



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Análisis de curvas de fuerza para la identificación y  
cuantificación de artefactos en microscopia de  
piezorespuesta de fuerza atómica.

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA**

por

Jorge Alfredo Callejas Reséndez

Asesorado por

Dr. José Juan Gervacio Arciniega

Puebla Pue.

14 de noviembre de 2023





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

Análisis de curvas de fuerza para la identificación y  
cuantificación de artefactos en microscopia de  
piezorespuesta de fuerza atómica.

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA APLICADA**

por

Jorge Alfredo Callejas Reséndez

Asesorado por

Dr. José Juan Gervacio Arciniega

Puebla Pue.

14 de noviembre de 2023



**Título:** Análisis de curvas de fuerza para la identificación y cuantificación de artefactos en microscopia de piezorespuesta de fuerza atómica.

**Estudiante:** JORGE ALFREDO CALLEJAS RESÉNDEZ

#### COMITÉ

---

Dr. Ricardo Agustín Serrano  
Presidente

---

Dr. Omar Soriano Romero  
Secretario

---

Dr. Vicente Vargas Garcia  
Vocal

---

Dr. José Juan Gervacio Arciniega  
Asesor



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>I</b>
<b>Dedicatoria</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>Introducción</b>	<b>VII</b>
<b>Objetivos</b>	<b>IX</b>
<b>1. Aspectos generales</b>	<b>1</b>
1.1. Materiales piezoeléctricos . . . . .	1
1.2. Materiales ferroeléctricos . . . . .	2
1.3. Estructura perovskita . . . . .	3
1.4. Sistema $\text{LiNbO}_3$ . . . . .	3
<b>2. Técnicas de caracterización</b>	<b>7</b>
2.1. Microscopía de fuerza atómica . . . . .	7
2.2. Piezorespuesta de fuerza atómica . . . . .	9
2.2.1. Detalles del arreglo experimental de PFM . . . . .	10
2.3. Artefactos en mediciones PFM . . . . .	12
2.3.1. Análisis de la deflexión del cantiléver . . . . .	13
2.3.2. Uso de voltajes DC para contrarrestar las contribuciones electrostáticas en mediciones PFM . . . . .	14
2.4. Curvas de fuerza vs distancia . . . . .	14
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>17</b>
3.1. Análisis de las imágenes PFM . . . . .	17
3.2. Perfiles . . . . .	19
3.3. Curvas de fuerzas vs tiempo . . . . .	21
3.3.1. Zona 1: Acercamiento . . . . .	23
3.3.2. Zona 2 y 3: Momento de contacto punta-muestra . . . . .	25
3.3.3. Zona 4: Alejamiento . . . . .	35
3.4. Metodología . . . . .	36
<b>4. Conclusiones</b>	<b>37</b>
<b>A. Apéndice. Pasos específicos para medir PFM.</b>	<b>39</b>
A.1. Antes de la medición . . . . .	39
A.2. Durante la medición . . . . .	40
A.2.1. Obtención de imágenes PFM . . . . .	40

A.2.2. Obtención de curvas de fuerza . . . . .	41
<b>B. Apéndice. Análisis PFM en muestra de KNN</b>	<b>43</b>
B.1. Imágenes PFM . . . . .	43
B.2. Perfiles . . . . .	45
<b>Bibliografía</b>	<b>47</b>

# Agradecimientos

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y a la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM), por darme las herramientas y conocimientos para mi formación académica y científica. Además, agradezco a CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo de investigación.

A mis asesores, el Dr. José Juan Gervacio Arciniega y la Dra. H'Linh Hmok, por su dirección y apoyo a lo largo del desarrollo de este trabajo además de su motivación y ánimos hacia mi vida académica.

A Doña Pili y Don Miguel que me recibieron en su casa. Por cuidarme, procurarme y regañarme cuando fuera necesario. Por regalarme una familia más.

A mis compañeros de carrera y amigos de Puebla que hicieron este camino mas ameno y divertido. En especial a Paty, Sari y Pau, de las que estaré muy feliz de verlas llegar lejos. También a Josehp, por las reuniones cada 6 meses para ponernos al corriente.

A mis amigos de Martinez que me demostraron el valor de una verdadera amistad y que se volvieron parte de mi familia. Dario, Grecia, Katya, Adriana y Bere.

A mis hermanos Luis y Sergio que siempre me han apoyado incondicionalmente y siempre me reciben con mucho amor y cariño cuando regreso a casa.

Finalmente, a mi papá y a mi mamá. Gracias por apoyarme en cada una de mis locas decisiones y en especial con las consecuencias que terminan trayendo.

Y a todas esas diferentes personas que llegaron, estuvieron y se fueron a lo largo de este camino.

