



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"GRADIENTES DE DEFORMACIÓN PARA  
CONTROLAR DOMINIOS FERROELÉCTRICOS  
EN PELÍCULAS DELGADAS DE Bi-Fe-O"**

## **TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS  
(FÍSICA)**

PRESENTA

**ADRIANA GARDUÑO MEDINA**

DIRECTORES DE TESIS

**DR. FRANCISCO JAVIER FLORES RUIZ  
DR. VALENTÍN GARCÍA VÁZQUEZ**

No. de CVU: 710037

**SEPTIEMBRE 2021**

©2021 - Adriana Garduño Medina

Derechos Reservados

# Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para estudios de doctorado durante el periodo 2017-2020 y por la Beca de Movilidad para realizar una estancia en el extranjero.

Al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla por permitirme desarrollar mi proyecto de tesis dentro de sus instalaciones y por el apoyo económico para la asistencia a congresos.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado, de la BUAP por el apoyo económico otorgado para participación en congresos y estancias de investigación.

Al proyecto FOINS CONACYT # 2488 (responsable técnico Dr. Francisco Javier Flores Ruiz). Este trabajo de tesis derivó de la propuesta de ese proyecto.

Al Dr. Francisco Javier Flores Ruiz por su compromiso y dedicación, por ayudarme con el desarrollo de esta tesis y por todo el conocimiento adquirido bajo su dirección.

Al Dr. Valentín García Vázquez por las facilidades otorgadas en su Laboratorio de Estructuras y Materiales Avanzados (LEMA), por su apoyo y por el entusiasmo con el que comparte sus conocimientos.

Al Dr. Osmany García Zaldívar por las asesorías metodológicas en el tema de reacción en estado sólido. Al Dr. Enrique Camps Carvajal por las asesorías metodológicas en el depósito de películas con la técnica de ablación láser. Al Dr. Danielle Passeri por permitirme realizar una estancia de investigación en su laboratorio de Microscopia de Fuerza Atómica. Al Dr. Felipe Pérez Rodríguez por las asesorías metodológicas en cálculos teórico-numéricos, que no hubieran sido posibles sin sus valiosos comentarios y correcciones.

Al comité de seguimiento de tesis formado por los doctores: Dr. Jesús Arriaga Rodríguez, Dr. Alfredo Díaz de Anda y Dr. Ulises Salazar Kuri, por tomarse el tiempo necesario para dar seguimiento y revisar este trabajo de tesis.

A quienes colaboraron conmigo en la elaboración de mi primer artículo científico y de un manuscrito: Dra. C. Janani Diliegros Godines, Dr. Eloy Muñoz Pineda, Lic. Marco Antonio Vázquez Delgado, Dr. Valentín García Vázquez, Dr. Rafael Espinosa Luna y Dr. Francisco Javier Flores Ruiz.

A mi familia por su apoyo, sus ánimos y por confiar en mí. Al igual que a los amigos y compañeros que conocí durante mis años de estudio en el IFUAP, por sus consejos y sus conocimientos compartidos: Andrea, Anyi, Claudia, Maritza, Sandra Julieta, Jacob, Jaime y Javier.

A quienes me ayudaron en el desarrollo de este trabajo al resolver mis dudas y/o facilitándome el uso de equipos de laboratorio: Dr. Rutilo N. Silva González, Dr. Ulises Salazar Kuri, Dr. José Martín Yáñez Limón, Ing. Leonel San Román Escudero, Dr. Enrique Campos González y Q. en A. Martín Adelaido Hernández Landaverde. Así como al personal administrativo y de apoyo del IFUAP.

*Dedicado a ...  
mi abuelita Vicky por su amor incondicional.*



# Gradientes de deformación para controlar dominios ferroeléctricos en películas delgadas de Bi-Fe-O

## Resumen

Se usaron gradientes de deformación como un medio para inducir la conmutación de dominios ferroeléctricos en películas policristalinas no orientadas de  $\text{BiFeO}_3$  y BBFTCO (abreviación de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  por las iniciales de los elementos). Las sustituciones parciales de Bi y Fe por Ba, Ta y Cr evitan la formación de fases secundarias de Bi-Fe-O. Se encontró que una fuerza mecánica de 2600 nN, aplicada con una punta terminada como paraboloides de revolución, ejercida sobre una película de  $\text{BiFeO}_3$  de  $\sim 50$  nm de espesor es capaz de generar gradientes de deformación capaces de producir una conmutación de dominios ferroeléctricos similar a la conmutación obtenida en la misma muestra usando un voltaje de cd de +9 V. La conmutación de la polarización también fue inducida por gradientes de deformación en una película BBFTCO de  $\sim 79$  nm de espesor. Se propuso un mecanismo de conmutación de polarización, que consiste en asumir que las fuerzas aplicadas generan gradientes de deformación que originan campos eléctricos por efecto flexoeléctrico, que a su vez inducen la conmutación de la polarización ferroeléctrica. Las películas tienen dominios ferroeléctricos con una respuesta electromecánica dominada por el efecto piezoeléctrico inverso y una contribución apenas detectable de la electrostricción. Además, las películas  $\text{BiFeO}_3$  y BBFTCO pueden ser sometidas a procesos eléctricos de escritura y lectura a nanoescala, ya que sus lazos de amplitud y fase tienen las características de un material ferroeléctrico. Estas notables observaciones fueron posibles gracias a las novedosas técnicas que se implementaron, como parte de esta disertación, en un microscopio de fuerza atómica convencional, que incluyen microscopía de fuerzas piezoeléctricas (PFM, por sus siglas en inglés) en modo resonante y no resonante, armónicos de alto orden y espectroscopia de conmutación PFM, así como los esfuerzos en la interpretación de los respectivos resultados. Para la interpretación de los resultados obtenidos con las técnicas que utilizan modos normales de vibración en contacto de la sonda de microscopía de fuerza atómica, fue necesario un estudio de su dinámica; y para los lazos de conmutación a nanoescala, los resultados se interpretaron en términos del efecto *imprint* y de estrés homogéneo. Adicionalmente, con el fin de elucidar la forma de los lazos de histéresis de un ferroeléctrico bajo estrés homogéneo, se implementó un enfoque teórico-numérico, en donde los lazos de

histéresis fueron reproducidos satisfactoriamente en condiciones que emulan la excitación eléctrica de un experimento real.

# Strain gradients for controlling ferroelectric domains on thin films of Bi-Fe-O

## Abstract

Strain gradients were used as a means to induce ferroelectric-domain switching in unoriented polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  (BBFTCO) films. Partial substitutions of Bi and Fe by Ba, Ta, and Cr prevent the formation of secondary Bi-Fe-O phases. It was found that a mechanical force of 2600 nN, applied with a tip that ends as a paraboloid of revolution, exerted on a  $\sim 50$  nm thick  $\text{BiFeO}_3$  film is able to generate sufficient strain gradients capable to produce ferroelectric-domain switching similar to that obtained in the same sample by using a dc voltage of +9 V. Strain gradients also induced polarization switching in a  $\sim 79$  nm thick BBFTCO film. A mechanism of polarization switching was proposed, which assumes that the applied forces generate strain gradients that originate electric fields by flexoelectric effect, which in turn induce the switching of the ferroelectric polarization. The films have ferroelectric domains with an electromechanical response dominated by the inverse piezoelectric effect and a barely detectable contribution of the electrostriction. In addition,  $\text{BiFeO}_3$  and BBFTCO films can be subjected to electrical writing and reading processes at the nanoscale, since their amplitude and phase loops have the characteristics of a ferroelectric material. These remarkable observations were possible thanks to the novel techniques that were implemented, as part of this dissertation, in a conventional atomic force microscope, which include PFM (Piezoresponse Force Microscopy) in resonant and non-resonant mode, high-order harmonics, and switching spectroscopy PFM, as well as the efforts in the interpretation of the respective outputs. To interpret the results obtained with the techniques that use normal vibration modes of the atomic force microscopy probe in contact mode, a study of its dynamics was necessary; and for the switching loops at the nanoscale, results were interpreted in terms of the *imprint* effect and the homogeneous mechanical stress. In addition, to elucidate the shape of the hysteresis loops of a ferroelectric under homogeneous stress, a theoretical-numerical approach was implemented. The hysteresis loops were satisfactorily reproduced under conditions that emulate the electrical excitation of a real experiment.



## Publicaciones

- A. Garduño-Medina, E. Muñoz-Pineda, M. A. Vázquez-Delgado, V. Garcia-Vazquez, R. Espinosa-Luna, F. J. Flores-Ruiz, “AFM measurement of the cuticle of the orchid bee *Euglossa* sp.: Elastic properties under dehydrated and hydrated conditions”, *Measurement*, 185, 110045 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110045>
- Dagoberto Cardona, Valentín Garcia-Vazquez, Adriana Garduño-Medina, E. Camps, Francisco Javier Flores-Ruiz, “The ferroelectric response of island-like regions in bismuth ferrite oxide compound”, *Journal of Alloys and Compounds*, 891, 162099, 1-11 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162099>
- A. Garduño-Medina, M. A. Vázquez-Delgado, C. J. Diliegros-Godines, V. García-Vázquez y F. J. Flores-Ruiz. “Measurements Outside Resonance With Piezoresponse Force Microscopy”, *AIP Conference Proceedings* 2416, 020010, 1-6 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0068705>

## Participación en eventos

- Piezoelectric properties of polycrystalline Bi-Fe-O thin films, A. Garduño-Medina, F. J. Flores-Ruiz, E. Camps, V. García-Vázquez, F. Pérez-Rodríguez, M. A. Vázquez-Delgado, XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum; Riviera Maya, México (2018).
- Bias-dependent friction coefficient and piezoelectric response of a polycrystalline Bi-Fe-O thin film, A. Garduño-Medina, M. A. Vázquez Delgado, E. Camps, V. García Vázquez, F. Pérez Rodríguez, F. J. Flores Ruiz, IV Simposio Nacional de Ingeniería de Superficies y Tribología, Mazatlán, Sinaloa, México (2018).
- Cambios de polarización inducidos por gradientes de deformación en una película delgada de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ , Adriana Garduño Medina, Edgar Enrique Camps Carvajal, Francisco Javier Flores Ruiz, Valentín García Vázquez, Osmany

García Zaldívar, Daniele Passeri, Felipe Pérez Rodríguez, Marco Antonio Vázquez Delgado, LXIII Congreso Nacional de Física, Morelia, Michoacán, México (2020).

- Contrasting experimental and simulated piezoresponse loops of  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  films as a function of compressive stress and internal electric field, Adriana Garduño Medina, Francisco Javier Flores Ruiz, Felipe Pérez Rodríguez, Valentín García Vázquez, Edgar Enrique Camps Carvajal, Osmany García Zaldívar, Marco Antonio Vázquez Delgado, XIV International Conference on Surfaces, Materials, and Vacuum; Evento virtual, México (2021).

## **Estancias de Investigación**

- Estancia de investigación del 1° de Octubre del 2019 al 31 de Marzo del 2020 con el Dr. Daniele Passeri en el Departamento de Ciencias Básicas y Aplicadas a la Ingeniería de la Universidad de Roma La Sapienza, con sede en Roma, Italia.

## **Participación en proyectos financiados**

- Fondo Institucional del Conacyt (FOINS)

Convocatoria de Fronteras de la Ciencia 2016

Propuesta No.: 2488

Título: Gradientes de deformación para controlar dominios en materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos

Responsable Técnico: FRANCISCO JAVIER FLORES RUIZ

Institución: BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Vigencia: 2017-2019

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. BiFeO<sub>3</sub> puro y BiFeO<sub>3</sub> con Ba, Ta y Cr</b>	<b>8</b>
2.1. Introducción . . . . .	8
2.2. Características estructurales y ferroeléctricas del BiFeO <sub>3</sub> . . . . .	9
2.3. BiFeO <sub>3</sub> con Ba, Ta y Cr incorporados por sustitución . . . . .	11
<b>3. Rigidez de sondas de AFM en modos normales de vibración</b>	<b>14</b>
3.1. Introducción . . . . .	15
3.2. Geometría y resonancias de una sonda de AFM . . . . .	16
3.3. Análisis de Elementos Finitos . . . . .	18
3.4. Conclusiones . . . . .	23
<b>4. Microscopia de fuerzas piezoeléctricas en modo resonante</b>	<b>26</b>
4.1. Introducción . . . . .	26
4.2. Configuración de la técnica RT-PFM . . . . .	27
4.3. Resultados y discusión . . . . .	30
4.4. Conclusiones . . . . .	33
<b>5. Microscopia de fuerzas piezoeléctricas no resonante</b>	<b>34</b>
5.1. Introducción . . . . .	34
5.2. Protocolo de medición para PFM no resonante . . . . .	35
5.3. Mediciones de PFM sobre una película de BiFeO <sub>3</sub> . . . . .	40
5.4. Conclusiones . . . . .	42
<b>6. Armónicos de alto orden en la respuesta electromecánica</b>	<b>44</b>
6.1. Introducción . . . . .	45
6.2. Principio para la determinación de primero y segundo armónico . . . . .	47
6.3. Mediciones en el material de referencia AR-PPLN . . . . .	47
6.4. Conclusiones . . . . .	48
<b>7. Conmutación PFM</b>	<b>50</b>
7.1. Introducción . . . . .	50
7.2. Principio de medición de la técnica de conmutación PFM . . . . .	51

---

7.3. Resultados y discusión . . . . .	54
7.4. Conclusiones . . . . .	56
<b>8. Lazos de histéresis ferroeléctricos afectados por <i>imprint</i> y estrés</b>	<b>57</b>
8.1. Introducción . . . . .	57
8.2. Metodología . . . . .	59
8.3. Resultados y discusión . . . . .	63
8.4. Conclusiones . . . . .	71
<b>9. Gradientes de deformación en películas ferroeléctricas</b>	<b>73</b>
9.1. Introducción . . . . .	73
9.2. Materiales y métodos . . . . .	76
9.3. Resultados y discusión . . . . .	79
9.4. Conclusiones . . . . .	82
<b>10. Conclusiones</b>	<b>83</b>
<b>A. Microscopio de fuerza atómica</b>	<b>85</b>
<b>B. Componentes del microscopio Dimension Edge de Bruker</b>	<b>87</b>
<b>C. Rayos X, Raman y respuesta ferroeléctrica de películas depositadas</b>	<b>89</b>
<b>D. Carátulas de trabajos publicados</b>	<b>95</b>
<b>Referencias</b>	<b>99</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Un material ferroeléctrico tiene la propiedad de presentar una polarización intrínseca que puede ser invertida aplicando un campo eléctrico externo mayor a su campo coercitivo [1]. Análogamente, un ferromagnético presenta una magnetización intrínseca. Los materiales ferromagnéticos se expanden y se contraen anisotrópicamente cuando se colocan en un campo magnético externo (magnetostricción) [2]. Un material ferroelástico es el equivalente mecánico a un ferroeléctrico y a un ferromagnético, ya que exhibe una deformación espontánea que puede conmutarse a otro estado estable del material que resulta de un cambio de fase, un cambio de estructura o redireccionamiento de una fase gemela, inducido por un esfuerzo mecánico [3]. En cada uno de estos materiales, la polarización, la magnetización y la deformación son parámetros de orden que exhiben una dependencia histerética con el campo eléctrico, el campo magnético o las deformaciones mecánicas, respectivamente [4].

En los materiales multiferroicos se combinan simultáneamente dos o tres tipos de ordenamiento ferroico [5, 6]. Algunos multiferroicos presentan acoplamiento entre sus parámetros de orden, de manera que manipulando uno de los parámetros mediante un campo externo (eléctrico, magnético o de estrés mecánico) se pueden modificar uno o dos de los parámetros restantes. Una amplia variedad de dispositivos modernos como sensores, actuadores y memorias, entre otros, basan su funcionamiento en dicho acoplamiento.

La mayoría de las investigaciones realizadas hasta ahora se han enfocado en el estudio y aplicación del acoplamiento magneto-eléctrico o eléctrico-mecánico de los materiales multiferroicos [7, 8]. Sin embargo, la problemática actual se concentra en los mecanismos

de inversión simultánea de dominios (regiones donde los dipolos magnéticos o vectores de polarización tienen la misma orientación) y el camino para controlar tal inversión [9].

Poco trabajo se ha hecho para controlar la inversión simultánea de dominios ferromagnéticos y ferroeléctricos mediados por gradientes de campo<sup>1</sup> en forma de deformaciones mecánicas [10–12]. Esto se debe a que los efectos producidos por los gradientes de campo no son muy notables. En general se consideran como efectos de segundo orden y de poca importancia. Por ejemplo, los materiales ferroeléctricos presentan un fuerte acoplamiento entre la polarización eléctrica y la deformación mecánica haciendo que presenten propiedades electromecánicas únicas, incluidas las piezoeléctricas y las flexoeléctricas. La piezoelectricidad describe la dependencia lineal de la polarización eléctrica  $P_i$  con una deformación homogénea  $\epsilon_{jk}$ . Por otro lado, la flexoelectricidad relaciona a  $P_i$  con una deformación no homogénea, o gradiente de deformación,  $(\partial\epsilon_{kl}/\partial x_j)$ . En ausencia de un campo eléctrico aplicado, la relación entre las contribuciones piezoeléctricas y flexoeléctricas con la polarización se representan por [13]:

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} + \mu_{ijkl}\frac{\partial\epsilon_{kl}}{\partial x_j}; \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, \quad (1.1)$$

en donde  $d_{ijk}$  son las componentes del tensor piezoeléctrico,  $\sigma_{jk}$  es el tensor de estrés y  $\mu_{ijkl}$  son los coeficientes del tensor flexoeléctrico. En el caso de materiales ferroeléctricos en bulto, la contribución del último término a la polarización es muy pequeña en comparación con el término que corresponde al efecto piezoeléctrico.

Para sistemas microelectromecánicos que basan su funcionamiento en el acoplamiento magnético-eléctrico-elástico, los efectos de segundo orden empiezan a tomar una importancia considerable. Por ejemplo, en sistemas a escala nanométrica el gradiente de deformación podría aumentar hasta  $10^8 \text{ m}^{-1}$  y, en consecuencia, el efecto flexoeléctrico se vuelve significativo. En los materiales ferroeléctricos existe un acoplamiento entre la polarización eléctrica y la deformación mecánica. Estos materiales no centrosimétricos se caracterizan por tener un dipolo eléctrico permanente que puede reorientarse cierto ángulo y adquirir otra configuración estable mediante la aplicación de un voltaje externo (e.g. un ángulo de  $180^\circ$ ,  $109^\circ$  o  $71^\circ$  para el caso del  $\text{BiFeO}_3$ ). Esta propiedad dar lugar a efectos

---

<sup>1</sup>Un gradiente de campo representa el cambio de un campo a lo largo de una distancia.

piezoeléctricos, electrostrictivos y flexoeléctricos útiles [14].

Como se mencionó anteriormente, además de las excitaciones eléctricas externas comúnmente utilizadas, esfuerzos mecánicos producidos por fuerzas externas también pueden influir en la orientación de la polarización eléctrica. Para lograr una inversión efectiva en los vectores de polarización ( $180^\circ$ ) en materiales ferroeléctricos, específicamente en forma de películas delgadas, es necesario que los esfuerzos mecánicos sean lo suficientemente grandes para lograr una escritura permanente, pero no deben ser tan altas como para que lleguen a dañar la superficie del material.

Este tipo de esfuerzos mecánicos pueden lograrse aplicando fuerza sobre un área nanométrica de la muestra. Debido a que la geometría de la punta de la sonda se aproxima a un paraboloide de revolución, los esfuerzos aplicados con la punta generan gradientes de deformación que dan lugar a un campo eléctrico por efecto flexoeléctrico, el cual ocasiona la reorientación de la polarización del material. Para evaluar la reorientación de la polarización resulta necesario monitorear simultáneamente la fuerza aplicada y los desplazamientos locales producidos. El sistema idóneo para este trabajo es un microscopio de fuerza atómica, un instrumento que utiliza una punta afilada ubicada en el extremo libre de una viga flexible como sonda para analizar la superficie de una muestra.<sup>2</sup> En el Apéndice A se explica el funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. Dado que las sondas de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) pueden tener radios de curvatura de 10-50 nm, es posible generar esfuerzos mecánicos locales muy grandes, del orden de GPa, al aplicar fuerzas del orden de nano-Newtons con las sondas. Cabe mencionar que el usar esfuerzos mecánicos para producir la inversión de polarización permite generar patrones de dominios estables con las mismas dimensiones del área de contacto de la sonda de AFM. Después los patrones pueden ser *borrados* eléctricamente. Además, no se requiere que la sonda sea conductora ni que haya un electrodo inferior para lograr la inversión de dominios mediante esfuerzos mecánicos, lo que hace a un lado efectos relacionados con inyección de cargas y pérdidas dieléctricas [12].

En el caso del acoplamiento magnético y de deformación, se ha demostrado que al-

---

<sup>2</sup>En este trabajo, el término *sonda* hace referencia a una viga rectangular flexible con un extremo fijo y con una punta afilada en su extremo libre, como se ilustra en la Fig. A1(c) del Apéndice A.

gunos materiales multiferroicos hexagonales, con tierras raras en su estructura, presentan un enorme acoplamiento magneto-elástico debido a los fuertes desplazamientos atómicos, que a su vez puede dar lugar a un fuerte acoplamiento magneto-eléctrico [11]. El acoplamiento magneto-elástico también se ha observado en multiferroicos con otros sistemas cristalinos. Algunos ejemplos son el  $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$  en la fase ortorrómbica [15]; el  $\text{AgCrS}_2$  en la fase monoclinica [16] y algunos multiferroicos con estructura romboédrica como el  $\text{Mn}_2\text{MnWO}_6$  [17] y el  $\text{BiFeO}_3$  [13].

En el 2016, Jia *et al.* mostraron evidencia de inversión de dominios magnéticos y ferroeléctricos en películas delgadas de  $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$  usando campos eléctricos y esfuerzos mecánicos [13]. Ellos argumentan que el camino para realizar tal inversión puede deberse a un cambio en el estado ferroelástico del material, el cual está acoplado con un efecto magnetoeléctrico. Sin embargo, el fenómeno es aún poco entendido y el mecanismo preciso que da lugar al acoplamiento magnético-ferroeléctrico-elástico está aún bajo estudio. Estos antecedentes sientan las bases suficientes para investigar el uso de esfuerzos mecánicos locales como una ruta para inducir la conmutación de dominios magnéticos y ferroeléctricos en materiales multiferroicos.

## Objetivo general

Producir conmutación de dominios ferroeléctricos a nivel nanométrico en películas delgadas del ferroeléctrico  $\text{BiFeO}_3$  a través de la aplicación externa de gradientes de deformación altamente concentrados bajo la punta de una sonda de AFM.

## Objetivos específicos

1. Sintetizar películas de Bi-Fe-O que presenten dominios ferroeléctricos de tamaño nanométrico utilizando técnicas de crecimiento basadas en plasmas.
2. Caracterizar las películas sintetizadas en términos de propiedades estructurales y eléctricas a escala nanométrica.
3. Utilizar las técnicas de Microscopia de Fuerzas Piezoeléctricas y de Conmutación en un sistema de AFM.

4. Evaluar el tamaño y la distribución de los dominios ferroeléctricos de las películas sintetizadas utilizando las técnicas mencionadas en el objetivo 3.
5. Generar gradientes de deformación sobre las superficies de las muestras multiferroicas crecidas, usando incrementos de fuerza.
6. Utilizar las ecuaciones analíticas de Euler-Bernoulli para sondas de AFM con las condiciones de frontera apropiadas con base en la mecánica del contacto y validar su uso en situaciones de contacto mecánico.
7. Evaluar la respuesta ferroeléctrica de las muestras crecidas como consecuencia de estímulos mecánicos.
8. Relacionar la información experimental de la conmutación de dominios ferroeléctricos mediados por estímulos mecánicos con los modelos teóricos existentes y/o que se desarrollen en este trabajo de tesis.

Para lograr los objetivos planteados, primero fue necesario estudiar el comportamiento dinámico de una sonda de AFM. La información que se obtuvo de este estudio fue de utilidad para el uso de las técnicas dinámicas de AFM empleadas en esta tesis doctoral. De manera paralela, se fabricaron películas policristalinas de  $\text{BiFeO}_3$  y de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ , un material que se obtuvo a partir de la incorporación de iones de Ba, Ta y Cr en la estructura del  $\text{BiFeO}_3$  para estabilizar la fase. Para examinar las propiedades ferroeléctricas se emplearon técnicas no convencionales de AFM. La información experimental de conmutación ferroeléctrica se comparó con datos obtenidos mediante una simulación numérica en la cual se consideraron algunos aspectos de la adquisición de datos experimental. En esta tesis se muestran los resultados de experimentos de gradientes de deformación producidos en una película de  $\text{BiFeO}_3$  de  $\sim 50$  nm y en otra de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  de  $\sim 79$  nm. Los gradientes de deformación fueron producidos mediante la aplicación de esfuerzos mecánicos con una sonda de AFM.

En consecuencia, en el siguiente capítulo se describen las características estructurales y ferroeléctricas del  $\text{BiFeO}_3$ , así como los efectos de introducir Ba, Ta y Cr en su estructura. En el capítulo 3 se presenta un estudio del efecto de rigidización de una sonda de AFM para determinar la rigidez efectiva de la sonda ( $k_j$ ) tanto en condiciones de contacto

como sin contacto. En los capítulos del 4 al 7 se describen a grandes rasgos las técnicas no convencionales de AFM que sirven para la caracterizar materiales multiferroicos. Cada una de estas técnicas se utilizó para validar el comportamiento ferroeléctrico de las muestra fabricadas.

Se desea destacar que dichas técnicas no vienen de fábrica en el equipo de AFM utilizado, sino que fueron implementadas por quienes integramos el Laboratorio de Microscopia de Fuerza Atómica del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla. Para dichas implementaciones se requirieron equipos externos y se desarrollaron programas de control y análisis de datos específicos para cada técnica. En la Fig. 1.1 se muestran el equipo de AFM y los equipos externos utilizados para implementar las técnicas mencionadas. Mi participación en la implementación de dichas técnicas estuvo enfocada en la validación de las mismas y en la interpretación de resultados.

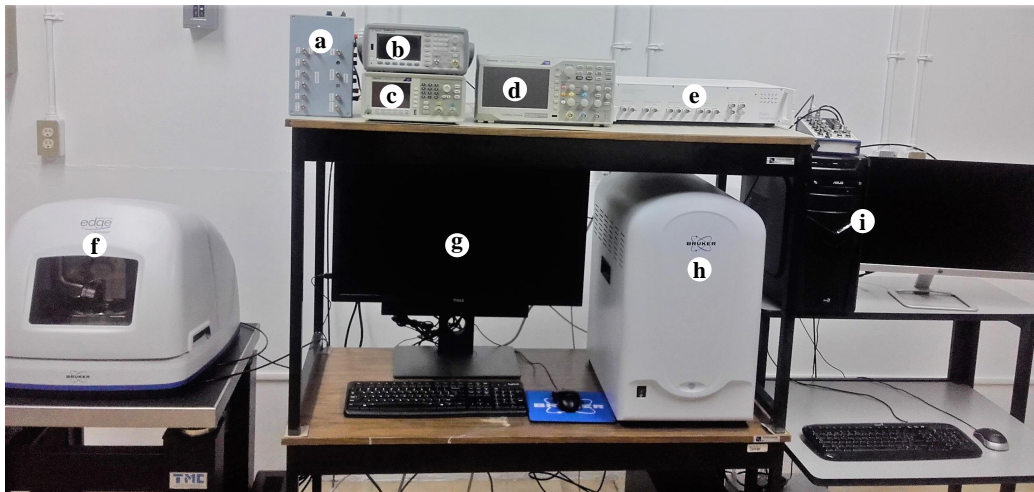


Figura 1.1: Equipos del Laboratorio de Microscopia de Fuerza Atómica del IFUAP utilizados para caracterizar películas ferroeléctricas. (a) Sumador de señales eléctricas. (b) Generador de funciones marca Agilent, modelo 33500 B. (c) Generador de funciones marca Tektronix, modelo AFG1022. (d) Osciloscopio digital Tektronix TBS 1102B-EDU. (e) Amplificador de detección síncrona (en inglés *lock-in amplifier*) modelo HF2LI, fabricado por Zurich Instrument. (f) Microscopio de fuerza atómica modelo Dimension Edge, fabricado por Bruker. (g) Computadora usada para controlar el microscopio. (h) Controlador del microscopio. (i) Computadora utilizada para la adquisición y procesamiento de datos.

En el capítulo 8 se muestran datos experimentales de conmutación ferroeléctrica con y sin campo eléctrico (on-field y off-field, respectivamente) recabados con la técnica descrita en el capítulo 7 sobre una muestra con efecto *imprint*. Los datos experimentales fueron reproducidos cualitativamente simulando la evolución temporal de un sistema ferroeléctrico mediante la solución numérica de ecuaciones dinámicas para la deformación y la polarización. Estas ecuaciones fueron derivadas utilizando la ecuación de Landau-Khalatnikov y una expresión fenomenológica para la densidad de energía libre de un sistema ferroeléctrico con *imprint* construida con base en la teoría de Landau-Devonshire. De igual manera, estudiamos mediante simulación numérica el comportamiento de lazos de histéresis en función de un estrés uniaxial aplicado y de un campo eléctrico interno asociado con el efecto *imprint*. En el capítulo 9 presento evidencia experimental de la conmutación efectiva de los vectores de polarización inducida por esfuerzos mecánicos en películas de  $\text{BiFeO}_3$  y de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ .

## Capítulo 2

# BiFeO<sub>3</sub> puro y BiFeO<sub>3</sub> con Ba, Ta y Cr

A continuación se describe la estructura del BiFeO<sub>3</sub> y se explica el origen de su polarización espontánea y, a grosso modo, se habla del orden antiferromagnético que presenta. Siguiendo la pauta de agregar por sustitución otros elementos a la estructura del BiFeO<sub>3</sub> para hacerlo más apto para aplicaciones, se describen los efectos producidos al agregar por sustitución Ba, Ta y Cr a su estructura, de acuerdo con lo reportado en la literatura.

### 2.1. Introducción

El material BiFeO<sub>3</sub> se ha convertido en la perovskita inorgánica más prometedora para aplicaciones tecnológicas basadas en nanomateriales ya que exhibe propiedades multiferroicas excepcionales y es libre de plomo [18]. A temperatura ambiente, el BiFeO<sub>3</sub> puede manifestar propiedades de ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad acopladas entre sí. Estas cualidades convierten al BiFeO<sub>3</sub> en un material multifuncional. Entre las prometedoras aplicaciones de este material destacan los dispositivos fotovoltaicos, transductores, sensores y memorias. Por otro lado, la resistencia al envejecimiento y a la fatiga del BiFeO<sub>3</sub> lo convierte en un buen piezoeléctrico para sistemas microelectromecánicos [19]. Sin embargo, este material tiene la desventaja de tener una conductividad demasiado alta y la aparición de fases secundarias durante su síntesis.

Estas desventajas se contrarrestan con la sustitución parcial del Bi y/o Fe por otros

elementos pertinentes. Siguiendo la pauta de agregar por sustitución otros elementos a la estructura del  $\text{BiFeO}_3$  para hacerlo más apto para aplicaciones, en este trabajo se optó por sintetizar  $\text{BiFeO}_3$  puro y  $\text{BiFeO}_3$  con Ba, Ta y Cr en concentraciones que no modifiquen la estructura romboédrica del material.

## 2.2. Características estructurales y ferroeléctricas del $\text{BiFeO}_3$

El compuesto químico  $\text{BiFeO}_3$  (comúnmente abreviado como BFO), llamado ferrita de bismuto, es un material multiferroico que exhibe propiedades ferroeléctricas, antiferromagnéticas y ferroelásticas a temperatura ambiente, ya que su temperatura de Curie ( $T_C$ ) es de  $\sim 1100$  K, mientras que su correspondiente temperatura de Neel ( $T_N$ ) es de  $\sim 643$  K [20].

A temperatura ambiente y presión atmosférica el BFO presenta una estructura cristalina romboédrica perteneciente al grupo espacial  $R\bar{3}c$ . Suele considerarse como una perovskita distorsionada, en tal caso los parámetros de la celda pseudocúbica son  $a_{pc} = 3.963$  Å y  $\alpha_{pc} = 89.3 - 89.4^\circ$  [21]; sin embargo, su celda unitaria es romboédrica con  $a_r = 5.634$  Å y  $\alpha_r = 59.348^\circ$  [22]. La estructura cristalina del BFO también puede representarse por una celda hexagonal con parámetros  $a_h = b_h = 5.579$  Å y  $c_h = 13.869$  Å [22]. En el sistema de referencia romboédrico ( $r$ ) la dirección  $[111]_r$  es equivalente al eje  $[001]_h$  del sistema de referencia hexagonal ( $h$ ). En la Fig. 2.2 se ilustran las tres representaciones de la estructura del BFO. Tal como se indica en Fig. 2.2 (b) y (c), los octaedros  $\text{FeO}_6$  presentan una inclinación alternada de  $\pm 13.8^\circ$  alrededor de la dirección  $[111]_r$  que, en el sistema de referencia pseudocúbico ( $pc$ ), coincide con la dirección  $[111]_{pc}$ .

Según la teoría de grupos, la representación irreducible de los modos activos Raman para el grupo puntual  $R\bar{3}c$  es  $\Gamma = 4A_1 + 9E$  [23]. Considerando el eje  $[111]_{pc}$  paralelo al eje  $z$  de un sistema de coordenadas cartesianas, los modos  $A_1$  son aquellos polarizados a lo largo de  $z$ , y los modos  $E$  son polarizados en el plano  $x - y$ . En la Fig. 2.2 se ilustran dos de los modos vibracionales del BFO.

