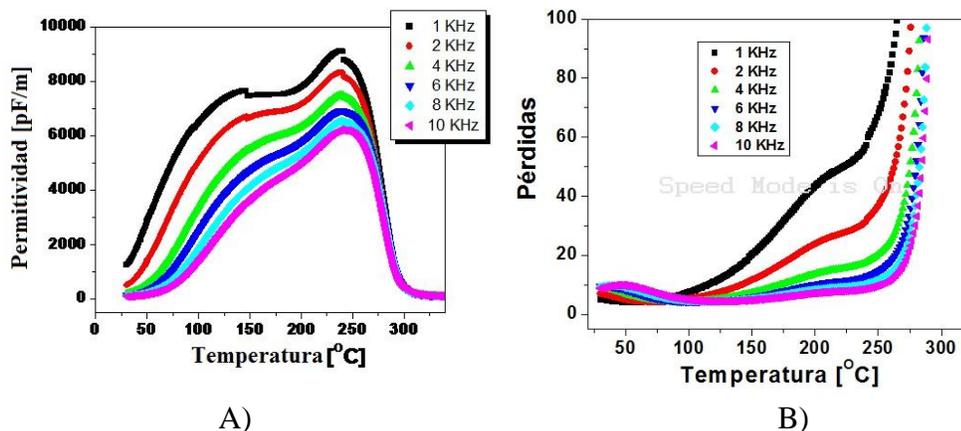


Figura 3.1.1.5.- Curva de la A) permitividad y B) pérdidas dieléctricas en función de la temperatura, de la muestra cerámica elaborada con 50 Kpsi y sinterizada a 1450° C.

De acuerdo a los resultados anteriores, la cerámica obtenida aplicando una presión de 344.7 MPa y sinterizando a 1450° C, tiene la fase cristalina buscada, de YCrO_3 , y una densidad de 3.67 gr/cm^3 suficiente para ser usada como blanco en el depósito de películas delgadas por medio de las técnicas de erosión iónica y ablación láser.

3.2.-Electrodos.

Puesto que una de las partes fundamentales del estudio de las películas delgadas del YCrO_3 es la caracterización de sus propiedades dieléctricas, se hizo necesario elaborar arreglos de condensadores como el que se esquematiza en la figura 3.2.1. En dicho esquema se muestra la película de YCrO_3 contenida entre electrodos de Platino. El Pt se usa porque no se oxida fácilmente a las temperaturas de trabajo aquí usadas para el crecimiento de las películas subsecuentes (por debajo de los 1000°C). El electrodo inferior es una película continua, mientras los electrodos superiores son pequeños círculos (de $\sim 300\mu\text{m}$ de diámetro) que se depositan con una mascarilla.

Por compatibilidad con la industria microelectrónica actual, el condensador se fabricó sobre substratos de silicio. Pero como el silicio es un elemento de fácil oxidación, su superficie siempre está cubierta por una capa de óxido de Silicio (SiO_2). Puesto que el Platino no se adhiere bien al SiO_x es necesario depositar una capa intermedia de TiO_x y así promover dicha adherencia.

En consecuencia, el estudio sobre los electrodos incluye como primer parte, la elaboración y caracterización de las películas de TiO_x , tema que se trata enseguida.

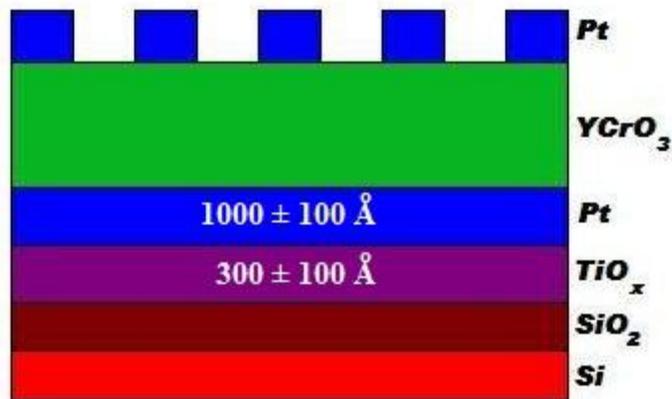


Imagen 3.2.1.- Esquema de los condensadores de películas de YCrO_3 con electrodos de Platino, sobre substratos de Silicio y su óxido, utilizando una capa adherente de TiO_x .

3.2.1 Películas de TiO_x .

Para asegurar una buena adherencia de una película delgada en un cierto material es necesario tomar en cuenta varios aspectos como la temperatura de depósito, la limpieza de los materiales y la compatibilidad química, entre otros. En cuanto a la compatibilidad química se tiene que, en general, los metales se adhieren mejor a los metales y los óxidos a los óxidos por que el tipo de enlaces es el mismo en cada caso [15]. Por ello, si

se deposita directamente Pt sobre substratos de SiO_x/Si, la película se desprende fácilmente. En cambio, si se utiliza una película intermedia de TiO_x ésta, por ser un óxido, se enlaza fuertemente con el SiO₂, pero el Ti sigue siendo lo suficientemente reactivo como para establecer enlaces metálicos con el Pt [17].

Puesto que el grado de oxidación es importante para que la película de TiO_x cumpla su función de enlazarse al electrodo inferior y el substrato, se depositaron por erosión iónica de DC, películas de TiO_x con diferentes flujos de oxígeno y en las siguientes condiciones:

Técnica	Erosión iónica de DC
Blanco	Ti
Corriente (fija)	370 ±0.05 mA
Temperatura	25 ± 1 °C
Distancia blanco-substrato	6.30 ±0.05 cm
Voltaje	360 ± 10 V
Presión de argón	10.00 ±0.01 mTorrs
Flujo de oxígeno (variable)	0.00, 13.00, 14.00, 15.00, 16.00 ±0.01 sccm

Tabla 3.2.1.1.- Condiciones de depósito de las películas de TiO_x elaboradas por erosión iónica de DC

Flujo de oxígeno ±0.01 [sccm]	Tasa de depósito ±0.05 [Å/seg]
0.00	4.3
13.00	4.8
14.00	5.0
15.00	5.1
16.00	2.9

Tabla 3.2.1.2.- Tasas de depósito de las películas de TiO_x en función del flujo de oxígeno utilizado.

En los espectros de EDS de la figura 3.2.1.1, obtenidos con un detector KEVEX, modelo Delta 1, instalado en el mismo equipo de SEM antes mencionado, se puede ver que dentro de la resolución del aparato, no hay elementos contaminantes y que la película de Ti se oxida a medida que aumenta el flujo de oxígeno.

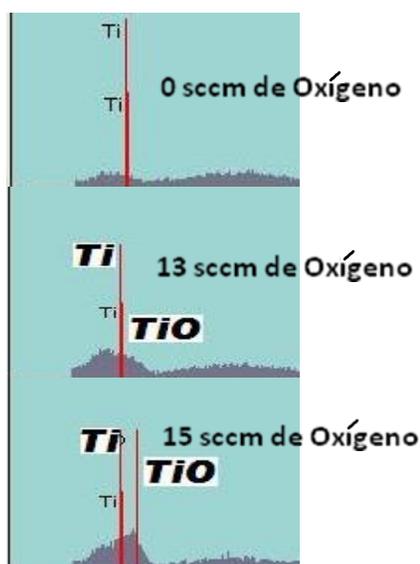


Figura 3.2.1.1.- Espectros de EDS donde se muestra el cambio en el pico de Ti en función del aumento en el flujo de oxígeno.

Los difractogramas de rayos-X de la figura 3.2.1.1 confirman lo observado en los espectros de EDS, esto es, que efectivamente el Ti se oxida cuando se usa oxígeno

durante el depósito. Más aún, para flujos de oxígeno de entre 13 y 15 sccm se produce la fase cristalina de rutilo (carta cristalográfica #780720 de International Center Diffraction Data (ICDD) 2006), donde $x=0.89$ en la fórmula TiO_x . Cuando el flujo de oxígeno alcanza los 16sccm, no se observan fases cristalinas, seguramente por la formación de TiO_2 amorfo, además se reducen a 2.9 \AA/seg la tasa de depósito por el inicio del *envenenamiento* del blanco, esto es, el cambio en la composición de la superficie del blanco como consecuencia de la reacción con los gases empleados [19].

Puesto que para la menor cantidad de oxígeno usada, de 13 sccm, la oxidación de Ti es suficiente para generar una buena adherencia Pt-substrato, éste fue el flujo escogido para elaborar las películas de TiO_x subsecuentes. Cabe mencionar que el pico más alto en el espectro de 13 sccm de oxígeno de la figura 3.2.1.2, de Si(111), puede deberse a que parte de la superficie del substrato quedó descubierta durante la toma del espectro.