**¡MUCHAS GRACIAS!**



# Dedicatoria

A mis padres, Paty y Patricio. Es gracias a ustedes que pude llegar hasta acá y son ustedes mi  
más grande razón para seguir adelante.  
*Todo lo que fui, soy y seré algún día es gracias a ustedes.*

A Alfredo del 2019. Déjame decirte que todo salio bien. No es perfecto, pero eso lo hace  
interesante.  
*Tu eres el único con la fuerza suficiente para cambiar tu vida. Haz lo que te haga  
sentir orgulloso de ella.*



# Resumen

Con los avances tecnológicos actuales, los dispositivos modernos que utilizan materiales ferroeléctricos se están volviendo cada vez más complejos, en específico, su tamaño tiende a una escala cada vez más pequeña. Por lo que es imprescindible conocer las propiedades físicas de estos materiales a escalas micrométricas. La microscopía piezoeléctrica de fuerza atómica (PFM) es una técnica que permite estudiar las propiedades ferroeléctricas de los materiales a este nivel.

Sin embargo, recientemente se han descubierto varios artefactos que afectan las mediciones realizadas con esta técnica y ponen en duda la precisión de los resultados que confirman la presencia de las propiedades particulares de este tipo de materiales. Por lo tanto, es de gran importancia desarrollar métodos que puedan utilizar la microscopía de piezorespuesta de fuerza atómica para detectar y cuantificar los efectos de diversos artefactos que afectan las caracterizaciones mediante esta técnica.

En este estudio analizamos las curvas de fuerza medidas en el momento en que se produce la medición simultánea de piezorespuesta de fuerza atómica en un material estándar. El conocimiento generado en este trabajo sirve como guía para determinar la influencia electrostática en las mediciones de propiedades ferroeléctricas mediante microscopía de piezorespuesta atómica, lo cual ayudará a presentar resultados experimentales medidos por PFM más fiables.



# Introducción

Los materiales dieléctricos son aislantes eléctricos que pueden polarizarse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Los materiales ferroeléctricos se pueden definir como materiales dieléctricos en los que se genera una polarización espontánea bajo la presencia de un campo eléctrico aplicado. Además, la dirección del momento dipolar se puede cambiar aplicando un campo eléctrico externo [1]. Estas propiedades fundamentales confieren a los materiales ferroeléctricos una enorme utilidad en el almacenamiento de energía, baterías, condensadores, resonadores, recubrimientos industriales y muchas aplicaciones de películas delgadas, como la microelectrónica y la nanoelectrónica, por lo que es muy importante desarrollar técnicas de caracterización que permitan estudiar las propiedades físicas de estos materiales a escala nanométrica.

Una herramienta que permite la caracterización de propiedades físicas a nivel nanométrico, es la microscopía de fuerza de piezorespuesta (PFM, por sus siglas en inglés) que es un modo de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) que permite a los usuarios mapear y manipular el momento dipolar eléctrico en materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos. Cuando se aplica un voltaje alterno ( $V_{ac}$ ) a la muestra a través de la punta conductora, el material responde a este voltaje expandiéndose y contrayéndose debido al efecto piezoeléctrico inverso. Estas deformaciones electromecánicas ocurren fuera o en fase con la señal  $V_{ac}$  aplicada y dependiendo de la polarización de los dominios ferroeléctricos. El fotodetector del AFM detecta estas pequeñas deformaciones electromecánicas. Esta señal se envía a un amplificador lock-in y la señal de respuesta se compara con la señal  $V_{ac}$  aplicada. El amplificador lock-in limpia y amplifica las señales comparadas y esta señal se emite en forma de amplitud y fase. Por lo que con esta técnica se obtienen imágenes de amplitud y de fase; la amplitud muestra las paredes de los dominios, mientras que la imagen de fase se relaciona con la distribución y polarización de los dominios ferroeléctricos.

Originalmente, las imágenes PFM eran una prueba convincente de ferroelectricidad. Sin embargo, en los últimos años varios estudios han demostrado que los materiales no ferroeléctricos pueden proporcionar señales PFM similares a las de los materiales ferroeléctricos, lo que ha generado una gran controversia y ha comenzado a cuestionar la exactitud de los resultados obtenidos con PFM [2-4].

Los resultados de caracterizaciones mediante PFM pueden verse afectados por fenómenos electrostáticos (acoplamiento capacitivo e inyección), electroquímicos (deformación inducida por movimiento iónico), térmicos (expansión térmica debido al calentamiento por efecto de Joule a través de la muestra), electrostrictivos (desplazamiento de los iones por un campo eléctrico), flexoeléctricos y presencia de humedad, por mencionar algunos ejemplos [5].