La ferroelectricidad del BFO es inducida por la actividad estereoquímica del catión  $\text{Bi}^{3+}$  originada por el *par solitario* de electrones en el orbital  $6s$ , el cual no participa en

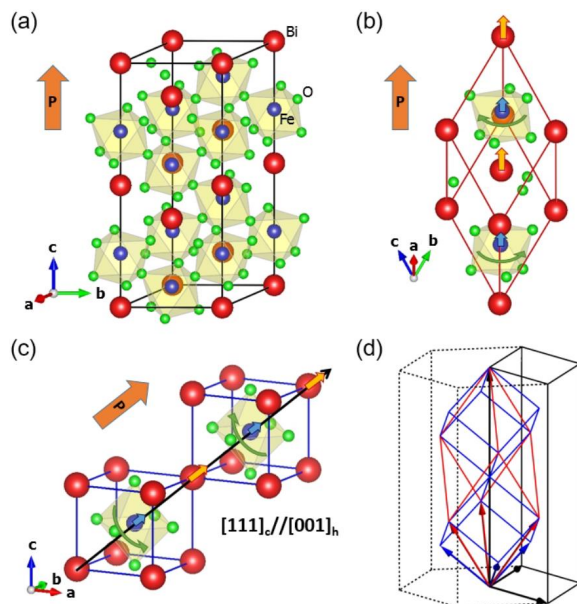


Figura 2.1: Representación de la estructura del BFO mediante (a) celda hexagonal, (b) celda unitaria romboédrica, y (c) celda pseudocúbica. (d) Superposición de celdas con sus respectivos vectores unitarios en las representaciones hexagonal (líneas negras), romboédrica (líneas rojas) y pseudocúbica (líneas azules). Fuente: Park, J.-G., Le, M. D., Jeong, J. & Lee, S. Structure and spin dynamics of multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ . *J. Phys. Condens. Matter*, 26, 433202, 1-32 (2014). IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

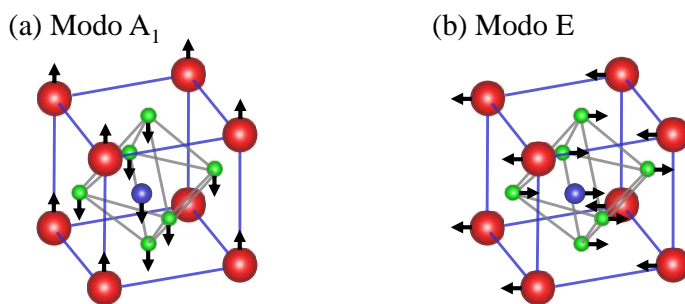


Figura 2.2: Representaciones de (a) un modo vibracional  $A_1$ , y de (b) un modo vibracional  $E$ . Ilustraciones inspiradas en la Fig. 4 de la ref. [24].

los enlaces químicos.<sup>1</sup> Cuando el  $\text{Bi}^{3+}$  está rodeado por aniones  $\text{O}^{2-}$  aparecen repulsiones electrostáticas entre los electrones que forman el enlace covalente y el par solitario. Debi-

<sup>1</sup>La actividad estereoquímica debida a un par solitario de electrones  $s$  significa que su presencia influye en la geometría de la molécula.

do a ello, el par solitario se aleja del núcleo formando una densidad de carga localizada y asimétrica. Esto causa que los cationes de Bi queden desplazados con respecto a los octaedros de oxígeno y por repulsión electrostática se produce también el desplazamiento de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  resultando en una polarización electrónica [25]. En la literatura se encuentran reportados diferentes valores de la polarización para diferentes sistemas de BFO. Por ejemplo, Zhang *et al.* midieron una polarización de  $12.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en una cerámica policristalina [26]; mientras que Das *et al.* reportaron una polarización de hasta  $98 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en una película epitaxial [27]. En la celda pseudocúbica el vector de polarización se orienta en la dirección [111], tal como se indica en la Fig. 2.2(c).

El BFO es considerado como un antiferromagnético tipo  $G^2$  dado que los momentos magnéticos vecinos más cercanos de  $\text{Fe}^{3+}$  se orientan de manera antiparalela entre ellos [28]. No obstante, los momentos magnéticos adyacentes no se anulan completamente entre sí. Debido a las distorsiones de los octaedros de oxígeno, cada momento magnético presenta una inclinación que da lugar a un momento magnético débil por celda unitaria. Estos momentos magnéticos presentan un orden con estructura cicloidal que se propaga en la dirección  $[110]_h$ , siempre perpendicular al vector de polarización y tiene una longitud de onda  $\lambda_c = 62 \text{ nm}$ , la cual es inconmensurable con la estructura cristalina [29]. De manera que, cuando las dimensiones del material son mayores que  $\lambda$ , la magnetización es nula.

### 2.3. $\text{BiFeO}_3$ con Ba, Ta y Cr incorporados por sustitución

Como se indicó en la sección anterior, el BFO es un material con una estructura compleja en donde los iones  $\text{Bi}^{3+}$  inducen sus propiedades ferroeléctricas, mientras que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  dan origen a sus propiedades magnéticas. El acoplamiento magnetoelectrónico y la alta polarización que presenta el BFO a temperatura ambiente son cualidades que potencian una gran variedad de aplicaciones para éste material. Sin embargo, su uso se ve limitado por su alta corriente de fuga que dificulta la conmutación de la polarización mediante campos eléctricos altos e impide alcanzar la polarización de saturación. Otra limitante es la dificultad de sintetizar la fase romboédrica sin que se formen fases no deseadas como la  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$  y la  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

---

<sup>2</sup>Hay tres órdenes posibles para los momentos magnéticos en un material antiferromagnético con estructura de perovskita, comúnmente etiquetados como tipo A, tipo C y tipo G. En el caso del orden tipo G, los momentos magnéticos vecinos más cercanos apuntan en direcciones opuestas.

Actualmente existen múltiples publicaciones sobre materiales basados en el BFO que son creados a partir de la sustitución parcial de iones de Bi y Fe por átomos de tierras raras, metales alcalinos y metales de transición [30, 31]. Estas sustituciones se hacen con distintos fines, como reducir la corriente de fuga [32, 33], aumentar la estabilidad de la fase romboédrica del BFO [34, 35] o modificar sus propiedades magnéticas [24, 35–38].

Varias propiedades físicas del BFO cambian con la sustitución de iones  $\text{Bi}^{3+}$  por iones de  $\text{Ba}^{2+}$ . La inserción de Ba conlleva al incremento del volumen de la celda unitaria debido a que el radio iónico del  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\sim 1.03 \text{ \AA}$ ) es menor que el del  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1.35 \text{ \AA}$ ). Los difractogramas de rayos X de compuestos con composición  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.1, 0.15, 0.2$  y  $0.25$ ) muestran una sola fase [39–41]. Estos resultados sugieren que el Ba disminuye la volatilización del Bi y esto evita la formación de fases no ferroeléctricas. Además, ciertos planos de difracción tienden a juntarse conforme aumenta la concentración de Ba. Lo anterior sugiere que la celda romboédrica puede distorsionarse y adquirir un estructura monoclinica o tetragonal [40]. Como consecuencia, los átomos de oxígeno pueden presentar desplazamientos respecto a su posición en BFO puro. Cabe destacar que para  $x = 0.1$  se ha encontrado que los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria son casi idénticos a los del BFO puro [38, 41].

Las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas del BFO también sufren cambios con la incorporación del Ba. Se ha reportado una magnetización remanente con un valor máximo para  $x = 0.1$  [38] y para  $x = 0.15$  [40]. Esta magnetización puede atribuirse a cambios en la inclinación de los momentos magnéticos. Todos los compuestos muestran un aumento en la polarización remanente y la corriente de fuga fue menor en el caso de  $x = 0.1$  [42]. Anju *et al.* encontraron que para  $x > 0.1$  el valor de la polarización tiende a disminuir debido a una transición de la estructura romboédrica a la pseudo-cúbica  $Pm\bar{3}m$  [43]. Para compensar la diferencia de valencia entre  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  suelen agregarse al BFO otros elementos en cantidades apropiadas para evitar la formación de otras fases, vacancias de oxígeno y cambios en el estado de oxidación del Fe. De acuerdo con los datos reportados, una concentración del 10 % de Ba optimiza las propiedades ferroicas del BFO.

Cuando el BFO es modificado con la sustitución de iones de Fe por iones de Ta se

obtienen lazos de histéresis magnéticos, alcanzando una magnetización de saturación considerable en  $\text{BiFe}_{0.97}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_3$  ( $\sim 0.06$  emu/g) y en  $\text{BiFe}_{0.95}\text{Ta}_{0.05}\text{O}_3$  ( $\sim 0.05 \mu_B/\text{Fe}$ ) [44, 45]. Este ferromagnetismo se atribuyó a la interrupción de la cicloide de momentos magnéticos debido a la inclinación del octaedro de oxígenos causada por el Ta. Sin embargo, el sustituir Fe con átomos no magnéticos de Ta puede disminuir la magnetización. Además, se observó que al aumentar la cantidad de Ta se reducen el tamaño de grano y la corriente de fuga. Por otra parte, Islam *et al.* encontraron que la corriente de fuga en el sistema  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  se reduce cuando aumenta la concentración de Ta porque disminuyen las vacancias de oxígeno [46].

En un estudio sobre cerámicas con la composición  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  y  $1$ ) se obtuvo un valor máximo de polarización remanente para  $x = 0.01$  [47]. También se encontró que para  $x \geq 0.005$  no todos los iones de  $\text{Cr}^{3+}$  se introducen en la estructura del BFO. Como consecuencia surgen otras fases constituidas por Bi, Cr y O que se vuelven más abundantes conforme aumenta la concentración de Cr. Esto mismo se observó en películas delgadas para  $x \geq 0.05$  [48] y en nanopartículas con  $x \geq 0.03$  [37]. En películas delgadas de  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  con  $x = 0.01, 0.02$  y  $0.03$  se encontró que la corriente de fuga disminuye conforme  $x$  aumenta, tal que para  $x = 0.3$  llega a ser hasta 4 órdenes de magnitud menor en comparación con el valor medido en BFO puro [48]. En la literatura revisada sobre sistemas  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  no se reportan desplazamientos de los planos de difracción correspondientes a la fase romboédrica del BFO [37, 47, 48]. Esto puede deberse a que los radios iónicos del  $\text{Fe}^{3+}$  y del  $\text{Cr}^{3+}$  tienen valores cercanos entre sí y/o a que el porcentaje de iones de Cr que pueden insertarse en la estructura del BFO es limitado.

## Capítulo 3

# Rigidez de sondas de AFM en modos normales de vibración

Para obtener mediciones precisas con una sonda de microscopia de fuerza atómica operando en cualquiera de sus modos normales de vibración se debe considerar una rigidez efectiva en lugar de la rigidez estática, también conocida como constante de resorte ( $k_C$ ).

En este capítulo se describe la metodología empleada para abordar el comportamiento dinámico de una sonda. A grandes rasgos, esta metodología consistió en utilizar la técnica de análisis por elementos finitos (FEA por sus siglas en inglés) para modelar y simular una sonda vibrando en sus distintos modos normales y bajo diferentes condiciones de contacto entre la punta de la sonda y una superficie. Con la información obtenida por FEA se calculó la rigidez efectiva en distintos modos normales de vibración ( $k_{eff}^n$ ) para dos configuraciones de medición experimentales típicas en microscopia de fuerza atómica, que son: (a) vibración libre, cuando la sonda no está en contacto con ninguna superficie, y (b) vibración en modo contacto, cuando la punta de la sonda está en contacto con la superficie de la muestra. Además, se incluyó la rigidez lateral  $k_S$  debida a la oposición de la superficie al desplazamiento de la punta. La rigidez efectiva también se calculó empleando ecuaciones analíticas ajustadas a los datos de desplazamiento obtenidos por FEA. Al final se comparan los valores de  $k_{eff}^n$  obtenidos por FEA con aquellos obtenidos con ecuaciones analíticas.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>El contenido de este capítulo fue adaptado de la sección 2 del artículo *AFM measurement of the cuticle of the orchid bee *Euglossa sp*: Elastic properties under dehydrated and hydrated conditions* (ver la sección de Publicaciones).

### 3.1. Introducción

En microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) se utiliza una punta afilada para examinar la superficie de una muestra (ver el Apéndice A para más información). La punta se ubica en el extremo libre de una viga flexible en voladizo, como se ilustra en la Fig. 3.1. En este trabajo, el término *sonda* hace referencia a la viga con la punta. Para poder cuantificar la fuerza normal ejercida a través de la punta de una sonda de AFM sobre la superficie de un material de estudio, es necesario conocer el valor de la rigidez de la viga. Para pequeños desplazamientos de la viga se emplea la  $k_C$ , la cual está dada por la razón entre la fuerza externa aplicada en la punta de la sonda y su desplazamiento (ley de Hooke) [49–51]. Pero, si la sonda está vibrando en uno de sus modos normales con la frecuencia de resonancia  $\omega_0$ , la rigidez de la sonda cambia y se denomina rigidez efectiva ( $k_{eff}$ ). Para el primer modo normal  $k_C$  y  $k_{eff}$  difieren en un  $\sim 3\%$  [52], por lo cual suele usarse el valor de  $k_C$  cuando la sonda se encuentra en este modo.

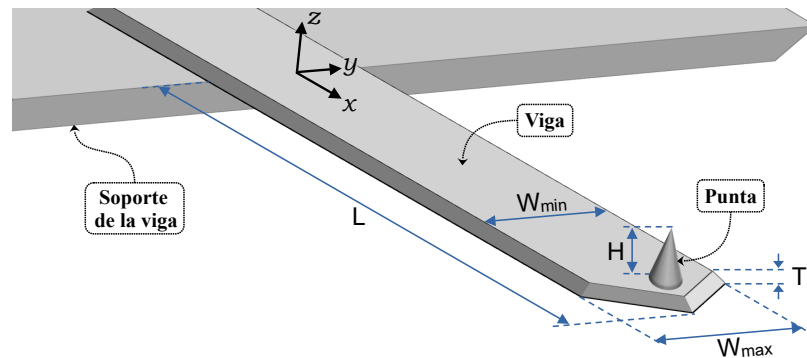


Figura 3.1: Ilustración de una sonda de AFM (viga en voladizo con una punta en su extremo libre). En la figura se indican el ancho máximo ( $W_{max}$ ) y mínimo ( $W_{min}$ ) de la viga, el largo ( $L$ ) y el espesor ( $T$ ) de la misma, así como la altura de la punta ( $H$ ). Las dimensiones del dibujo no están a escala.

En una revisión, Garcia y Herruzo mostraron que la rigidez efectiva aumenta de manera proporcional con el número de modo normal en el caso de vibración libre [53]. Koka-vecz *et al.* han realizado el estudio del comportamiento dinámico de una sonda en vibración libre [52], mientras que la vibración en contacto ha sido analizada por Bradler *et al.* [54], y por Jesse *et al.* [55]. En la mayoría de los tratamientos analíticos de la dinámica de una son-

da se requieren las dimensiones precisas y las propiedades isotrópicas del material de ésta. Sin embargo, en la práctica es difícil medir las dimensiones de la sonda y además las sondas difieren entre sí a pesar de ser de un mismo lote debido a variaciones en las condiciones de fabricación [56].

Los resultados de mediciones que emplean modos normales de vibración pueden conseguirse con mayor precisión utilizando un enfoque experimental acoplado con un análisis del comportamiento dinámico de sondas mediante la técnica de FEA y combinando la información resultante con ecuaciones analíticas que describan la dinámica de sondas de AFM. Dicho enfoque tiene que ser válido tanto para vibración libre como para vibración en contacto. De esta manera se obtiene una mayor certeza en las propiedades físicas de las superficies calculadas a partir de mediciones hechas con una sonda vibrando en un modo normal. Un ejemplo de lo anterior es la adquisición de mapas de rigidez normal de contacto ( $k_N$ ) en superficies micrométricas con buena precisión y resolución en la escala de nanómetros. Cabe mencionar que la información obtenida con esta metodología fue empleada para mejorar la precisión en la obtención de mapas de rigidez de la superficie de un sistema biológico con un microscopio de fuerza atómica modelo Dimension Edge, de la marca Bruker. En el Apéndice B se muestran los elementos del microscopio usado.

### 3.2. Geometría y resonancias de una sonda de AFM

En AFM, la deflexión de la viga de una sonda se detecta mediante un haz láser que incide en un punto de la parte posterior de la viga y se refleja hacia un detector sensible a la posición que consiste en un fotodetector con cuatro cuadrantes (ver Fig. A2 del Apéndice A). El detector proporciona dos señales eléctricas asociadas a las componentes vertical y horizontal de la posición del punto de incidencia del láser en el detector.

La Fig. 3.2 muestra una micrografía electrónica de barrido para una sonda rectangular de AFM modelo Budget Sensors Multi75DLC. En la misma figura puede observarse que el extremo de la sonda es triangular y la sección transversal es trapezoidal. De acuerdo con el fabricante, la geometría nominal de la sonda es de  $225 \mu\text{m}$  de longitud,  $28 \mu\text{m}$  de ancho, y  $3 \mu\text{m}$  de grueso, con una rigidez  $k_C$  de  $3 \text{ N/m}$ . En la Fig. 3.2 también se muestra el espectro de amplitud de vibración libre de la sonda y se indican los valores de las resonan-

cias. Los datos del espectro corresponden a la señal vertical proporcionada por el detector. El espectro se obtuvo con un microscopio de fuerza atómica marca Bruker, modelo Dimension Edge (mostrado en la Fig. B.1 del Apéndice B) y con la ayuda de un amplificador de detección síncrona (en inglés *Lock-in Amplifier*). La sonda se colocó en un soporte con un piezoeléctrico integrado al cual se le aplica una señal de voltaje para inducir vibraciones de flexión en la sonda. Para obtener el espectro se aplicó una señal sinusoidal de 0.5 V de amplitud, en un rango de frecuencias que cubre los tres principales modos de vibración flexural: dos ubicados en el intervalo de 50-500 kHz y el último se encuentra entre 1000-1500 kHz.

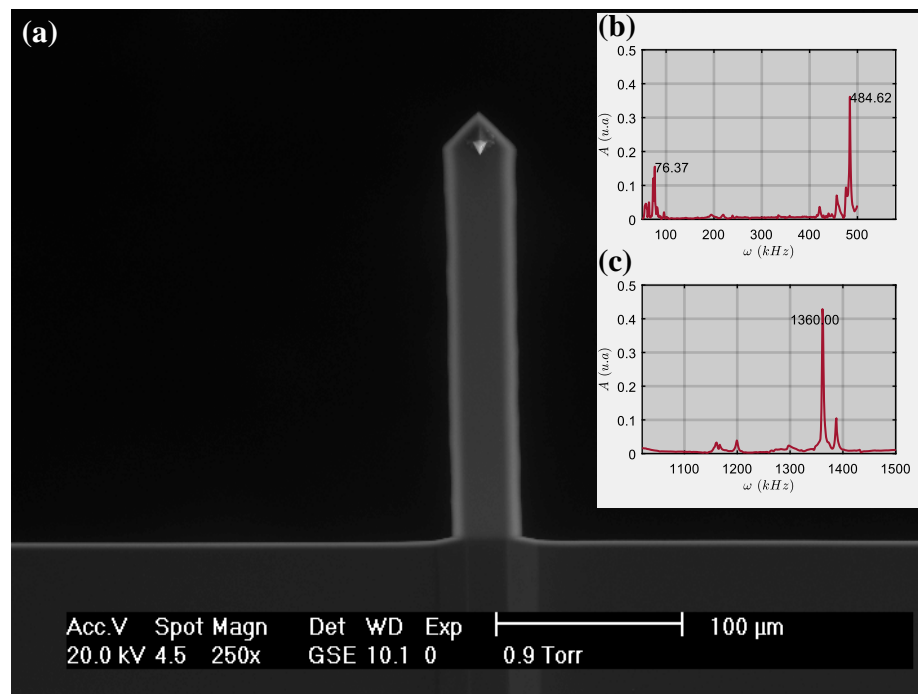


Figura 3.2: (a) Micrografía electrónica de barrido de una sonda rectangular de AFM modelo Multi75DLC. (b-c) Espectro de amplitud de vibración libre de la sonda, se indican los valores de las frecuencias de resonancia.

Para determinar los parámetros geométricos efectivos de la sonda que llevan a los valores de resonancia experimental, indicados en la Fig. 3.2, se usó el algoritmo reportado en la Ref. [56]. El algoritmo resuelve tres ecuaciones no lineales con cuatro variables. Las variables son los parámetros geométricos de la sonda (largo, ancho mayor, ancho menor y

grosor). Cada ecuación está relacionada con la posición de una resonancia experimental. Los coeficientes de cada ecuación se determinan mediante el ajuste a una base de datos de resonancias dependientes de la geometría, la cual es generada mediante FEA.

La raíz del error cuadrático medio (RMSE) es un indicador de que tan cercano es el conjunto de datos calculados respecto a los medidos experimentalmente. Un valor cercano a cero indica que los datos calculados son muy cercanos a los experimentales. Este indicador se usó para comparar los parámetros geométricos calculados mediante el algoritmo con los parámetros medidos a partir de la micrografía electrónica de barrido de la Fig. 3.2(a). Con el software ImageJ 1.53a se midió una longitud de  $228.7 \pm 0.7 \mu\text{m}$ , un ancho mayor de  $36.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$ , y un ancho menor de  $27.2 \pm 1.5 \mu\text{m}$ . Al menos siete mediciones se tomaron para cada parámetro. El espesor no se midió. El RMSE entre los valores geométricos reales y los calculados fue de 0.5. Las tres primeras resonancias calculadas para la geometría de la sonda fueron 77.036, 485.800, y 1364.800 kHz, que concuerdan con las resonancias encontradas experimentalmente y que se indican en las Figs. 3.2(b-c).

### 3.3. Análisis de Elementos Finitos

Para obtener la frecuencia de resonancia de la sonda de AFM en función de las condiciones del contacto punta-muestra se utilizó el software ANSYS 2020R2 (versión académica). En el modelado de la sonda por FEA, la geometría se configuró para ser lo más parecida a la de una sonda real. Se utilizaron los parámetros geométricos calculados como se indica en la sección anterior. Las propiedades elásticas de la sonda se definieron teniendo en cuenta que, en la realidad, el eje longitudinal de las sondas es paralelo a la diagonal de una cara de la celda cúbica del silicio cristalino [57]. Para emular una situación de vibración real, el eje longitudinal de la sonda se inclinó  $12.5^\circ$  hacia la superficie de la muestra.

El contacto con una superficie se modeló con tres resortes unidos al ápex de la punta de la sonda y ortogonales entre sí. Un resorte se colocó de manera tal, que sea normal a la superficie de una muestra con su rigidez  $k_N$ . Los otros dos resortes se colocaron de manera paralela y perpendicular al eje longitudinal, con valores de rigidez  $k_S$ . La Fig. 3.3 representa la simulación mediante FEA de un modo normal para la configuración de contacto. En la figura se pueden observar las posiciones de los resortes antes y después de la

flexión causada por el modo normal de vibración. Para la configuración libre simplemente se hace que  $k_N \rightarrow 0$ . Mediante este análisis se obtuvieron las frecuencias de resonancia ( $\omega_0$ ) de los primeros cinco modos normales en función de  $k_N$ , así como las formas de los modos de vibración. También se calculó la derivada de la frecuencia de resonancia con respecto a  $k_N$ , la cual representa la *sensibilidad* al cambio de las frecuencias de resonancia con respecto a un cambio en la rigidez del resorte ubicado fuera del plano de la superficie.

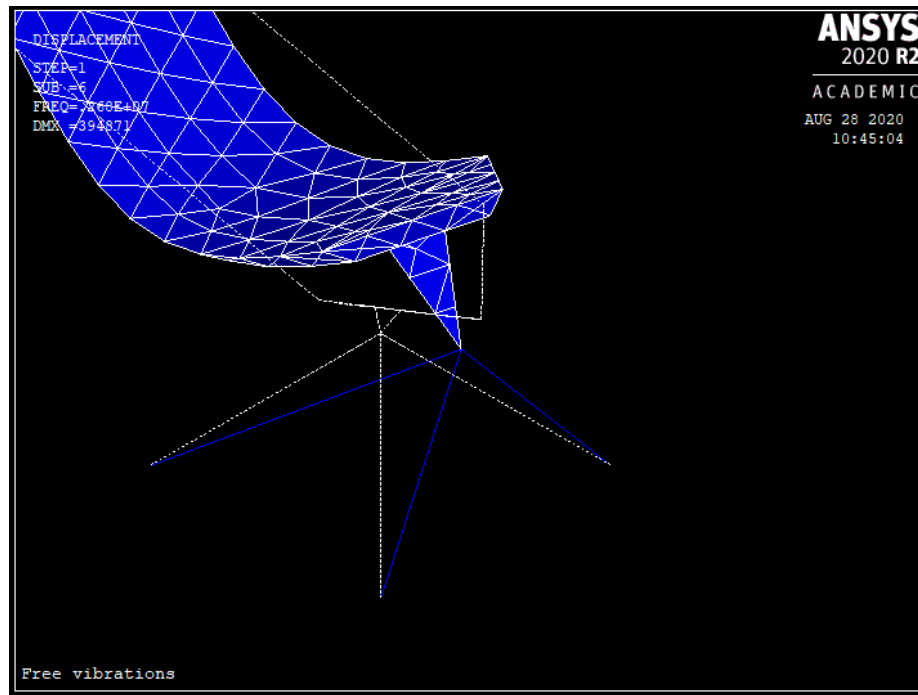


Figura 3.3: Modelado de la sonda y del contacto punta-muestra para análisis por FEA.

A  $k_N$  se le asignaron valores discretos desde 1 hasta  $1 \times 10^4$  N/m. Para cada valor de  $k_N$  se consideraron 10 condiciones diferentes de contacto haciendo  $k_S = ak_N$ , donde  $a$  adquiere los valores discretos del rango 0.01 a 0.91 con un incremento de 0.1. La Fig. 3.4(a) muestra los resultados para los tres primeros modos normales de la sonda y la respectiva sensibilidad se muestra en el panel (b). Las elipses en la figura indican las regiones dónde el desdoblamiento de los modos resonantes causados por  $k_S$  son ausentes. Estas regiones son importantes desde el punto de vista experimental ya que pueden utilizarse para medir materiales compuestos, en los cuales  $k_S$  puede cambiar en distancias de unos pocos nanóme-

tros. En la gráfica de la sensibilidad, se aprecia que cada modo tiene un comportamiento particular en función de  $k_N$ . Cuando  $k_N$  se encuentra en el rango de 1-30 N/m, la sensibilidad disminuye a medida que el número de modo normal de vibración ( $n$ ) aumenta. Para  $k_N$  en el rango de 30-300 N/m, la sensibilidad del primer modo se reduce, mientras que el segundo modo se vuelve más sensible, seguido por el tercer modo. Para  $k_N > 300$  N/m, la situación cambia y el modo con mayor sensibilidad es el de mayor orden.

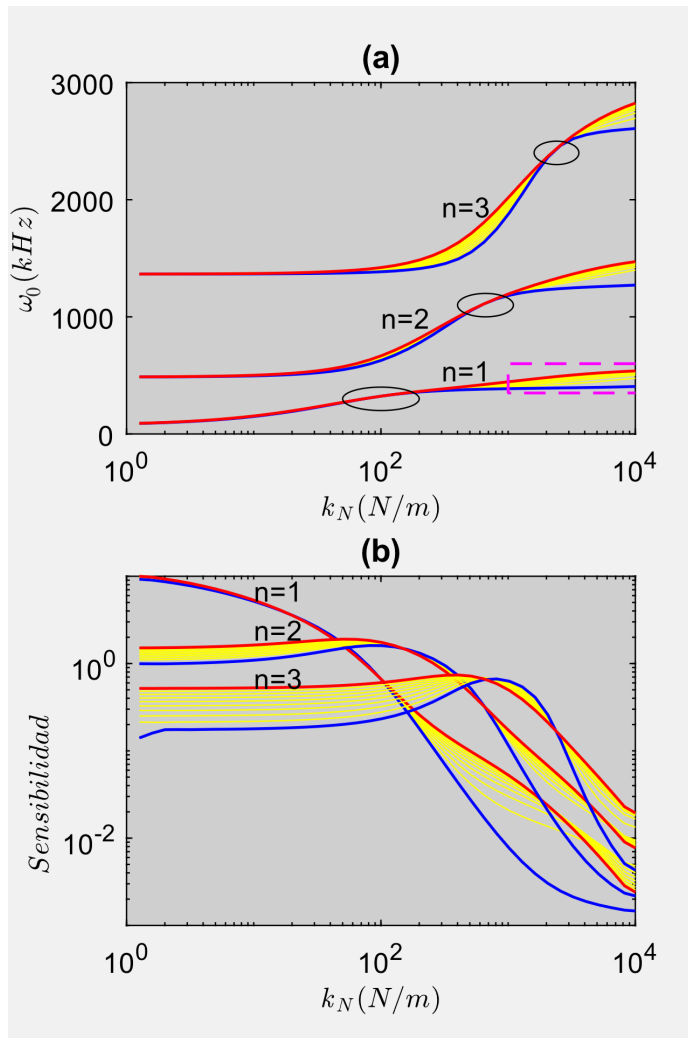


Figura 3.4: Curvas de (a) frecuencia de resonancia, y de (b) sensibilidad en función de la rigidez normal para los tres primeros modos normales de una sonda rectangular. La línea azul corresponde al caso  $k_S = 0.01k_N$  y la línea roja corresponde a  $k_S = 0.91k_N$ .

Para cada modo se examinó el comportamiento de  $k_{eff}$  en función de las condiciones del contacto punta-muestra. Se consideraron aquellas condiciones en las que  $k_S/k_N = 0.51$ , con  $k_N = 5, 10, 50, 100, 500, 1000$  y  $5000$  N/m. Fue necesario determinar con FEA la amplitud de los desplazamientos en la dirección normal a la superficie ( $U_Z$ ) de toda la sonda, para cada modo y para diferentes condiciones de contacto. En la Fig. 3.3 se muestran los valores de  $U_Z$  de los tres primeros modos, considerando  $k_N = 100$  N/m y  $k_S = 51$  N/m. Tal como se esperaba, a medida que  $k_N$  aumenta, la dinámica de la sonda se vuelve igual a la de una viga con ambos extremos fijos. El mismo análisis se hizo considerando  $k_S/k_N = 0.01$  y se observó que siguen el mismo comportamiento que para  $k_S/k_N = 0.51$ .

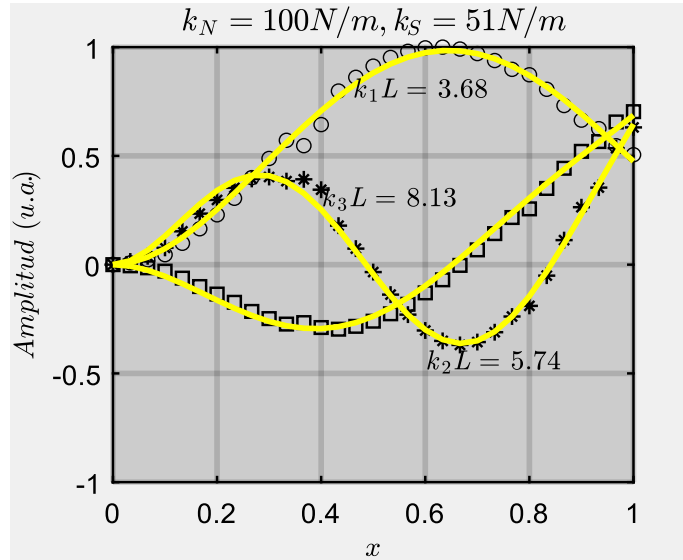


Figura 3.5: Desplazamientos normalizados de los tres primeros modos flexurales de una sonda rectangular obtenida para una situación de contacto  $k_S/k_N = 0.51$  con  $k_N = 100$  N/m. La línea sólida es el ajuste de la función de forma  $Y(x)$  a los desplazamientos verticales.

La  $k_{eff}$  de una sonda vibrando en modos normales de alto orden se determinó mediante el ajuste de la siguiente función analítica para las formas de los modos:

$$\begin{aligned}
 Y(k_n L(k_e), x) = & A[k_n L(k_e)] \times \{\cos(k_n L(k_e) \cdot x) - \cosh(k_n L(k_e) \cdot x)\} + \\
 & B[k_n L(k_e)] \times \{\sin(k_n L(k_e) \cdot x) - \sinh(k_n L(k_e) \cdot x)\}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Aquí,  $k_n$  es el número de onda del  $n$ -ésimo modo normal y  $L$  es la longitud de la sonda. Siendo  $k_n L$  la  $n$ -ésima raíz de la ecuación característica que se obtiene a partir de la ecuación de movimiento. El valor de  $k_e$  está dado por  $k_N$  normalizada con respecto a la constante de resorte estática de la sonda ( $k_C = 2.54$  N/m) cuyo valor se obtuvo con el algoritmo descrito en la Ref. [56]. Esta expresión se obtiene a partir de la ecuación de movimiento para una sonda rectangular de AFM, la cual se encuentra bien documentada en las referencias [49, 58–60]. Aunque A y B también dependen de  $k_n L$ , sus valores pueden considerarse cercanos a la unidad si solamente se desea saber la forma del modo normal. Pero, si se quiere ajustar la ec. 3.1 a un conjunto de datos, entonces A y B pueden utilizarse como coeficientes de ajuste.

La ec. 3.1 es el caso general para cualquier posible valor de  $k_e$  de una sonda de AFM no amortiguada con su extremo libre unido a un resorte. Los casos de vibración libre ( $k_e = 0$ ) y de vibración con contacto completamente fijo ( $k_e = \infty$ ) presentados en las Refs. [49, 61] pueden deducirse a partir de la ec. 3.1. Cabe recordar que en el modelado de la sonda se indicó una inclinación de  $12.5^\circ$  con respecto a la superficie de la muestra, lo cual afecta los valores de  $U_Z$  de la Fig. 3.3. Esto se hizo deliberadamente para identificar las desviaciones de la función de forma (ec. 3.1) con respecto a los valores de  $U_Z$  obtenidos por FEA. Las líneas sólidas en el gráfico de la Fig. 3.3 son las líneas de ajuste de las forma de los modos normales. Los ajustes logrados son bastante buenos, con valores RMSE iguales a 0.001, 0.037, y 0.110, para  $k_N$ 's de 0 N/m, 100 N/m, y 1000 N/m. Esto indica que para estos valores de  $k_N$ , la ec. 3.1 puede ajustarse a los valores de  $U_Z$  obtenidos mediante FEA, como se hizo en este trabajo, o incluso a valores experimentales.