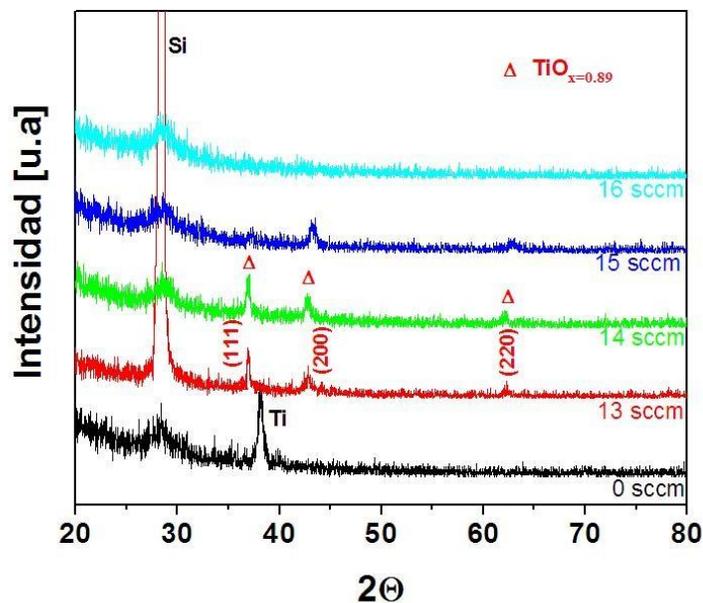


Figura 3.2.1.2.- Espectros de difracción de rayos-X de las películas de TiO_x depositadas por erosión iónica DC usando diferentes flujos de oxígeno.

3.2.2.- Películas de Platino.

Sobre películas de TiOx elaboradas con un flujo de 13 sccm de oxígeno y de $\sim 300\text{\AA}$, espesor suficiente para promover la adherencia del Pt [15], se crecieron películas de Pt por la técnica de erosión iónica en DC, a temperatura ambiente, en las condiciones especificadas en la Tabla 3.2.1, utilizando un blanco de Target Materials Inc. con 99.99% de pureza.

Técnica	Erosión iónica de DC
Blanco	Pt
Corriente (Fija)	1.00 ± 0.05 mA
Temperatura	27 ± 1 °C
Distancia blanco-substrato	6.30 ± 0.05 cm
Voltaje	360 ± 10 V
Presión de argón	10.00 ± 0.01 mT
Potencia	34.0 ± 0.1 Watts

Tabla 3.2.2.1.- Condiciones de depósito de los electrodos inferiores de Pt elaborados por erosión iónica DC.

La morfología de las películas de Pt mostrada en la figura 3.2.2.1, determinada por SEM, muestran que la superficie del depósito es uniforme y con poca rugosidad. Los estudios de EDS, por otro lado, confirman que no existen contaminantes en los depósitos ya que sólo aparecen los elementos esperados (ver figura 3.2.2.2). Además, en los difractogramas de rayos-X (como el de figura 3.2.2.3) se observa que las películas de Pt crecen preferencialmente en la dirección (111), como en otros depósitos de Pt

elaborados en las mismas condiciones [15]. Con tales características, las películas de Pt pueden considerarse de suficiente calidad para crecer sobre ellas las películas de YCrO_3 .

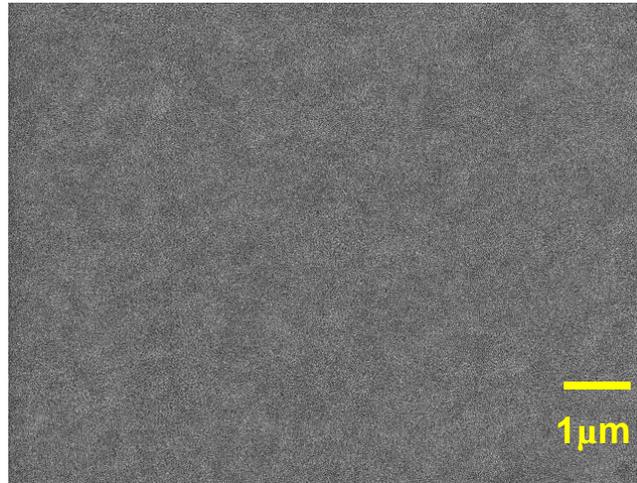


Figura 3.2.2.1.- Imagen de SEM de una película de Pt depositada sobre $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{Si}$.

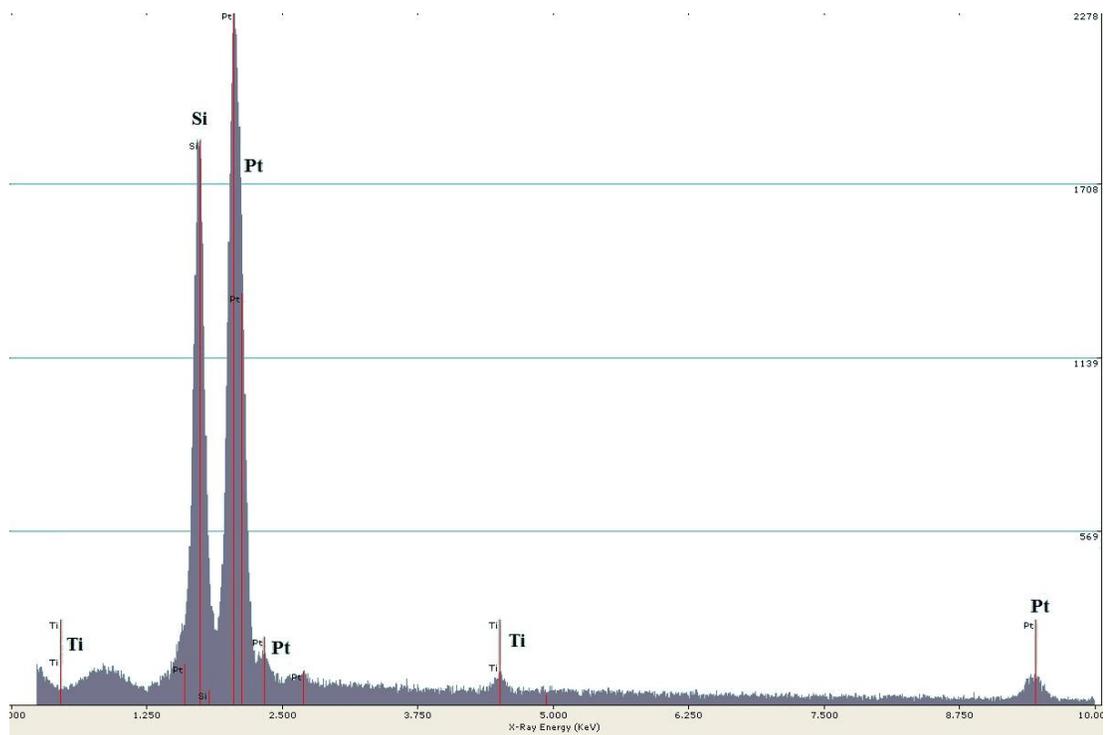


Figura 3.2.2.2.- Espectro de EDS de una película de Pt elaborada sobre $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{Si}$.

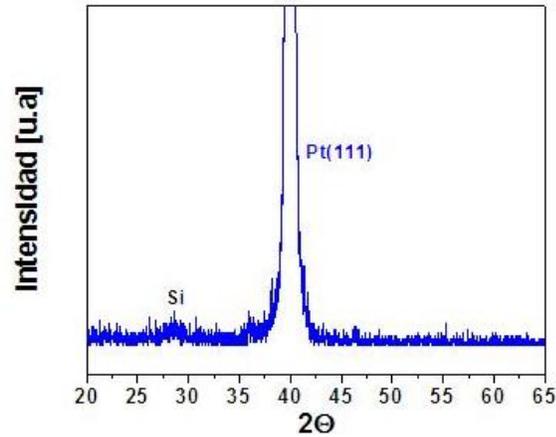


Figura 3.2.2.3.- Difractograma de rayos-X de una película de Pt/TiO_x/SiO_x/Si.

3.3.- Películas de YCrO₃.

Puesto que las características de una película dependen fuertemente de la técnica de crecimiento empleada y del valor de los parámetros de depósito, las películas de YCrO₃ se crecieron por dos técnicas diferentes, ablación láser y erosión iónica, variando las condiciones de depósito, específicamente la temperatura y presión de oxígeno, con el fin de comparar y escoger la técnica además de las condiciones que producen los depósitos de mejor calidad cristalográfica y dieléctrica.

3.3.1.- Películas de YCrO₃ depositadas por Ablación Láser.