En respuesta a las diversas fuentes que afectan las mediciones de PFM, se han desarrollado diversas técnicas para detectarlos y contrarrestarlos. Para detectar artefactos se ha propuesto la comparación de la fase del primer y segundo armónico. En caso de que exista una diferencia de 90 grados entre el primer y segundo armónico, se puede concluir que el material que se está midiendo es un material ferroeléctrico. Si la diferencia es distinta a 90 grados, entonces las señales obtenidas mediante PFM se deben a efectos no-fotoeléctricos [6].

Una estrategia para identificar artefactos topográficos en PFM es mediante la medición de la muestra en diferentes posiciones y comparar los dominios. En cualquier posición, deben de dar prácticamente la misma respuesta. Si no es así, puede existir una fuerte influencia de la rugosidad

en las señales PFM obtenidas. Por otro lado, se han desarrollado metodologías para reducir la influencia de artefactos en PFM, esto se logra mediante la aplicación de campos eléctricos DC para disminuir la contribución electrostática y también el uso de puntas rígidas [7].

Finalmente se observa la existencia de muchas propuestas ya sea para detectar, contrarrestar, disminuir y evitar la influencia de los diferentes artefactos que afectan las mediciones de imágenes de PFM. Sin embargo, en este trabajo se aborda una nueva perspectiva y se propone el desarrollo de una metodología basada en el análisis de curvas de fuerza, ya que nunca se ha explorado la posibilidad de estudiar las curvas de fuerza durante las mediciones de PFM, con el fin de identificar, determinar o cuantificar la magnitud y el origen de los artefactos que afectan en las mediciones de PFM.

# Objetivos

## Objetivo general

Desarrollar una metodología que permita determinar y cuantificar artefactos de fuerza electrostática en la microscopia de piezorespuesta de fuerza atómica mediante el análisis de curvas de fuerza vs distancia.

## Objetivos específicos

- Determinar el origen de artefactos en la microscopia de piezorespuesta de fuerza atómica mediante el estudio de curvas de fuerza vs distancia y fuerza vs tiempo.
- Desarrollar una metodología para identificar los artefactos en la microscopia de piezorespuesta de fuerza atómica mediante el análisis de curvas de amplitud PFM vs tiempo y fase PFM vs tiempo.



# Capítulo 1

## Aspectos generales

### 1.1. Materiales piezoeléctricos

Los piezoeléctricos son una clase de materiales dieléctricos que se cargan eléctricamente al momento de aplicarle una fuerza mecánica (efecto piezoeléctrico), o al presentar una deformación mecánica cuando se le aplica un voltaje (efecto piezoeléctrico inverso) [8].

El descubrimiento de estos materiales se les atribuye a los hermanos Jacques Curie y Pierre Curie en 1880. Mientras realizaban experimentos con cuarzos, sal de Rochelle y otros materiales; observaron que, al aplicarles una fuerza o tensión, se generaba un voltaje en ellos, lo que denominaron efecto piezoeléctrico directo. Un año después de su descubrimiento, confirmaron las predicciones de Lippmann sobre un efecto inverso, conocido como efecto piezoeléctrico inverso [8].

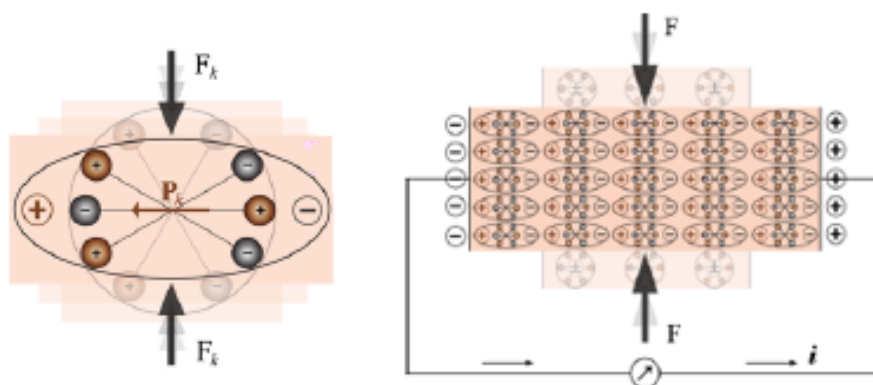


Figura 1.1: Representación del fenómeno de piezoelectricidad, extraído de [8].