Una vez que la ec. 3.1 ha sido ajustada a los valores de  $U_Z$ , la  $k_{eff}^n$  y la masa efectiva de la sonda ( $m_{eff}^n$ ) pueden determinarse con el formalismo integral presentado por Boudaoud et al. [62], y por Salapaka et al. [63],

$$k_{eff}^n = \frac{1}{(Y(k_n L(k_e), L))^2} \int_0^L \left( \frac{\partial^2 Y(k_n L(k_e), x)}{\partial x^2} \right)^2 dx, \quad (3.2)$$

y

$$m_{eff}^n = \frac{1}{(Y(k_n L(k_e), L))^2} \int_0^L (Y(k_n L(k_e), x))^2 dx, \quad (3.3)$$

respectivamente.

Los valores obtenidos con la ec. 3.2 y ec. 3.3 son el caso general de una sonda rectangular. Para una sonda real específica  $k_{eff}^n$  y  $m_{eff}^n$  están dados por:

$$k_{eff-e}^n = \left( \frac{EI}{L^3} \right) k_{eff}^n, \quad (3.4)$$

y

$$m_{eff-e}^n = (\rho b h L) m_{eff}^n, \quad (3.5)$$

respectivamente. Para usar las ecuaciones anteriores es necesario conocer las dimensiones de la sonda ( $b$  y  $h$  son el ancho y el espesor de la sonda, respectivamente y  $L$  es el largo), el módulo de elasticidad  $E$  del silicio, el segundo momento de inercia de la sección transversal de la sonda dado por  $I = b \times h^3/12$  y la densidad del silicio  $\rho$ .

En la Fig. 3.6 las líneas sólidas representan los resultados de  $k_{eff}^n$  y  $m_{eff}^n$  para una sonda con un módulo de elasticidad de  $169 \times 10^9$  Pa, densidad igual a  $2330 \text{ kg/m}^3$ , con  $228 \text{ }\mu\text{m}$  de largo,  $36 \text{ }\mu\text{m}$  de ancho y  $h = 2.8 \text{ }\mu\text{m}$  de espesor. Los datos representados con símbolos en la figura se obtuvieron ajustando la ec. 3.1 a los valores de  $U_Z$  obtenidos por FEA. Cabe mencionar que las líneas sólidas representan el caso de una sonda sin punta, con extremo rectangular y sección transversal rectangular, mientras que los símbolos son para una sonda realista con punta, terminación triangular, sección transversal trapezoidal y posición ligeramente inclinada hacia la muestra, tal como la que se mostró en la Fig. 3.3. Los resultados de  $k_{eff}^n$  y  $m_{eff}^n$  indican que la ec. 3.1 es válida hasta  $k_e \sim 10^3$ , por encima de este valor aparece una discrepancia entre los valores obtenidos por la ec. 3.1 y los obtenidos con FEA. Debido a la precisión en la geometría, las propiedades físicas del material de la sonda, y el ángulo de inclinación realista considerados al modelar la sonda en FEA, puede asumirse que FEA es más preciso que el enfoque analítico. De esta manera, el ajuste de la ec. 3.1 a datos obtenidos por FEA, y posiblemente también a datos experimentales, es válido hasta  $k_e \sim 10^3$ .

### 3.4. Conclusiones

Se obtuvieron los valores de la rigidez efectiva y la masa efectiva de una sonda rectangular de AFM en distintas condiciones de contacto punta-muestra y para los 5 prime-

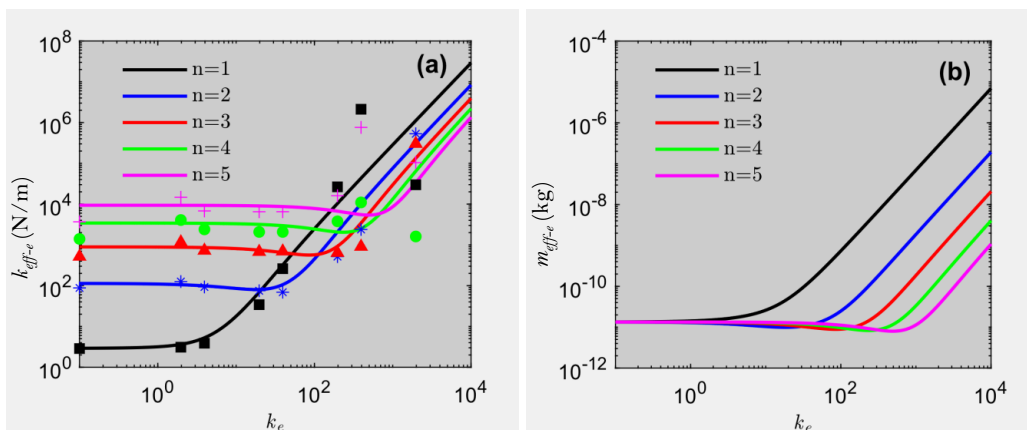


Figura 3.6: (a) Rigidez efectiva y (b) masa efectiva de una sonda rectangular de AFM con  $228 \mu\text{m}$  de longitud,  $36 \mu\text{m}$  de ancho y  $h = 2.8 \mu\text{m}$  de espesor. Las líneas sólidas se obtuvieron a partir de las ecs. 3.4 y 3.5, mientras que los datos representados con símbolos se obtuvieron a partir del ajuste de la ec. 3.1 a los valores de  $U_Z$  obtenidos con FEA y posteriormente usando las ecs. 3.4 y 3.5.

ros modos normales de vibración. Estos valores efectivos se obtuvieron a partir de datos de desplazamiento vertical obtenidos mediante simulación por FEA y alternativamente con el uso de función obtenida analíticamente y ajustada a los mismos datos provenientes de FEA. Se identificó que la función analítica sigue prediciendo los valores efectivos hasta  $k_e \sim 10^3$ . Se asume que el cálculo de la rigidez efectiva y masa efectiva obtenida mediante elementos finitos es más cercano a la realidad que mediante el uso de la función analítica. Se determinó que el valor de la rigidez efectiva correspondiente la configuración de vibración libre, sigue siendo válido en condiciones de contacto con rigidez normal dentro de un rango acotado. Para el modo  $n = 1$ , la rigidez efectiva de la sonda permanece sin cambios significativos hasta  $\sim 3 \text{ N/m}$  y posteriormente crece a medida que aumenta la rigidez de contacto. El rango de rigidez normal en el que la rigidez efectiva permanece casi constante se vuelve más amplio a medida que  $n$  aumenta.

Respecto a la sensibilidad de cada modo normal de vibración, se encontró una dependencia entre ésta y la rigidez normal de contacto. A partir de las gráficas correspondientes se infiere que para determinar propiedades de materiales tales que el contacto punta-muestra tiene altos valores de rigidez de contacto se requiere que las mediciones se lleven a cabo en una frecuencia de resonancia de alto orden para poder acceder a una bue-

na sensibilidad. También se observó que existen regiones en las curvas  $\omega_0-k_N$  en donde la rigidez lateral de contacto tiene una influencia casi nula.

Por último, el aumento de la rigidez efectiva de la sonda a medida que aumenta el modo de resonancia  $n$  en un rango de  $k_e \sim 1-10^2$  podría ser responsable de los daños causados a las superficies de algunas muestras cuando se usan modos de vibración resonante de alto orden. Es necesario realizar estudios experimentales para validar o refutar esta hipótesis. Es interesante notar que cuando  $k_e > 10^2$ , los modos normales de orden inferior presentan una rigidez efectiva más alta. A nivel experimental, no se sabe que efectos podría tener este comportamiento ya que la sensibilidad disminuye de forma importante.

## Capítulo 4

# Microscopia de fuerzas piezoeléctricas en modo resonante

En este capítulo se explica la técnica de microscopia de fuerzas piezoeléctricas haciendo uso de un modo de normal de vibración de una sonda de microscopia de fuerza atómica. Primero se describe el principio de funcionamiento de la técnica y su configuración para la adquisición de las variables involucradas. Se mencionan cuáles son los aspectos de la configuración de la medición en los que hay que tener cuidado para evitar resultados erróneos, así como los artefactos a tener en cuenta para una correcta interpretación de los resultados. Como ejemplo, se muestran los resultados obtenidos al utilizar la técnica para examinar una película delgada policristalina de un material piezoeléctrico.<sup>1</sup>

### 4.1. Introducción

El análisis de la dinámica una sonda de microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) presentado en el capítulo anterior puede ponerse en práctica cuando se utiliza la técnica conocida como microscopia acústica de fuerza atómica (AFAM, por sus siglas en inglés). En esta técnica, la muestra bajo estudio se acopla con un transductor ultrasónico y la punta de la sonda se pone en contacto con la superficie de la muestra. El transductor envía ondas longitudinales a la muestra que provocan desplazamientos vertica-

---

<sup>1</sup>El contenido de este capítulo es una adaptación de la sección 3 del artículo *AFM measurement of the cuticle of the orchid bee *Euglossa* sp: Elastic properties under dehydrated and hydrated conditions* (ver la sección de Publicaciones).

les del punto de contacto punta-muestra.

En esencia, para AFAM se necesita un elemento que envíe ondas longitudinales que puedan ser detectadas con la sonda de AFM, de manera que el transductor ultrasónico puede ser reemplazado por un material piezoeléctrico, el cual, también es capaz de generar ondas longitudinales. Para generar deformaciones mecánicas es necesario aplicar al material piezoeléctrico un voltaje utilizando dos electrodos. Una sonda de AFM conductora o con recubrimiento conductor puede funcionar como un electrodo superior que además puede moverse sobre la superficie del material piezoeléctrico. Un material conductor abajo del piezoeléctrico puede ser utilizado como electrodo inferior. Al disminuir el espesor del piezoeléctrico, el campo eléctrico inducido por la señal eléctrica aumenta, de modo que es posible aplicar campos eléctricos de gran intensidad para excitar películas piezoeléctricas delgadas, utilizando voltajes relativamente bajos.

La técnica de AFAM modificada para piezoeléctricos en modo resonante es conocida como microscopia de fuerzas piezoeléctricas asistida con seguimiento de resonancia. Así, el nombre de la técnica se abrevia como RT-PFM, por su nombre en inglés “Resonant Tracking Piezoelectric Force Microscopy”. El uso de la técnica en modo resonante permite mejorar la relación señal-ruido por factores que van desde 10 hasta 100 o más. Los desplazamientos verticales inducidos van desde unos cuantos picómetros hasta decenas de picómetros por cada volt aplicado.

## 4.2. Configuración de la técnica RT-PFM

Para la técnica RT-PFM, la punta de una sonda conductora se pone en contacto con la superficie del material piezoeléctrico. El piezoeléctrico actúa como un transductor que envía ondas longitudinales, las cuales son producidas por efecto piezoeléctrico inverso al aplicar un voltaje sinusoidal a través de la sonda conductora.

Para detectar el pico de resonancia del sistema punta-muestra, se aplica un voltaje sinusoidal con un barrido en frecuencia ( $\omega$ ) que va desde una frecuencia inicial hasta una frecuencia final (señal de excitación). El barrido de frecuencia se configura lo suficientemente alto para evitar interferencia con el circuito de retroalimentación del microscopio de fuerza

atómica utilizado. En esta técnica, el circuito de retroalimentación mantiene constante la fuerza aplicada por la punta sobre la muestra. La amplitud de la señal de excitación debe ser lo suficientemente alta para poder detectar la resonancia, pero suficientemente baja para evitar efectos no lineales en la interacción del sistema punta-muestra [64]. El láser del microscopio que incide sobre la sonda se refleja e incide sobre un detector sensible a la posición (fotodetector con cuatro cuadrantes). El sistema de detección del microscopio proporciona dos señales eléctricas asociadas con las componentes vertical y horizontal de la posición del punto de incidencia del láser sobre el detector. De esta manera, los movimientos de la sonda se convierten en señales eléctricas.

La señal eléctrica asociada con los movimientos verticales de la sonda (señal vertical) puede ser enviada a un amplificador de detección síncrona o LIA, por sus siglas en inglés (Lock-in Amplifier). El LIA usa la señal de excitación como referencia para demodular la parte de la señal vertical que es causada por la respuesta piezoeléctrica del material (señal de piezorespuesta). Así mismo, la señal vertical puede ser enviada a una tarjeta de adquisición de datos para analizar los datos obtenidos mediante la técnica de transformada rápida de Fourier. Con ambas metodologías pueden obtenerse espectros de amplitud ( $R-\omega$ ) y de fase ( $\theta-\omega$ ) de la señal de piezorespuesta. La amplitud  $R$  contiene información local sobre la respuesta electromecánica de la muestra y es proporcional a la constante piezoeléctrica. La fase, por su parte, contiene información de la dirección del vector de polarización. Esta última afirmación debe manejarse con cautela ya que, como se mostrará en el siguiente capítulo, la señal de fase también depende de la configuración del LIA.

El ajuste de un modelo de oscilador armónico simple (SHO, por sus siglas en inglés) a los espectros experimentales permite obtener parámetros relevantes tales como el valor máximo de la amplitud ( $A^{max}$ ), la frecuencia de la resonancia de contacto ( $\omega_0$ ) y el factor de calidad  $Q$ , que está dado por  $\omega_0$  dividido entre el ancho del espectro de amplitud a la mitad de su máximo. La siguiente ecuación es la expresión del SHO que se ajusta a los datos de amplitud:

$$R(\omega) = \frac{A^{max}\omega_0^2}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega\omega_0/Q)^2}}. \quad (4.1)$$

El parámetro  $\omega_0$  proporciona información de la rigidez normal de contacto y  $Q$  se puede asociar con la respuesta viscosa en la región de contacto. Cada espectro corresponde a la medición realizada en un punto sobre la muestra y contiene entre 250 y 350 datos. Este procedimiento se repite en varios puntos sobre la muestra dispuestos en un mallado de  $M$  renglones por  $N$  columnas, que usualmente es de  $128 \times 128$  o  $256 \times 256$ , para formar un arreglo de datos tridimensional. La Fig. 4.1 presenta los ajustes del SHO de la ec. 4.1 a seis picos de resonancia experimentales en espectros de amplitud contiguos. La figura también muestra los espectros de fase y los pulsos de disparo que dividen los  $M \times N$  conjuntos de datos.

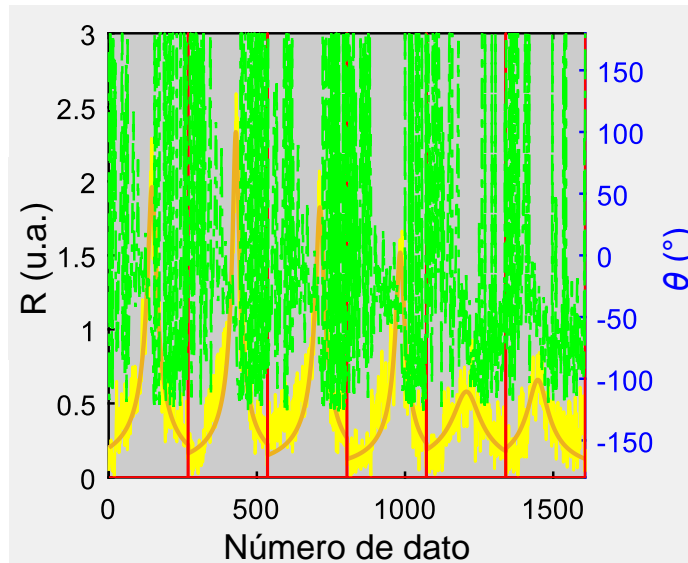


Figura 4.1: Espectros de resonancia en amarillo y fase en verde para seis posiciones  $M \times N$  contiguas. Las líneas naranjas son los ajustes del SHO a los datos experimentales. Las líneas verticales rojas corresponden a disparos eléctricos utilizados para identificar la posición  $M \times N$ .

Se utilizaron dos enfoques para el control de la posición de la sonda sobre la superficie de la muestra, uno al que se le llamó *dinámico* y al otro se le llamó *estático*. En el enfoque dinámico se usa el *modo imagen* con una baja frecuencia de barrido (entre 0.2 Hz y 0.4 Hz). De esta manera, la punta se desplaza lentamente sobre la muestra y simultáneamente se aplica la señal de excitación. Por ejemplo, para un área de exploración de  $(1 \mu\text{m}) \times (1 \mu\text{m})$  a una frecuencia de barrido de 0.2 Hz se produce un desplazamiento de la punta sobre la muestra de 4 nm entre dos puntos del mallado contiguos, en un tiempo de 10 ms. Este

tiempo es suficiente para que el LIA resuelva los espectros de  $R-\omega$  y  $\theta-\omega$ . El tiempo de exploración total para un mallado de  $256 \times 256$  es de  $\sim 21$  minutos.

Para el enfoque estático, se aprovecha el sistema de posicionamiento del microscopio, el cual permite un control externo de la posición de la punta sobre la superficie de la muestra mediante pulsos de voltaje. Con este enfoque se evita el desplazamiento de la punta mientras se realiza el barrido en frecuencia alrededor de la resonancia. En esta configuración, la frecuencia de barrido no tiene una influencia importante y comúnmente se elige igual a 1 Hz. El enfoque estático ofrece la ventaja de utilizar barridos de frecuencia de cualquier duración. Aunque el enfoque estático parece ser más preciso que el caso dinámico para medir resonancias sin problemas de desplazamiento, éste tiene la desventaja de consumir más tiempo para su ejecución, con una duración aproximada de 30 minutos por imagen. Para conseguir un tiempo de imagen cercano al dinámico, es necesario disminuir el mallado a  $128 \times 128$  píxeles, lo cual sacrifica la resolución del área explorada.

### 4.3. Resultados y discusión

Una vez que el modelo de SHO es ajustado a los datos de cada uno de los  $M \times N$  espectros, los parámetros  $A^{max}$ ,  $\omega_0$ ,  $Q$ , y  $\omega$  se almacenan para formar una imagen. Durante la ejecución de la RT-PFM se obtiene simultáneamente la imagen de morfología de la muestra. La Fig. 4.2 muestra imágenes de la morfología y de los parámetros  $A^{max}$ ,  $\omega_0$ ,  $Q$ , y  $\omega$  obtenidos sobre una película piezoeléctrica policristalina de  $\text{BiFeO}_3$  con  $\sim 40$  nm de espesor depositada por sol-gel. La película tiene estructura romboédrica con grupo espacial  $R3c$  (PDF# 72-2112).

Como puede apreciarse en la Fig. 4.2(b), la técnica RT-PFM permite obtener un mapa de la frecuencia de resonancia  $\omega_0$  de una región de tamaño micrométrico. La variable  $\omega_0$  puede utilizarse como una medida de la interacción conservativa entre la punta y la muestra, de manera que los mapas de  $\omega_0$  proporcionan información sobre las variaciones de la rigidez de contacto normal  $k_N$  en la superficie de la muestra. Por su parte, el factor  $Q$  representa una medida de las interacciones disipativas entre la punta de la sonda y la superficie de la muestra, Fig. 4.2(e).

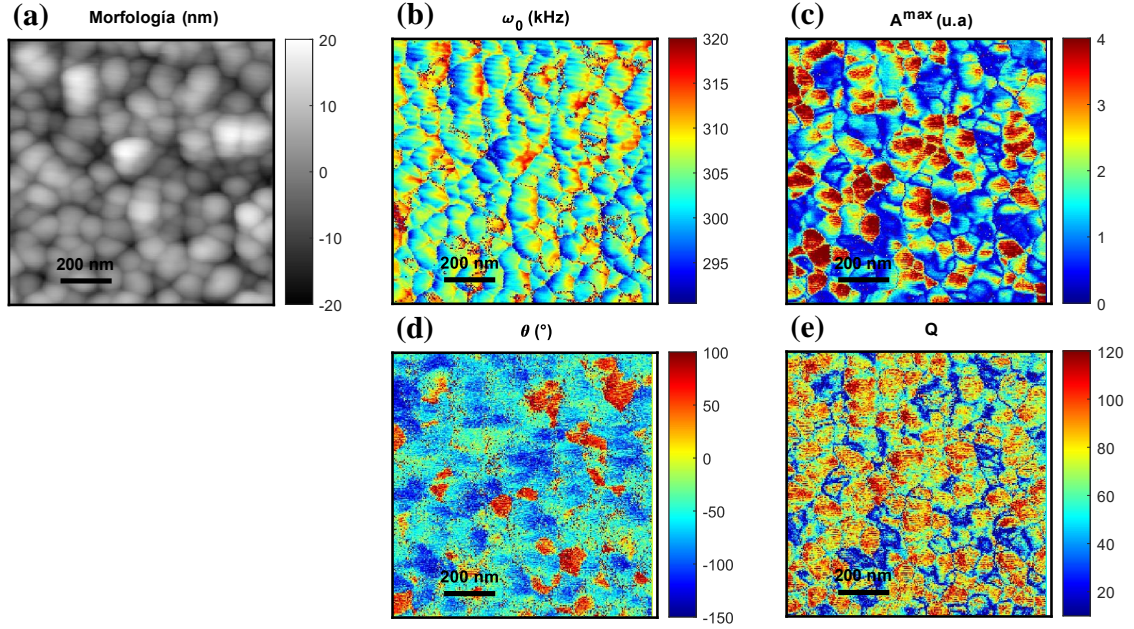


Figura 4.2: (a) Morfología del área escaneada, y parámetros de ajuste del modelo de SHO presentados como imágenes: (b)  $\omega_0$ , (c)  $A^{max}$ , (d)  $\theta$  y (e)  $Q$ .

Los valores de  $\omega_0$  dependen del área de contacto entre la punta de la sonda y la superficie de la muestra, así como del módulo de indentación de la muestra. Durante la exploración de la superficie de la muestra, el área de contacto puede cambiar de un punto a otro debido a que la estructura topográfica de la superficie no es uniforme, a este efecto se le conoce como cross-talk [65]. Al comparar las Figs. 4.2 (a) y (b), podemos notar que las variaciones de  $\omega_0$  que aparecen en el panel (b) son debidas a cross-talk ya que los valores altos de  $\omega_0$  se presentan en las fronteras de grano izquierdas. Por lo tanto, se debe disminuir el efecto cross-talk mediante un minucioso proceso de calibración para determinar el valor de  $k_N$  de un piezoeléctrico usando RT-PFM. En muestras con morfología relativamente plana o suave, están libres del efecto cross-talk y en estos casos sí es posible determinar  $k_N$  de manera correcta.

El mapa de amplitud máxima, Figs. 4.2(c), podría considerarse como la respuesta de deformación mecánica de la muestra piezoeléctrica debida a un estímulo eléctrico. No obstante, esta señal también depende de la posición del láser sobre la sonda rectangular de AFM. En una configuración tradicional de microscopía de fuerzas piezoeléctricas (PFM,

por sus siglas en inglés), el punto de incidencia del láser se ubica en el extremo de la sonda para seguir los movimientos de la sonda causados por los desplazamientos verticales de la muestra. A menos que el material piezoeléctrico tenga una polarización con orientación normal a la superficie de la muestra, los desplazamientos verticales del material piezoeléctrico son una idealización. En realidad, los desplazamientos verticales que sigue la sonda de AFM son consecuencia sólo de una de las componentes del vector de polarización local del material piezoeléctrico. Este aspecto se vuelve más crítico en piezoeléctricos policristalinos, ya que suelen presentar dominios ferroeléctricos con diferente polarización, de manera que los vectores de polarización tienen orientaciones aleatorias a lo largo de la muestra.

Los desplazamientos que sigue la sonda son causados por una combinación de deformaciones fuera del plano y en el plano de la región analizada. Las deformaciones fuera del plano producen la deflexión de la sonda. Por otro lado, las deformaciones en el plano producen movimientos de pandeo o de torsión. Tanto la deflexión como el pandeo implican desplazamientos verticales en la sonda que pueden contribuir a la amplitud de la señal de respuesta obtenida por PFM. La contribución del pandeo puede reducirse significativamente si el punto de incidencia del láser se ubica a una distancia equivalente al 60 % de la longitud de la sonda medido a partir del extremo fijo de la sonda [66]. Si las mediciones se realizan en modos superiores de resonancia con el láser incidiendo en un 60 % de la longitud de la sonda, es necesario verificar que la señal detectada realmente es causada por desplazamientos locales de la muestra y no por acoplamientos entre los modos normales de vibración de la sonda.

La señal de fase proporcionada por el LIA se muestra en la Fig. 4.2(d) (se usó un factor de conversión para pasar de unidades de voltaje a grados). La fase contiene información sobre el retraso entre la señal de excitación aplicada al material piezoeléctrico y la señal de respuesta generada en el detector por las deformaciones causadas por la señal de excitación. Este retraso se produce por la diferencia de la dirección entre la polarización en la muestra y el campo eléctrico producido por la señal de excitación. Regiones contiguas con direcciones de polarización opuestas (con  $180^\circ$  de diferencia) deberían verse en la señal de fase. Sin embargo, las vibraciones mecánicas propias del sistema punta-muestra podrían acoplarse a la respuesta de fase y ocasionar que la lectura sea diferente de  $180^\circ$ . Además, el LIA debe ser calibrado antes de realizar las mediciones para eliminar retardos de fase causados por la electrónica y mecánica del microscopio de fuerza atómica.

## 4.4. Conclusiones

Las mediciones realizadas con RT-PFM en materiales piezoeléctricos proporcionan información valiosa acerca de la rigidez normal de contacto, de la magnitud del vector de polarización a través de la señal de amplitud, de la orientación de vector de polarización y de las interacciones disipativas a través del parámetro  $Q$ .

Esta técnica permite visualizar las variaciones de las variables mencionadas a lo largo de un área seleccionada junto con su morfología registrada simultáneamente. De esta manera es posible determinar si existe correlación entre los cambios de las variables y la morfología de la muestra.

No obstante, las mediciones deben realizarse minimizando la contribución de artefactos asociados con la morfología de la muestra, condiciones ambientales como humedad, variaciones de temperatura y señales de fondo. También debe considerarse que entre mayor sea la resolución deseada, mayor será el tiempo requerido para completar toda la medición.

## Capítulo 5

# Microscopia de fuerzas piezoeléctricas no resonante

En este capítulo se aborda el principio de funcionamiento de la técnica de microscopia de fuerzas piezoeléctricas (PFM, por sus siglas en inglés). Se exponen las razones por las cuales es necesario aplicar un protocolo de medición para realizar PFM fuera de la resonancia del sistema punta-muestra y las ventajas obtenidas con su uso. Se describen los aspectos más relevantes de un protocolo de medición basado en el trabajo de la investigadora E. Soergel [67]. Los resultados obtenidos al aplicar el protocolo en una muestra de referencia de niobato de litio periódicamente polarizado y con una película policristalina de  $\text{BiFeO}_3$  se muestran y se discuten. Mi participación en la implementación del protocolo de medición en el microscopio de fuerza atómica del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla se enfocó en la interpretación de los resultados que proporciona.<sup>1</sup>

### 5.1. Introducción

Para examinar la estructura de dominios de polarización de un material ferroeléctrico como lo es el  $\text{BiFeO}_3$ , ya sea en una condición prístina o con polarización conmutada, la técnica a elegir es la microscopia de fuerzas piezoeléctricas, ya que puede ser acoplada con mediciones locales de conductividad eléctrica. Aunque el principio de funcionamiento de la técnica es relativamente simple, su implementación y ejecución trae consigo algunos

---

<sup>1</sup>Este capítulo es una adaptación del proceeding “Measurements Outside Resonance With Piezoresponse Force Microscopy” (ver la sección de Publicaciones).

retos, tales como las contribuciones provenientes de la mecánica y electrónica del sistema, los movimientos complejos de la sonda y la configuración correcta del amplificador de detección síncrona o LIA, por sus siglas en inglés (Lock-in Amplifier). Al respecto, Soergel ha proporcionado pautas para resolver estos problemas y conseguir mediciones claras y precisas que proporcionen información confiable sobre los patrones de dominios de polarización en un material [67].

En este trabajo se examinó la respuesta piezoeléctrica de películas ferroeléctricas siguiendo un protocolo de medición que toma en cuenta algunos aspectos del enfoque de Soergel. El protocolo se aplicó con una película de  $\text{BiFeO}_3$  depositada por sol-gel y con una muestra de referencia de niobato de litio periódicamente polarizado de Asylum Research o AR-PPLN, por sus siglas en inglés (*Asylum Research Periodically Poled Lithium Niobate*). Los resultados conseguidos indican que es posible obtener señales piezoeléctricas precisas siguiendo dicho protocolo.

## 5.2. Protocolo de medición para PFM no resonante

### Principio de funcionamiento de la técnica PFM

La microscopia de fuerzas piezoeléctricas (PFM, por sus siglas en inglés) se ha convertido en la técnica no invasiva más popular para examinar las propiedades ferroeléctricas o piezoeléctricas de materiales multiferroicos a escala nanométrica. En esta técnica se aplica un campo eléctrico oscilante a una muestra ferroeléctrica para causar deformaciones periódicas por efecto piezoeléctrico inverso. El campo eléctrico es producido por un voltaje sinusoidal con frecuencia  $\omega_{ref}$  (señal de excitación), el cual se aplica a través de una sonda conductora en contacto con la superficie de la muestra y un material conductor colocado abajo de la muestra. Como el material y la punta de la sonda están en contacto, las deformaciones del material provocan movimientos de la sonda. El sistema de detección de un microscopio de fuerza atómica sigue los movimientos de la sonda empleando el principio de palanca óptica y un detector sensible a posición o PSD, por sus siglas en inglés (*Position Sensitive Detector*). De esta manera, las deformaciones mecánicas causadas por el campo eléctrico oscilante se convierten en señales eléctricas. Sin embargo, las deformaciones piezoeléctricas son tan pequeñas ( $\sim 10^{-12}$  m) que su respectiva señal eléctrica queda a nivel de

ruido. Con un LIA se identifican y amplifican las señales que se encuentran inmersas en el ruido.

El LIA emplea la señal de excitación como señal de referencia y la señal eléctrica proveniente del PSD como señal de entrada. Se realizan simultáneamente dos multiplicaciones en el LIA para demodular la señal producida por las pequeñas deformaciones: (a) la señal de entrada multiplicada por la señal de referencia, y (b) la señal de entrada multiplicada por la señal de referencia corrida en fase por  $90^\circ$ . Las señales resultantes pasan a través de un filtro pasa bajas configurable para aislar la señal de entrada en la frecuencia  $\omega_{ref}$  de otras señales no deseadas. La señales de salida son señales dc. La señal originada por la multiplicación (a) se etiqueta como  $X$  y es conocida como componente en fase. Mientras que la señal resultante de la multiplicación (b) se etiqueta como  $Y$  y se conoce como componente en cuadratura. Las cantidades de amplitud ( $R$ ) y fase ( $\theta$ ) usadas comunmente para definir la señal de salida se obtienen con las expresiones  $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$  y  $\theta = \text{atan2}(Y, X)$  [68]. Este proceso permite la extracción de señales en entornos extremadamente ruidosos con ruido hasta un millón de veces más alto que la señal de interés.

## Equipo y muestras

El protocolo de medición se realizó en un microscopio de fuerza atómica modelo Dimension Edge, fabricado por Bruker, el cual se muestra en el Apéndice B. El sistema de microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) fue optimizado con un amplificador de detección síncrona modelo HF2LI, de la marca Zurich Instruments. La señal de excitación se envió a través de una sonda conductora de AFM marca Bruker, modelo SCM-PIT-V2, de  $225 \mu\text{m}$  de longitud y con una rigidez de  $3 \text{ N/m}$ . La muestra de referencia AR-PPLN tiene  $0.5 \text{ mm}$  de espesor y sus dominios ferroeléctricos forman un patrón de franjas de  $10 \mu\text{m}$  de ancho con polarización opuesta. Esta muestra se encuentra montada sobre una base circular de acero de  $10 \text{ mm}$  de diámetro. La película ferroeléctrica de  $\text{BiFeO}_3$  tiene un espesor de  $\sim 200 \text{ nm}$  y se depositó mediante la técnica de sol-gel sobre un electrodo conductor de  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  con una resistividad eléctrica de  $5 \times 10^{-3} \Omega\text{-m}$  [69]. El electrodo de  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  se conectó a la misma conexión a tierra de la señal de excitación.

### Selección de la frecuencia de excitación

Para obtener un contraste en PFM que sea independiente de la frecuencia es necesario reducir o eliminar la señal eléctrica de fondo causada por los componentes mecánicos y electrónicos del equipo de AFM. Esta señal de fondo es inherente al sistema y podría interpretarse erróneamente como desplazamientos de la sonda del orden de picómetros por cada volt de la señal de excitación y puede exhibir resonancias en el rango de 10-100 kHz, las cuales están lejos de la primer resonancia de contacto del sistema punta-muestra (300-350 kHz).

Un material no piezoeléctrico como un portaobjetos de vidrio puede utilizarse para revelar la ubicación de las resonancias asociadas con el equipo de AFM. La componente en fase  $X$  de la señal de fondo depende del voltaje alternante ac aplicado a través de la sonda, por lo tanto, varios espectros ac son necesarios para evaluar una muestra desconocida. Para una muestra conocida o de referencia, la adquisición de sólo un espectro es suficiente. La cantidad de puntos o datos para conformar un espectro debe ser lo bastante grande para poder determinar las características finas de las resonancias en el intervalo de frecuencia barrido (10-100 kHz). En este trabajo, los espectros se formaron con  $\sim 300$  datos por kHz. La intensidad de la fuerza aplicada por la punta de la sonda sobre la superficie de la muestra fue lo suficientemente alta para asegurar un buen contacto eléctrico.

Las componentes horizontal y vertical de la posición del punto de incidencia del láser en el PSD se indican mediante dos señales eléctricas: señal de deflexión horizontal y señal de deflexión vertical, respectivamente. Antes de poner la sonda en contacto con la muestra, debe centrarse el punto de incidencia del láser en el PSD, de modo que las señales de deflexión sean de  $\sim 0$  V. Para establecer qué tan flexionada debe estar la sonda en modo contacto, se especifica el punto de consigna de la señal de deflexión vertical (*setpoint*), el cual se mantiene constante empleando un circuito de retroalimentación. Por lo que el *setpoint* es una medida de la intensidad de la fuerza aplicada por la punta sobre la superficie de la muestra. Se utilizó un *setpoint* de 0.5 V que equivale a una fuerza aplicada de 177 nN (para calcular la fuerza se utilizó el valor medido de la sensibilidad de 118 nm/V). Con este valor de *setpoint* se logró un buen contraste en la señal de respuesta de PFM. Se usó la misma configuración para adquirir los espectros de amplitud y fase, tanto en la muestra de referencia como en el material no piezoeléctrico. Al comparar los espectros de la superficie

no ferroeléctrica con los espectros del material ferroeléctrico se pudieron identificar aquellas frecuencias de excitación libres de resonancias no deseadas y que son óptimas para realizar PFM.