El depósito por láser pulsado (PLD) presenta las ventajas de ser rápido y, bajo las condiciones adecuadas de depósito, de transportar la estequiometría del blanco a la película. En esta técnica no existe una teoría exacta que permita relacionar los parámetros de depósito con las características de la película y lo que suele hacerse cuando se quiere crecer un nuevo material, es partir de las condiciones de depósito

usadas en materiales similares. Así entonces, tomando en cuenta que el YCrO_3 es un óxido con una estructura perovskita (ver figura 3.3.1.1), como muchos de los ferroeléctricos ya conocidos, se decidió partir de los parámetros que se enlistan en la tabla 3.3.1.1, parecidos a los usados en la literatura para compuestos similares [6,10]. El láser usado fue uno de excímero de KrF, modelo Lextra 200 de Lambda Physics, que emite en una longitud de onda de 248nm.

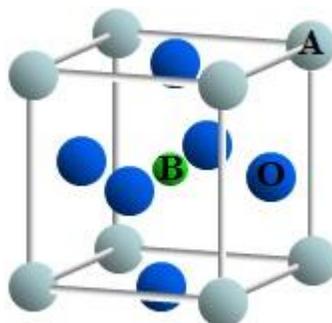


Figura 3.3.1.1.-Estructura perovskita: celda cúbica asociada a un compuesto con fórmula ABO_3 , donde A, el catión de mayor tamaño, se encuentra en los vértices del cubo; B se coloca en el centro de la estructura y los oxígenos en las caras.

Técnica	Depósito por ablación láser
Blanco	Cerámica de YCrO_3
Substratos	$\text{Pt}(1000\text{Å})/\text{TiO}_x(300\text{Å})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$
Fluencia del láser	$\sim 1 \text{ J/cm}^2$
Frecuencia de pulsos	$5 \pm 1 \text{ Hz}$
Presión de oxígeno	$100.00 \pm 0.01 \text{ mTorr}$
Distancia blanco-substrato	$5.00 \pm 0.05 \text{ cm}$
Temperaturas de depósito	$500^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}$ y $800^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

Tabla 3.3.1.1.- Parámetros de depósito de las películas elaboradas por ablación láser usando un blanco de YCrO_3 .

El espesor de las películas, medido con un perfilómetro Dektak³ST de Veeco Instruments, fue de $\sim 1500\text{\AA}$. Sin embargo, es importante mencionar que la técnica de ablación láser tiene la desventaja de producir películas poco uniformes, consecuencia de la distribución de plasma descrita en el capítulo 2 y, que el espesor proporcionado corresponde sólo a una parte del depósito. Así que, de ser requerido, sería necesario realizar medidas de espesor a lo largo de toda la película, pasando por la región central. Proceso que no fue necesario, de acuerdo a los resultados obtenidos, como se explicará más adelante.

Las fases cristalinas presentes en las películas preparadas, ya sea por ablación láser o erosión iónica, se determinaron a partir de los espectros de difracción de rayos-X. En el caso de utilizar un blanco de YCrO_3 y crecer depósitos sobre sustratos de $\text{Pt/TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{Si}$, que fue lo que se hizo, los espectros asociados pueden mostrar picos pertenecientes al sustrato y a compuestos que se forman a partir de la disociación del YCrO_3 durante el proceso de ablación o erosión del blanco, transporte al sustrato y crecimiento en éste último. En la figura 3.3.1.2 se grafican los espectros patrón (cartas cristalográficas números 09-0332, 41-1105, 34-0365 y 16-0249 de International Center Diffraction Data (ICDD) 2006) de las fases que se identificaron en los difractogramas de rayos-X de las diferentes películas depositadas por ablación láser y erosión iónica, a partir de un blanco cerámico de YCrO_3 .

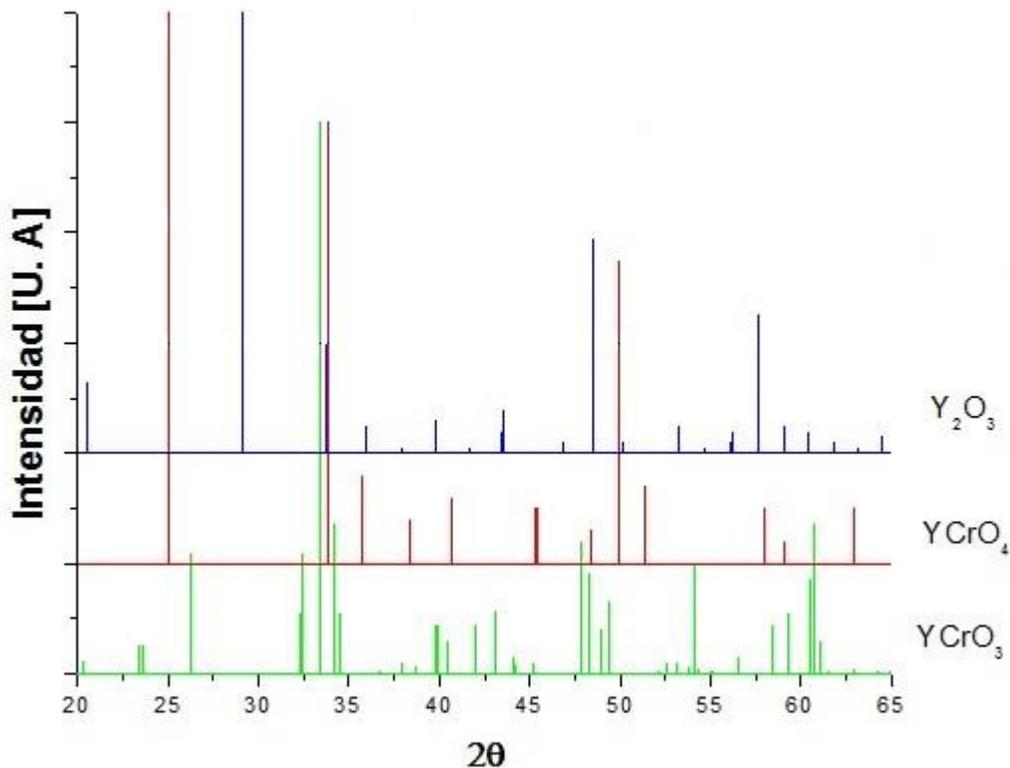


Figura 3.3.1.2.- Patrones de difracción de rayos-X de las diferentes fases cristalinas que aparecen en las películas depositadas sobre sustratos de Pt/TiO_x/SiO_x/ Si, usando un blanco de YCrO₃.

3.3.1.1.- Influencia de la temperatura en las películas.

En las condiciones de la tabla 3.3.1.1 se crecieron películas a diferentes temperaturas de depósito, a saber, en el intervalo de 500 hasta 800°C. Sus espectros de difracción de rayos-x se encuentran en la figura 3.3.1.1. Como puede observarse, todos los espectros muestran picos de Y₂O₃, indicativo de que en el proceso de ablación se disoció el YCrO₃ en el blanco, dando lugar a la formación de Y₂O₃ que se incorporó a las películas. También aparece YCrO₄, lo que es congruente con los resultados de termogravimetría y calorimetría publicados en la literatura [16], obtenidos en una muestra inicialmente

amorfa, sintetizada por combustión, y que se reproducen en la figura 3.3.1.1.2, según los cuales el YCrO_4 se forma a los $\sim 340^\circ\text{C}$ y desaparece alrededor de los 700°C . Sin embargo, de acuerdo a ése mismo reporte [16], el YCrO_3 puro debería obtenerse a una temperatura de 800°C lo que no pasa en la película correspondiente, debido seguramente, a la diferencia entre los procesos de preparación de las muestras.

Potencia:	5 ± 1 Hz.
Presión de Oxígeno:	100.00 ± 0.01 mT
Fluencia:	~ 1 J/cm ²
Tasa de depósito:	2.50 ± 0.01 Å/s
Temperatura:	500, 600, 700 y 800 ± 1 °C

Tabla 3.3.1.1.- Parámetros de depósito de las películas elaboradas por ablación laser usando un blanco de YCrO_3 .