El fenómeno de piezoelectricidad directa ocurre cuando se aplica tensión mecánica a materiales que cuentan estructuras cristalinas asimétricas (excepto el grupo 432). Esta tensión deforma la estructura cristalina, lo que resulta en una separación de los centros de cargas positivas y negativas. Esta separación de carga induce un momento dipolar que es proporcional a la tensión o deformación (ver Fig. 1.1). Por otra parte, las variaciones en el campo eléctrico aplicado sobre el material producen cambios en las distancias interatómicas, cambian las dimensiones como consecuencia de los cambios en el momento dipolar. La polarización es posible por el cambio de longitud de los enlaces, la ausencia de un centro de simetría en la celda unidad o una distorsión causada por la orientación de los dipolos permanentes.

Hoy en día, gracias a sus características únicas, las aplicaciones piezoeléctricas incluyen materiales inteligentes para el control de vibraciones, aplicaciones aeroespaciales y astronáuticas de superficies y estructuras flexibles, sensores y aplicaciones novedosas para la reducción de vibraciones en equipos deportivos. Un ejemplo de aplicación se encuentra en el microscopio de fuerza atómica, que utiliza cerámicas piezoeléctricas para realizar pequeños y precisos movimientos en los ejes X y Y, así como en el eje Z.

## 1.2. Materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son un subconjunto de los materiales piezoeléctricos. Se caracterizan por tener polarización eléctrica espontánea y que varía con el campo eléctrico externo aplicado. Esto se refleja en una curva de polarización en función del campo eléctrico que muestra un ciclo de histéresis (ver Fig. 1.2). Por otra parte, la ferroelectricidad solo se manifiesta por debajo de cierta temperatura, conocida como la temperatura de Curie. Por encima de esta temperatura, la ferroelectricidad desaparece y se presenta paraelectricidad [1].

La mayoría de los materiales ferroeléctricos de interés práctico poseen una estructura tipo perovskita con la fórmula química  $ABO_3$ . Algunos ejemplos típicos son  $BaTiO_3$  (BTO),  $PbTiO_3$  (PTO),  $(Ba,Sr)TiO_3$  (BST) y soluciones sólidas a base de plomo como  $Pb(Zr, Ti)O_3$  (PZT).

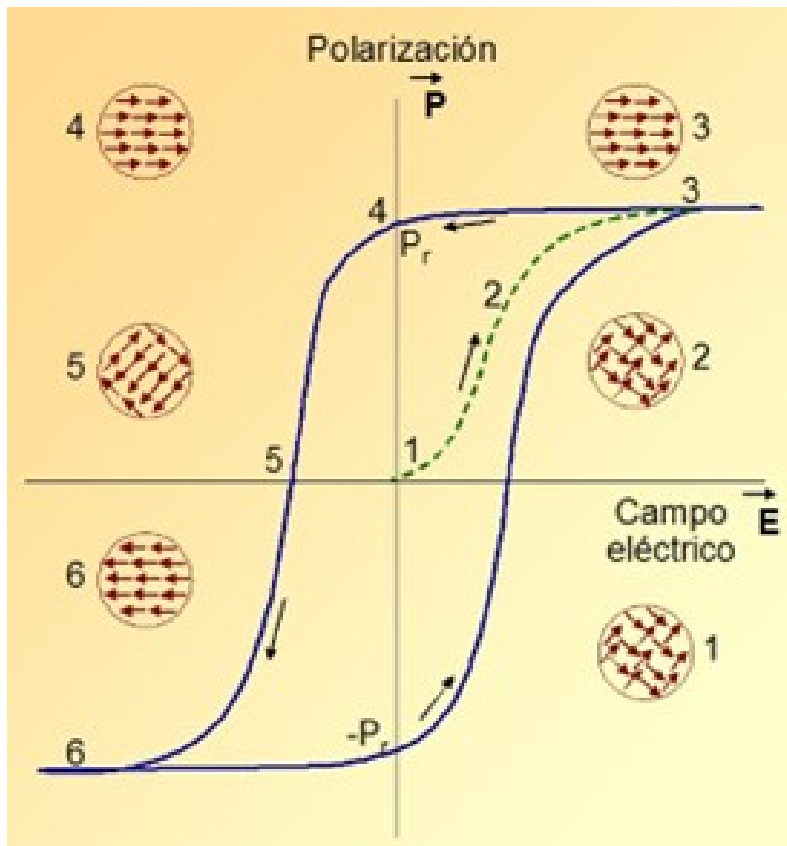


Figura 1.2: Ciclo de histéresis del material ferroeléctrico, extraído de [9].

### 1.3. Estructura perovskita

La familia estructural de las perovskitas es una familia de compuestos que poseen estructuras cristalinas relacionadas con el mineral perovskita  $\text{CaTiO}_3$ .

El nombre perovskita representaba cualquier compuesto que tuviera la fórmula  $\text{ABC}_3$  donde un octaedro de iones C rodeaba al ion B. La familia de perovskitas incluye varios tipos de óxidos, como los óxidos de metales de transición con la fórmula  $\text{ABO}_3$ .