### Ajuste de la fase en el LIA y PFM en muestra de referencia

La muestra de referencia presenta dominios ferroeléctricos con vectores de polarización perpendiculares a la superficie de la muestra y antiparalelos entre sí, de manera que la señal de piezorespuesta (señal eléctrica generada por el PSD a causa de las deformaciones de la muestra producidas por efecto piezoeléctrico inverso) está en fase con la señal de excitación cuando el vector de polarización es paralelo al campo aplicado y está fuera de fase por  $180^\circ$  cuando el vector de polarización y el campo eléctrico son antiparalelos. Por ello, la componente  $Y$  no debería mostrar contraste, es decir, tiene que mantenerse casi constante.

Una vez seleccionada la frecuencia de la señal de excitación, se debe configurar la fase en el LIA para conseguir un contraste nulo en la señal en cuadratura  $Y$ . La Fig. 5.1 muestra los perfiles de la señal  $Y$  obtenidos al realizar PFM en una muestra AR-PPLN. Para obtener estos perfiles, la muestra se posicionó de manera que las franjas de sus dominios ferroeléctricos quedaran perpendiculares al eje longitudinal de la sonda. Como se puede apreciar en la Fig. 5.1(a), la señal  $Y$  presenta un contraste antes de ajustar la fase en el LIA y el contraste se nulifica después de optimizar el valor de fase en el LIA, ver Fig. 5.1(b). El origen del contraste en  $Y$  antes del ajuste a la fase proviene del entorno eléctrico y mecánico del mismo equipo de AFM [70]. Una señal  $Y$  nula es necesaria no sólo para lograr el máximo contraste entre un dominio y otro con la señal  $X$ , sino también para obtener una señal de piezorespuesta real (ps, piezo signal) de dos dominios consecutivos con polarización opuesta ( $\uparrow\downarrow$ ).

La Fig. 5.2 muestra un bosquejo de la señal de piezorespuesta para dominios de polarización opuesta en la representación  $X$ - $Y$  propuesto por Soergel [67]. La Fig. 5.2(a) corresponde a una medición de piezorespuesta ideal realizada en dos dominios consecutivos con polarización opuesta ( $\uparrow\downarrow$ ). En la imagen, toda la señal de piezorespuesta está contenida en la señal  $X$  proveniente del LIA, mientras que la señal  $Y$  permanece igual a cero. Sin embargo, en una medición real en la que la señal eléctrica de fondo no ha sido compensada,

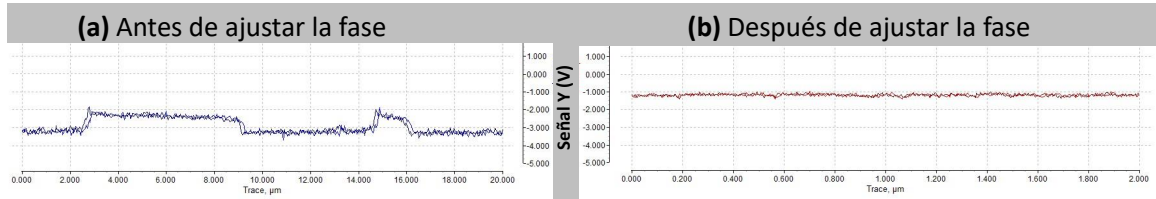


Figura 5.1: Señal  $Y$  proporcionada por el LIA (a) antes y (b) después del ajuste de la señal de fase obtenida sobre una muestra de referencia AR-PPLN.

la señal de piezorespuesta se moverá fuera del origen en la representación  $X$ - $Y$ . Ésto causará la aparición de un contraste en la señal  $Y$ , como se aprecia en Fig. 5.2(b). También la fase que se obtiene a partir de las señales  $X$  y  $Y$  se ven afectadas por el fondo, de manera que  $\Delta\theta \neq 180^\circ$ .

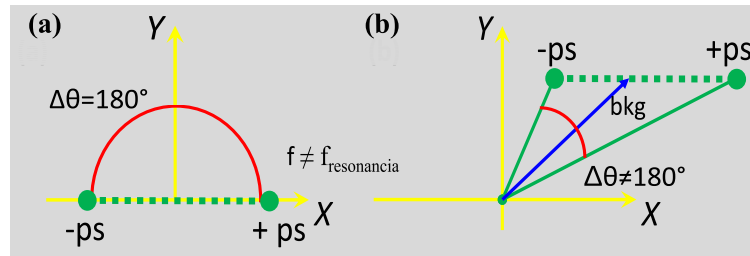


Figura 5.2: Bosquejo de la de piezorespuesta ( $ps$ ) en la representación  $X$ - $Y$  provista por el LIA. (a) señal  $ps$  ideal de dos dominios consecutivos con polarización opuesta. (b) Influencia del fondo del sistema de medición ( $bkg$ ) en la señal  $ps$ . Ilustración inspirada en el trabajo de Soergel [67]

Las Fig. 5.3 (a) y (b) muestra los perfiles de topografía y de la señal  $X$ , respectivamente, los cuales se obtuvieron sobre la muestra de referencia AR-PPLN antes del ajuste de la fase en el LIA. La señal  $X$  del LIA muestra un contraste claro para dos dominios consecutivos de polarización opuesta. Aquí, el contraste de la señal  $Y$  no es nulo. Después de realizar la corrección de la fase en el LIA, y con ello anular la señal  $Y$ , se obtuvo un mejor contraste en la señal  $X$  (compare la magnitud de la señal  $X$  antes y después del ajuste de la fase en el LIA). Después de realizar la corrección de la fase, los perfiles de topografía y de la señal  $X$  se midieron en otra ubicación de la muestra, Fig. 5.3 (c) y (d), respectivamente. Deliberadamente se realizó la PFM en otra ubicación para asegurar que

un contraste máximo en la señal  $X$  y un contraste nulo en la señal  $Y$  se mantienen a pesar del cambio de la ubicación sobre la muestra. Lo anterior indica que el ajuste hecho a la fase en el LIA permanece constante independientemente de la ubicación, siempre y cuando se trate de la misma muestra.

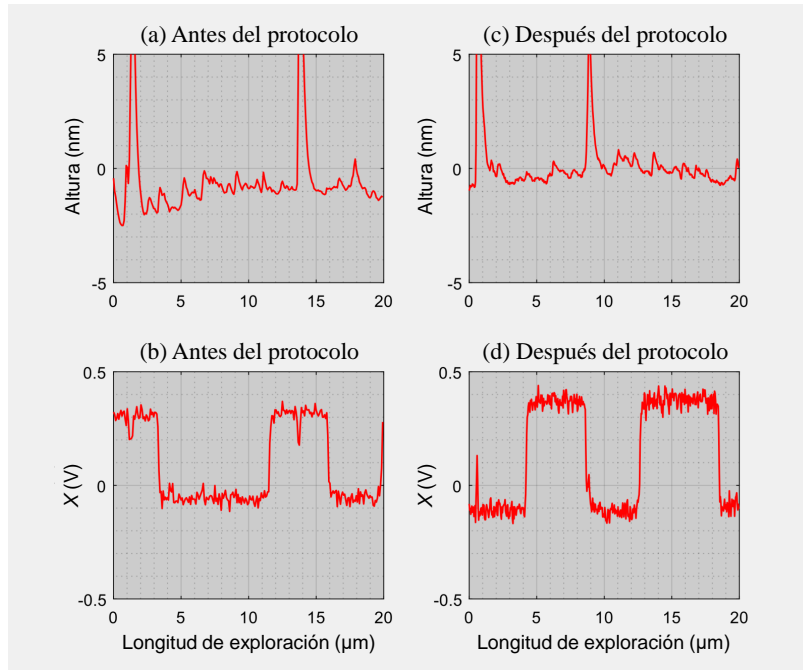


Figura 5.3: Perfil de la topografía registrada por el equipo de AFM y perfil de la señal  $X$  proporcionada por el LIA (a-c) antes y (b-d) después aplicar el protocolo de medición.

### 5.3. Mediciones de PFM sobre una película de $\text{BiFeO}_3$

El protocolo descrito en las secciones previas se utilizó para medir la señal de piezorespuesta la película de  $\text{BiFeO}_3$ . El valor de la fase introducida en el LIA para nulificar la señal  $Y$  posiblemente requiera reajustarse por algunos grados entre una muestra y otra. No obstante, se identificó que el ajuste a la fase hecho con la referencia AR-PPLN seguía siendo válida para otras muestras, ya que la señal  $X$  seguía siendo máxima y la señal  $Y$  continuaba nulificada. Cabe señalar que la sonda, el *setpoint* y las condiciones del LIA se mantuvieron iguales, y sólo se hicieron cambios en el tamaño del área de exploración para identificar las características finas de los dominios ferroeléctricos.

Como señal de excitación se aplicó un voltaje eléctrico alternante de 5 V de amplitud, la cual se encuentra por debajo del voltaje coercitivo de la película de  $\text{BiFeO}_3$  (8 V). La Fig. 5.4 muestra la adquisición simultánea con PFM de topografía, amplitud, fase y señal  $X$  (paneles (a)-(d), respectivamente). El perfil de topografía indica que la muestra tiene una superficie suave y granos con diámetro en el rango de 50-100 nm. Todos los granos de la película que responden a la señal de excitación y presentan valores de  $R$  entre 0.2 y 2 V (ver Fig. 5.4(b)), ésto indica que la región evaluada presenta efecto piezoeléctrico inverso. Las variaciones observadas se deben a la naturaleza policristalina de la película, ya que cada grano está conformado por muchos cristales con orientación al azar. Los cristales contiguos con vectores de polarización orientados en la misma orientación conforman un dominio ferroeléctrico. Mediciones de PFM realizadas en muestras policristalinas con una frecuencia de resonancia fija (sin seguimiento de la resonancia) son difíciles de interpretar, ya que tanto la amplitud como la ubicación del pico de resonancia dependen de la orientación de los cristales.

En el perfil de fase mostrado en la Fig. 5.4(c) se aprecian claramente dos valores,  $-20^\circ$  y  $160^\circ$ , con un  $\Delta\theta$  de  $180^\circ$ . Esto indica que las vibraciones mecánicas locales inducidas por el voltaje alternante están en fase o fuera de fase por  $180^\circ$ . Nótese que en nuestras mediciones de PFM, los valores de  $-20^\circ$  y  $160^\circ$  sólo indican si el vector de polarización del dominio ( $P_s$ ) apunta hacia arriba y hacia abajo, respectivamente, o viceversa, sin proporcionar información sobre del ángulo del vector con respecto a la dirección del campo eléctrico aplicado. De manera que un vector de polarización apuntando en la misma dirección del campo eléctrico aplicado  $E$  ( $E \downarrow, P_s \downarrow$ ) originará la misma fase que otro vector de polarización con un ángulo de  $-45^\circ$  respecto a  $E$  ( $E \downarrow, P_s \searrow$ ). La señal  $X$  contienen toda la información de  $R$  y  $\theta$  combinada (Fig. 5.4(d)). Por tanto,  $X$  proporciona información robusta acerca de la magnitud de la polarización y su dirección relativa respecto a la dirección del campo eléctrico aplicado. No obstante, si la señal  $Y$  contiene información, la señal de fase mostraría contrastes entre  $-20^\circ$  y  $160^\circ$ , haciendo el análisis de PFM más complicado.

Finalmente, la Fig. 5.4(e) muestra un bosquejo de las posibles orientaciones del vector de polarización. Estas orientaciones se dibujaron tomando la información de la señal  $X$ . Los colores y la inclinación de las flechas están asociadas con la magnitud de la señal

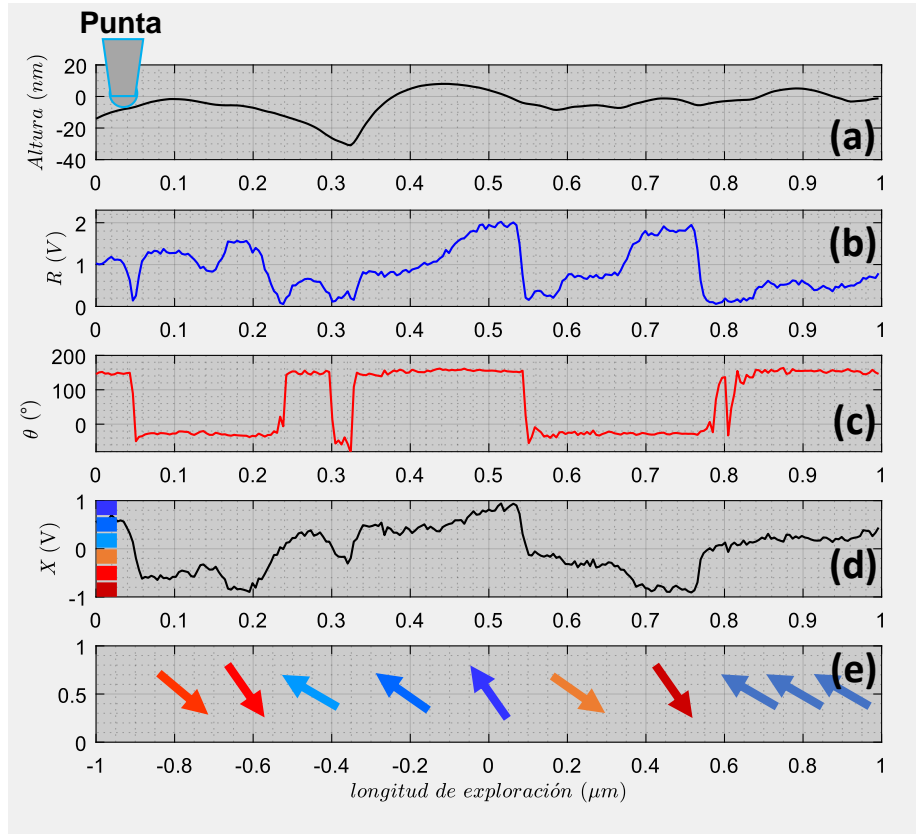


Figura 5.4: Mediciones de PFM fuera de la resonancia sobre la película de  $\text{BiFeO}_3$  depositada por sol-gel. (a) Altura o topografía, (b) amplitud, (c) fase, y (d) señal  $X$ . (e) propuesta de las posibles orientaciones de los vectores de polarización a lo largo del perfil explorado.

$X$ , mientras que el sentido de las flechas está asociada con el signo de la señal  $X$ . Se puede realizar un análisis similar utilizando  $R$  y  $\theta$ .

## 5.4. Conclusiones

Uno de los parámetros críticos que afecta el contraste entre dominios ferroeléctricos durante las mediciones de PFM fuera de la resonancia del sistema punta-muestra es la señal eléctrica de fondo inherente al sistema de medición. La aplicación de un protocolo de medición basado en el trabajo de Soergel [67] permite anular la señal de fondo. Al utilizar el protocolo durante mediciones de PFM fuera de resonancia en una muestra de niobato de litio periódicamente polarizada se obtiene un contraste óptimo en la señal  $X$  y se anula

el contraste en la señal Y. El protocolo es viable y permite obtener información confiable acerca de la piezorespuesta de películas ferroeléctricas policristalinas.

## Capítulo 6

# Armónicos de alto orden en la respuesta electromecánica

Las mediciones de deformación electromecánica utilizando armónicos de alto orden permiten distinguir mecanismos microscópicos distintos del efecto piezoeléctrico que contribuyen a la señal de respuesta piezoeléctrica en un experimento de microscopia de fuerzas piezoeléctricas (PFM, por sus siglas en inglés). En este capítulo se describe el principio de funcionamiento de la técnica de armónicos de alto orden. Así mismo, se mencionan aspectos importantes sobre la implementación de esta técnica en el Laboratorio de Microscopia de Fuerza Atómica del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Mi participación en dicha implementación estuvo enfocada en la validación de la técnica y en la interpretación de resultados, utilizando como material de referencia una muestra de niobato de litio periódicamente polarizado de Asylum Research o AR-PPLN, por sus siglas en inglés (*Asylum Research Periodically Poled Lithium Niobate*). Aunque la técnica implementada permite obtener el primer, segundo, tercer, o enésimo armónico, aquí sólo presento los resultados del primer y segundo armónico porque brindan información suficiente para distinguir los efectos piezoeléctricos de los no piezoeléctricos, lo cual es de gran importancia en el estudio de nuevos materiales. Esta técnica se utilizó para examinar las muestras derivadas de este trabajo de investigación y cuyos resultados se muestran en el capítulo 9.

## 6.1. Introducción

En las últimas dos décadas se ha demostrado que la aparente señal piezoeléctrica que se detecta con un equipo de microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) puede provenir de mecanismos microscópicos distintos al efecto piezoeléctrico [71,72]. Mecanismos físicos y químicos pueden dar lugar a una aparente deformación local detectada por un equipo de AFM. La acumulación de cargas en la región explorada por la punta de la sonda ha sido uno de los mecanismos que más ha dado lugar a una aparente inversión del vector de polarización en una región polarizada [73].

Técnicas novedosas como microscopia de fuerza por sonda Kelvin en modo contacto han permitido discernir entre la conmutación de la polarización y las cargas de superficie durante experimentos tipo PFM [74]. Harnagea y sus colaboradores fueron de los pioneros en estudiar las resonancias de la sonda para separar la contribución electromecánica de la electrostática en experimentos de PFM [75]. En su experimento, ellos configuraron su amplificador lock-in para detectar el segundo y tercer armónico de la sonda en contacto con un material piezoeléctrico. En su configuración, ellos siempre miden alrededor de la primer resonancia del sistema punta-muestra, pero excitan a la mitad o a una tercera parte de la resonancia de contacto de la sonda. La misma configuración la adoptaron recientemente Junxi Yu *et al.* para distinguir contribuciones piezoeléctricas y no piezoeléctricas en  $\text{BiFeO}_3$  y silicio [72]. Los resultados de la investigación de Harnagea mostraron que el segundo armónico está más asociado con la electrostricción durante la medición y que además éste presenta una dependencia con el voltaje similar al cuadrado de la permitividad dieléctrica. Mientras que el tercer armónico presenta un comportamiento tipo histéresis similar al de la polarización espontánea.

Trabajos más recientes [76] han proporcionado algunos puntos críticos para distinguir y analizar cuantitativamente diferentes mecanismos que llevan a una deformación detectable con una sonda de AFM en experimentos de PFM. Ellos clasifican la interacción de la punta con la superficie en dos tipos de respuesta, a saber, intrínseca y extrínseca. La intrínseca se origina por la respuesta mecánica del material debido al campo eléctrico aplicado. Esta incluye respuestas piezoeléctrica, iónica, y electrostricción. La extrínseca es inducida por fuerzas electrostáticas que actúan tanto en la unión punta-superficie como en-

tre la superficie y la viga de la sonda. Para los efectos intrínsecos del material, la respuesta de deformación bajo voltajes dc puede provenir ya sea desde la polarización espontánea (materiales ferroeléctricos; esta es de naturaleza bipolar) o por efecto Vegard (que depende sólo de la composición iónica; esta es de naturaleza no polar). Sin embargo, los procesos electroquímicos pueden inducir momentos dipolo iónico que también causan efecto bipolar. Para ferroeléctricos clásicos bajo voltajes ac ( $V_{ac}$ ), la deformación electromecánica ( $\epsilon$ ) debida a la polarización inducida ( $\chi E$ ) y espontánea ( $P_s$ ) son electrostrictivas con coeficiente  $Q$  y en consecuencia son cuadráticas con la polarización,  $\epsilon = Q(P_s + \chi E)^2$  [76].

Ferroeléctricos con una polarización espontánea grande muestran una deformación predominantemente lineal. Por otro lado, para materiales con polarización espontánea más pequeña que la inducida, la respuesta de deformación presenta una dependencia cuadrática. Para el caso de estudios electroquímicos bajo voltajes dc, la deformación Vegard es controlada solamente por la concentración iónica, es decir, sólo se podrá detectar la magnitud de la respuesta de deformación, pero no una conmutación en la señal de fase. No obstante, los dipolos electroquímicos pueden dar lugar a un aparente cambio de fase, pero su deformación presentará una respuesta de electrostricción cuadrática que dará lugar a una componente de segundo armónico grande como se explica en las Refs. [75, 77].

Por otro lado, el piezoeléctrico típico tiene una respuesta de segundo armónico insignificante. Además, la naturaleza cristalina (no centrosimétrica) o amorfa del material puede dar una idea del mecanismo dominante durante mediciones de PFM al aprovechar la respuesta lateral de la sonda (señal en el plano, in-plane). Los sistemas amorfos tienden a alinearse con el campo eléctrico aplicado, la señal en el plano será mucho más pequeña que la vertical (fuera del plano, out-of-plane), mientras que los sistemas ferroeléctricos muestran una respuesta lateral comparable a la vertical. Finalmente, el sistema electroquímico tiene una dependencia temporal diferente del ferroeléctrico bajo tensiones de excitación, lo que permite identificar diferentes mecanismos variando la duración del voltaje aplicado. Los efectos extrínsecos pueden minimizarse a través de la excitación en los electrodos inferiores en lugar de excitación a través de la sonda de exploración, o pueden desacoplarse explorando los efectos electrostáticos locales con microscopía de potencial de superficie [78].

## 6.2. Principio para la determinación de primero y segundo armónico

La deformación por electrostricción  $\epsilon$  en un dieléctrico que es deformado por un campo eléctrico está dada como  $\epsilon = QP^2$  [72], siendo  $Q$  es el coeficiente de electrostricción y  $P$  es la polarización. La polarización tiene una contribución inducida por el campo eléctrico  $E$  a través de la susceptibilidad dieléctrica  $\chi$  y polarización espontánea  $P_s$ ,  $P = \chi E + P_s$ . De manera que  $\epsilon$  puede representarse como  $\epsilon = Q(\chi E + P_s)^2$ , o para mayor comodidad,  $\epsilon = Q(\chi^2 E^2 + 2\chi E P_s + P_s^2)$ . Al introducir el campo eléctrico aplicado  $E = E_a e^{i\omega t}$  obtenemos  $\epsilon = Q(\chi^2 E_a^2 e^{i2\omega t} + 2\chi E_a e^{i\omega t} P_s + P_s^2)$ . Aquí  $E_a$  es la amplitud máxima del voltaje aplicado. En un experimento de PFM sólo es posible determinar la deformación dinámica, de manera que el término  $P_s^2$  queda fuera del análisis y la expresión resultante es  $\epsilon = Q(\chi^2 E_a^2 e^{i2\omega t} + 2\chi E_a e^{i\omega t} P_s)$ . Si consideramos que en un material dieléctrico no piezoeléctrico no hay  $P_s$ , entonces  $\epsilon$  se produce sólo por electrostricción y su respuesta se detectará sólo en la componente del segundo armónico con una magnitud de  $\epsilon$  cuadrática respecto a  $E$ . Por otro lado, para un material piezoeléctrico,  $P_s$  es relativamente grande y  $\epsilon$  se manifiesta predominantemente por el primer armónico. Así, la magnitud de  $\epsilon$  es lineal con respecto a  $E$ , y la respuesta del segundo armónico es mucho menor.

## 6.3. Mediciones en el material de referencia AR-PPLN

La Fig. 6.1 muestra los resultados de la implementación de la técnica de armónicos de alto orden para la detección de respuesta electromecánica en materiales piezoeléctricos. La Fig. 6.1(a) es un espectro experimental de amplitud-frecuencia obtenido sobre la muestra piezoeléctrica de referencia AR-PPLN a un voltaje fijo  $V_{ac}$ . Como se espera, la respuesta de amplitud del primer armónico está muy por encima respecto a la respuesta de amplitud del segundo armónico. Al hacer cambios en la magnitud de  $V_{ac}$  (Fig. 6.1(b)), se observa que la respuesta de amplitud aumenta cada vez para el primer armónico respecto al segundo armónico, lo cual indica que la señal detectada es dominada por el efecto piezoeléctrico, mientras que el efecto por electrostricción es sólo una pequeña fracción de la respuesta total detectada. En la figura puede observarse que el primer armónico tiene una dependencia lineal con el campo eléctrico aplicado, mientras que el segundo armónico tiene una dependencia cuadrática con el campo eléctrico aplicado. Las barras de error en la Fig. 6.1(b)

indican un promedio de al menos 20 mediciones en ubicaciones arbitrarias sobre la muestra de referencia.

En la implementación de la técnica se usaron dos enfoques para obtener la respuesta de amplitud. En el primero enfoque, se utiliza un amplificador lock-in en un arreglo similar al descrito por Vasudevan *et al.* [71]. Para el segundo enfoque se emplea la señal vertical proveniente del detector sensible a la posición del equipo de AFM. La señal vertical es enviada a una tarjeta de adquisición de datos y la información es analizada en tiempo real mediante análisis de transformada rápida de Fourier. Ambas estrategias conducen a resultados similares con diferencia sólo en la magnitud de la respuesta detectada, pero la tendencia es la misma.

## 6.4. Conclusiones

La técnica de armónicos de alto orden proporciona información confiable acerca de las distintas contribuciones a la deformación detectada en experimentos de PFM. El primer armónico presenta una dependencia lineal con el campo eléctrico aplicado, con una amplitud por encima de la respuesta en amplitud del segundo armónico para materiales piezoeléctricos. El segundo armónico tiene una dependencia cuadrática con el campo eléctrico aplicado. Esta señal proporciona información acerca de los efectos por electrostricción que tienen lugar en la unión punta-muestra. Estos efectos pueden tener una magnitud igual o incluso mayor que el primero armónico, lo que apantalla la respuesta piezoeléctrica real de un nuevo material ferroeléctrico. La técnica se implementó en nuestro microscopio de fuerza atómica y se utilizará en los capítulos posteriores de esta tesis.

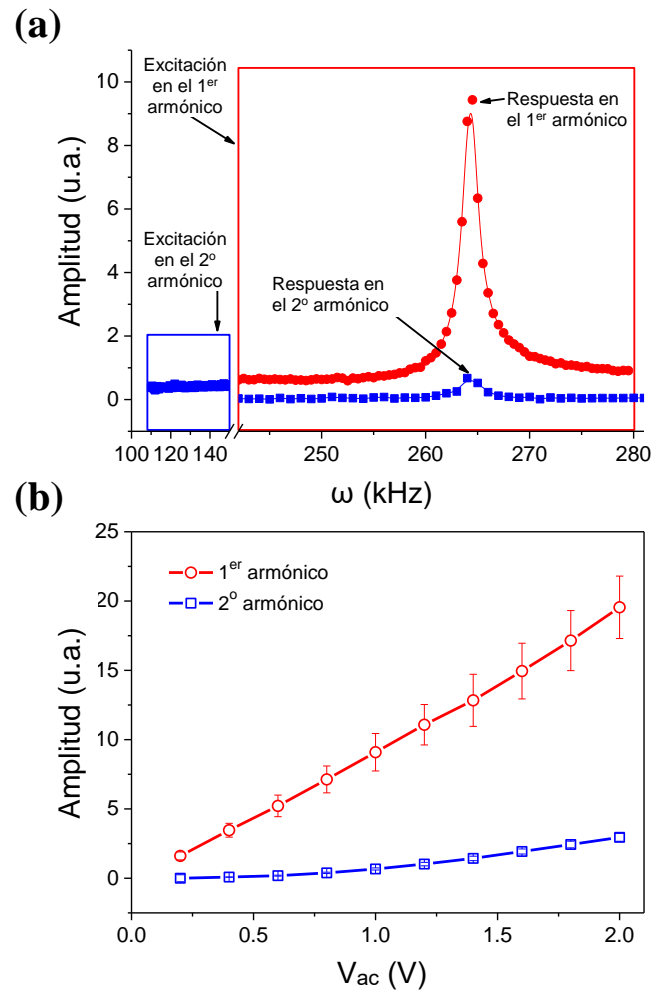


Figura 6.1: Mediciones de primer y segundo armónico en el material piezoeléctrico de referencia AR-PPLN.

## Capítulo 7

# Conmutación PFM

En este capítulo se describe la técnica de microscopía de fuerzas piezoeléctricas (PFM, por sus siglas en inglés) en la configuración de conmutación (conmutación PFM). De igual manera se explica el mecanismo de conmutación de dominios ferroeléctricos y respuesta electromecánica que se producen durante la ejecución de la técnica. Esta técnica fue implementada en el Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Mi participación en la implementación de esta técnica se centró en la interpretación de resultados y la discusión de la respuesta electromecánica de la ferrita de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ).<sup>1</sup>

### 7.1. Introducción

Para hacer posible el uso de materiales ferroeléctricos en dispositivos electrónicos de pequeñas dimensiones, es necesario estudiar la respuesta electromecánica del material y la conmutación de su polarización a escala nanométrica. Este estudio es posible mediante el uso de la técnica de conmutación PFM. En dicha configuración el material ferroeléctrico es excitado mediante la aplicación de una secuencia de pulsos de voltaje de amplitud modulada desde  $V_{min}$  a  $V_{max}$  ( $V_{max} = -V_{min} > 0$ ). Cada pulso de voltaje está formado por dos secciones, una en la que el voltaje adquiere valores de amplitud modulada y da lugar a un estado excitado (on-field), seguida de otra en la que el voltaje se anula y da lugar a un estado no excitado (off-field). Los tiempos de duración de ambas secciones pueden ser

---

<sup>1</sup>Este capítulo es una adaptación de algunas secciones del artículo original *The ferroelectric response of island-like regions in bismuth ferrite oxide compound* (ver sección de Publicaciones). En ese artículo mi participación estuvo en la interpretación de los lazos de conmutación obtenidos.

definidos por el usuario y comúnmente son iguales. La envolvente de la secuencia de pulsos tiene una forma triangular. Sobre esta señal de pulsos de voltaje, se monta una señal de voltaje sinusoidal con barridos en frecuencia ( $V_{ac}$ ) que cubren una de las resonancias del sistema punta-muestra.

Para analizar la respuesta electromecánica del material se grafica la amplitud de respuesta obtenida en función de la amplitud del pulso de voltaje aplicado. Así, se obtiene un lazo de amplitud tipo mariposa a partir del cual es posible evaluar el coeficiente piezoeléctrico local en unidades de picómetros por volt aplicado. Es importante señalar que el coeficiente piezoeléctrico que se mide con conmutación PFM sobre muestras policristalinas es un valor efectivo ( $d_{eff}$ ), ya que depende de múltiples elementos del tensor piezoeléctrico, de la orientación cristalográfica de la muestra y de la condición del contacto punta-muestra [79]. De manera que el coeficiente piezoeléctrico obtenido a partir de las mediciones hechas es un promedio en el volumen local analizado.

Para examinar la conmutación de la polarización local se grafica la fase que presenta la señal de respuesta contra la amplitud del pulso de voltaje aplicado, lo que resulta en un lazo de conmutación de fase con histéresis. La amplitud y la fase de la señal de respuesta se almacenan tanto en la condición on-field como en la condición off-field. Sin embargo, comúnmente sólo se reportan en los lazos off-field ya que contienen una contribución mínima de las interacciones electrostáticas y las fuerzas capacitivas presentes en los sistemas punta-muestra y sonda-muestra [80, 81].

## 7.2. Principio de medición de la técnica de conmutación PFM

En una medición de PFM, la punta de una sonda conductora se pone en contacto con la superficie de una película no conductora, la cual debe estar depositada sobre una capa conductora que funge como un electrodo inferior para cerrar el circuito, ver Fig. 7.1(a). Si el voltaje se suministra a través de la punta de la sonda, el electrodo inferior debe estar aterrizado y viceversa. Debido al efecto piezoeléctrico inverso, el material ferroeléctrico presenta una expansión o contracción, la cual causa una deflexión en la sonda. La deflexión se mide a través del cambio del punto de incidencia del láser en un fotodetector de cuatro cuadrantes, ver Fig. 7.1(b). Para identificar dominios ferroeléctricos, se genera un campo

eléctrico oscilante mediante la aplicación de un voltaje sinusoidal  $V_{ac}$ . Las deformaciones que produce este campo oscilante hacen que la sonda se deflexione con la misma frecuencia de  $V_{ac}$ . En consecuencia, la señal de deflexión proporcionada por el fotodetector tendrá una componente sinusoidal, la cual es comúnmente conocida como *señal PFM*. Un amplificador de detección síncrona (en inglés llamado “Lock-in amplifier”) identifica la señal PFM y proporciona la amplitud y la fase de la misma. La señal de amplitud contiene información acerca de la fuerza piezoeléctrica local o respuesta electromecánica. Aquí, local se refiere al radio del área de contacto entre la punta y la superficie de la muestra, el cual está entre 10 nm y 20 nm. La señal de fase contiene información de la orientación del dominio ferroeléctrico. Es importante mencionar que la amplitud del  $V_{ac}$  aplicado no debe exceder el voltaje coercitivo del material para no causar la reorientación de la polarización. Para experimentos sin seguimiento de la resonancia, la frecuencia para PFM debe estar lejos de la resonancia.

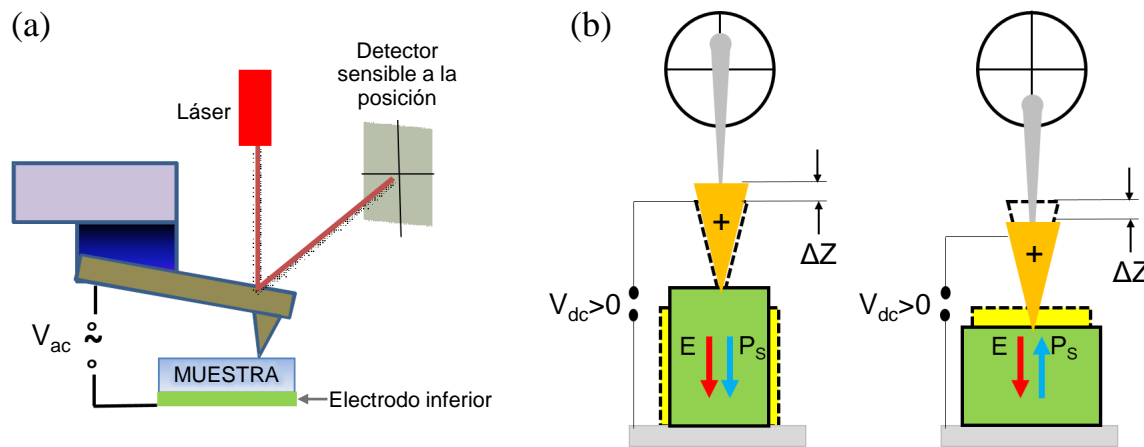


Figura 7.1: (a) Arreglo experimental para realizar mediciones de dominios ferroeléctricos. (b) Ilustración del efecto piezoeléctrico inverso en dominios con polarización paralela y antiparalela al campo eléctrico, y de la detección de las deflexiones de la sonda producidas.