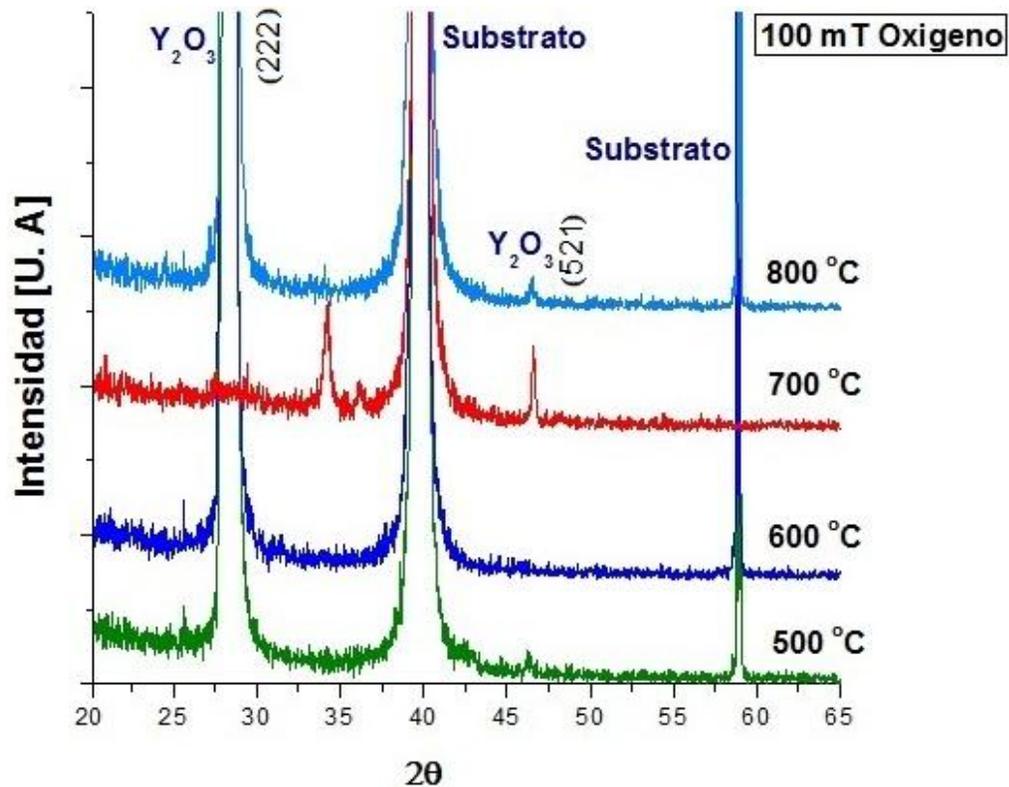


Figura 3.3.1.1.1.- Espectros de rayos-X de las películas depositadas a diferentes temperaturas, sobre sustratos de Pt/TiO_x/SiO_x/ Si, usando un blanco de YCrO_3 en la técnica de ablación láser.

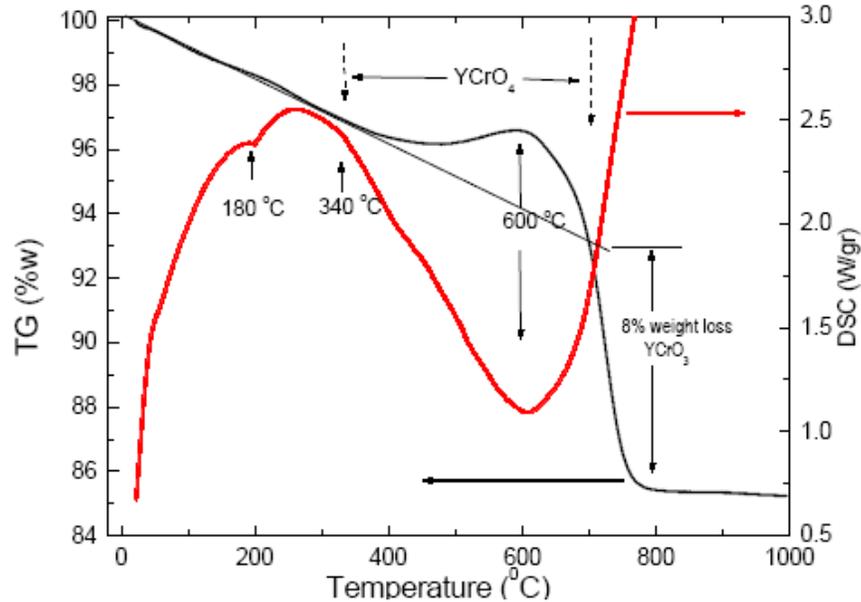


Figura 3.3.1.1.2.- Gráficas de pérdida en peso (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) contra temperatura, de una muestra de YCrO_3 obtenida por combustión. Imagen tomada del trabajo de Durán *et al* [16].

3.3.1.2.-Influencia de la presión de oxígeno en las películas.

En los compuestos de óxidos parecidos al YCrO_3 , los depósitos elaborados por ablación láser y erosión iónica suelen realizarse en presencia de un flujo de oxígeno para compensar las posibles pérdidas del elemento en cuestión. Si la cantidad de oxígeno es poca, puede no compensar las pérdidas mencionadas, si es demasiada, las especies tienen un mayor número de colisiones, donde podrían perder la energía necesaria para disociar el oxígeno molecular. Por ello, se hace necesario variar la presión de oxígeno usada durante el depósito, para determinar así la cantidad óptima que produce mejores películas. Así entonces, siendo que en los previos depósitos aparece YCrO_4 , para evitar su formación, y promover la del YCrO_3 , que requiere menos oxígeno, se redujo la cantidad de este elemento de 100 mTorr a 10 mTorr, e inclusive se hicieron depósitos

sin flujo alguno de este elemento. En la figura 3.3.1.3 puede apreciarse el efecto de tal variación de oxígeno en las películas depositadas en las condiciones de la tabla 3.3.1.2. Se puede notar en dicha figura que en las muestras con menos cantidad de oxígeno se tiene un crecimiento con mas fases, además de que no se evita la formación del $YCrO_4$ y la incorporación de Y_2O_3 .

Potencia:	5 ± 1 Hz.
Presión de Oxígeno:	0.00, 10.00, 100.00 y 400.00 ± 0.01 mT
Potencia:	189 ± 1 mJ
Tasa de depósito:	2.50 ± 0.01 Å/s
Densidad de Energía:	~ 1 J/cm ²
Temperatura:	800 ± 1 °C

Tabla 3.3.1.2.-Parámetros de depósito de las películas elaboradas por ablación láser usando un blanco de $YCrO_3$, variando la presión de oxígeno.

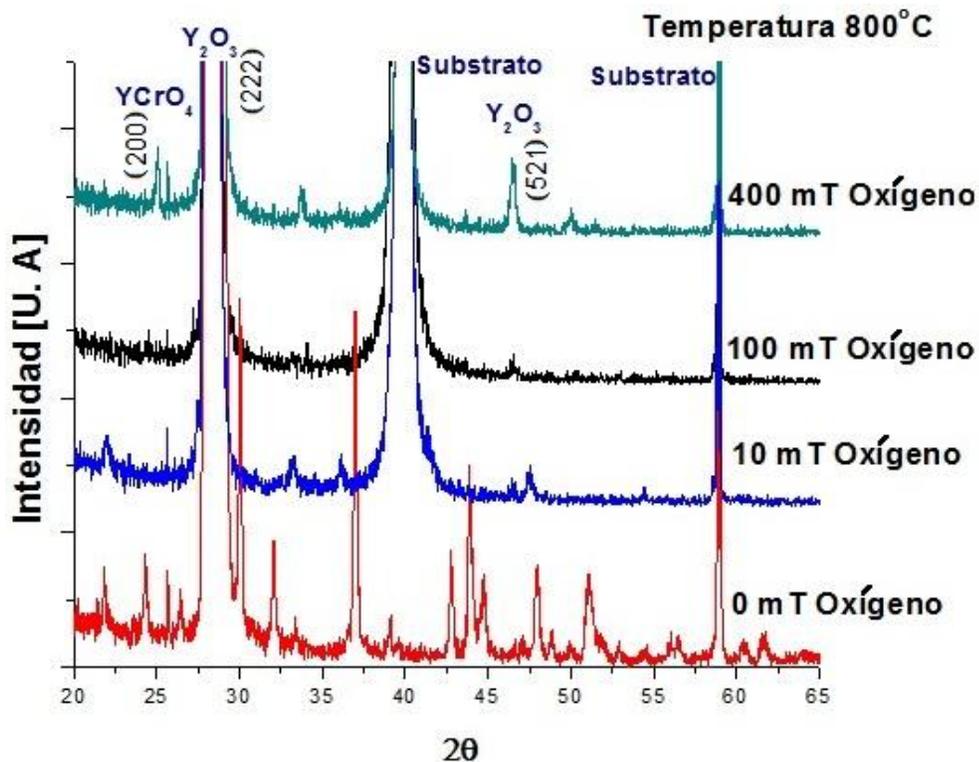


Figura 3.3.1.3.- Espectros de rayos-X de las películas depositadas con diferentes presiones de oxígeno, sobre sustratos de Pt/TiO_x/SiO_x/ Si, usando un blanco de $YCrO_3$ en la técnica de ablación láser.

Todas las películas exhiben superficies con partículas como las de la imagen de SEM de la figura 3.3.1.4., debidas al fenómeno de *splashing*, propio de la técnica, en cual consiste en la formación de gotas de material fundido en el blanco, que se transportan al sustrato.