En la estructura  $\text{ABO}_3$ , el ion B es un metal de transición con un radio iónico pequeño, mientras que el ion A es un metal alcalinotérreo o lantánidos con un radio iónico más grande, y el oxígeno (O) se encuentra en una proporción de 1:1:3 respectivamente. En la celda unitaria cúbica de la perovskita,  $\text{ABO}_3$ , el catión A está en la posición de la esquina del cubo, el catión B ocupa el centro del cuerpo, y los aniones de oxígeno se ubican en las posiciones centradas en las caras. El catión B tiene coordinación 6 y el catión A tiene coordinación 12 dieron como resultado la estabilización de la estructura de perovskita [10].

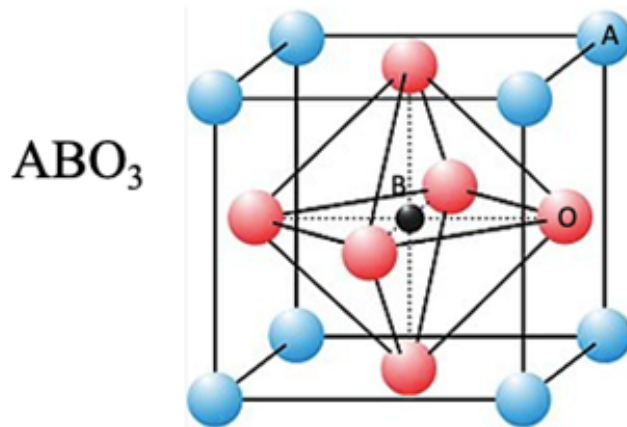


Figura 1.3: Estructura cristalina de la perovskita, extraído de [1].

El desplazamiento de los cationes en los sitios A y B en relación con el octaedro de oxígeno da como resultado una separación de carga que es el origen de la polarización de la celda unitaria.

Esta última juega un papel importante ya que está relacionada con los materiales que cristalizan en grupos espaciales polares no centrosimétricos debajo de temperatura de Curie. Cuando se sobrepasa la temperatura de Curie, el material presenta una transición de fase estructural a un grupo espacial centrosimétrico, lo que lo convierte la respuesta eléctrica del material en paraeléctrica. [11].

En estos materiales, se forman regiones con diferentes orientaciones cristalográficas de polarización espontánea y tensión para minimizar la energía eléctrica y mecánica. Estas regiones se denominan dominios y están separadas por paredes de dominio que son móviles en respuesta a estímulos eléctricos o mecánicos externos.

### 1.4. Sistema $\text{LiNbO}_3$

El Niobato de Litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) es un material óptico y ferroeléctrico único, reconocido por tener buenas propiedades electro-ópticas y acústico-ópticas, así como sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y fotorrefractivas. El  $\text{LiNbO}_3$  es un sólido incoloro y transparente en la región visible del espectro en su estado puro a temperatura ambiente. La mayor parte de sus propiedades surgen de su estructura cristalina perovskita, relacionada a un sistema cristalino trigonal.

El LiNbO<sub>3</sub> es un cristal que no se encuentra en la naturaleza, sino que tiene que ser obtenido por diferentes métodos. Fue sintetizado por primera vez en 1949 por Matthias y Remeika, sin embargo, no gana importancia hasta 1964, cuando Ballman logró su crecimiento en forma monocristalina mediante la técnica de Czochalski [12]. Por otro lado, la deposición de películas delgadas de LiNbO<sub>3</sub> se ha hecho mediante numerosas técnicas, como la ablación con láser, epitaxia de haz molecular con deposición por láser pulsado, rutas sol-gel, y actualmente mediante la deposición de capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) [13].

La estructura del NbLiO<sub>3</sub> a temperaturas por debajo de la temperatura de Curie (aproximadamente 1210°C) consiste en láminas planas de átomos de oxígeno en una configuración compacta hexagonal distorsionada. A medida que la temperatura desciende desde la temperatura de Curie, las fuerzas elásticas del cristal se vuelven dominantes y obligan a los iones de litio y niobio a adoptar nuevas posiciones. La estructura cristalina del material varía ligeramente entre estas dos fases.

En la fase paraeléctrica, que es la propia del compuesto en ausencia de campo eléctrico. Los cationes de litio (Li) se sitúan en el centro de triángulos producidos por átomos de oxígeno comunes entre dos octaedros de aniones oxígeno desocupados, y los cationes de niobato (Nb) se encuentran en el centro de los octaedros ocupados. [15].