En conmutación PFM, se aplica un voltaje adicional a la punta de la sonda para cambiar la orientación de la polarización del dominio ferroeléctrico (conmutación de la polarización). Este voltaje debe exceder el voltaje coercitivo del material para lograr la conmutación de la polarización. La señal PFM detectada simultáneamente se emplea para construir lazos de histéresis locales (lazo de mariposa para la amplitud). A partir de estos lazos

se pueden determinar parámetros de interés como el voltaje coercitivo. En este tipo de mediciones, un  $V_{ac}$  y un  $V_{dc}$  pueden aplicarse al simultáneamente (caso on-field únicamente) o puede aplicarse  $V_{ac}$  mientras se enciende y se apaga  $V_{dc}$  periódicamente, es decir:  $V_{ac}+V_{dc}$  (on-field)  $\rightarrow$   $V_{ac}$  (off-field). En el primer caso, se prueba la dinámica del dominio bajo un campo eléctrico aplicado; mientras que, en el segundo caso, se prueba la estabilidad del dominio después de anular el campo eléctrico. La suma de  $V_{ac}$  y  $V_{dc}$  se muestra en las Fig. 7.2 (a) y (b). Los picos de las resonancias de amplitud de la señal PFM se muestran en la Fig. 7.2(c) junto con los pulsos de voltaje  $V_{dc}$  y en la parte inferior se muestra el ajuste de una función de oscilador armónico a un pico de resonancia.

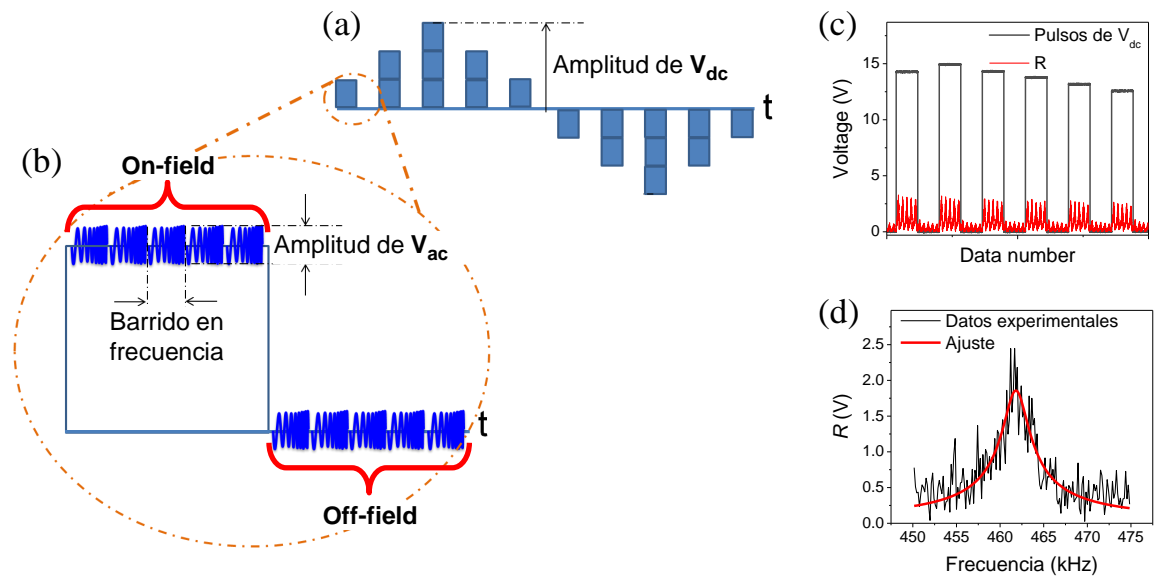


Figura 7.2: Esquema de la señal de excitación aplicada a la punta de la sonda (o al electrodo inferior): (a) Pulsos de voltaje compuesto de (b) una parte on-field y otra off-field. La señal de voltaje ac se envía con barridos de frecuencia en torno a la frecuencia de resonancia de contacto del sistema punta-muestra. (c) Picos de amplitud de la señal PFM obtenidos en condiciones on- y off-field junto con pulsos de  $V_{dc}$  y (d) ajuste de una función de oscilador armónico a uno de los picos.

### 7.3. Resultados y discusión

Los lazos histéresis de la condición off-field se obtienen graficando la amplitud y fase de la señal PFM obtenida durante la condición off-field contra la amplitud del pulso de voltaje  $V_{dc}$  correspondiente. La Fig. 7.3(a) muestra lazos de histéresis de amplitud y fase correspondiente a la condición off-field procedentes de una región tipo isla en una muestra de  $\text{BiFeO}_3$ . Se observa que el lazo de fase tiene un factor de cuadratura cercano a la unidad (el factor de cuadratura se define como la razón de los valores de fase obtenidos en  $V_{dc} = 0$  y el  $V_{dc} = V_{max}$ ). El lazo presenta una conmutación completa de  $180^\circ$  y el voltaje coercitivo está entre 2.9 V y 5.1 V.

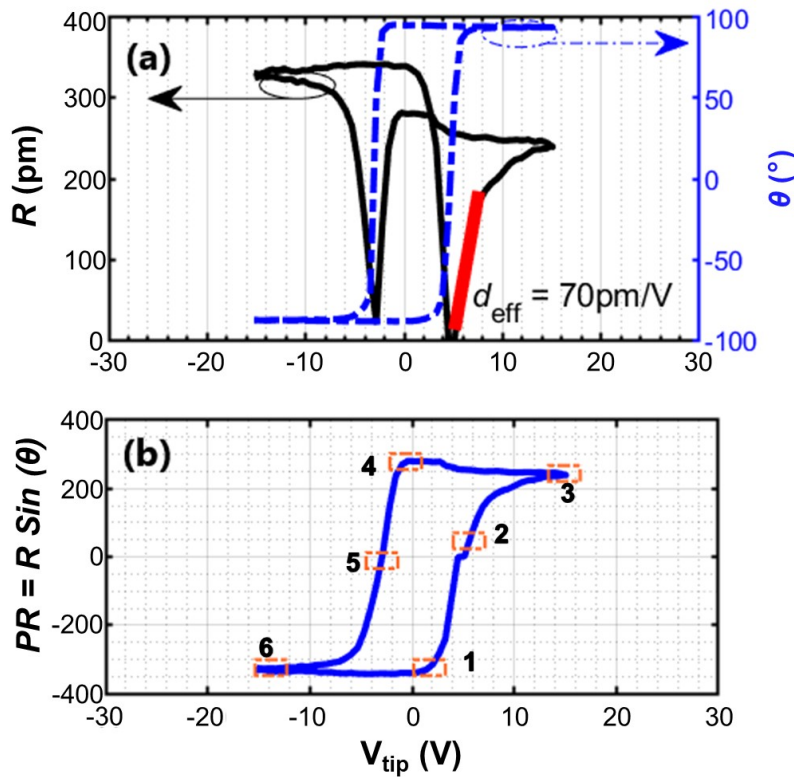


Figura 7.3: (a) Lazos de histéresis de amplitud ( $R$ ) y fase ( $\theta$ ) obtenidos en una región tipo isla de una película de  $\text{BiFeO}_3$ . (b) Lazo de piezorespuesta ( $PR$ ) obtenido a partir de los datos de  $R$  y  $\theta$ .

El valor de  $d_{eff}$  se determinó a partir de la pendiente de la sección lineal del la-

zos de amplitud, indicada con una línea roja en la Fig. 7.3(a). Se encontró un  $d_{eff}$  de 70 pm/V, que es algo inusual para este material, por lo que se hicieron mediciones en otras regiones tipo islas de la película analizada. Los resultados demuestran que los lazos son reproducibles y que el coeficiente piezoeléctrico varía entre 70 y 180 pm/V. Mientras que en películas epitaxiales de BiFeO<sub>3</sub> depositadas por diferentes métodos basados en plasma se ha reportado un valor alrededor de 60 pm/V [5]. La mejoría en los valores de  $d_{eff}$  debe estar asociada principalmente con la disminución del efecto de sujeción del sustrato [82], debido a que el material está dispuesto en islas y también por la textura (001) de la muestra. La textura de la muestra provoca una mejor alineación de los dipolos con el campo eléctrico y, en consecuencia, eventos de nucleación de dominios más eficientes y una mejor propagación de la pared del dominio.

La piezorespuesta dada por  $PR = R \sin \theta$ , se refiere a la detección de deformación de la superficie piezoeléctrica inducida por un voltaje en un experimento de PFM. La Fig. 7.3(b) muestra el lazo de PR obtenido con los datos de amplitud y fase. Este lazo presenta un comportamiento histerético bien definido y tiene similitudes con los lazos histeréticos tradicionales que se obtienen macroscópicamente. Sin embargo, los mecanismos fundamentales detrás de su formación son diferentes. En la macroescala, la formación del lazo de un material ferroeléctrico proviene de un proceso colectivo estadístico asociado con la polarización espontánea, que resulta de la alineación de dipolos localizados dentro de un volumen de correlación [83].

### Puntos clave durante la conmutación de dominios ferroeléctricos

La forma del lazo en la Fig. 7.3(b) está en excelente acuerdo con la forma de lazos reportados para películas ferroeléctricas epitaxiales. Nelson *et al.* [84], y Gao *et al.* [85], han deducido un mecanismo de conmutación para los lazos de histéresis. Debido a la gran similitud entre sus lazos PR y los nuestros, se ha adoptado la mayoría de su interpretación.

A continuación se describe lo que ocurre en las etapas del ciclo de histéresis señaladas con recuadros rojos en la Fig. 7.3(b). El mecanismo de conmutación tiene lugar a través de un evento de nucleación de dominio. El número 1 señala el umbral de campo eléctrico aplicado en el cual ocurre la nucleación de un dominio ferroeléctrico. La nucleación del do-

minio ocurre en la superficie de la película que está en contacto con el ápice de la punta, en donde la intensidad del campo eléctrico aplicado es más alta. También podría suceder en la superficie opuesta de la película, es decir, en la interfaz sustrato-película. Luego, el dominio comienza a crecer y la cantidad de dominios nacientes aumenta hasta que se fusionan. El dominio recién formado se expande rápidamente a lo largo de la dirección del campo aplicado, llegando finalmente al electrodo opuesto. Este último evento se indica con el número 2 en la misma figura. Entonces, el dominio experimenta un crecimiento relativamente lento en la dimensión lateral de la película hasta que se alcanza un tamaño de equilibrio en 3. El tamaño final del dominio dependerá del campo aplicado real y de la fuerza de fijación del material. Durante el paso de 3 a 4, el campo eléctrico aplicado se reduce a cero y luego tiene aumento pero ahora el campo tiene una dirección opuesta. En ese intervalo el tamaño del dominio no cambia. En 4, se alcanza de nuevo un umbral de campo y luego un nuevo dominio de polaridad opuesta se nuclea dentro del dominio previamente fijado. El crecimiento del nuevo dominio de polaridad opuesta indicado como 4-5-6 se desarrolla de manera similar a la ruta 1-2-3 descrita anteriormente.

## 7.4. Conclusiones

La técnica de conmutación PFM permite estudiar la conmutación de dominios ferroeléctricos y su respuesta electromecánica. Como se mostró con el ejemplo presentado, esta técnica permite obtener lazos repetibles y determinar variaciones en el coeficiente piezoelectrico. La forma de los lazos de piezorespuesta obtenidos con conmutación PFM se relaciona con el mecanismo de conmutación de dominios.

En este caso, la conmutación del dominio ferroeléctrico resulta de un proceso de nucleación de dominio inducido por incrementos de voltaje. De manera que es posible identificar en un lazo de histéresis el intervalo de voltaje en el cual ocurre cada una de las etapas del proceso de nucleación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la formación de un lazo de histéresis implica varios procesos aparte de la nucleación de dominios, incluidos los desplazamientos reversibles e irreversibles de las paredes de los dominios existentes, las interacciones de las paredes con los límites de los granos, los defectos y los campos de deformación [86, 87].

## Capítulo 8

# Lazos de histéresis ferroeléctricos afectados por *imprint* y estrés

En este capítulo se describe la simulación numérica del comportamiento ferroeléctrico utilizada para obtener lazos de histéresis de deformación y de polarización. Así mismo, se incluyen los datos experimentales con efecto *imprint* que avalan el método de simulación. Además se presenta un análisis del efecto de un estrés uniforme y/o del *imprint* en la forma de lazos de histéresis obtenidos por simulación numérica.<sup>1</sup>

### 8.1. Introducción

En las últimas décadas se han desarrollado varias aplicaciones de los materiales ferroeléctricos, pero su rendimiento puede verse alterado en condiciones reales de funcionamiento. Debido al acoplamiento electromecánico que tienen los ferroeléctricos, se aplican principalmente como sensores y transductores electromecánicos. Sin embargo, en condiciones reales, tales como estrés y variaciones de temperatura, pueden producirse alteraciones en el comportamiento ferroeléctrico [88, 89]. Además, su desempeño puede verse afectado por mecanismos de falla típicos en ferroeléctricos como la fatiga, la retención y el *imprint*.

El *imprint* consiste en un estado de polarización preferencial que se manifiesta

---

<sup>1</sup>Este capítulo es una adaptación del manuscrito con título tentativo “Strain and polarization loops in electrically excited and non-excited condition simulated with different imprint and stress settings” que está por someterse a una revista JCR. En dicho trabajo soy primer autor y participan el Dr. Felipe Pérez Rodríguez y el Dr. Francisco Javier Flores Ruiz.

como un desplazamiento horizontal del lazo de histéresis de polarización. Se han propuesto varios modelos para explicar el efecto *imprint*. Uno de ellos considera un campo eléctrico construido internamente por distribuciones de cargas eléctricas presentes en las interfaces del material. Esta densidad de carga puede estar compuesta por cargas de inyección, cargas ligadas a la polarización, cargas libres y atrapadas. Otras causas son la diferencia de las funciones de trabajo entre los electrodos y el material ferroeléctrico en un condensador, composición no estequiométrica, presencia de impurezas, dopantes, entre otros [90,91]. Las cargas de inyección aparecen en una película ferroeléctrica cuando se aplica un voltaje mediante electrodos metálicos para reorientar la polarización ferroeléctrica [92–95]. Jia *et al.* detectaron la presencia de cargas de inyección en películas ferroeléctricas mediante microscopía de fuerzas electrostáticas incluso hasta una hora después de aplicar un voltaje [94].

Si el material ferroeléctrico es sometido a un estrés no-uniforme, se produce un gradiente de deformación que da lugar al efecto flexoeléctrico [96,97]. La aplicación de estrés no-uniforme del orden de GPa también puede inducir la conmutación de la polarización en películas ferroeléctricas delgadas [12, 13, 94, 98–100]. Por otro lado, si el estrés aplicado es uniforme, se produce el efecto piezoeléctrico. Lim *et al.* obtuvieron lazos de histéresis para diferentes intensidades de estrés biaxial aplicado a una película de  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  [101]. Ellos descubrieron que la polarización remanente ( $P_r$ ) y el campo coercitivo ( $E_c$ ) aumentaban a medida que aumentaba la intensidad del estrés de compresión. En cambio, Zhou *et al.* aplicaron estrés uniaxial a una piezocerámica comercial (PIC 151) y suministraron excitación eléctrica en la misma dirección del estrés para obtener lazos de histéresis [102]. Ellos notaron que a medida que aumentaba el estrés, el área de los lazos disminuía, mientras que  $P_r$  y  $E_c$  mostraban una disminución no lineal, los lazos de deformación se desplazaban hacia abajo y las regiones alrededor de sus mínimos se aplanaban. Según los autores, estos resultados se deben a que el estrés evita la alineación de algunos dominios ferroeléctricos e induce la despolarización mecánica, la deformación elástica y la conmutación del dominio ferroelástico.

Un lazo de histéresis es como la huella dactilar de un material ferroeléctrico y puede obtenerse experimentalmente o mediante simulación. Sin embargo, su adquisición experimental no es fácil de realizar porque requiere sistemas e instrumentos que no siempre están disponibles. Además, la síntesis de materiales ferroeléctricos no es una tarea fácil, ya

que se deben cumplir estructuras y estequiometrías específicas para dar como resultado un acoplamiento electromecánico. Otro enfoque para obtener bucles de histéresis es mediante simulaciones que emulan el comportamiento ferroeléctrico, las condiciones experimentales y los factores que afectan la conmutación de polarización como estrés mecánico, efectos de espesor y fatiga [103–106].

Como parte de este trabajo se reprodujeron lazos de histéresis simulando la evolución temporal de un sistema ferroeléctrico mediante la solución numérica de ecuaciones dinámicas para la deformación y la polarización. Para respaldar el método de simulación, los lazos simulados se compararon con lazos experimentales obtenidos a partir de mediciones realizadas en una película ferroeléctrica delgada con un microscopio de fuerza atómica. Durante el experimento el efecto *imprint* fue inducido mediante la inyección de cargas eléctricas en la película usando una sonda conductora de microscopía de fuerza atómica o AFM, por sus siglas en inglés (Atomic Force Microscopy). Finalmente se aplicó a la película una señal de voltaje pulsado para promover cambios en su polarización.

En las simulaciones se consideró la situación experimental de los pulsos de voltaje y el *imprint* inducido. La simulación reproduce cualitativamente la dinámica histerética observada experimentalmente. Esta concordancia dio la confiabilidad para estudiar con la simulación el comportamiento de los parámetros de histéresis en función de un estrés uniaxial y del *imprint* causado por un campo eléctrico interno ( $E_{in}$ ).

## 8.2. Metodología

### Descripción de la muestra y equipo

La muestra y los equipos utilizados para la adquisición de datos experimentales se enlistan a continuación. El trabajo experimental se llevó a cabo con una película ferroeléctrica de  $50 \pm 5$  nm depositada sobre un sustrato Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100). La película fue hecha mediante la técnica de depósito por ablación láser usando un blanco cerámico con la composición química Bi<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.94</sub>Ta<sub>0.05</sub>Cr<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> (abreviada como BBFTCO por las iniciales de los elementos). La distribución nativa de dominios ferroeléctricos en la película fue examinada por microscopía de fuerzas piezoeléctricas (PFM, por sus siglas en inglés). Los lazos

experimentales fueron obtenidos por PFM en la configuración de conmutación con seguimiento de la resonancia, que se abrevia como SSPFM por las siglas de su nombre en inglés (Switching spectroscopy piezoresponce force microscopy) [107]. Estas técnicas se realizaron con un microscopio de fuerza atómica modelo Dimension Edge, fabricado por Bruker, el cual se muestra en la Fig. B.1 del Apéndice B. Las señales eléctricas de excitación fueron producidas por un generador de forma de onda Keysight Trueform Series 33500B. El equipo de AFM fue complementado con un amplificador de detección síncrona (“Lock-in amplifier” en inglés) marca Zurich Instruments, modelo HF2LI, para demodular la piezorespuesta y mejorar la relación señal-ruido.

### Reorientación de dominios ferroeléctricos mediante voltaje aplicado

El *imprint* fue inducido mediante la aplicación de voltajes dc a través de una punta conductora en contacto con la superficie de la película, mientras la capa inferior de Pt fue usada como el electrodo inferior. Primero, un voltaje de -5 V fue aplicado durante el escaneo de un área cuadrada de  $144 \mu\text{m}^2$ . Después, un cuadrado concéntrico de  $36 \mu\text{m}^2$  fue escaneado mientras se aplicaban 5 V. Enseguida se realizó PFM en un área cuadrada mayor ( $225 \mu\text{m}^2$ ) para identificar los efectos de los voltajes aplicados.

### Adquisición experimental de lazos de histéresis

La punta de la sonda se colocó en diferentes puntos de las áreas donde se aplicaron los voltajes dc y se realizó SSPFM en cada punto para obtener lazos de histéresis locales. Durante las mediciones de SSPFM, un voltaje aplicado  $V_{\text{dc}}$  resulta en un campo eléctrico  $E_{\text{a}}$  que induce cambios en la polarización ferroeléctrica y causa una elongación vertical de la película debido al efecto piezoeléctrico inverso. Sin embargo, el campo eléctrico aplicado también puede inducir electrostricción, es decir, una elongación extra debido al desplazamiento de iones en la red cristalina que es cuadrático con respecto a  $E_{\text{a}}$ . Debido al espesor reducido de una película ferroeléctrica delgada, la elongación producida por electrostricción puede ser igual o incluso superar la elongación piezoeléctrica.

Para reducir la contribución de la electrostricción, el campo eléctrico aplicado se establece como pulsado mediante el encendido (condición on-field) y apagado (condición off-field) del  $V_{\text{dc}}$ . Para la condición on-field, los valores de las magnitudes de  $V_{\text{dc}}$  fueron

moduladas por una onda triangular cuya amplitud (5 V) excedió el voltaje coercitivo de la muestra ( $V_c$ ).

La primera resonancia del sistema punta-muestra fue rastreada en cada uno de los pulsos para detectar la respuesta electromecánica causada por  $E_a$ . El seguimiento de la resonancia se realizó aplicando continuamente un voltaje ac con un barrido de frecuencia y una amplitud menor que  $V_c$ . La amplitud ( $R$ ) y la fase ( $\theta$ ) de la señal de piezorespuesta producida en la resonancia durante cada pulso se utilizaron para graficar los lazos de histéresis para ambas condiciones. Los valores de  $R$  y  $\theta$  de las resonancias producidas en las condiciones off-field se graficaron usando los valores del campo eléctrico de las condiciones on-field previas.

### Lazos de histéresis por simulación

Reprodujimos mediante simulación numérica el comportamiento histerético de un ferroeléctrico sometido a las variaciones de un campo eléctrico aplicado, como ocurre en nuestro experimento. En la simulación, las ecuaciones dinámicas para la polarización y la deformación se resolvieron considerando diferentes valores de campo eléctrico para formar lazos de histéresis. Estas ecuaciones fueron derivadas utilizando la ecuación de Landau-Khalatnikov [108] y la densidad de energía libre del sistema ( $\mathcal{F}$ ).

De acuerdo con la teoría Landau-Devonshire, la  $\mathcal{F}$  de un ferroeléctrico en un estado de equilibrio cercano a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica se puede representar como una serie de potencias pares de la polarización. [109–113]. Es suficiente mantener la expansión en serie de potencias hasta sexto orden para reproducir el comportamiento ferroeléctrico [112]. Dado que los materiales ferroeléctricos son sensibles al estrés, términos dependientes de la deformación también pueden ser incorporados en la expresión de  $\mathcal{F}$  [111].

Al expresar  $\mathcal{F}$  para un ferroeléctrico bajo estrés externo y campo eléctrico aplicado, solamente el término  $-\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$  involucra el campo eléctrico aplicado, donde  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{P}$  son los vectores del campo eléctrico aplicado y de la polarización [109, 111, 113]. Explícitamente, el factor de éste término es (-1).

Se hizo la suposición de que el material ferroeléctrico de la muestra interactúa con su propio campo eléctrico interno (aquel que da lugar al efecto *imprint*) de la misma manera que con el campo eléctrico aplicado. Entonces, como una primera aproximación, la contribución del campo eléctrico interno a la expresión de  $\mathcal{F}$  se agregó como un término análogo al anterior:  $-\mathbf{E}_{\text{in}} \cdot \mathbf{P}$ , donde  $\mathbf{E}_{\text{in}}$  representa el vector del campo eléctrico interno.

Para simplificar, asumimos que  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{E}_{\text{in}}$  son paralelos al eje  $z$ , es decir, sólo las componentes  $P_z = P$ ,  $E_z = E$  y  $E_{\text{in}z} = E_{\text{in}}$  son distintas de 0. También por simplificación se considera que el estrés, con magnitud  $\sigma$ , es aplicado en la misma dirección de  $\mathbf{E}$  y que la deformación  $\varepsilon$  sólo se produce en la dirección paralela al eje  $z$ .

Teniendo en cuenta lo anterior, propusimos la siguiente expresión para la  $\mathcal{F}$  de un sistema ferroeléctrico con *imprint*:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{1}{2}a_2P^2 + \frac{1}{4}a_4P^4 + \frac{1}{6}a_6P^6 - (E + E_{\text{in}})P + \frac{1}{2}k\varepsilon^2 + \frac{1}{2}Q\varepsilon P^2 - \varepsilon\sigma \quad (8.1)$$

donde  $\mathcal{F}_0$  es la densidad de energía libre del sistema en la fase paraeléctrica. Los coeficientes  $a_i$  ( $i = 2,4,6$ ) dependen de la temperatura del sistema ( $T$ ), tal como  $a_2 = a_0(T - T_0)/2$ , donde  $a_0$  es un parámetro positivo y  $T_0$  es la temperatura de Curie. Los valores de estos coeficientes generalmente se determinan a partir de datos experimentales o mediante cálculos numéricos. El quinto término de la ec. 8.1 representa el acoplamiento entre el campo eléctrico total ( $E + E_{\text{in}}$ ) y  $P$ . El término  $(1/2)k\varepsilon^2$  describe la relación entre la fuerza y el desplazamiento dada por la ley de Hooke, de modo que  $k$  es una constante elástica. El término  $(1/2)Q\varepsilon P^2$  tiene en cuenta el acoplamiento entre  $\varepsilon$  y  $P$ , donde  $Q$  es una constante de acoplamiento que depende del material. El último término representa el acoplamiento entre  $\varepsilon$  y  $\sigma$ . Los valores de los coeficientes en  $\mathcal{F}$  fueron tomados de la referencia [104].

Las propiedades en el estado de equilibrio se pueden determinar minimizando  $\mathcal{F}$  con respecto a  $P$  y a  $\varepsilon$ :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} = a_0(T - T_0)P + a_4P^3 + a_6P^5 - (E + E_{\text{in}}) + Q\varepsilon P = 0 \quad (8.2)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} = k\varepsilon + \frac{1}{2}QP^2 - \sigma = 0 \quad (8.3)$$

Para obtener las ecuaciones dinámicas de  $P$  y  $\varepsilon$  utilizamos la ecuación de Landau-Khalatnikov como sigue:

$$\tau_P \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} = -a_0(T - T_0)P - a_4 P^3 - a_6 P^5 + (E + E_{\text{in}}) - Q\varepsilon P \quad (8.4)$$

$$\tau_\varepsilon \frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} = -k\varepsilon - \frac{1}{2}QP^2 + \sigma \quad (8.5)$$

donde  $\tau_P$  y  $\tau_\varepsilon$  pueden ser identificados como coeficientes de viscosidad [114,115], ya que están relacionados con el retraso en el movimiento de los momentos dipolares y de los átomos en el material, respectivamente. Los valores de estos coeficientes dependen de cada material.

A lo largo de la simulación, las variaciones de  $E$  emularon las condiciones on- y off-field producidas durante la SSPFM y para cada valor de  $E$  se resolvieron las ecs. 8.4 y 8.5. Los valores de  $P$  y  $\varepsilon$  obtenidos en cada condición on-field (off-field) fueron usados como condiciones iniciales para resolver las ecuaciones dinámicas de la sucesiva condición off-field (on-field). La Fig. 8.1 muestra el diagrama de flujo de la simulación numérica hecha para obtener lazos  $P$ - $E$  y  $\varepsilon$ - $E$  para ciertos valores de  $\sigma$  y  $E_{\text{in}}$ . Para graficar los valores de  $P$  y  $\varepsilon$  provenientes de condiciones off-field, usamos los valores del campo eléctrico de las condiciones on-field previas.

Téngase en cuenta que en nuestro modelo no hemos considerado gradientes de polarización, efectos de superficie, flexoelectricidad o electrostricción. Realizamos una simulación con  $E_{\text{in}} > 0$  y otra con  $E_{\text{in}} < 0$ , ambos sin estrés para comparar los lazos simulados con los experimentales y validar nuestro modelo. Luego de validar el modelo, realizamos simulaciones con diferentes valores de  $E_{\text{in}}$  y  $\sigma$  para estudiar los efectos de estos parámetros en la forma de los lazos simulados.

### 8.3. Resultados y discusión

La Fig. 8.2 muestra los mapas obtenidos simultáneamente mediante PFM. Estos mapas indican que la película está compuesta por granos de diferentes tamaños y que tiene dominios ferroeléctricos compuestos por más de un grano. Como puede verse en la Fig. 8.2(c), la película presenta dos direcciones predominantes y opuestas de  $P$  (regiones azules y rojas en el mapa de fase).

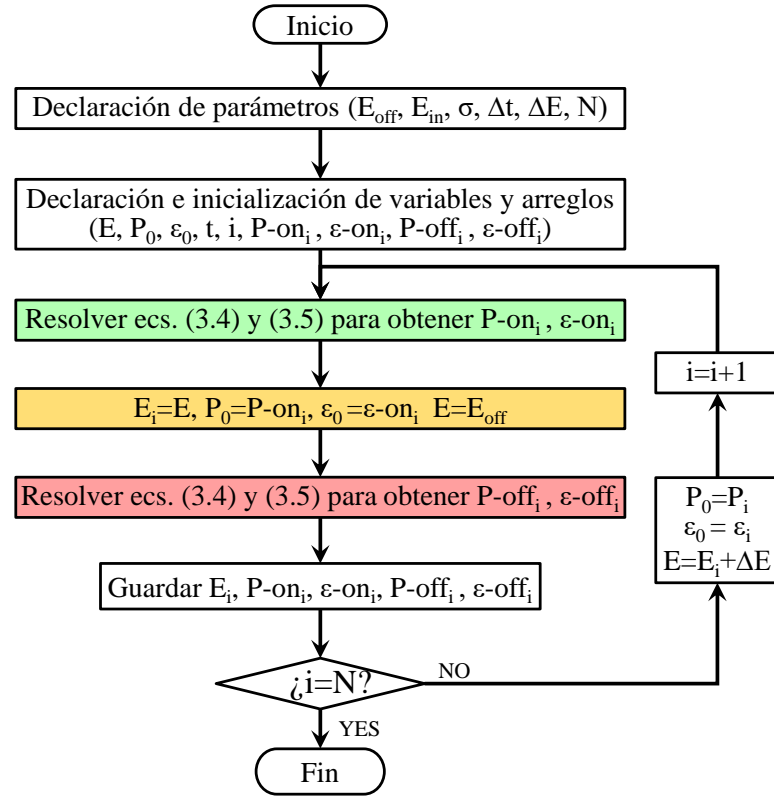


Figura 8.1: Diagrama de flujo de la simulación numérica desarrollada para obtener lazos de histéresis ferroeléctricos.

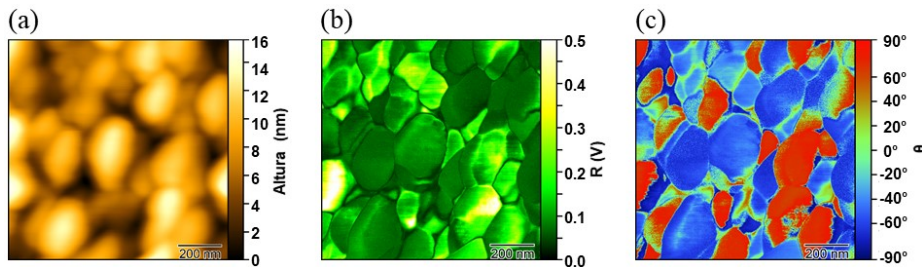


Figura 8.2: (a) Topografía de la película de BBFTCO y mapas de (b) amplitud y (c) fase de la piezorespuesta obtenida por PFM.

La Fig. 8.3 muestra una sección del tren de pulsos del voltaje aplicado con los datos de  $R$  y  $\theta$  de la señal de piezorespuesta obtenida mediante SSPFM. Se ajustó una función gaussiana a los datos de amplitud obtenidos en cada pulso para identificar los valores de  $R$  y  $\theta$  en la resonancia.

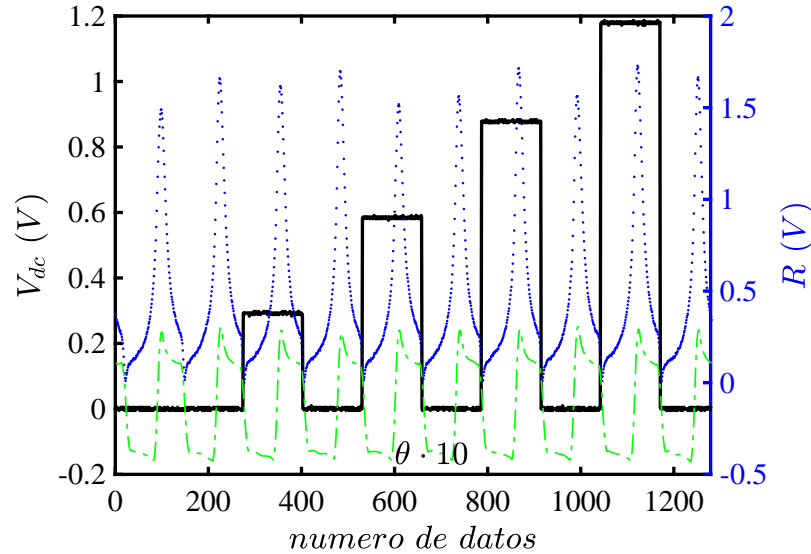


Figura 8.3: Se muestra la sección del tren de pulsos de voltaje (negro) aplicado durante la técnica SSPFM, junto con los datos de  $R$  (azul) y  $\theta$  (verde) provenientes del amplificador de detección síncrona.

El mapa de fase mostrado en la Fig. 8.4(a) corresponde al área en la cual fueron aplicados  $\pm 5$  V y corrobora la reorientación de los dominios ferroeléctricos. Los lazos adquiridos en las regiones reorientadas presentan cierto desplazamiento a lo largo del eje horizontal (*imprint*). En la Fig. 8.4(b) se muestran dos lazos de amplitud representativos para apreciar las tendencias en la dirección del *imprint*.

Atribuimos el *imprint* en los lazos a un campo eléctrico producido por cargas inyectadas en la superficie de la película durante la reorientación de los dominios ferroeléctricos. Los lazos presentan desplazamientos opuestos de una región a otra porque los dominios que son reorientados con voltajes de diferente signo presentan cargas de inyección de signos opuestos.