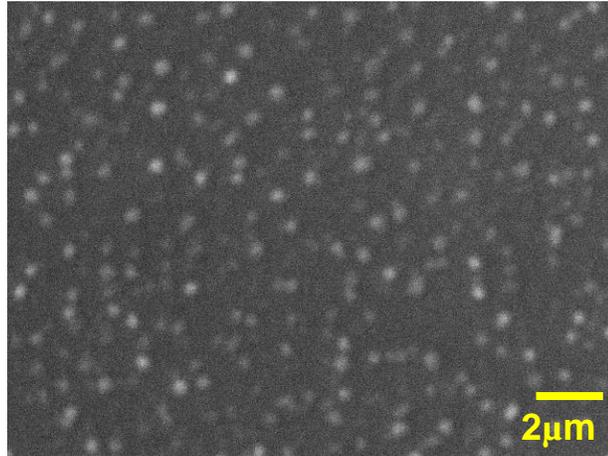


Figura 3.3.1.4.- Imágenes de SEM de una película depositada a 800°C, sobre sustratos de Pt/TiO_x/SiO_x/ Si, usando un blanco de YCrO₃ en la técnica de ablación láser.

En consecuencia, debido a que las películas elaboradas por ablación láser siempre presentaron fases cristalinas diferentes a la del YCrO₃, además de la presencia de partículas producto del *splashing*, se decidió utilizar una técnica de depósito alterna: la de erosión iónica.

3.3.2.- Películas de YCrO₃ depositadas por erosión iónica.

La técnica de erosión iónica produce películas con superficies suaves, buena adherencia, homogéneas y con la composición deseada, la que se obtiene muchas veces a temperaturas menores que las requeridas en otras técnicas ya que las especies

generadas son suficientemente energéticas como para provocar las reacciones requeridas [10]. Además, se pueden obtener espesores uniformes en grandes áreas y los resultados son reproducibles, por lo que erosión iónica es una de las técnicas más usadas en la industria y la investigación.

Las películas que se depositaron mediante esta técnica, donde se usó una radiofrecuencia de 13.56 MHz, preestablecida para los equipos de investigación, se crecieron a partir del blanco cerámico de YCrO_3 descrito en el punto 3.1. Las condiciones de depósito de las películas se presentan en la tabla 3.3.2.1. El espesor de los depósitos, de $\sim 5500\text{Å}$, se escogió suficientemente alto como para definir bien picos en los espectros de difracción de rayos-X. Además, para reducir el tiempo de proceso, los substratos de $\text{Pt/TiO}_x/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$, cuyo espectro de difracción se puede encontrar en la figura 3.3.2.1, se compraron a la compañía Radiant Technologies.

Técnica	Erosión iónica de RF
Blanco	YCrO_3
Substratos	$\text{Pt}(1000\text{Å})/\text{TiO}_x(300\text{Å})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$
Presión de Argón	10.00 ± 0.01 mTorr
Presión de (Argón+Oxígeno)	12.8 ± 0.3 mTorr
Tasa de depósito	0.61 ± 0.01 Å/s
Potencia RF	250 ± 1 Watts
Distancia blanco-substrato	6.3 ± 0.05 cm.
Temperaturas de depósito	Ambiente, 500^0C , 600^0C y $700^0\text{C} \pm 1^0\text{C}$

Tabla 3.3.2.1.- Condiciones de depósito de las películas crecidas por erosión iónica de RF usando un blanco de YCrO_3 .

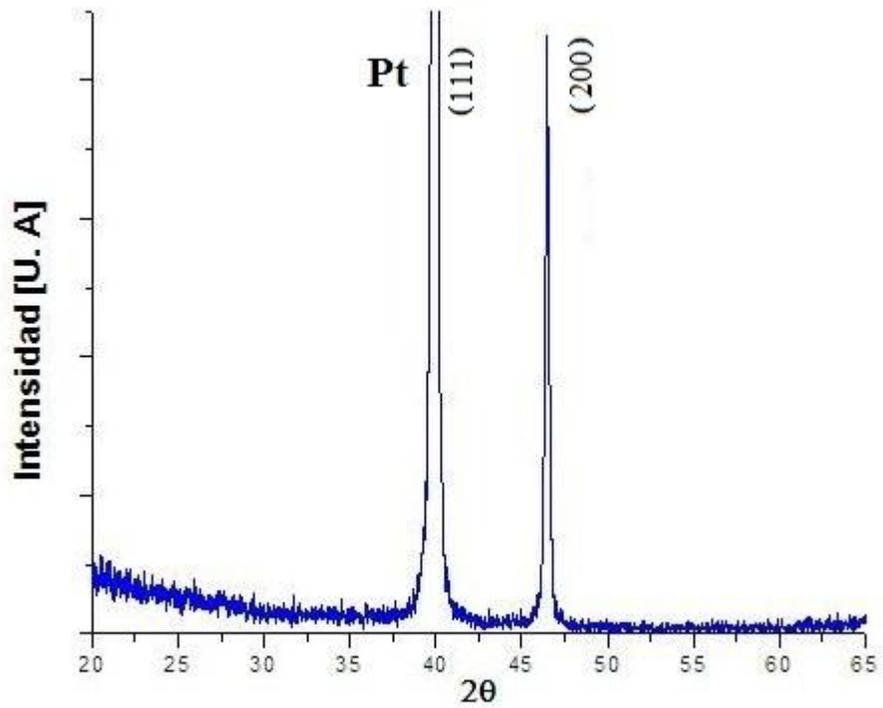


Figura 3.3.2.1.- Espectro de difracción de rayos-X de un sustrato de Pt/TiO_x/SiO_x/Si(100) de la compañía de Radiant Technologies.

De acuerdo a los resultados de EDS, como el que se encuentra en la figura 3.3.2.2, ninguna de las películas contiene elementos que no sean los esperados, por lo que se descarta alguna posible contaminación durante el proceso de depósito.

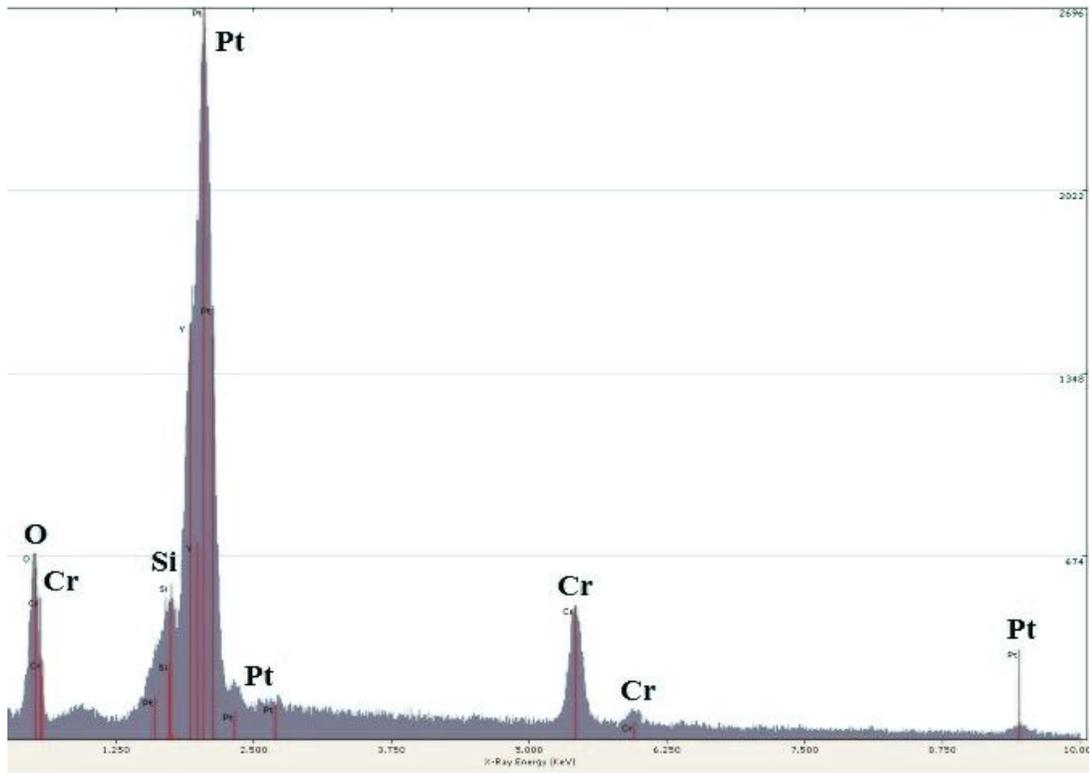


Figura 3.3.2.2.- Espectro de EDS de la película depositada a 600°C, sobre sustratos de Pt/TiO_x/SiO_x/Si, usando un blanco de YCrO₃ en la técnica de erosión iónica de RF.