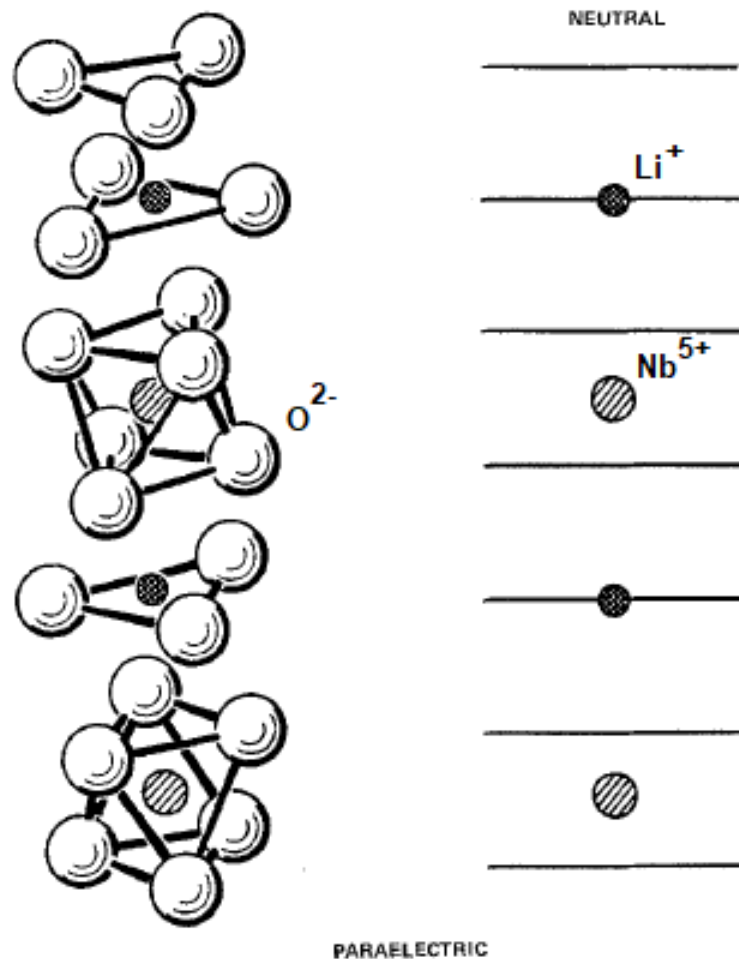


Figura 1.4: Estructura del LiNbO<sub>3</sub> en su fase paraeléctrica, extraído de [15].

La fase ferroeléctrica del cristal muestra una menor simetría con respecto a la fase paraeléctrica y aunque la estructura sigue siendo trigonal, no posee centro de simetría. Pertenecen al grupo espacial R3C y el grupo puntual 3m ( $C_{3c}$ ). En esta fase, los átomos de niobio y litio se encuentran desplazados a lo largo del eje c. El niobio muestra un desplazamiento con respecto al centro del octaedro, y los cationes de litio pasan a ocupar su posición dentro de otro octaedro, aunque presentando al igual que el niobio un desplazamiento de su centro.

Debido a que ambos cationes se desplazan en la misma dirección, se genera una polarización eléctrica en el interior del material, en la dirección del eje c. Esta polarización espontánea es lo que confiere al cristal su naturaleza ferroeléctrica [14].