### Comparación de los lazos de mariposa simulados y experimentales

La Fig. 8.5 muestra *lazos de mariposa* formados con datos obtenidos por simulación (con  $\sigma = 0$  y  $E_{in} = -2.5$  MV/m) y experimentalmente. Como puede verse, existe un acuerdo

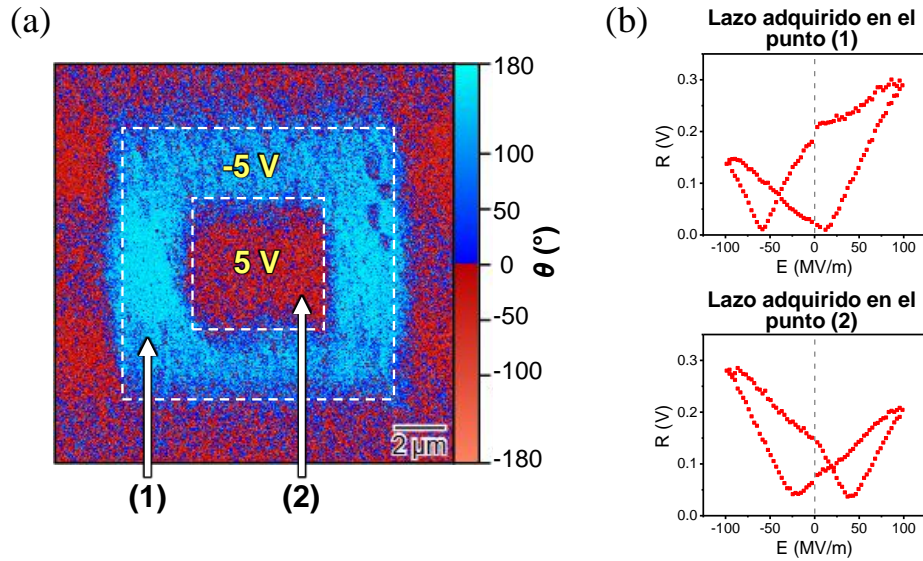


Figura 8.4: (a) Mapa de fase de la respuesta piezoeléctrica del área donde se aplicaron  $\pm 5$  V. (b) Lazos de amplitud (de la condición off-field) obtenidos mediante SSPFM realizada sobre los puntos (1) y (2) indicados en (a).

cualitativo en el comportamiento de los lazos experimentales y simulados. Se observa que las alas del lazo on-field son más altas que las del lazo off-field. Esta diferencia en alturas es mayor en el caso experimental porque durante la respectiva condición on-field ocurren otros fenómenos que también contribuyen a la señal PFM, tales como deformación electroquímica, efectos electrostáticos, inyección de cargas, entre otros [116, 117]. El lazo experimental off-field en la Fig. 8.5(a) presenta *imprint* causado por cargas de inyección (positivas) y este efecto se reprodujo en la simulación usando un  $E_{in}$  negativo. Estos resultados indican que nuestro modelo puede ser utilizado para examinar los efectos de las variaciones de  $E_{in}$  y  $\sigma$ .

### Efectos del estrés homogéneo y del $E_{in}$ en lazos simulados

La Fig. 8.6 muestra los lazos de deformación de la condición off-field para diferentes valores de  $E_{in}$  y  $\sigma$ . Una tendencia similar fue observada en los lazos de la condición on-field (no mostrados). Los lazos de deformación con variaciones de  $E_{in} > 0$  MV/m y sin estrés se muestran en la Fig. 8.6(a), mientras que lazos con variaciones de  $\sigma < 0$  MPa y  $E_{in} = 10$  MV/m son mostrados en la Fig. 8.6(b).

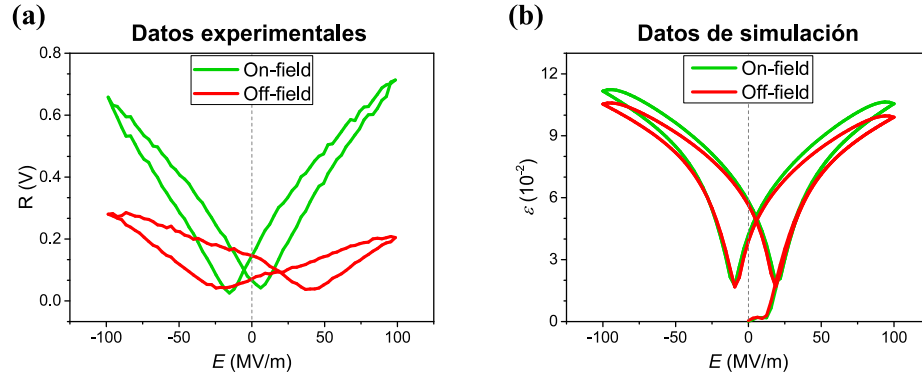


Figura 8.5: Lazos de mariposa (a) simulados y (b) experimentales.

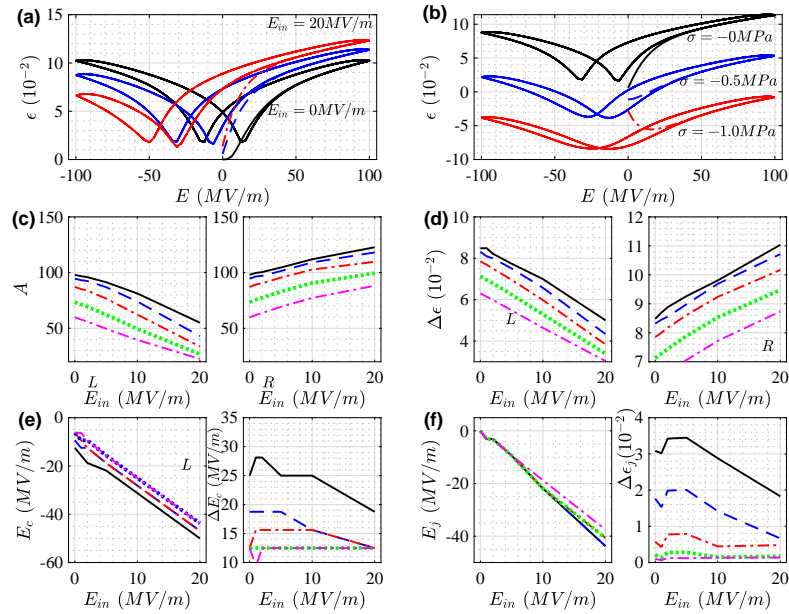


Figura 8.6: Lazos de deformación de simulaciones con (a)  $E_{in} = 0, 10, 20$  MV/m y  $\sigma = 0$ ; y con (b)  $E_{in} = 10$  MV/m y  $\sigma = 0, -0.5, -1$  MPa. Parámetros de los lazos: (c) áreas ( $A$ ) de las alas izquierda (L) y derecha (R), (d) altura de cada ala ( $\Delta\epsilon$ ), (e)  $E_c$  del ala L y separación entre los valores  $E_c$  de las alas ( $\Delta E_c$ ), y (f) valores de campo eléctrico y de la altura relativa en donde ocurre la unión de las alas ( $E_j$  y  $\Delta\epsilon_j$ ).

De la Fig. 8.6(a) se advierte que un  $E_{in}$  sumado a  $E$  en la ec. 8.1 da lugar al efecto *imprint* observado experimentalmente. A medida que aumenta  $E_{in}$ , aumenta el despla-

miento del lazo hacia la izquierda. Un desplazamiento en dirección opuesta ocurre cuando  $E_{\text{in}}$  disminuye. Este comportamiento indica que el sistema ferroeléctrico no sólo interactúa con el campo eléctrico de excitación  $E$ , sino también con un  $E_{\text{in}}$  inherente.

Por otro lado, realizando variaciones de  $\sigma < 0$  MPa, mientras  $E_{\text{in}}$  se mantiene constante, da lugar a desplazamientos verticales de los lazos hacia valores negativos del eje de deformación y un aplanado alrededor de  $E_c$  se observa a medida que aumenta la magnitud de  $\sigma$ , ver Fig. 8.6(b).

Para cuantificar la energía de disipación durante la conmutación de la polarización, se determinó el área de cada ala para diferentes valores de  $E_{\text{in}} > 0$  MV/m y  $\sigma < 0$  MPa. El área del ala izquierda (L) disminuye conforme  $E_{\text{in}}$  aumenta, mientras el área del ala derecha (R) aumenta a una razón menor, Fig. 8.6(c). Por otro lado, la aplicación de un estrés negativo induce una disminución de área en ambas alas.

Para determinar la altura relativa de las alas, se calculó la diferencia entre los puntos máximo y mínimo de cada ala. Esta diferencia fue etiquetada como  $\Delta\varepsilon$  y su comportamiento se muestra en la Fig. 8.6(d). Para L,  $\Delta\varepsilon$  disminuye a medida que aumenta  $E_{\text{in}}$ , y ocurre lo contrario para R. En ambas alas,  $\Delta\varepsilon$  disminuye con un estrés negativo.

Como se puede ver en la Fig. 8.6(e)  $E_{\text{in}}$  y  $\sigma$  también afectan la posición en donde  $E_c$  ocurre:  $E_c$  se recorre hacia valores más negativos a medida que aumenta  $E_{\text{in}}$ , y un  $\sigma < 0$  MPa hace que los  $E_c$ 's de las alas se junten como lo indica el parámetro  $\Delta E_c = |(E_c)_R - (E_c)_L|$ .  $E_c$  es un indicador de la energía requerida para anular la polarización en un sistema ferroeléctrico sometido a ciclos de campo eléctrico. Una disminución en  $E_c$  significa que el estrés de compresión restringe el número de dominios ferroeléctricos que pueden contribuir al efecto piezoeléctrico.

Usamos dos parámetros para examinar el comportamiento del punto donde ocurre la unión de las alas:  $E_j$  que corresponde a la posición de la unión en el eje  $E$  y  $\Delta\varepsilon_j = |\varepsilon(E_j) - \varepsilon(E_c)|$  es la deformación relativa con respecto al valor mínimo de  $\varepsilon$ .

$E_j$  se desliza hacia la izquierda a medida que  $E_{\text{in}}$  aumenta y no muestra cambios

con las variaciones de  $\sigma$ , mientras que  $\Delta\varepsilon_j$  disminuye conforme  $E_{\text{in}}$  aumenta, y parece ser muy sensible a  $\sigma$ , ver Fig. 8.6(f). Por tanto,  $\Delta\varepsilon_j$  permite ver el grado de aplanamiento del lazo de deformación a medida que aumenta el estrés de compresión. Esta afirmación también es confirmada por el comportamiento de  $\Delta\varepsilon$  [Fig. 8.6(d)], resultando en una reducción del coeficiente piezoeléctrico y su eventual colapso debido a los altos valores de estrés de compresión.

La Tabla 8.1 resume el comportamiento de cada parámetro de los lazos de deformación simulados con valores positivos y negativos de  $E_{\text{in}}$  y  $\sigma$ . El caso para  $\sigma$  positivo se incluye con fines de comparación en la tabla, aunque es una configuración experimentalmente inviable en un equipo de AFM.

Tabla 8.1: Parámetros resumidos de los lazos de deformación sujetos a  $E_{\text{in}}$  y  $\sigma$ . La flecha hacia arriba (abajo) indica un comportamiento creciente (decreciente) del parámetro. Dos flechas significan una mayor tasa de cambio del parámetro.

Parámetro	A		$\Delta\varepsilon$		$E_c$		$\Delta E_c$	$E_j$	$\Delta\varepsilon_j$
	L	R	L	R	L	R			
$E_{\text{in}} > 0$	↓↓	↑	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓↓
$E_{\text{in}} < 0$	↑	↓↓	↑	↓	↑	↑	↑	↑	↓↓
$\sigma > 0$	↑	↑	↑	↑↑	↓	↑	↑	↓	↑
$\sigma > 0$	↓	↓	↓	↓↓	↑	↓	↓	↑	↓↓

En la Fig. 8.7 están los lazos  $P$ - $E$  para ambas condiciones, éstos fueron obtenidos simultáneamente con los lazos  $\varepsilon$ - $E$ . La polarización de saturación ( $P_s$ ) en la condición on-field en la Fig. 8.7(a) que en la condición off-field en la Fig. 8.7(b), esto se debe a que durante la condición off-field no hay campo eléctrico que reoriente la polarización en la dirección  $z$ . El estrés de compresión está activo en ambas condiciones y provoca tal deformación elástica en el material que da como resultado la disminución de  $P_s$ . Dado que el estrés aplicado es homogéneo, este cambio en  $P_s$  no se debe al efecto flexoeléctrico.

La magnitud de la deformación piezoeléctrica está relacionada con el volumen del

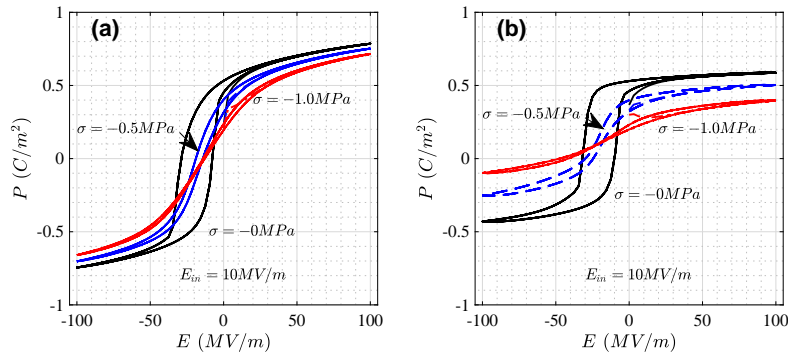


Figura 8.7: Lazos  $P$ - $E$  de las condiciones (a) on-field y (b) off-field.

dominio de polarización alineado con  $E$ . De esta manera, las áreas de las alas del lazo de deformación están relacionadas con la eficiencia del efecto piezoeléctrico, es decir, con la energía requerida por el sistema para formar un lazo. Un lazo de mariposa con un ala de amplitud mayor que la otra indica la presencia de una orientación preferencial de polarización en el sistema ferroeléctrico. Como se muestra en los resultados de la Fig. 8.6, esta dirección preferencial de  $P$  puede crearse por la presencia de un  $E_{in}$ . La disminución de ambas alas y el desplazamiento hacia abajo del lazo de deformación se deben a la deformación generada por el estrés de compresión ( $\sigma < 0$  MPa).

Obsérvese en la Tabla 8.1 que para  $\sigma > 0$  MPa el desplazamiento de los lazos está en la dirección positiva del eje de deformación. Los resultados presentados en la Fig. 8.6 y Fig. 8.7, así como la Tabla 8.1 indican un efecto importante de  $\sigma$  en la forma de los lazos de deformación y de polarización, y, en consecuencia, en el coeficiente piezoeléctrico y el campo coercitivo. Para  $\sigma < 0$  MPa, la deformación elástica provoca una disminución del coeficiente piezoeléctrico hacia valores cercanos a cero, mientras que los campos coercitivos de las alas tienden a acercarse, como lo indican los parámetros de la Fig. 8.6(c)-(f). En este sentido, es importante señalar que un estrés de compresión es desfavorable para aprovechar el efecto piezoeléctrico de un material ferroeléctrico. En otras palabras, un material ferroeléctrico sometido a compresión mostrará un rendimiento deficiente en términos de piezoelectricidad. Se debe considerar el efecto del estrés de compresión cuando se utiliza un ferroeléctrico para el funcionamiento de dispositivos tecnológicos como sensores y

transductores, donde la eficiencia de la conversión de un estímulo eléctrico en un estímulo mecánico y viceversa es de suma importancia.

Los cambios observados en la forma y tamaño de los lazos de deformación en función de  $\sigma$  (debido a la presencia de estrés de compresión) pueden explicar las diferencias observadas en los lazos de la amplitud de la piezorespuesta medida con sondas de AFM que difieren en su constante de resorte. Finalmente, los lazos que obtuvimos por simulación con  $\sigma < 0$  MPa reproducen el comportamiento piezoeléctrico de un sistema ferroeléctrico sometido a un estrés de compresión uniforme, el cual ha sido reportado en el trabajo experimental de Lim *et al.* [101].

Cabe mencionar que en este trabajo de tesis no se hizo un ajuste entre los datos simulados y los datos experimentales, sólo se realizó una comparación cualitativa. Si más adelante se realiza tal ajuste, podría considerarse incluir un factor de peso para el término  $-(E+E_{in})P$  que aparece en la ec. 8.1, tal como lo hizo T. K. Song en la Ref. [103]. T. K. Song utilizó un factor para re-escalar el campo eléctrico debido a que el campo coercitivo simulado fue mucho más pequeño que el experimental. Esta discrepancia fue atribuida a la dinámica que presentan los dominios ferroeléctricos en experimentos reales; en contraste con la teoría de Landau-Devonshire, en la cual se asume que todos los dipolos ferroeléctricos conmutan simultáneamente. De modo que el término de acoplamiento entre el campo eléctrico y la polarización fue multiplicado por un factor en la simulación realizada por Song. El valor de este factor fue elegido de tal manera que el campo eléctrico coercitivo simulado coincidiera con el experimental.

## 8.4. Conclusiones

Hemos analizado los efectos del estrés y el *imprint* en el comportamiento piezoeléctrico de un sistema ferroeléctrico a través de datos experimentales y mediante simulación numérica. Los datos experimentales se obtuvieron con SSPFM, mientras que los lazos simulados se obtuvieron la ayuda de un modelo fenomenológico construido con base en la teoría de Landau-Devonshire. Para la simulación se consideró que el valor del campo eléctrico aplicado ( $E$ ) cambia de forma alternada entre 0 MV/m, para una condición no excitada (off-field), y una magnitud modulada para una condición excitada (on-field). De

esta manera, se obtuvieron lazos de polarización y deformación para cada condición. El fenómeno *imprint* se incluyó en el modelo mediante un campo eléctrico constante ( $E_{in}$ ). Se concluyó que, durante el experimento, el efecto *imprint* se generó mediante cargas inyectadas durante la aplicación de voltaje dc a través de la sonda conductora de AFM. La simulación proporcionó una buena concordancia con los lazos experimentales; destacando el desplazamiento en el eje  $E$  causado por el *imprint* y los valores del campo coercitivo.

## Capítulo 9

# Gradientes de deformación en películas ferroeléctricas

En este capítulo se aborda la síntesis y caracterización estructural de películas delgadas de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ . También se incluye la caracterización de las propiedades ferroeléctricas mediante el uso de las técnicas descritas en los capítulos 4-7. Así mismo, se describe el experimento en el cual se realizó la conmutación eléctrica y mecánica de los dominios ferroeléctricos presentes en las películas. Los resultados obtenidos demuestran que es posible reorientar los dominios ferroeléctricos de las películas elaboradas mediante gradientes de deformación producidos por esfuerzos mecánicos aplicados con la punta de una sonda de microscopia de fuerza atómica o AFM, por sus siglas en inglés (Atomic Force Microscopy).<sup>1</sup>

### 9.1. Introducción

Un material ferroeléctrico tiene la propiedad de presentar una polarización intrínseca que puede ser invertida aplicando un campo eléctrico externo mayor a su campo coercitivo [1]. Análogamente, un ferromagnético presenta una magnetización intrínseca. Los materiales ferromagnéticos se expanden y se contraen anisotrópicamente cuando se colocan en un campo magnético externo (magnetostricción) [2]. Un material ferroelástico presenta

---

<sup>1</sup>Este capítulo forma parte de un artículo que está en proceso de escritura. Los resultados sólo han sido presentados ante el comité de seguimiento. Hasta donde la autora es consciente, esta es la primera vez que se reporta la conmutación ferroeléctrica en el sistema  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ .

una deformación sin que haya un esfuerzo externo aplicado, la cual puede ser revertida [3]. En cada uno de estos materiales, la polarización, la magnetización y la deformación son parámetros de orden que exhiben una dependencia histerética con un campo eléctrico, un campo magnético o un campo de esfuerzos, respectivamente [4].

En los materiales multiferroicos se combinan simultáneamente dos o tres tipos de ordenamiento ferroico [5, 6]. Algunos multiferroicos presentan acoplamiento entre sus parámetros de orden, de manera que manipulando uno de los parámetros mediante un campo externo (eléctrico, magnético o de esfuerzos mecánico) se pueden modificar uno o dos de los parámetros restantes. Una amplia variedad de dispositivos modernos como sensores, actuadores y memorias, entre otros, basan su funcionamiento en dicho acoplamiento.

La mayoría de las investigaciones realizadas hasta ahora se han enfocado en el estudio y aplicación del acoplamiento magneto-eléctrico o eléctrico-mecánico de los materiales multiferroicos [7, 8]. Sin embargo, la problemática actual se concentra en los mecanismos de inversión simultánea de dominios (regiones donde los dipolos magnéticos o vectores de polarización tienen la misma orientación) y el camino para controlar tal inversión [9]. Poco trabajo se ha hecho para controlar la inversión simultánea de dominios ferromagnéticos y ferroeléctricos mediados por gradientes de campo en forma de deformaciones mecánicas [10–12]. Esto se debe a que los efectos producidos por los gradientes de campo no son muy notables. En general se consideran como efectos de segundo orden y de poca importancia. Por ejemplo, los materiales ferroeléctricos presentan un fuerte acoplamiento entre la polarización eléctrica y la deformación mecánica haciendo que presenten propiedades electromecánicas únicas, incluidas las piezoeléctricas y las flexoeléctricas. La piezoelectricidad describe la dependencia lineal de la polarización eléctrica  $P_i$  con una deformación homogénea  $\epsilon_{jk}$ . Por otro lado, la flexoelectricidad relaciona a  $P_i$  con una deformación no homogénea, o gradiente de deformación,  $(\partial\epsilon_{kl}/\partial x_j)$ . En ausencia de un campo eléctrico aplicado, la relación entre las contribuciones piezoeléctricas y flexoeléctricas con la polarización se representan por [13]:

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk} + \mu_{ijkl}\frac{\partial\epsilon_{kl}}{\partial x_j}; \quad i, j, k, l = 1, 2, 3, \quad (9.1)$$

en donde  $d_{ijk}$  son las componentes del tensor piezoeléctrico,  $\sigma_{jk}$  es el tensor de estrés y  $\mu_{ijkl}$  son los coeficientes del tensor flexoeléctrico. En el caso de materiales ferroeléctricos en bulto,

la contribución del último término a la polarización es muy pequeña en comparación con el término que corresponde al efecto piezoeléctrico. Para sistemas microelectromecánicos que basan su funcionamiento en el acoplamiento magnético-eléctrico-elástico, los efectos de segundo orden empiezan a tomar una importancia considerable. Por ejemplo, en sistemas a escala nanométrica el gradiente de deformación podría aumentar hasta  $10^8 \text{ m}^{-1}$  y, en consecuencia, el efecto flexoeléctrico se vuelve significativo.

En los materiales ferroeléctricos existe un acoplamiento entre la polarización eléctrica y la deformación mecánica. Estos materiales no centrosimétricos se caracterizan por tener un dipolo eléctrico permanente que puede reorientarse cierto ángulo y adquirir otra configuración estable mediante la aplicación de un voltaje externo (e.g. un ángulo de  $180^\circ$ ,  $109^\circ$  o  $71^\circ$  para el caso del  $\text{BiFeO}_3$ ). Esta propiedad da lugar a efectos piezoeléctricos, electrostrictivos y flexoeléctricos útiles [14].

Como se mencionó anteriormente, además de las excitaciones eléctricas externas comúnmente utilizadas, los esfuerzos mecánicos producidos por fuerzas externas también pueden influir en la orientación de la polarización eléctrica. Para lograr una inversión efectiva en los vectores de polarización ( $180^\circ$ ) en materiales ferroeléctricos, específicamente en forma de películas delgadas, es necesario que los esfuerzos mecánicos sean lo suficientemente grandes para lograr una escritura permanente, pero no deben ser tan altas como para que lleguen a dañar la superficie del material. Este tipo de esfuerzos mecánicos pueden lograrse aplicando fuerza sobre un área nanométrica de la muestra. Para evaluar la reorientación de la polarización resulta necesario monitorear simultáneamente la fuerza aplicada y los desplazamientos locales producidos. El sistema idóneo para este trabajo es un equipo de AFM. Debido a que la geometría de la punta de una sonda de AFM<sup>2</sup> se aproxima a un paraboloide de revolución, los esfuerzos aplicados con la punta generan gradientes de deformación que dan lugar a un campo eléctrico por efecto flexoeléctrico, el cual ocasiona la reorientación de la polarización del material. Como las puntas de sondas de AFM pueden tener radios de curvatura de 10-50 nm, es posible generar esfuerzos mecánicos locales del orden de GPa al aplicar fuerzas del orden de nano-Newtons sobre una muestra con la punta de la sonda. Cabe mencionar que el usar esfuerzos mecánicos para producir la inversión de polariza-

---

<sup>2</sup>Aquí se considera como sonda de AFM a la viga flexible en voladizo que sobresale de un soporte y con una punta en su extremo libre, como se ilustra en la Fig. 3.1 y en la Fig. A.1 del Apéndice A.

ción permite generar patrones de dominios estables con las mismas dimensiones del área de contacto de la sonda de AFM. Después los patrones pueden ser *borrados* eléctricamente. Además, no se requiere que la sonda sea conductora ni que haya un electrodo inferior para lograr la inversión de dominios mediante esfuerzos mecánicos, lo que hace a un lado efectos relacionados con inyección de cargas y pérdidas dieléctricas [12].

En este capítulo se presenta evidencia de *escritura* en películas ferroeléctricas de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  utilizando esfuerzos mecánicos sin dañar la superficie de la muestra. Se discuten los resultados obtenidos y se plantea el posible mecanismo que dar lugar a la conmutación ferroeléctrica mediante la aplicación de estímulos mecánicos

## 9.2. Materiales y métodos

### Compuesto $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$

Este material está basado en el  $\text{BiFeO}_3$ , el cual es un multiferroico con estructura romboédrica que presenta una alta polarización intrínseca y antiferromagnetismo tipo G (más información se proporciona en la sección 2.2). El dopaje por sustitución se realizó durante la síntesis de la cerámica que se utilizó como blanco en el proceso de ablación láser que se describe en la siguiente sección. Las sustituciones que se manejaron fueron las siguientes: (1)  $\text{Ba}^{2+}(1.35 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Bi}^{3+}(1.03 \text{ \AA})$ , esta sustitución se hizo con el propósito de que el  $\text{BiFeO}_3$  pase de ser antiferromagnético a ferromagnético, además de aumentar la polarización. (2)  $\text{Ta}^{5+}(0.64 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(0.55 \text{ \AA})$ , esta sustitución propicia la magnetización macroscópica. (3)  $\text{Cr}^{3+}(0.62 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(0.55 \text{ \AA})$ , esta sustitución disminuye la conductividad y las corrientes de fuga. Las concentraciones de los elementos incorporados se eligieron de manera que no causaran cambios en la estructura cristalina de acuerdo con lo reportado en la literatura (para más información y referencias ver sección 2.3).

### Depósito por ablación láser

La técnica de depósito por ablación láser se utilizó para elaborar las películas usadas en este trabajo de investigación. En esta técnica, un haz de láser se enfoca sobre un blanco hecho del material a depositar, de manera que se concentra una gran cantidad de energía en donde incide el láser. Esta energía supera la energía de enlace de los átomos

del material y es lo suficientemente alta para evaporar e ionizar el material, formándose un plasma. El plasma formado se expande en la dirección perpendicular a la superficie del blanco. En esa trayectoria perpendicular, se colocan los sustratos en los cuales se condensará el plasma para formar una película delgada.

En la Fig. 9.1 se muestra un esquema de sistema de ablación láser utilizado. El blanco y el sustrato están ubicados dentro de una cámara de vacío. El equipo que produce el láser y la lente usada para enfocar el haz sobre el blanco están fuera de la cámara. El haz láser pasa a través de una ventana de cuarzo hacia la cámara.

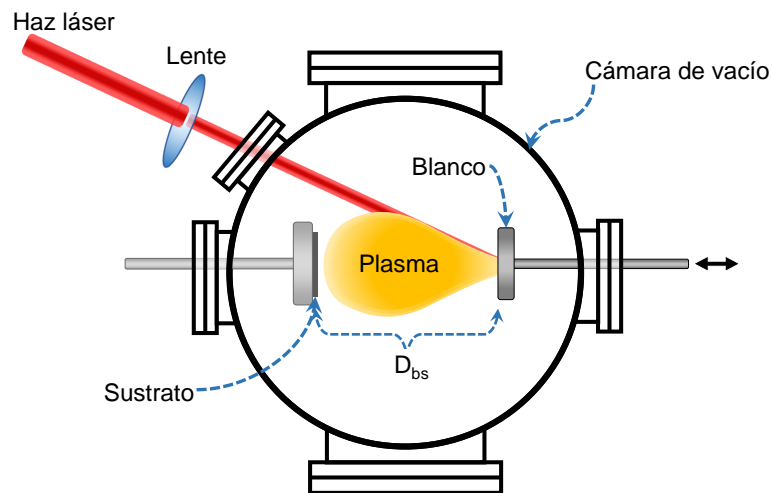


Figura 9.1: Esquema del sistema de ablación láser utilizado. La distancia entre el blanco y el sustrato ( $D_{bs}$ ) puede variarse al cambiar la posición del blanco.

Durante el proceso de crecimiento, hay dos parámetros físicos del plasma de ablación que son de gran importancia, la energía cinética promedio de los iones ( $E_c$ ) y la densidad del plasma. Esta última es una medida de la cantidad de iones por unidad de volumen. Para ajustar la densidad del plasma en el lugar donde se coloca el sustrato se realizan variaciones de la distancia entre el blanco y el sustrato. El reducir la distancia conducirá a una densidad de plasma más alta y a un cambio en  $E_c$  debido a que el área iluminada por el láser cambia si la óptica del sistema no se modifica. De modo que  $E_c$  puede modificarse al cambiar el tamaño del punto de incidencia del láser en el blanco, lo cual se consigue moviendo la lente que enfoca el haz láser.

### Sonda de Langmuir

Durante el proceso de crecimiento de la capa se estudiaron la  $E_c$  y la densidad local del plasma de ablación con una sonda plana de Langmuir (ver Fig. 9.2). El extremo de la sonda es un botón de acero inoxidable de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor. El botón de la sonda se coloca a lo largo de la línea de expansión del plasma, en la posición donde se ubican los sustratos. La polarización para la sonda es negativa para que la señal de corriente que se lee desde la sonda sea debido a los iones del plasma. La corriente se hace circular a través de una resistencia, de manera que se produce una diferencia de potencial que se registra con un osciloscopio. El trazo de esta diferencia de potencial se conoce como curva de tiempo de vuelo y contiene información sobre la energía cinética promedio que tienen los iones. Se asume que la curva de tiempo de vuelo representa la distribución de energía de una especie iónica del plasma. El botón de la sonda es removido después de que los parámetros de interés son determinados y en su lugar se coloca el sustrato.

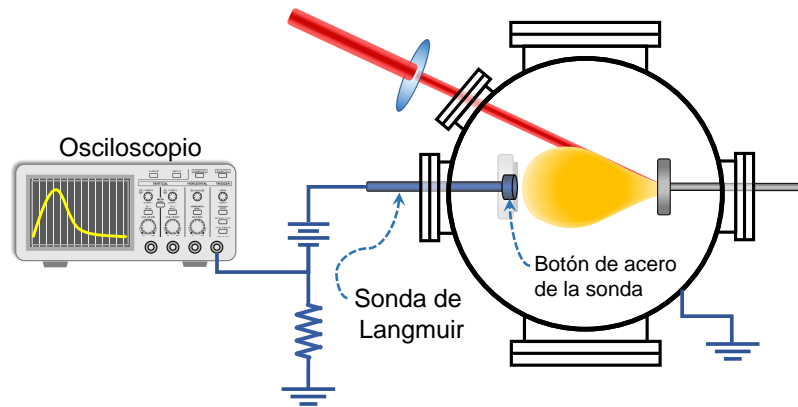


Figura 9.2: Arreglo experimental para obtener la curva de tiempo de vuelo característica del plasma con una sonda de Langmuir.

### Depósito de películas de $\text{BiFeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$

Para el depósito de las películas se utilizó un blanco cerámico con composición  $\text{BiFeO}_3$  y otro con la composición  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ .<sup>3</sup> Las películas se deposi-

<sup>3</sup>Estos blancos los elaboré con el apoyo de Dr. Osmany García Zaldívar en los laboratorios de Química General y de Crecimiento de Materiales Ferrosos del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

taron sobre Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100). El láser utilizado para la ablación es de Nd:YAG con emisión en  $\lambda = 1064$  nm. En todos los depósitos se procuró que la curva de vuelo tuviera la misma forma para conseguir las mismas condiciones del plasma. Algunas condiciones de depósito que se mantuvieron constantes son: frecuencia del pulso láser  $F=10$  kHz, energía del láser por pulso  $\sim 174$  mJ, temperatura del sustrato  $T_s = 200^\circ\text{C}$ , distancia blanco-sustrato  $D_{b-s} = 5.5$  cm, atmósfera de la cámara de vacío de Ar/O<sub>2</sub> (80%/20%), presión base de la cámara de vacío ( $P_b$ )  $\sim 10^{-6}$  mbar ( $10^{-4}$  Pa) y presión de trabajo del orden de  $10^{-2}$  mbar (1 Pa). Después del depósito, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico, a  $600^\circ$  durante 120 minutos en atmósfera normal, para propiciar la cristalización del material depositado.

### 9.3. Resultados y discusión

Como se muestra en el Apéndice C, las películas depositadas son ferroeléctricas y presentan la estructura romboédrica del BiFeO<sub>3</sub> perteneciente al grupo espacial  $R3c$ . Además, las películas pueden ser sometidas a un proceso de escritura y lectura para aplicaciones como memorias, ya que presentan lazos de conmutación de fase de  $180^\circ$ . A estas películas se les realizó un grabado eléctrico que consiste en la reorientación de la polarización mediante la aplicación de un campo eléctrico producido por una diferencia de potencial entre punta de la sonda y la capa conductora inferior, mientras se escanea una región de la muestra en modo contacto. Posteriormente, el grabado fue modificado mediante esfuerzos mecánicos.