Al igual que en ablación láser, se monitoreó la influencia de la temperatura en las características de las películas. En los espectros de difracción de rayos-X de la figura 3.3.2.3, en los depósitos realizados a 600°C y por debajo de esta temperatura, no se observan otros picos más que los del sustrato, mientras que a 700°C aparecen Y₂O₃ y el YCrO₄. La presencia de este último corroborada por difracción de rayos-X de *haz rasante* (figura 3.3.2.4), esto es, usando rayos-X que inciden a ángulos pequeños (de menos de 3°), realizados en un depósito elaborado en las mismas condiciones de la tabla 3.3.2.1, a 700°C, sólo que sobre sustratos de cuarzo, el cual es amorfo y por lo tanto no muestra picos en el difractograma, lo que facilita el análisis.

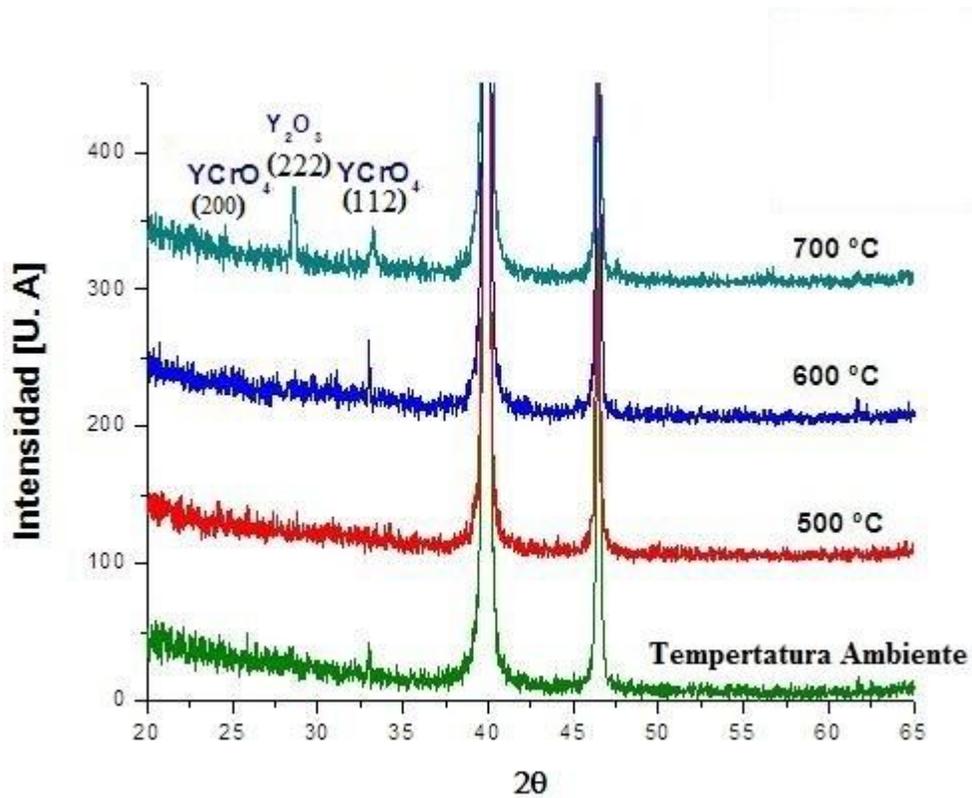


Figura 3.3.2.3.- Espectros de difracción de rayos-X de las películas depositadas a diferentes temperaturas, sobre sustratos de Pt/TiO_x/SiO_x/ Si, usando un blanco de YCrO₃ en la técnica de erosión iónica de RF.

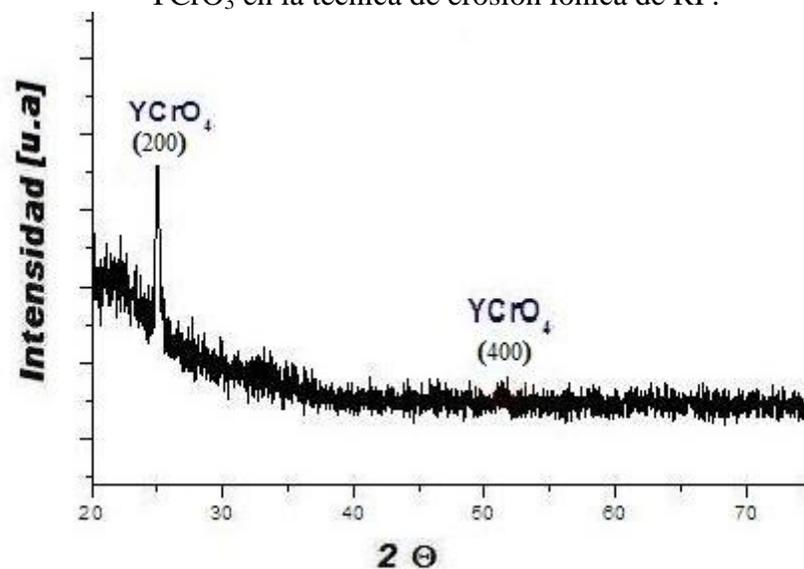


Figura 3.3.2.4.- Espectros de difracción de rayos-X de haz rasante, tomados a 1.5°, de una película depositada a 700°C, sobre cuarzo, usando un blanco de YCrO₃ en la técnica de erosión iónica de RF.

Para evitar la formación del YCrO_4 y favorecer la de YCrO_3 , basados nuevamente en la gráfica de la figura 3.3.1.1.2 publicada por A. Durán y colaboradores [16], se podría aumentar la temperatura por encima de los 700°C . Sin embargo, tales temperaturas podrían dañar el calefactor empleado en el equipo de erosión iónica, por lo que se optó por una vía alterna que, incluso, en un proceso industrial, resulta más económica, la cual consiste en hacer los depósitos a temperatura ambiente y después someterlos a un tratamiento térmico a 800°C o a temperaturas mayores. Este proceso se realizó en la misma película cuyo espectro de difracción de rayos-X corresponde al indicado como “temperatura ambiente” en la figura 3.3.2.3. El tratamiento térmico se llevo a cabo a 800°C y a 900°C , por 3 hrs, en una atmósfera de aire. Los resultados de difracción de rayos-X de las películas así tratadas se encuentran en la figura 3.3.2.5. En ellos se observa claramente la aparición de la fase cristalina pura del YCrO_3 con el tratamiento térmico a 800°C , y su mejor definición al aumentar la temperatura a 900°C .

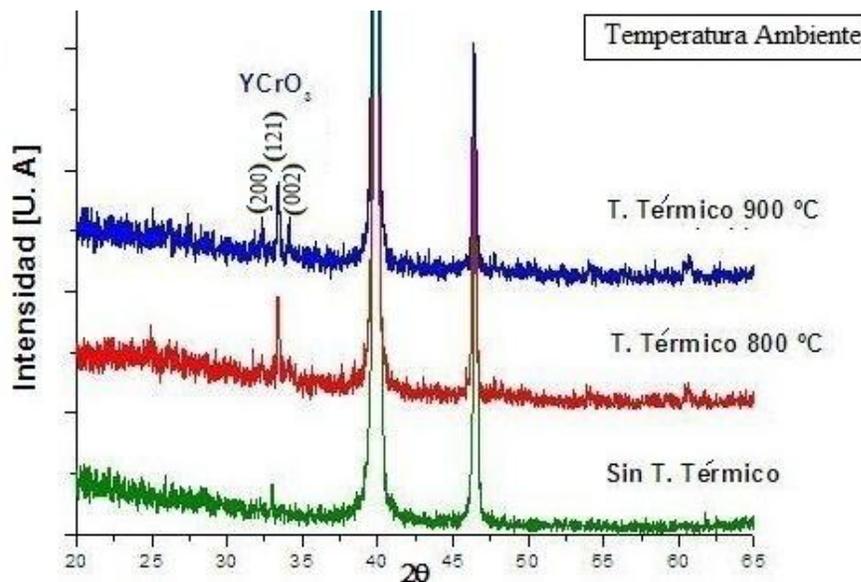


Figura 3.3.2.5.- Espectros de difracción de rayos-X de las película depositada a temperatura ambiente por erosión iónica de RF, y después horneada a 800°C y 900°C .

Cuando se realiza un proceso de horneado de sistemas de películas cuyos coeficientes de dilatación térmica son muy disímiles, como es el caso particular del Pt y el YCrO_3 , los esfuerzos generados pueden fácilmente ocasionar grietas en la película con el menor coeficiente de dilatación. Situación que puede evitarse si las rampas de temperatura son suficientemente lentas [4]. En el caso de los tratamientos térmicos aquí realizados, se usaron rampas de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, tanto de subida como de bajada, con lo que se obtuvieron superficies libres de grietas, según se aprecia en las imágenes de SEM de la figura 3.3.2.6.