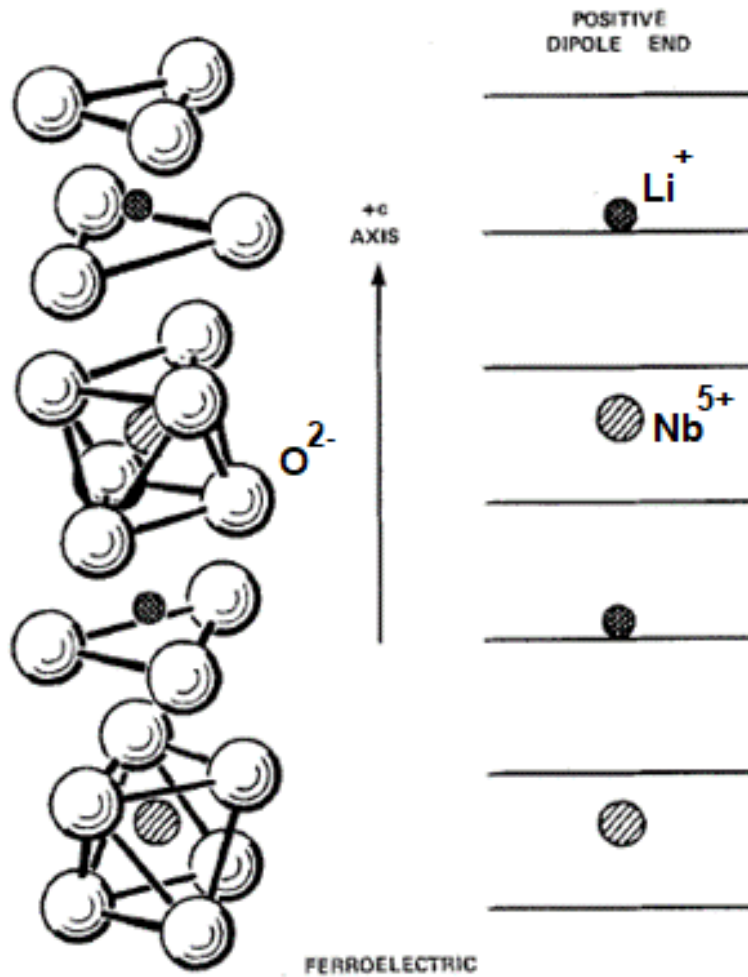


Figura 1.5: Estructura del LiNbO<sub>3</sub> en su fase ferroeléctrica, extraído de [15].



## Capítulo 2

# Técnicas de caracterización

### 2.1. Microscopia de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es un instrumento mecano-óptico que forma imágenes de las superficies utilizando un cantiléver que tiene una punta muy fina en su extremo, esta recorre la muestra haciendo un barrido línea por línea, es decir, escanea la muestra en función de la posición generando una imagen [16].

El AFM se desarrolló para superar un inconveniente básico con la microscopia de tunelamiento (STM, por sus siglas en inglés), la cual solo puede obtener imágenes de superficies conductoras o semiconductoras. El AFM tiene la ventaja de obtener imágenes de casi cualquier tipo de superficie, incluidos polímeros, cerámicas, compuestos, vidrio y muestras biológicas.

Binnig, Quate y Gerber inventaron el AFM en 1985. Su AFM original consistía en un fragmento de diamante unido a una tira de lámina de oro [17]. Esta técnica es ampliamente utilizada en el análisis de micromateriales, ya que, a diferencia de un microscopio electrónico no requiere trabajar en condiciones de vacío, la muestra no requiere una preparación sofisticada y tampoco es necesario que la muestra a analizar sea conductora o se encuentre recubierta, estas características amplían el rango de muestras que es posible analizar.

Los componentes principales de este equipo que permiten obtener estas mediciones son [5]:

- La plataforma X–Y utiliza un piezoeléctrico como actuadores lineales y palancas mecánicas. Por lo general, el rango que cubre la plataforma en X e Y es de 30  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .
- La plataforma Z consiste en un actuador piezoeléctrico, que generalmente puede expandirse hasta 12  $\mu\text{m}$  y un sensor Z que monitorea el movimiento de un actuador Z.
- El fotodiodo de cuadrante, denominado fotodiodo sensible a la posición (PSPD), se utiliza para medir el desplazamiento vertical y la torsión lateral del cantiléver. Mediante un láser que se refleja en la parte posterior del cantiléver.
- Un diodo láser, el más popular es el láser rojo con una longitud de onda de 633 nm (clase 2), pero hay proveedores que utilizan un láser IR (clase 1).
- Un cantiléver viene en muchas formas, incluidos los soportes a base de alúmina y acero. Para aplicar un voltaje a una punta, la conexión eléctrica al soporte, así como al cantiléver y la punta.

Una vez ensamblados todos los componentes, se cuenta con un AFM completo listo para la adquisición de imágenes de topografía. Las imágenes de AFM se puede obtener principalmente mediante tres métodos; método de contacto, contacto intermitente y el método en no-contacto.