La Fig. 9.3 muestra como se procedió con el experimento de reorientación de la polarización mediante esfuerzos mecánicos en una película de BiFeO<sub>3</sub> de  $\sim 50$  nm de espesor. Se dejó un espacio físico entre las regiones donde se aplicaron los esfuerzos mecánicos para evitar la posibilidad de que dichos esfuerzos puedan afectar también la orientación de la polarización de regiones contiguas. Los paneles (a), (b) y (c) muestran los pares de imágenes de topografía y señal  $X^4$  obtenidas mediante microscopia de fuerzas piezoeléctricas (PFM, por sus siglas en inglés). En el panel (a) se muestra la condición inicial de región elegida para realizar el experimento. El panel (b) muestra el cambio en la señal  $X$  después de realizar un grabado eléctrico con  $-8$  V (rojo) y  $+9$  V (azul). En este experimento sólo

<sup>4</sup>En el Capítulo 5 se encuentra la descripción de esta señal.

se aplicaron esfuerzos mecánicos en las zonas en rojo, ya que en experimentos previos se identificó que la reorientación mediante esfuerzos mecánicos sólo se logra en un sentido, como se muestra en la Fig. 9.5(c) y en la Ref. [12]. Sobre cinco recuadros en rojo se aplicaron esfuerzos mecánicos altamente concentrados bajo la punta de la sonda de AFM. En el primer recuadro no se aplicaron esfuerzos para utilizarlo como referencia. Las intensidades de fuerza de los respectivos esfuerzos mecánicos fueron 858 nN y 1714 nN. El efecto de la fuerza aplicada se puede apreciar en el panel (c). Se observa que 858 nN fueron suficientes para causar la reorientación de algunos vectores de polarización.

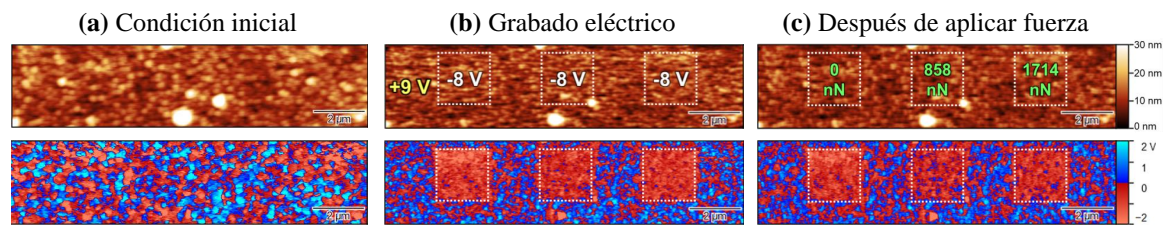


Figura 9.3: Pares de imágenes de topografía (arriba) y señal  $X$  (abajo) obtenidas por PFM en un experimento de reorientación de polarización realizado con una película de  $\text{BiFeO}_3$  de  $\sim 50$  nm de espesor.

Así mismo se investigó cual es la intensidad de fuerza necesaria para inducir el redireccionamiento de todos los vectores de polarización en la misma película. La Fig. 9.4 muestra que una fuerza aplicada de 2600 nN es suficiente para inducir un redireccionamiento de la polarización en una zona previamente grabada con un voltaje negativo. En la figura puede observarse que la conmutación ferroeléctrica por estímulos mecánicos no es completa ya que algunas regiones aún se muestran en color rojo, incluso después de aplicar 10304 nN. Aún así, hemos demostrado que es posible inducir redireccionamiento ferroeléctrico en películas policristalinas de  $\text{BiFeO}_3$  sin causar daño a la superficie de la película como puede verse en las imágenes de topografía.

Cabe resaltar que, si bien no se logra una reorientación uniforme en las zonas donde se aplicaron los esfuerzos mecánicos, en la película de  $\text{BiFeO}_3$  se iguala la apariencia producida con la aplicación de 9 V durante el grabado eléctrico como se observa en la Fig. 9.4(c). Además, hay regiones que se muestran en rojo en la condición inicial y no cambian a

azul después de aplicar un voltaje positivo. Esto indica que la película presenta zonas en las cuales la polarización no es reorientada por estímulos eléctricos ni por estímulos mecánicos. Esto puede deberse a: (1) un efecto de fijación del dominio de polarización (en inglés *domain clamping*) [118, 119], y/o (2) se trata de regiones no ferroeléctricas.

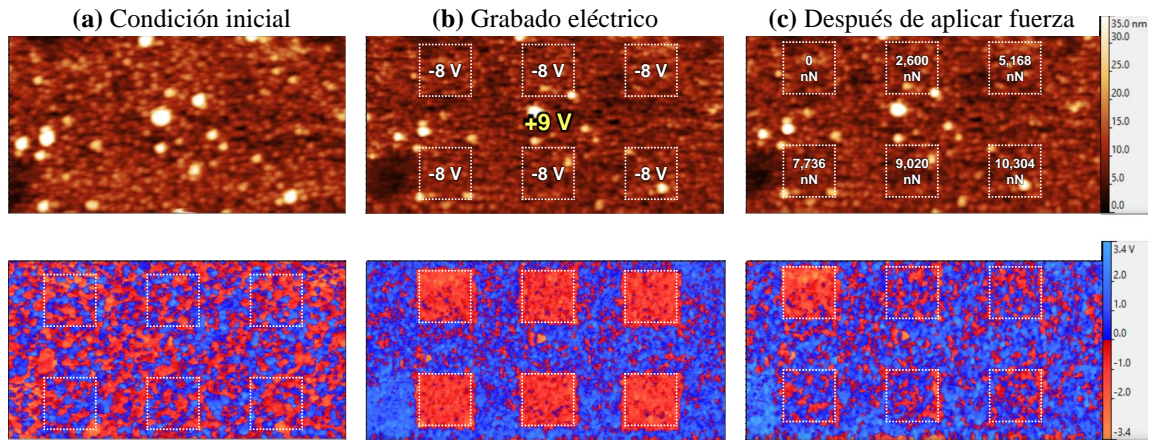


Figura 9.4: Pares de imágenes de topografía (arriba) y señal  $X$  (abajo) obtenidas mediante PFM en un experimento reorientación de polarización realizado con una película de  $\text{BiFeO}_3$  de  $\sim 50$  nm de espesor.

La Fig. 9.5 muestra el experimento de inversión de polarización en una película de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  de  $\sim 79$  nm de espesor. Los paneles (a), (b) y (c) muestran los pares de imágenes de topografía y señal  $X$ . En el panel (a) se muestra la región elegida para realizar el grabado eléctrico. La imagen inferior del panel (b) muestra el contraste en la señal  $X$  obtenido mediante el grabado eléctrico con  $-10$  V (rojo) y  $+10$  V (azul). La zona en donde se aplicaron los esfuerzos mecánicos con la sonda de AFM incluyó partes de las regiones reorientadas con  $\pm 10$  V, como se indica en el panel (b). Los incrementos de fuerza aplicada van en el siguiente orden de derecha a izquierda: 9662 nN, 10732 nN, 11802 nN, 12872 nN, 13942 nN, 15012 nN. El efecto de la fuerza aplicada se puede apreciar en el panel (c). Se observa que con una fuerza de 9662 nN ya hay un redireccionamiento del vector de polarización inducido por esfuerzos mecánicos.

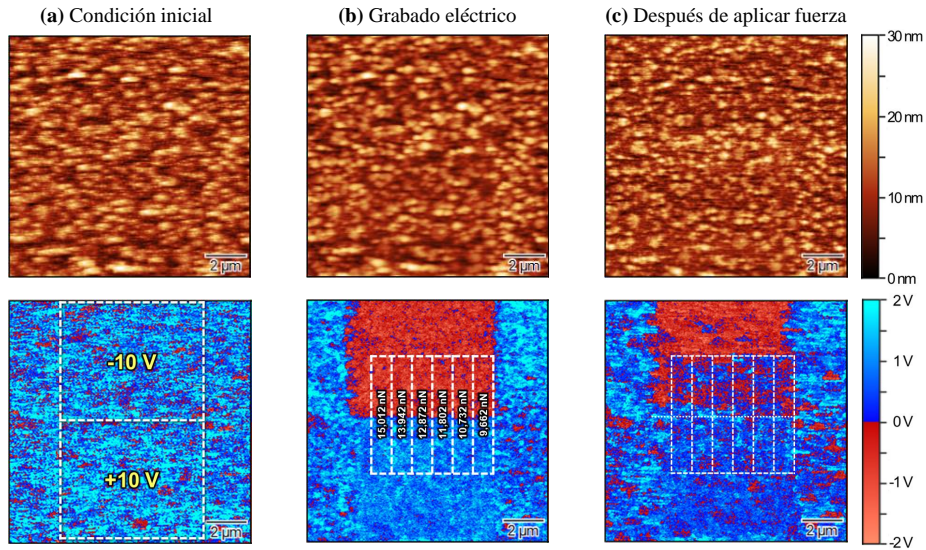


Figura 9.5: Pares de imágenes de topografía (arriba) y de la señal  $X$  (abajo) obtenidas por PFM en una película policristalina de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ .

## 9.4. Conclusiones

El método de depósito por ablación láser y el tratamiento térmico posterior sirvieron para producir películas delgadas con una estructura similar a la que presentan los blancos utilizados. Las películas resultantes son ferroeléctricas y presentan la estructura cristalina romboédrica asociada con el grupo espacial  $R3c$ . Las mediciones de segundo armónico realizadas en las películas demuestran que la correspondiente respuesta piezoeléctrica obtenida por PFM es originada principalmente por efecto piezoeléctrico y no por el efecto de electrostricción. Mediciones de conmutación PFM indican que, en la nanoescala, el material puede ser sometido a un proceso de escritura y lectura ya que sus lazos de amplitud y fase tienen las características de un material ferroeléctrico. Se demostró que el redireccionamiento de dominios ferroeléctricos puede realizarse mediante esfuerzos mecánicos producidos por fuerzas mayores a 1714 nN aplicadas con la punta de una sonda de AFM. Estos resultados abren una nueva ruta de investigación para perfeccionar la síntesis del material y obtener grabados mecánicos en superficies ferroeléctricas.

## Capítulo 10

# Conclusiones

Los resultados de difracción de rayos X y de espectroscopia Raman en películas de  $\text{BiFeO}_3$  y de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ , permiten concluir que el proceso de depósito mediante la técnica de ablación láser y el posterior tratamiento térmico son capaces de producir películas delgadas con una estructura cristalina similar a la de los blancos usados durante el proceso de depósito. Las películas depositadas resultaron ser policristalinas no orientadas. Así mismo, con la incorporación de los iones de Ba, Ta y Cr en la estructura de  $\text{BiFeO}_3$  con las concentraciones indicadas se logró el objetivo de estabilizar la correspondiente fase romboédrica, perteneciente al grupo espacial  $R3c$ .

Las técnicas implementadas de Microscopia de Fuerzas Piezoeléctricas en modos resonante y no resonante, armónicos de alto orden y de conmutación en un sistema nuevo de microscopia de fuerza atómica, se utilizaron para determinar que el material de las películas depositadas es ferroeléctrico. Las propiedades ferroeléctricas pudieron determinarse de forma cuantitativa y repetible. Tanto las películas de  $\text{BiFeO}_3$ , como de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  presentaron dominios ferroeléctricos de tamaño nanométrico. Los dominios ferroeléctricos de las muestras resultan ser reorientables mediante la aplicación de un campo eléctrico y su respuesta piezoeléctrica predomina sobre efectos de electrostricción. Los datos de conmutación ferroeléctrica se compararon con cálculos teórico-numéricos para entender la forma que adquieren los lazos al aplicar esfuerzos mecánicos homogéneos sobre la superficie ferroeléctrica.

Mediante el análisis del comportamiento dinámico de las sondas SPM se obtuvie-

ron parámetros precisos de la rigidez efectiva para distintos modos de vibración de la sonda, lo que permitió obtener datos precisos acerca de la fuerza mecánica necesaria para lograr las conmutaciones ferroeléctricas.

Se demostró que es posible conmutar dominios ferroeléctricos al crear gradientes de deformación mediante la aplicación de fuerzas a través de la punta de una sonda de AFM. En particular, se indujo conmutación de dominios ferroeléctricos a nivel nanométrico en películas policristalinas de  $\text{BiFeO}_3$  ( $\sim 50$  nm) y de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  ( $\sim 79$  nm) a través de la aplicación externa de gradientes de deformación altamente concentrados bajo la punta de una sonda SPM.

Hasta donde la autora de este trabajo tiene conocimiento, es la primera vez que se reporta la inversión de la polarización en películas policristalinas no orientadas de  $\text{BiFeO}_3$  y de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ . Además, la síntesis y caracterización del  $\text{BiFeO}_3$  dopado con Ba, Ta y Cr, tampoco ha sido reportada.

## Apéndice A

# Microscopio de fuerza atómica

Un microscopio de fuerza atómica es un instrumento que permite analizar la superficie de un material con una resolución del orden de fracciones de nanómetro. Su invención se atribuye a G. Binnig, C. F. Quate y Ch. Gerbercuya de acuerdo con un artículo publicado en 1986 [120]. Este microscopio utiliza una punta afilada para examinar localmente las propiedades de una muestra mediante las fuerzas de interacción punta-muestra. La punta se localiza en el extremo libre de una viga flexible, cuyas dimensiones son del orden de micrómetros. La viga sobresale de un soporte o chip, como se ilustra en la Fig. A.1. El radio de curvatura de la punta puede ser de unos pocos nanómetros hasta varias decenas de nanómetros. El movimiento lateral y vertical de la punta respecto a la superficie de la muestra es controlado de manera precisa usando un tubo piezoeléctrico.

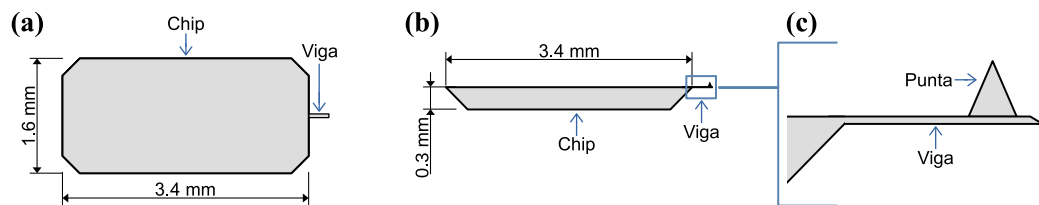


Figura A.1: Ilustraciones de (a) la vista superior y (b) la vista lateral del chip que soporta (c) una viga flexible con una punta en su extremo libre, la cual se utiliza como sonda en un microscopio de fuerza atómica. Las dimensiones del dibujo no están a escala.

En la Fig. A.2 se muestra un diagrama que ilustra el funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. En este caso el tubo piezoeléctrico mueve a la sonda con respecto

a la muestra, como ocurre en el microscopio Dimension Edge empleado en este trabajo de tesis. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra produce la deflexión de la viga, de manera que la deflexión cambia si se producen cambios en dicha fuerza. La deflexión de la viga se rastrea mediante un rayo láser reflejado desde la parte posterior de la viga y dirigido hacia un detector sensible a la posición (fotodetector de cuatro cuadrantes). Un circuito de retroalimentación es utilizado para controlar la deflexión de la viga. Generalmente el escaneo de un área en la superficie de la muestra se realiza mediante el barrido de ida y vuelta de líneas adyacentes. Cada línea tiene un número limitado de puntos y en cada punto se recopilan datos. Al escanear una cuadrícula de puntos en la superficie las propiedades detectadas se pueden mapear y presentar como una imagen.

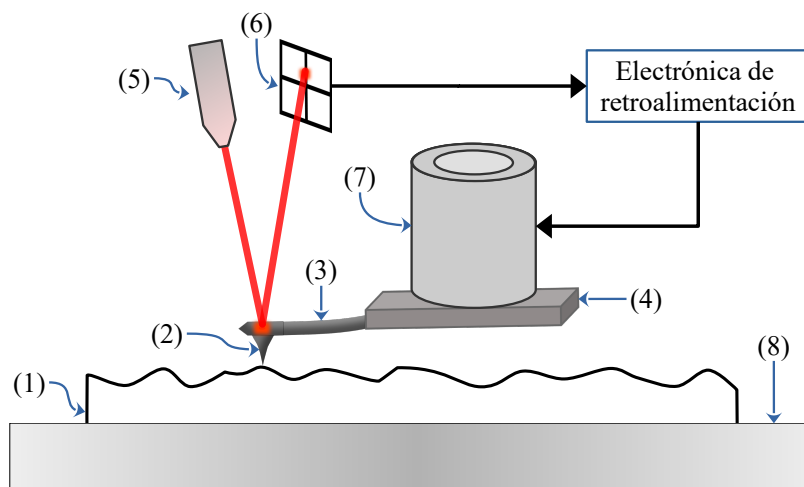


Figura A.2: Diagrama del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. (1) Muestra. (2) Punta. (3) Viga flexible. (4) Soporte de la viga o chip. (5) Diodo láser. (6) Detector sensible a la posición (fotodetector de cuatro cuadrantes). (7) Tubo piezoeléctrico. (8) Plataforma.

Mediante técnicas adicionales pueden obtenerse simultáneamente la topografía de la muestra y otras de sus propiedades, como las eléctricas, magnéticas, químicas, ópticas, mecánicas, piezoeléctricas, etc.

## Apéndice B

# Componentes del microscopio Dimension Edge de Bruker

En la Fig. B.1 se muestra el microscopio de fuerza atómica (modelo Dimension Edge, marca Bruker) utilizado en este trabajo de tesis. En este microscopio se implementaron las técnicas descritas en los capítulos 3-7.

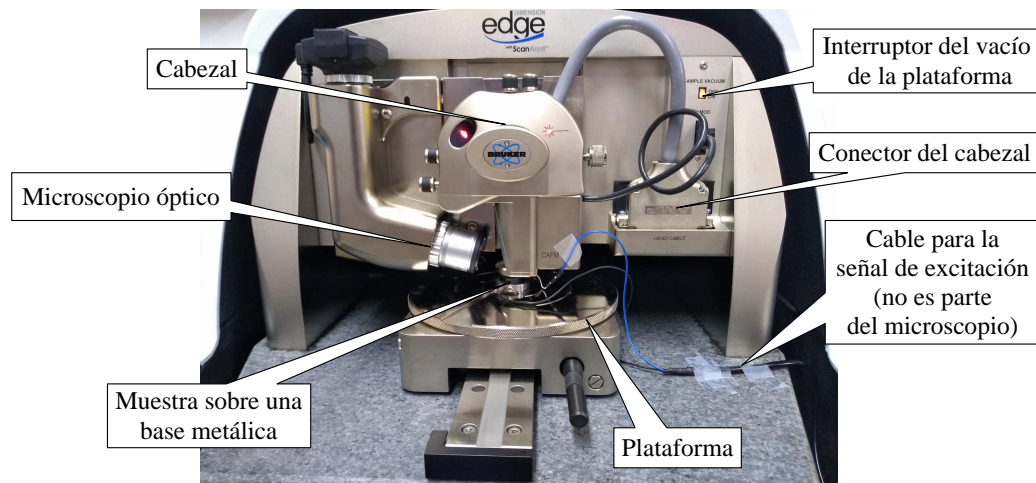


Figura B.1: Microscopio de fuerza atómica del Laboratorio de Microscopia de Fuerza Atómica del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de Puebla. El microscopio es modelo Dimension Edge y fue fabricado por Bruker.

Uno de los componentes más importantes del microscopio es el cabezal. Con una

sonda<sup>1</sup> integrada en la parte inferior del cabezal (ver Fig. B.2) se escanea la superficie de una muestra, la cual permanece inmóvil durante el escaneo.

Como se menciona en el Apéndice A, se utiliza un rayo láser para detectar la deflexión de la sonda. La Fig. B.2 muestra la trayectoria del rayo láser dentro del cabezal. El diodo láser, el colimador y la lente de enfoque están fijos; debido a ello se realiza la corrección óptica a la trayectoria del rayo láser para rastrear el movimiento de la sonda mientras escanea la superficie de la muestra. La corrección se realiza con una *lente de rastreo* que se encarga de estabilizar el punto de incidencia del láser sobre la viga de la sonda.

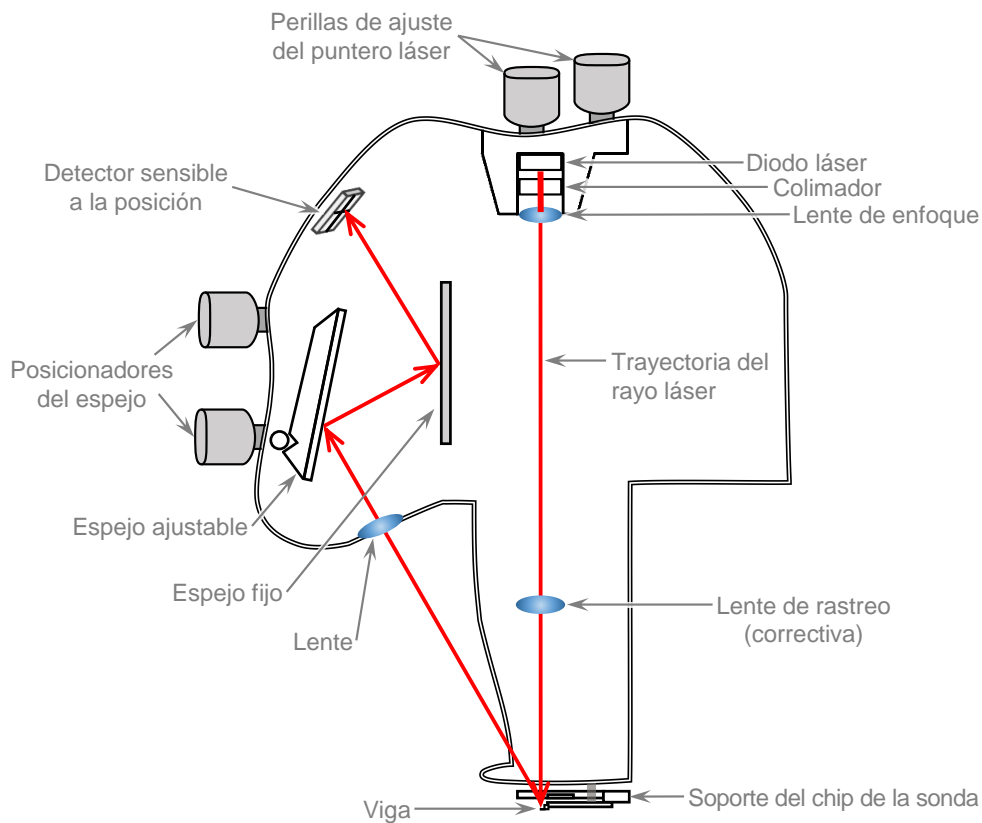


Figura B.2: Trayectoria del rayo láser en el cabezal de un microscopio de fuerza atómica Dimension Edge, fabricado por Bruker.

<sup>1</sup>Se considera como sonda a una viga flexible en voladizo que sobresale de un soporte y con una punta en su extremo libre, como se ilustra en la Fig. A1 del Apéndice A.

## Apéndice C

# Rayos X, Raman y respuesta ferroeléctrica de películas depositadas

### Difracción de rayos X

La estructura cristalina de las películas sintetizadas en este trabajo se determinó mediante la difracción de rayos X con longitud de onda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA} (\text{Cu } K\alpha_1)$ . Para éste fin, se utilizó un difractómetro modelo Ultima IV de la marca RIGAKU. La adquisición de datos se realizó en un intervalo de  $10^\circ$  a  $60^\circ$ , con un tamaño de paso igual a  $0.02^\circ$  y un tiempo de adquisición de 0.3-0.5 s. El tubo de rayos X estuvo operando con 40 kV y 30 mA.

En las Figs. C.1 y C.2 se muestran los resultados de difracción de rayos X en películas representativas con composición  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  y  $\text{BiFeO}_3$ , respectivamente. Estos difractogramas demuestran que las películas depositadas presentan la fase romboédrica del  $\text{BiFeO}_3$  perteneciente al grupo espacial  $R3c$ . No se observa un plano de difracción preferencial, lo cual indica que estas películas son policristalinas, con cristales orientados de manera aleatoria. Se infiere que no hay estrés en los granos cristalinos porque no hay corrimiento de los planos de difracción con respecto a la referencia. En el difractograma de la Fig. C.2 aparecen planos de difracción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , lo cual no se

observa en el otro difractograma. Lo anterior significa que la fase romboédrica del  $\text{BiFeO}_3$  se estabilizó al agregar Ba, Ta y Cr en las concentraciones indicadas.

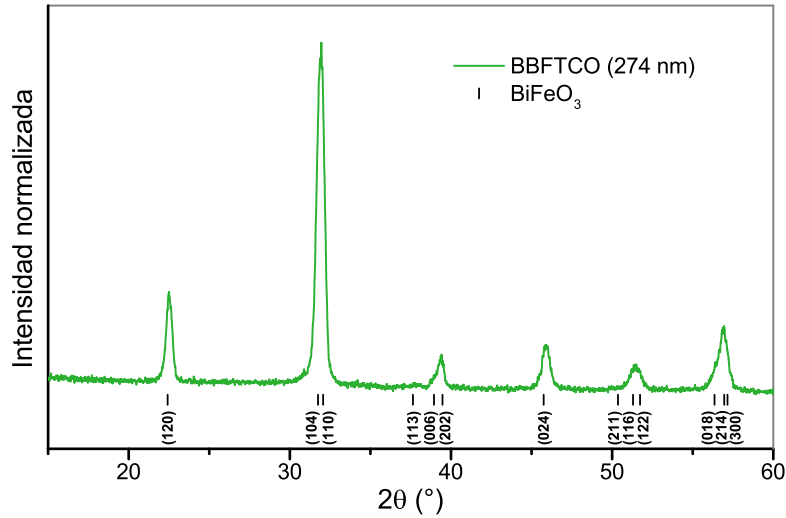


Figura C.1: Difractograma de una película con composición química  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  (BBFTCO).

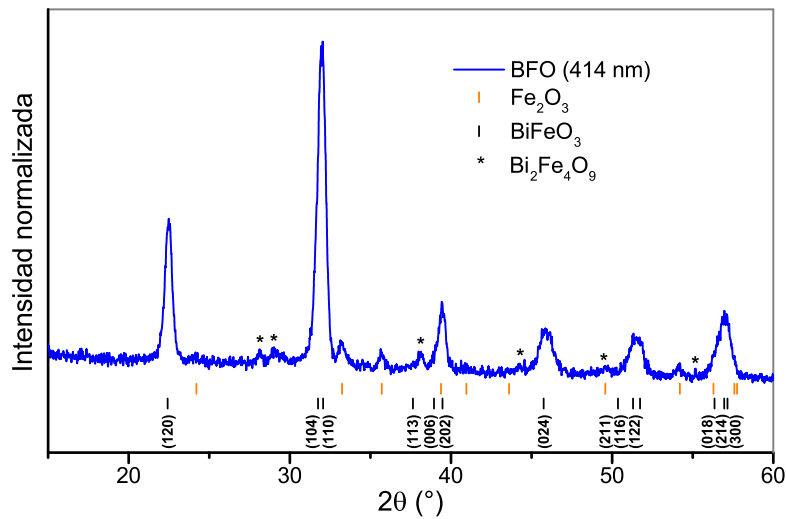


Figura C.2: Difractograma de una película con composición  $\text{BiFeO}_3$ .

## Espectroscopia de dispersión Raman

La técnica de espectroscopia Raman permite evaluar relativamente rápido y de manera no destructiva si las películas tienen o no la fase romboédrica del  $\text{BiFeO}_3$ . Dado que es una técnica sensible al enlace químico y a la masa de los átomos involucrados, la inserción de Ba, Ta y Cr en la estructura de  $\text{BiFeO}_3$  podría identificarse a partir de un espectro Raman. Para usar esta técnica en la caracterización de las muestras fabricadas por ablación láser se utilizó un espectrómetro Raman LabRAM HR 800, marca HORIBA Jobin Yvon, equipado con un microscopio confocal Olympus BX40 y un láser de He-Ne del equipo LabRam que emite con una longitud de onda de 632.8 nm. En este trabajo los espectros Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente usando un filtro D 0.3 para evitar sobrecalentamiento de las muestras y para enfocar el láser sobre la muestra se utilizó un objetivo X50. Para mejorar la relación de señal a ruido de los espectros se promediaron 20 adquisiciones con un tiempo de exposición de 5 s. Antes de realizar las mediciones, se realiza un proceso de calibración ajustando la posición de la banda Raman de silicio alrededor de  $521 \text{ cm}^{-1}$ .

El espectro Raman de la Fig. C.3 corresponde a una película de  $\text{BiFeO}_3$ . La mayoría de los modos vibracionales de esta película coinciden con aquellos reportados para la estructura romboédrica del  $\text{BiFeO}_3$  y grupo espacial  $R3c$  [121]. También hay otros modos vibracionales que ponen en evidencia la presencia del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , lo cual concuerda con los resultados de difracción de rayos X.

La Fig. C.4 muestra el espectro de dispersión Raman producido por una película de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  con un espesor 274 nm. Los modos vibracionales de la muestra presentan corrimientos y cambios en intensidad con respecto a lo reportado en la literatura para la estructura romboédrica del  $\text{BiFeO}_3$  [121]. Estas diferencias las asociamos con la sustitución de Bi y Fe en la estructura del BFO por Ba, Ta y Cr. Además, se observa un pico en torno a  $685 \text{ cm}^{-1}$  que está reportado como un modo vibracional de la fase supertetragonal del  $\text{BiFeO}_3$  [122], la cual posiblemente que formó por influencia del electrodo inferior de Pt(111), ya que no está en el espectro Raman del blanco cerámico del mismo material (no mostrado). No se identifican modos vibracionales de compuestos con estequiometría diferente a la del  $\text{BiFeO}_3$ , ni modos vibraciones de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; lo cual indica

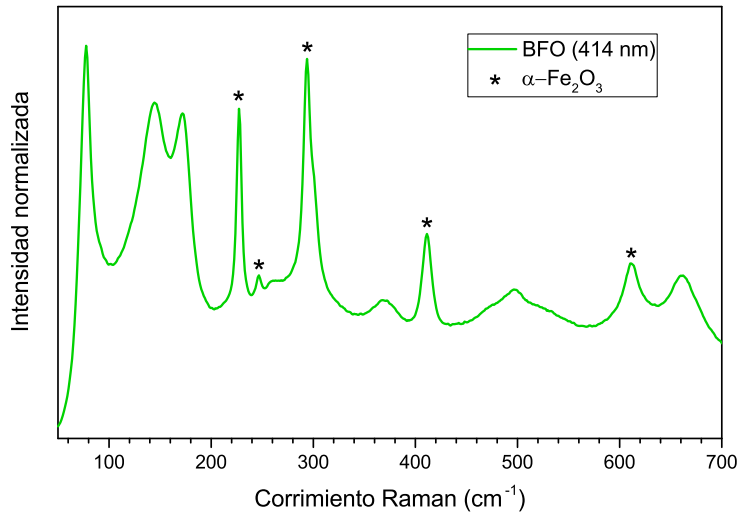


Figura C.3: Espectro de dispersión Raman de una película de BiFeO<sub>3</sub> de 414 nm de espesor.

que el dopaje estabilizó la fase del BiFeO<sub>3</sub>.

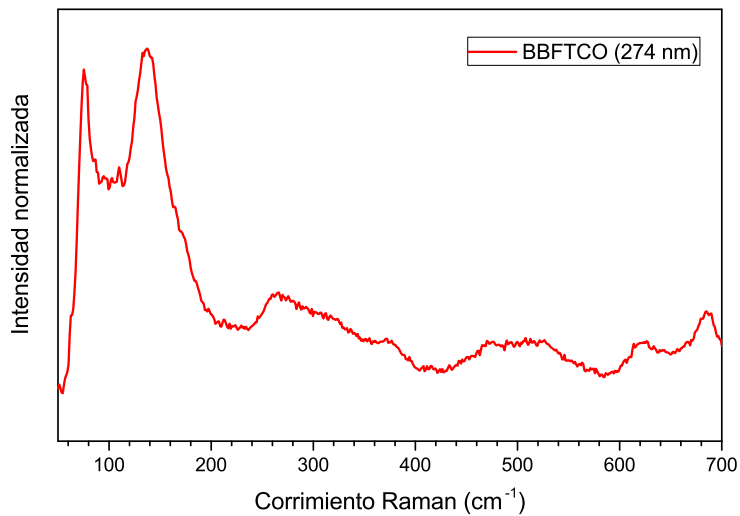


Figura C.4: Espectro de dispersión Raman de una película de Bi<sub>0.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.94</sub>Ta<sub>0.05</sub>Cr<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub> (BBFTCO) de 274 nm de espesor.

## Respuesta ferroeléctrica

Se utilizó la técnica de armónicos de alto orden para distinguir la contribución de la electrostricción de la respuesta piezoeléctrica. Detalles de la técnica se presentan en el capítulo 6. Se determinó que el material es ferroeléctrico utilizando la técnica de microscopia de fuerzas piezoeléctricas (PFM, por sus siglas en inglés) en la configuración de conmutación (conmutación PFM), la cual permite obtener lazos de amplitud y fase en condiciones con y sin campo eléctrico (*on-field* y *off-field*, respectivamente). Los detalles de esta técnica se presentan en el capítulo 7.

La Fig. C.5 muestra los resultados de mediciones de armónicos de alto orden realizadas sobre una película de  $\text{BiFeO}_3$  de  $\sim 58$  nm y otra de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  de  $\sim 50$  nm de espesor. Se observa que el primer armónico es el dominante en ambas películas, lo cual indica que la señal de piezorespuesta detectada es realmente producida por efecto piezoeléctrico y no por electrostricción.

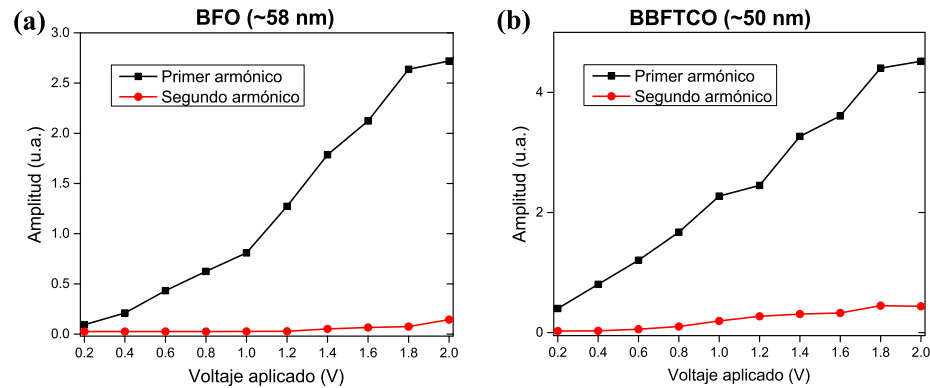


Figura C.5: Resultados de mediciones de armónicos de alto orden en películas de (a)  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) y de (b)  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  (BBFTCO).