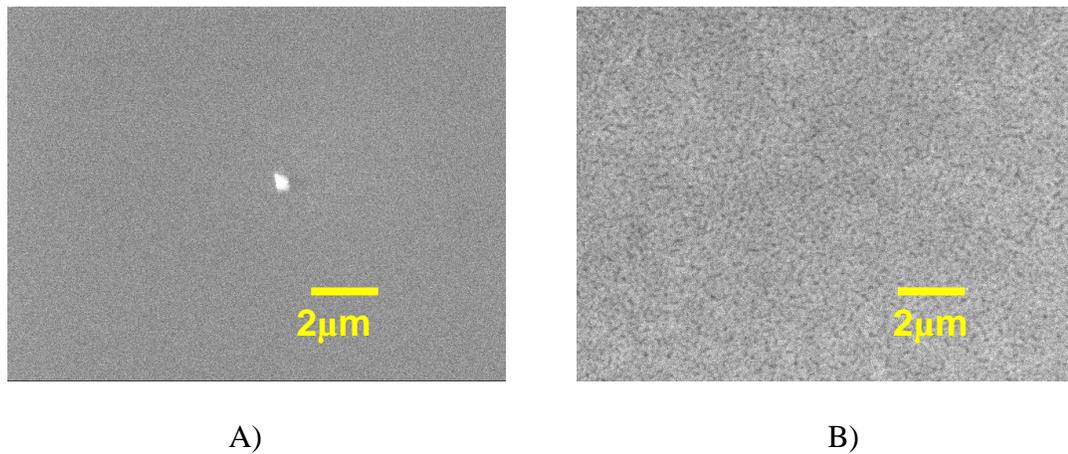


Figura 3.3.2.6.- Micrografías de SEM de la película depositada a temperatura ambiente, por erosión iónica de RF, A) antes y B) después del tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/3\text{hrs}$.

A las películas tratadas térmicamente a 800°C y 900°C se les colocaron electrodos superiores de Pt, bajo el mismo procedimiento descrito en la sección 3.2.2, sólo que usando una mascarilla con orificios de alrededor de $350\ \mu\text{m}$ de diámetro, según se observa en imagen de SEM de la figura 3.3.2.7.

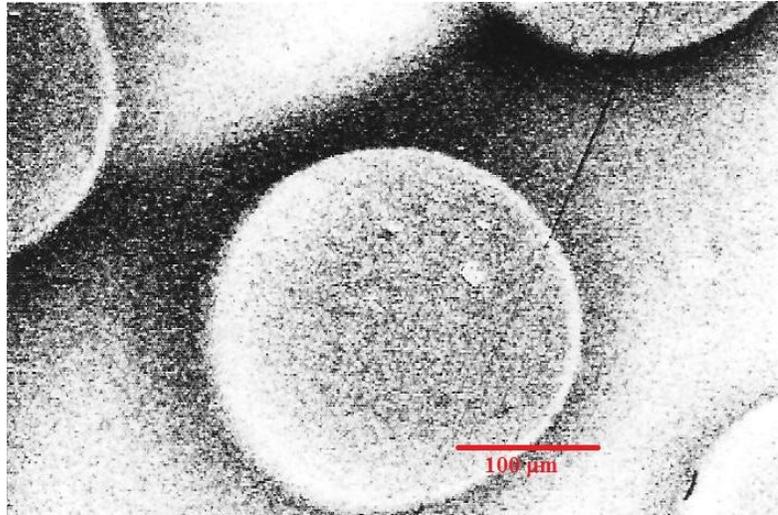


Figura 3.3.2.7.- Imagen de SEM que muestra algunos electrodos superiores de Pt sobre la película de YCrO_3 .

En cada uno de los condensadores realizaron medidas de polarización en función del voltaje aplicado. Todas las curvas tuvieron una forma circular similar a la que se aprecia en la figura 3.3.2.8, característica de muestras con altas pérdidas dieléctricas.

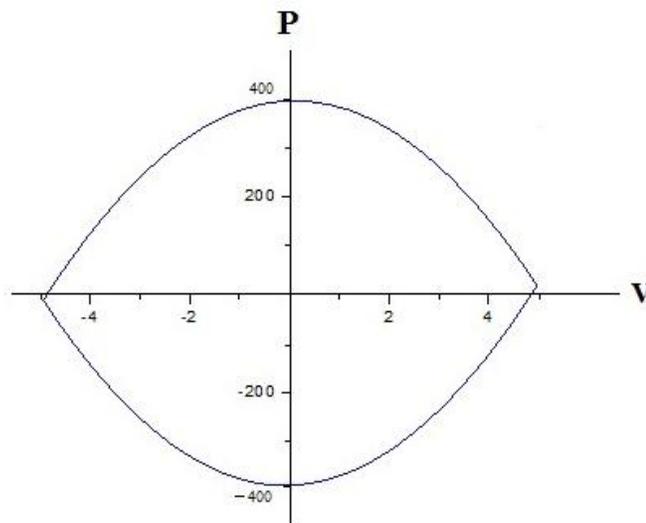


Figura 3.3.2.8.- Curva de polarización vs. voltaje obtenidos en la película depositada a temperatura ambiente, por erosión iónica, a partir de un blanco de YCrO_3 , y horneada posteriormente a $900^\circ\text{C}/3\text{hrs}$.

En las cerámicas de YCrO_3 , al igual que en otros multiferroicos como el BiFeO_3 , las pérdidas dieléctricas son tan altas que producen gráficas redondeadas de polarización vs. campo eléctrico, lo cual se asocia a problemas en las fronteras de grano. Como película delgada, sin embargo, el BiFeO_3 , presenta lazos de histéresis ferroeléctricos comparables en forma y magnitud a los del mejor ferroeléctrico en la actualidad, el $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [1], esto debido a la disminución en las fronteras de grano por el crecimiento más ordenado en las películas, obteniéndose los mejores resultados en películas epitaxiales. En el caso de la película de YCrO_3 depositada por erosión iónica a temperatura ambiente y horneada a $900^\circ\text{C}/3\text{hr}$, aunque parece haber un mejor contacto entre granos en comparación con la cerámica, según las imágenes de SEM de las figuras 3.1.1.3 y 3.3.2.6 B ; además de que el crecimiento es más ordenado comparado con el de la misma cerámica, puesto que sólo aparecen algunos picos en los difractogramas de la figura 3.1.1.4, estos resultados no son suficientes para evitar la conductividad en los depósitos.

Además, las películas depositadas por erosión iónica tienen espesores de alrededor de $5,500 \text{ \AA}$, escogidos así para tener señal suficiente y distinguir, en los espectros de difracción de rayos-X, los picos de las películas de aquéllos del sustrato. Sin embargo, tales depósitos no se consideran *películas delgadas* puesto que los esfuerzos creados en la interfase sustrato-película se relajan para esos espesores, y el crecimiento en columnas, propio de la técnica, adquiere una forma más desordenada a medida que aumenta el espesor [17].

Por lo anterior, después de preparar una cerámica de YCrO_3 con la suficiente densidad para ser usada como blanco en el depósito de películas delgadas, y habiendo determinado que se obtienen mejores resultados usando la técnica de erosión iónica, en vez de ablación láser, para elaborar las películas a partir de ése blanco; además de que se obtuvieron las condiciones de depósito y de tratamiento térmico que proporcionan la fase cristalina pura del YCrO_3 en tales películas; el siguiente paso a realizar, que se propone para estudios subsecuentes, es la disminución en el espesor de las películas, primero, y después el uso de sustratos con parámetros de red similares a los del YCrO_3 para así obtener películas epitaxiales, con lo que se eliminarían completamente las fronteras de grano y se evitaría el problema de la conductividad en las muestras.

Capítulo IV: Conclusiones y trabajo futuro.

4.1.-Conclusiones.

4.1.1.-Blanco.

- Las cerámicas fabricadas por el método de reacción al estado sólido a partir de los polvos reactivos de Y_2O_3 y Cr_2O_3 , molidos y después prensados con 172.4 MPa, adquieren la fase cristalina pura del $YCrO_3$ a una temperatura de sinterización de 1300 °C.
- El aumento en la presión para elaborar las pastillas, a 344.7 MPa, y la temperatura de sinterización, a 1450 °C, promueven un mayor contacto entre granos, homogeneidad de la muestra y el aumento en la densidad, a 3.67 gr/cm³ (63% de la densidad teórica), de las cerámicas.
- Las cerámicas obtenidas en las condiciones anteriores poseen entonces las características adecuadas para ser usadas como blanco en el depósito de películas delgadas por ablación láser y erosión iónica.