La Fig. C.6 muestra los lazos de conmutación ferroeléctricos para la condición *on-field* y *off-field* obtenidos sobre la superficie de la película de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$  de  $\sim 50$  nm de espesor. Se observa que hay una conmutación efectiva ( $180^\circ$ ) de los vectores de polarización examinados en una escala nanométrica. Estos resultados indican que la muestra puede ser sometida a un proceso de escritura y lectura mediante estímulos eléctricos para

aplicaciones como memorias de acceso aleatorio.

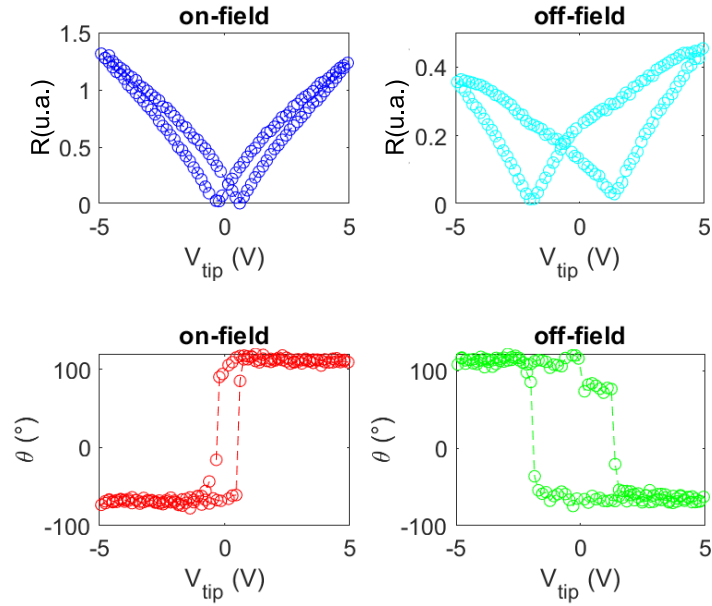
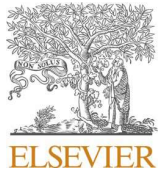


Figura C.6: Mediciones de conmutación PFM sobre la película de  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Fe}_{0.94}\text{Ta}_{0.05}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ , cuyo espesor es de  $\sim 50$  nm.

## Apéndice D

# Carátulas de trabajos publicados



Contents lists available at ScienceDirect

## Measurement

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/measurement](http://www.elsevier.com/locate/measurement)

## AFM measurement of the cuticle of the orchid bee *Euglossa* sp.: Elastic properties under dehydrated and hydrated conditions

A. Garduño-Medina<sup>a</sup>, E. Muñoz-Pineda<sup>b</sup>, M.A. Vázquez-Delgado<sup>a</sup>, V. Garcia-Vazquez<sup>a</sup>,  
R. Espinosa-Luna<sup>b</sup>, F.J. Flores-Ruiz<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones en Óptica, A. C., Loma del Bosque 115, Col. Lomas del Campestre, 37150 León, Gto., Mexico

<sup>c</sup> CONACYT-Instituto de Física Luis Rivera Terrazas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Acoustics  
Atomic force microscopy  
Contact stiffness  
AFAM  
Biocomposites

## ABSTRACT

We used experimental resonant data of AFM cantilevers within a finite element analysis (FEA) modeling to study the resonant curves as a function of the normal and lateral contact stiffness,  $k_N$  and  $k_S$ , respectively. An analytical function was fitted to the contact-dependent shape modes obtained from FEA to determine the effective stiffness and effective mass of cantilever of each resonant mode. We use this sensitive dynamic information of the cantilever to perform nanomechanical measurements on the cuticle of the orchid bee *Euglossa* sp. under dehydrated and hydrated conditions. We implemented acoustic microscopy mappings with resonance tracking to monitor the changes caused by the different  $k_N$  values on the biocomposite. Results showed a reduction of  $k_N$  from 39–42 to 36–38 N/m caused by the hydration process, indicating a change in the spatial period of the multilayer system at the epicuticle, which agree with Oliver&Pharr analysis (~1.80 GPa-dehydrated and ~1.4 GPa-hydrated).

### 1. Introduction

To know with certitude the dynamic behavior of an atomic force microscopy (AFM) cantilever, it is necessary to combine experimental information with modeling and verify to what extent the analytical equations remain valid. The information about the sensitive parameters obtained from such analysis can provide an accurate measurement of the physical properties of the surface of a sample. For example, the stiffness of an AFM cantilever in the normal direction to the surface of a sample is required to measure the normal force applied to a surface when the experiment is performed in a contact situation. Under that condition, the relationship between force and displacement at the tip of the cantilever makes it possible to determine the static cantilever stiffness ( $kc$ ) [1–3]. On the other hand, when the cantilever operates in dynamic mode using its first resonance frequency, the value of the effective stiffness ( $k_{eff}^1$ ) for that dynamic mode is slightly different from that of static mode, with a deviation of approximately 3% [4] for a free vibration situation. In the dynamic mode of the cantilever, however, there is the option of operating not only in the first resonance, but also in higher resonance modes  $n$ , allowing access to different  $k_{eff}^n$  and sensitivities for situations of free

or contact vibration of the cantilever.

For a cantilever operating at one of its resonances out of contact, it is known that the effective stiffness of each mode scales proportional to the mode number or resonant frequency [5]. Analytical studies of the dynamic behavior of the cantilevers for a situation of free vibration can be found in Ref. [4]. For contact situation, the studies are mainly analytical [6,7]. However, to carry out a precise measurement using the cantilever dynamic, it is necessary to address the dynamic behavior of the cantilever with an experimental approach coupled with a finite element analysis (FEA) and combine this information with the established analytical equations, considering both situations, free and contact. The sensitive information of a study of these characteristics allows to calculate with certitude physical quantities of the cantilever-sample system. This is the type of study that we present in this manuscript. The sensitive information obtained from the dynamics of the cantilever, allowed us to calculate, first, normal contact stiffness ( $k_N$ ) maps with nanoscale resolution of the surface of a sample, and second, to determine the changes in  $k_N$  associated with an environmental condition of that sample. The study subject was the surface of the hind leg (tibia) of a female orchid bee, which has a hierarchical organization composed by

\* Corresponding author.

E-mail address: [flores@ifuap.buap.mx](mailto:flores@ifuap.buap.mx) (F.J. Flores-Ruiz).

<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.110045>

Received 19 January 2021; Received in revised form 4 August 2021; Accepted 15 August 2021

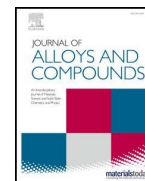
Available online 19 August 2021

0263-2241/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jalcom](http://www.elsevier.com/locate/jalcom)

## The ferroelectric response of island-like regions in bismuth ferrite oxide compound

Dagoberto Cardona<sup>a</sup>, Francisco Javier Flores-Ruiz<sup>b,\*</sup>, Valentín García-Vázquez<sup>c</sup>, Adriana Garduño-Medina<sup>c</sup>, E. Camps<sup>d</sup><sup>a</sup> Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Avenida Francisco J. Múgica S/N, Morelia C.P. 58030, Michoacán, Mexico<sup>b</sup> CONACYT-Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico<sup>c</sup> Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico<sup>d</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apartado Postal 18-1027, México, DF 11801, Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 27 February 2021

Received in revised form 13 September 2021

Accepted 22 September 2021

Available online 25 September 2021

## Keywords:

Island-like regions of BiFeO<sub>3</sub>

Dual Beam PLD

Polarization fatigue

Ferroelectric capacitors

Perovskite

Ferroelectric switching

AFM

PFM

Ferroelectric domain structure

Polarization switching curves

Amplitude butterfly loops

Piezoresponse

## ABSTRACT

We investigate the piezoelectric and ferroelectric properties in island-like ferroelectric regions of bismuth ferrite oxide films. Samples were synthesized by the simultaneous laser ablation of bismuth, and iron oxide targets. Bismuth content in the deposited films was controlled with the plasma density ( $N_p$ ) that is produced during the ablation of the Bi target. A change in the  $N_{pBi}$  alters the Bi incorporation into the films. Relatively homogeneous films deposited at  $N_{pBi}$  of  $11 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  with an effective piezoelectric coefficient ( $d_{eff}$ ) of  $\sim 15 \text{ pm/V}$  served as the starting point. A reduction of  $N_{pBi}$  at  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  produced films with almost null piezoelectrical response but at  $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  caused the formation of island-like ferroelectric regions with large  $d_{eff}$  values that spans from 70 to 108 pm/V. The island-like regions presented upright hysteretic phase-switching loops with low coercive voltages and squareness values close to unity. The resulting large  $d_{eff}$  values were attributed to the reduction of the substrate-clamping effect, the (001)-textured BiFeO<sub>3</sub> structure, and the coexistence of secondary phases with the main BiFeO<sub>3</sub> phase. The mechanisms for polarization switching and the electromechanical response of the island-like regions are discussed. Finally, some preliminary results of ferroelectric fatigue experiments in island-like regions are presented.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Lead-free ferroelectrics have become essential from a viewpoint of fundamental and applied science due to government regulations to reduce environmental impact and human health problems. It is sought those lead-free ferroelectrics can replace PZT in devices such as sensors and actuators for applications in medicine and telecommunications, which take advantage of its great electromechanical response to an external electric field or stress [1]. The most important advances have been made through the synthesis of ceramics and single-phase films with characteristics of single crystal, epitaxial growth or highly oriented [2]. However, in the last decade, there has been an important advance in the investigation of ceramics and ferroelectric films with a polycrystalline structure and multi-

phase coexistence [3–6]. These investigations have shown that the coexistence of multiple phases in the material reduces ferroelectric parameters such as coercive field and the remnant polarization, but the piezoelectric coefficient and permittivity increase significantly and even abnormally [6]. During phase coexistence, the parameter that controls the change in ferroelectric properties is possibly the thickness of a dielectric grain boundary, which has suggested the emergence of a new degree of freedom to tune the electromechanical response of polycrystalline ferroelectrics [6].

Although in the past the presence of secondary phases in a ferroelectric was considered inconvenient, the new evidence opens research paths, where the main ferroelectric phase can coexist with other phases and still obtain interesting piezoelectric properties. For instance, recently Le Van Lich et al. [5] explained that a well-established approach for obtaining a large piezoelectric response in ferroelectric composites is producing interfaces between different ferroelectrics. They evaluated the electromechanical response of

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [fflores@ifuap.buap.mx](mailto:fflores@ifuap.buap.mx), [fcojflores@gmail.com](mailto:fcojflores@gmail.com) (F.J. Flores-Ruiz).

## Measurements outside resonance with piezoresponse force microscopy

Cite as: AIP Conference Proceedings **2416**, 020010 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0068705>  
Published Online: 05 November 2021

A. Garduño-Medina, M. A. Vázquez-Delgado, C. J. Diliegros-Godines, et al.



View Online



Export Citation

### ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN

[A protocol for size-based measurements of nanoplastics across the range 20 nm - 200 nm](#)  
AIP Conference Proceedings **2416**, 020017 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0068495>

[Preliminary results towards the mechanical characterization of cellulose nanofibers using HarmoniX mode atomic force microscopy](#)  
AIP Conference Proceedings **2416**, 020011 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0068542>

[Connecting national to global networks in nanotechnology: Implication for Italy](#)  
AIP Conference Proceedings **2416**, 020001 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0070882>



Webinar  
Quantum Material Characterization  
for Streamlined Qubit Development

Zurich  
Instruments

Register now

# Referencias

- [1] Flores-Ruiz, F. J. *et al.* An alternative scheme to measure single-point hysteresis loops using piezoresponse force microscopy. *Measurement* 108, 143-151 (2017).
- [2] James, R. D. Magnetic alloys break the rules. *Nature* 521, 8-9 (2015).
- [3] Salje, E. K. H. Ferroelastic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 42, 265-283 (2012).
- [4] Bibes, M. Nanoferronics is a winning combination. *Nat. Mater.* 11, 354-357 (2012).
- [5] Zavaliche, F. *et al.* Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films: domain structure and polarization dynamics. *Phase Transitions* 79, No. 12, 991-1017 (2006).
- [6] Seidel, J. & Ramesh, R. Nanoscale Characterization of Multiferroic Materials. *Mesosopic Phenom. Multifunct. Mater.* 198, 1-21 (2014).
- [7] Kalinin, S. V. *et al.* Defect-mediated polarization switching in ferroelectrics and related materials: From mesoscopic mechanisms to atomistic control. *Adv. Mater.* 22, 314-322 (2010).
- [8] Dörr, K. & Herklotz, A. Two steps for a magnetoelectric switch. *Nature* 516, 337-338 (2014).
- [9] Heron, J. T. *et al.* Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field. *Nature* 516, 370-373 (2014).
- [10] Heo, Y., Jang, B. K., Kim, S. J., Yang, C. H. & Seidel, J. Nanoscale mechanical softening of morphotropic BiFeO<sub>3</sub>. *Adv. Mater.* 26, 7568-7572 (2014).
- [11] Lee, S. *et al.* Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites. *Nature* 451, 805-808 (2008).

- [12] Lu, H. *et al.* Mechanical Writing of Ferroelectric Polarization. *Science* 336, 59–61 (2012).
- [13] Jia, T., Kimura, H., Cheng, Z. & Zhao, H. Switching of both local ferroelectric and magnetic domains in multiferroic  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  thin film by mechanical force. *Sci. Rep.* 6, 31867, 1-9 (2016).
- [14] Shvartsman, V. & Kholkin, A. Nanoscale investigation of polycrystalline ferroelectric materials via piezoresponse force microscopy. in *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials* 409-468 (Springer-Verag, 2011).
- [15] Wiegelmann, H. *et al.* Magnetoelectric properties of ferroelectric rare earth molybdates. *Ferroelectrics* 183, 195-204 (1996).
- [16] Damay, F. Magnetoelastic coupling and unconventional magnetic ordering in the multiferroic triangular lattice  $\text{AgCrS}_2$ . *Physical Review B* 83, 184413, 1-8 (2011).
- [17] Li, M.-R. *et al.* Magnetostriction-polarization coupling in multiferroic  $\text{Mn}_2\text{MnWO}_6$ . *Nat. Commun.* 8, 2037, 1-9 (2017).
- [18] Wang, N. *et al.* Structural, Performance, and Applications of  $\text{BiFeO}_3$  Nanomaterials. *Nano-Micro Lett.* 12:81, 1-23 (2020).
- [19] Niu, M. *et al.* Integration-Friendly, Chemically Stoichiometric  $\text{BiFeO}_3$  Films with a Piezoelectric Performance Challenging that of PZT. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 33899-33907 (2020).
- [20] Spaldin, N. A., Cheong, S. W. & Ramesh, R. Multiferroics: Past, present, and future. *Phys. Today* 63(10), 38-43 (2010).
- [21] Bai, F. *et al.* Destruction of spin cycloid in  $(111)_c$ -oriented  $\text{BiFeO}_3$  thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization. *Appl. Phys. Lett.* 86, 032511, 1-3 (2005).
- [22] Kubel, F. & Schmid, H. Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite  $\text{BiFeO}_3$ . *Acta Crystallogr. Sect. B- Struct. Sci.* 46, 698-702 (1990).

- [23] Singh, M. K., Jang, H. M., Ryu, S. & Jo, M.-H. Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry. *Appl. Phys. Lett.* 88, 042907, 1-4 (2006).
- [24] Zhang, Y. *et al.* Enhanced Magnetic Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films by Doping: Analysis of Structure and Morphology. *Nanomaterials* 8, 711, 1-13 (2018).
- [25] Park, J.-G., Le, M. D., Jeong, J. & Lee, S. Structure and spin dynamics of multiferroric BiFeO<sub>3</sub>. *J. Phys. Condens. Matter*, 26, 433202, 1-32 (2014)
- [26] Zhang, S. T., Lu, M. H., Wu, D., Chen, Y. F. & Ming, N. B. Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO<sub>3</sub> ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Appl. Phys. Lett.* 87, 262907, 1-3 (2005).
- [27] Das, R. R. *et al.* Synthesis and ferroelectric properties of epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films grown by sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 88, 242904, 1-3 (2006). —————
- [28] Bernardo, M. S. Synthesis, microstructure and properties of BiFeO<sub>3</sub>-based multiferroic materials: A review. *Bol. de la Soc. Española Cerámica y Vidrio*, 53, 1, 1-14 (2014).
- [29] Sosnowska, I., Neumaier, T. P. & Steichele, E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C Solid State Phys.* 15, 4835-4836 (1982).
- [30] Varshney, D., Kumar, A. & Verma, K. Effect of A site and B site doping on structural, thermal, and dielectric properties of BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *J. Alloys Compd.* 509, 8421-8426 (2011).
- [31] Ishiwara, H. Impurity substitution effects in BiFeO<sub>3</sub> thin filmsd-From a viewpoint of FeRAM applications. *Curr. Appl. Phys.* 12, 603-611 (2012).
- [32] Qi, X. *et al.* Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 86, 062903, 1-3 (2005).
- [33] Wu, J. & Wang, J. Ferroelectric and Impedance Behavior of La- and Ti-Codoped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *J. Am. Ceram. Soc.* 93, No. 9, 2795-2803 (2010).
- [34] Selbach, S. M., Einarsrud, M.-A. & Grande, T. On the Thermodynamic Stability of BiFeO<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* 21, 169-173 (2009).

- [35] García-Zaldívar, O. *et al.* BiFeO<sub>3</sub> codoping with Ba, La and Ti: Magnetic and structural studies. *J. Adv. Dielectr.* 5, No. 3, 1550034, 1-8 (2015).
- [36] Kim, W., Jun, Y., Kim, K. H. & Hong, S. Enhanced magnetization in Co and Ta-substituted BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 3262-3265 (2009).
- [37] Sinha, A. K. *et al.* Enhanced dielectric, magnetic and optical properties of Cr-doped BiFeO<sub>3</sub> multiferroic nanoparticles synthesized by sol-gel route. *Results Phys.* 13, 102299, 1-10 (2019).
- [38] Pani, T. K., Sundaray, B., Sahoo, G. & Rout, D. Influence of barium doping on structural and magnetic properties of bismuth ferrite thin films via spray pyrolysis method. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53, 325001, 1-14 (2020).
- [39] Wang, D. H. *et al.* Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 88, 212907, 1-3 (2006).
- [40] Das, R. & Mandal, K. Magnetic, ferroelectric and magnetoelectric properties of Ba-doped BiFeO<sub>3</sub>. *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 1913-1918 (2012).
- [41] Hussain, S., Khan, F. A., Aftab, M., Waseem, M. & Awan, S. U. Effects of Structural Modification on Vibrational Modes, Electronic Transitions, and Bandgap of Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (0<x<0.30) System. *Journal of Electronic Materials* 48, 4273-4282 (2019).
- [42] Makhdoom, A. R., Akhtar, M. J., Rafiq, M. A. & Hassan, M. M. Investigation of transport behavior in Ba doped BiFeO<sub>3</sub>. *Ceram. Int.* 38, 3829-3834 (2012).
- [43] Anju, Agarwal, A., Aghamkar, P. & Lal, B. Structural and multiferroic properties of barium substituted bismuth ferrite nanocrystallites prepared by sol-gel method. *J. Magn. Magn. Mater.* 426, 800-805 (2017).
- [44] Jun, Y. K., Lee, S. B., Hong, S. & Kim, J. Dielectric and magnetic properties in Ta-substituted BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *J. Mater. Res.* 22, No. 12, 3397-3403 (2007).
- [45] Xu, J., Ke, H., Jia, D., Wang, W. & Zhou, Y. Microwave-dielectric and magnetic properties of Ta-doped BiFeO<sub>3</sub> nanopowders. *Philos. Mag. Lett.* 89, No. 11, 701-710 (2009).

- [46] Islam, M. R. *et al.* Evidence of superparamagnetism and improved electrical properties in Ba and Ta co-doped BiFeO<sub>3</sub> ceramics. *J. Alloys Compd.* 735, 2584-2596 (2018).
- [47] Chang, F., Zhang, N., Yang, F., Wang, S. & Song, G. Effect of Cr substitution on the structure and electrical properties of BiFeO<sub>3</sub>. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 7799-7803 (2007).
- [48] Kim, J. K. *et al.* Influences of Cr doping on the electrical properties in BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Ferroelectr. Lett. Sect.* 33, 91-100 (2006).
- [49] Rabe, U., Kopycinska-Müüller, M. & Hirsekorn, S. Atomic Force Acoustic Microscopy. *Acoustic Scanning Probe Microscopy*, 315-350 (2013).
- [50] NT-MDT. 2.1 Cantilever, y demás referencias que se encuentran allí. (2015). doi:<http://www.ntmdt-si.com/spm-basics/view/cantilever>
- [51] Mendels, D.-A. *et al.* Dynamic properties of AFM cantilevers and the calibration of their spring constants. *J. Micromechanics Microengineering* 16, 1720-1733 (2006).
- [52] Kokavecz, J. & Mechler, A. Spring constant of microcantilevers in fundamental and higher eigenmodes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78, 172101, 1-4 (2008).
- [53] Garcia, R. & Herruzo, E. T. The emergence of multifrequency force microscopy. *Nat. Nanotechnol.* 7, 217-226 (2012).
- [54] Bradler, S., Kachel, S. R., Schirmeisen, A. & Roling, B. A theoretical model for the cantilever motion in contact-resonance atomic force microscopy and its application to phase calibration in piezoresponse force and electrochemical strain microscopy. *J. Appl. Phys.* 120, 165107, 1-6 (2016).
- [55] Jesse, S., Baddorf, A. P. & Kalinin, S. V. Dynamic behaviour in piezoresponse force microscopy. *Nanotechnology* 17, 1615-1628 (2006).
- [56] Flores-Ruiz, F. J. & Garcia-Vazquez, V. Dimensions and spring constants of rectangular AFM cantilevers determined from resonance measurements. *Rev. Sci. Instrum.* 90, 023703, 1-13 (2019).

- [57] Espinoza-Beltrán, F. J. *et al.* Simulation of vibrational resonances of stiff AFM cantilevers by finite element methods. *New J. Phys.* 11, 083034, 1-22 (2009).
- [58] Lozano, J. R., Kiracofe, D., Melcher, J., Garcia, R. & Raman, A. Calibration of higher eigenmode spring constants of atomic force microscope cantilevers. *Nanotechnology* 21, 465502, 1-7 (2010).
- [59] Killgore, J. P. & Hurley, D. C. Low-force AFM nanomechanics with higher-eigenmode contact resonance spectroscopy. *Nanotechnology* 23, 055702, 1-10 (2012).
- [60] Kiracofe, D. & Raman, A. On eigenmodes, stiffness, and sensitivity of atomic force microscope cantilevers in air versus liquids. *J. Appl. Phys.* 107, 1-9 (2010).
- [61] Rabe, U., Janser, K. & Arnold, W. Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment. *Rev. Sci. Instrum.* 67, 3281-3293 (1996).
- [62] Boudaoud, M., Haddab, Y., Le Gorrec, Y. & Lutz, P. Study of thermal and acoustic noise interferences in low stiffness atomic force microscope cantilevers and characterization of their dynamic properties. *Rev. Sci. Instrum.* 83, 013704, 1-10 (2012).
- [63] Salapaka, M. V., Bergh, H. S., Lai, J., Majumdar, A. & McFarland, E. Multi-mode noise analysis of cantilevers for scanning probe microscopy. *J. Appl. Phys.* 81, 2480-2487 (1997).
- [64] Rabe, U., Kester, E. & Arnold, W. Probing linear and non-linear tip-sample interaction forces by atomic force acoustic microscopy. *Surf. Interface Anal.* 27, 386-391 (1999).
- [65] Kopycinska-Mller, M., Geiss, R. H. & Hurley, D. C. Contact mechanics and tip shape in AFM-based nanomechanical measurements. *Ultramicroscopy* 106, 466-474 (2006).
- [66] Nath, R. *et al.* Effects of cantilever buckling on vector piezoresponse force microscopy imaging of ferroelectric domains in BiFeO<sub>3</sub> nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* 96, 163101,1-3 (2010).
- [67] Soergel, E. Piezoresponse force microscopy (PFM). *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44, 464003, 1-17 (2011).

- [68] Zurich Instruments. Principles of lock-in detection and the state of the art. *White Paper*, 1-10 (2016).
- [69] Diliiegros-Godines, C. J., Castanedo-Pérez, R., Torres-Delgado, G., Elías-Zúñiga, A. & Flores-Ruiz, F. J. High quality semiconductor  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  films for solar cell applications. *Semicond. Sci. Technol.* 35, 105015 (2020).
- [70] Jungk, T., Hoffmann, Á., & Soergel, E. Consequences of the background in piezoresponse force microscopy on the imaging of ferroelectric domain structures. *J. Microsc.* 227, 72-78 (2007).
- [71] Vasudevan, R. K. *et al.* Higher order harmonic detection for exploring nonlinear interactions with nanoscale resolution. *Sci. Rep.* 3, 3-8 (2013).
- [72] Yu, J. *et al.* Quadratic electromechanical strain in silicon investigated by scanning probe microscopy. *J. Appl. Phys.* 123, 15510, 1-6 (2018).
- [73] Gruverman, A., Auciello, O. & Tokumoto, H. Scanning force microscopy for the study of domain structure in ferroelectric thin films. *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 602-605 (1996).
- [74] Balke, N. *et al.* Differentiating Ferroelectric and Effects with Scanning Probe Microscopy. *ACS Nano* 9, 6484-6492 (2015).
- [75] Harnagea, C., Pignolet, A., Alexe, M. & Hesse, D. Higher-order electromechanical response of thin films by contact resonance piezoresponse force microscopy. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 53, 2309-2322 (2006).
- [76] Li, J., Li, J.-F., Yu, Q., Chen, Q. N. & Xie, S. Strain-based scanning probe microscopies for functional materials, biological structures, and electrochemical systems. *J. Mater.* 1, 3-21 (2015).
- [77] Chen, Q. N., Ou, Y., Ma, F. & Li, J. Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 104, 1-5 (2014).
- [78] Balke, N. *et al.* Exploring Local Electrostatic Effects with Scanning Probe Microscopy: Implications for Piezoresponse Force Microscopy and Triboelectricity. *ACS Nano* 8, 10229-10236 (2014).

- [79] Gruverman, A., Alexe, M. & Meier, D. Piezoresponse force microscopy and nanoferroic phenomena. *Nat. Commun.* 10, 1661, 1-9 (2019).
- [80] Balke, N. *et al.* Quantification of surface displacements and electromechanical phenomena via dynamic atomic force microscopy. *Nanotechnology* 27, 425707, 1-12 (2016).
- [81] Seol, D., Kim, B. & Kim, Y. Non-piezoelectric effects in piezoresponse force microscopy. *Curr. Appl. Phys.* 17, 661-674 (2017).
- [82] Zhang, J. *et al.* A nanoscale shape memory oxide. *Nat. Commun.* 4, 1-9 (2013).
- [83] Tybell, T., Ahn, C. H. & Triscone, J.-M. Ferroelectricity in thin perovskite films. *Appl. Phys. Lett.* 75, 856-858 (1999).
- [84] Nelson, C. T. *et al.* Domain Dynamics During Ferroelectric Switching. *Science* 334, 968-972 (2011).
- [85] Gao, P. *et al.* Revealing the role of defects in ferroelectric switching with atomic resolution. *Nat. Commun.* 2, 591-596 (2011).
- [86] Morozovska, A. N. *et al.* Piezoresponse force spectroscopy of ferroelectric-semiconductor materials. *J. Appl. Phys.* 102, 1-14 (2007).
- [87] Balke, N., Bdikin, I., Kalinin, S. V. & Kholkin, A. L. Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: State of the art and prospects for the future. *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 1629-1647 (2009).
- [88] Chen, X. *et al.* Temperature dependence of ferroelectricity and domain switching behavior in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  ferroelectric thin films. *Ceram. Int.* 45, No. 14, 18030-18036 (2019).
- [89] Habib, M. *et al.* Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $\text{BiFeO}_3$ -Based Piezoelectric Ceramics. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 217, No. 12, 1-8 (2020).
- [90] Grossmann, M. *et al.* The interface screening model as origin of imprint in  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  thin films. I. Dopant, illumination, and bias dependence. *J. Appl. Phys.* 92, 2680-2687 (2002).
- [91] Liu, Y., X. Lou, X., Bibes, M. and Dkhil, B. Effect of a built-in electric field in asymmetric ferroelectric tunnel junctions. *Phys. Rev. B* 88, 24106, 1-8 (2013).

- [92] Tagantsev, A. K., Stolichnov, I., Setter, N. & Cross, J. S. Nature of nonlinear imprint in ferroelectric films and long-term prediction of polarization loss in ferroelectric memories. *J. Appl. Phys.* 96, 6616-6623 (2004).
- [93] Kim, Y. *et al.* Origin of surface potential change during ferroelectric switching in epitaxial  $\text{PbTiO}_3$  thin films studied by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 94, 032907, 1-3 (2009).
- [94] Jia, T. *et al.* Mechanical force involved multiple fields switching of both local ferroelectric and magnetic domain in a  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  thin film. *NPG Asia Mater.* 9, e349, 1-9 (2017).
- [95] Qiao, H., Seol, D., Sun, C. & Kim, Y. Electrostatic contribution to hysteresis loop in piezoresponse force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* 114, 152901, 1-5 (2019).
- [96] Zubko, P., Catalan, G. & Tagantsev, A. K. Flexoelectric Effect in Solids. *Annu. Rev. Mater. Res.* 43, 387-421 (2013).
- [97] Kalinin, S. V. & Morozovska, A. N. Focusing light on flexoelectricity. *Nat. Nanotechnol.* 10, 916-917 (2015).
- [98] Yuan, G. *et al.* Ferroelastic-Domain-Assisted Mechanical Switching of Ferroelectric Domains in  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  Thin Films. *Adv. Electron. Mater.* 2000300, 1-7 (2020).
- [99] Tian, S. L. *et al.* Effect of mechanical force on domain switching in  $\text{BiFeO}_3$  ultrathin films. *Sci. China Physics, Mech. Astron.* 63, 217711, 1-7 (2020).
- [100] Wang, B. *et al.* Mechanically induced ferroelectric switching in  $\text{BaTiO}_3$  thin films. *Acta Mater.* 193, 151-162 (2020).
- [101] Lim, W. *et al.* The effect of stress on the electrical properties of PZT thin films. *Ferroelectrics* 259, 251-257 (2001).
- [102] Zhou, D., Kamlah, M. & Munz, D. Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 425-432 (2005).
- [103] Song, T. K. Landau-Khalatnikov Simulations for Ferroelectric Switching in Ferroelectric Random Access Memory Application. *J. Korean Phys. Soc.* 46, No.1, 5-9 (2005).

- [104] Chen, W., Wang, L. & Lv, F. Modeling of the Stress-Dependent Hysteretic Dynamics of Ferroelectric Materials. *Adv. Mater. Res.* 941-944, 606-609 (2014).
- [105] Cao, G., Huang, H. & Ma, X. Thickness Dependence of Switching Behavior in Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> Thin Films: A Phase-Field Simulation. *Appl. Sci.* 7, 1162, 1-9 (2017).
- [106] He, X. *et al.* A dynamic hysteresis model based on Landau phenomenological theory of fatigue phenomenon in ferroelectrics. *Mater. Today Commun.* 25, 101479, 1-7 (2020).
- [107] Rodriguez, B. J., Kalinin, S. V., Pelegov, D. & Kholkin, A. L. Piezoresponse Force Microscopy and Spectroscopy. *Encyclopedia of Nanotechnology*, Ed. Springer, Dordrecht (2015).
- [108] Landau, L. D. & Khalatnikov, I. M. On the anomalous absorption of sound near a second order phase transition point. *Dok. Akad. Nauk SSSR* 96, 469-472 (1954).
- [109] Devonshire, A. F. Theory of Ferroelectrics. *Adv. Phys.* 3, 85-130 (1954).
- [110] Kittel, C. Landau Theory of the Phase Transition. *Introduction to Solid State Physics*, Ed. John Wiley & Sons, 474-475 (2005).
- [111] Rabe, K. M., Ahn, C. H., Triscone, J. M.-M., Dawber, M. & Lichtensteiger, C. Physics of Ferroelectrics. *Topics in Applied Physics* 105, 384 pags. Ed. Springer (2007).
- [112] Cao, W. Constructing Landau-Ginzburg-Devonshire Type Models for Ferroelectric Systems Based on Symmetry. *Ferroelectrics* 375, 28-39 (2008).
- [113] Fridkin, V. & Ducharme, S. Ferroelectricity and Ferroelectric Phase Transition. *Ferroelectricity at the Nanoscale*, 1-122, Ed. Springer-Verlag (2014).
- [114] Zhou, Y., Chan, H. K., Lam, C. H. & Shin, F. G. Mechanisms of imprint effect on ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.* 98, 024111, 1-9 (2005).
- [115] Cui, L. *et al.* Landau-Khalatnikov theory for the hysteresis loops of a ferroelectric thin film. *Chinese J. Phys.* 52, No. 3, 1091-1099 (2014).
- [116] Gruverman, A., Alexe, M. & Meier, D. Piezoresponse force microscopy and nanoferroic phenomena. *Nat. Commun.* 10, 1661, 1-9 (2019).

- [117] Kwon, O., Seol, D., Qiao, H. & Kim, Y. Recent Progress in the Nanoscale Evaluation of Piezoelectric and Ferroelectric Properties via Scanning Probe Microscopy. *Adv. Sci.* 7, 1901391, 1-15 (2020).
- [118] Kang, G., Yao, K. & Wang, J.  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ferroelectric thin films prepared from chemical solutions. *Journal of the American Ceramic Society* 95, 986-991 (2012).
- [119] Noguchi, Y. & Miyayama, M. Defect Control and Properties in Bismuth Layer Structured Ferroelectric Single Crystals. *Lead-Free Piezoelectrics* (Eds. Priya, S. & Nahm, S.) 405-459 (Springer-Verlag, 2012).
- [120] Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, Ch. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930-933 (1986).
- [121] Kothari, D. *et al.* Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric  $\text{BiFeO}_3$ . *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 548-552 (2008).
- [122] Kreisel, J. *et al.* A phase transition close to room temperature in  $\text{BiFeO}_3$  thin films. *J. Phys. Condens. Matter* 23, 342202, 1-4 (2011).