4.1.2.-Películas de TiO_x .

- Las películas de TiO_x , preparadas por erosión iónica D.C. tipo magnetrón, a temperatura ambiente, a partir de un blanco de Ti, sobre sustratos de SiO_x/Si , incorporan diferentes concentraciones de oxígeno en dependencia del flujo de éste elemento usado durante el depósito. Así, cuando no se agrega oxígeno, en las películas sólo aparece Ti, como es de esperarse. Con flujos de oxígeno de 13 y 14

sccm, se obtiene TiO_x en su fase rutilo, siendo $x=0.89$. A medida que se aumenta la cantidad del gas, la cristalinidad de las películas se pierde, hasta convertirse completamente en amorfas cuando se usan 16 sccm de oxígeno.

- Para flujos de oxígeno entre 13 y 15 sccm, las tasas de depósito fluctúan entre 4.8 y 5.1 Å/seg, que se consideran altas; mientras que para 16sccm, se reducen a 2.9 Å/seg por el inicio del *envenenamiento* del blanco.
- En consecuencia, un flujo de oxígeno de entre 13 y 14 sccm es suficiente para oxidar el Ti durante el depósito y obtener la adherencia buscada del Pt al substrato de SiO_2/Si ; además de que se está en un intervalo de flujos lejos del envenenamiento del blanco y la disminución drástica de la tasa de depósito.

4.1.3.-Películas de Pt.

- Los depósitos de Pt de 1000Å crecidos por erosión iónica D.C tipo magnetron, a temperatura ambiente, sobre capas de TiO_x en su fase rutilo, elaboradas en substratos de SiO_x/Si , crecen con una orientación preferencial en la dirección (111), son uniformes, tienen buena adherencia y relativa poca rugosidad. Con estas características, los depósitos pueden considerarse apropiados para elaborar sobre ellos las películas del multiferroico de YCrO_3 .

4.1.4.-Películas de YCrO₃.

4.1.4.1.-Depósitos por ablación láser.

- Las películas depositadas por ablación láser sobre sustratos de Pt/TiO_x/SiO_x, usando un blanco cerámico de YCrO₃, utilizando una presión de oxígeno de 100mT y variando la temperatura del sustrato de 500 a 800°C, muestran fases cristalinas de Y₂O₃ e YCrO₄.
- La disminución en la presión de oxígeno, a 10 y sin él, en las películas depositadas a 800°C, no evita la formación de Y₂O₃ y produce en cambio películas con mas fases. Por otro lado, el aumento en la cantidad de oxígeno, a 400mT, incrementa la cantidad de YCrO₄ en las muestras.
- Además de que las películas presentan superficies con partículas originadas por el fenómeno de *splashing*, se concluye entonces que ablación láser, bajo las condiciones de depósito usadas, no produce las películas del compuesto de YCrO₃ requerido.

4.1.4.2.-Depósitos por erosión iónica.

- Si los depósitos se llevan a cabo por erosión iónica R.F. tipo magnetrón, sobre sustratos comerciales de Pt/TiO₂/SiO_x/Si, a partir de un blanco cerámico de YCrO₃, éstos son amorfos para temperaturas del sustrato entre la ambiente y hasta los 600°C. A temperaturas mayores, de 700°C, se forman fases cristalinas de Y₂O₃ e YCrO₄.

- La fase cristalina pura de YCrO_3 se obtiene si las películas amorfas se someten a un tratamiento térmico a 900°C , por 3 hrs., en una atmósfera de aire. Estas películas son homogéneas, uniformes y no presentan grietas.
- De acuerdo a lo anterior, se determinaron las condiciones de preparación que producen el compuesto requerido de YCrO_3 en las películas delgadas depositadas por erosión iónica.
- Las películas así obtenidas muestran grandes pérdidas dieléctricas ya que sus espesores, de 5500Å , son altos y el material sigue teniendo un comportamiento de *bulto*, en el que existe una fuerte acumulación de cargas en las fronteras de grano, problema que puede disminuir si se reduce el espesor de las películas.

4.2.-Trabajo a futuro.

- Elaborar películas *delgadas* (por debajo de los 1000Å) de YCrO_3 para producir crecimiento es más ordenado, comparado con el del bulto, y disminuir así las fronteras de grano y las consecuentes pérdidas dieléctricas.
- Utilizar sustratos con parámetros de red parecidos a los del YCrO_3 , para obtener un crecimiento epitaxial, aunque suficientemente diferentes como para provocar que la película esté sujeta a esfuerzos. Con el crecimiento epitaxial se reducirían completamente las fronteras de grano y se abatirían las pérdidas dieléctricas. Por otro lado, los esfuerzos creados en el YCrO_3 , de acuerdo algunos estudios realizados en compuestos similares [17] podrían deformar la red cristalina generando con ello una mayor polarización.

Bibliografía.

- [1] Ma. de la Paz Cruz, Tesis de doctorado, "Estudio de las Propiedades Ferroeléctricas y Análisis Estructural de Películas de Tantalato de Bismuto Estroncio ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)", Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), B. C., México (2001).
- [2] Ma. de la Paz Cruz, "Tratamiento térmico de películas de ITO posterior a su depósito", Centro de Investigación Científica y de Educación de Ensenada (CICESE), B. C., México (1996).
- [3] J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Jaway, B. Craigo, A. K. Tangantsev, X. Q. Pan, S.K. Streiffer, L.Q. Cheng, S.W. Kirchoefer, J. Levy, D.G. Schlom, "Room temperature ferroelectricity in strain SrTiO_3 ", *Lett. Nat.*, **430**, 758, pp. 21-23 (2004).
- [4] C. Serrano, A. Kundu, S. B. Krupanidhi, Umesh V. Waghmare, C. R. Rao. "Biferroic YCrO_3 ", *Phys. Rev. B*, **72**, 220101, (2005).
- [5] J. C. Anderson, "Ciencia de los materiales", Edit. Limusa. 1ª edición. México, D. F., pp. 407- 461 (1978).
- [6] C. Kittel, "Introducción a la Física Del Estado Sólido". Edit. Reverté. 3ª edición. México, D. F., pp. 429-550 (1995).
- [7] A. Huanosta, R. Castañeda, S. Pérez-Ruiz, T. Huanosta, A. Huanosta, "Determinación de la temperatura de transición ferroeléctrica por efecto fotoacústico: La fenomenología involucrada", Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Mexico, D. F., **29**, no.1, pp. 23-31. ISSN 0255-6952. (2009).
- [8] R. Resnick, D. Halliday, K. Krane S. "Física". **Vol. II**. Edit. CECSA. 4ª edición, México D. F. pp. 661-806 (2002).
- [9] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials", *Nature*. **442** 05023, pp. 759-760 (2006).
- [10] P. P. Hernández, Notas de clase, "Técnicas de Crecimiento de películas delgadas y recubrimientos en vacío: interacción de partículas y erosión iónica", Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México, D. F., pp. 4-11 (2008).
- [11] M. Avalos B., I. Gradilla, Artículo, "Microscopio electrónico de barrido como cerramiento en la investigación", Universidad Autónoma de Baja California, B. C., México, *ConCiencia*, pp. 16-18 (1993).
- [12] F. Pérez O, Monografía, "Crecimiento y estudio de las propiedades dieléctricas y magnéticas de la películas delgadas multiferroicas", Centro de Investigación Científica y de Educación de Ensenada (CICESE), B.C., México (2007).
- [13] M. Avalos B., I. Gradilla, "¿Qué es y para qué sirve un espectrómetro de rayos-X?", *Divulgare*. Junio-Agosto, pp. 50-52 (1993).
- [14] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics", Academic Press. New York, Estados Unidos de Norteamérica, pp 38-41. (1971).
- [15] Ma. de la Paz J., J. M. Siqueiros, J. Valenzuela, R. Machorro. J. J. Portelles, A. Fundadora, "Characterization of Pt thin films deposited by DC sputtering at

- different temperatures on Ti/Glass and TiO_x/Si substrates", *Ferroelectrics* **225**, pp. 319-325 (1999).
- [16] A. Durán, A. M. Arévalo, E. Castillo, M. García, E. Moran, Ma. de la Paz Cruz, F. Fernández, M. A. Alario, "Magnetothermal and dielectric properties of biferroic YCrO₃ compound prepared by combustion synthesis", en proceso de ser publicado. Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNyN), B.C., México (2010).
- [17] L. Cobadiere, "Study and control of both target-poisoning mechanism and reactive phenomenon in reactive planar magnetron cathodic sputtering of TiN", *Elsevier Science S. A.* **82** 0257-8972, pp. 145-157. (1994).