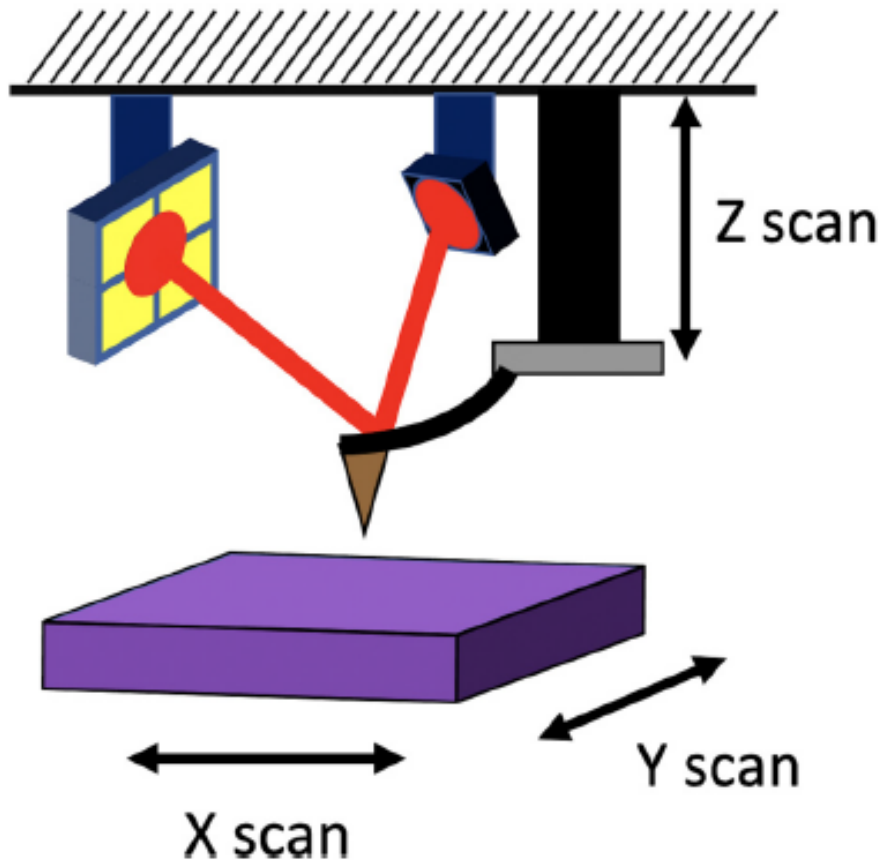


Figura 2.1: Diagrama esquemático de AFM compuesto por una plataforma X-Y, una plataforma Z, un fotodiodo de cuadrante, un diodo láser y un cantiléver, extraído de [5].

El modo de contacto que generalmente usa la flexión del cantiléver con una constante de resorte relativamente baja para evitar daños en la muestra.

A medida que el escáner rastrea la punta a través de la muestra durante la generación de imágenes en modo contacto, las fuerzas de contacto repulsivas entre la punta y la muestra hacen que el cantiléver se deforme para adaptarse a los cambios en la topografía y estas fuerzas están dentro del rango de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  N [18].

Cuando los átomos más externos de la punta y la muestra se acercan gradualmente, comienzan a atraerse débilmente entre sí. Esta fuerza de atracción (fuerza de Van der Waals) aumenta hasta que la distancia interatómica es lo suficientemente pequeña como para desencadenar la repulsión de Pauli entre sus nubes de electrones. La fuerte repulsión compensa rápidamente la fuerza de atracción a medida que la distancia interatómica continúa disminuyendo. Las fuerzas interatómicas se equilibran cuando la distancia entre los átomos se reduce a unos pocos angstroms, aproximadamente la longitud de un enlace químico [19]. Esta interacción puede describirse mediante el modelo del potencial de Lennard-Jones (ver fig. 2.2).

La ecuación en la figura 2.2 describe el potencial interatómico en función de la distancia entre partículas  $r$ , además se tiene que  $\epsilon$  es la energía de dispersión,  $\sigma$  es la distancia (finita) en la que el potencial entre partículas es cero. El término repulsivo  $r^{12}$  describe la repulsión de Pauli en rangos cortos debido a la superposición de orbitales de electrones. El término atractivo de largo alcance  $r^6$  describe la atracción a largas distancias (fuerzas de van der Waals).

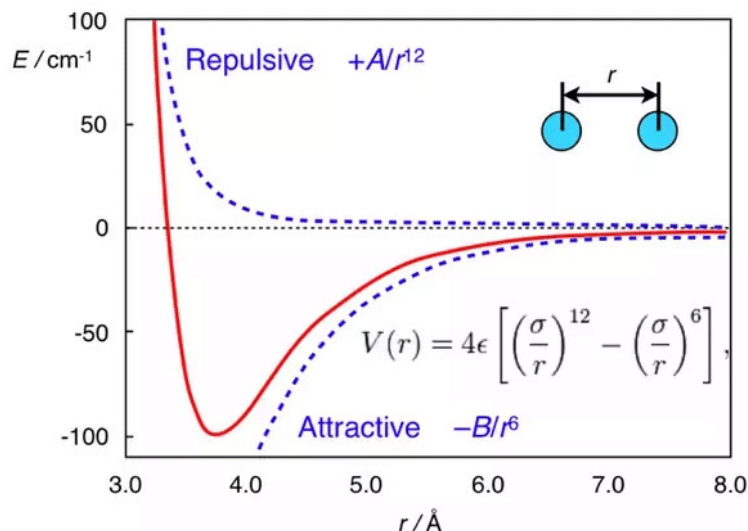


Figura 2.2: Representación de la curva del potencial interatómico vs distancia, extraído de [20].

En el modo de contacto se puede obtener una resolución atómica más alta que los otros modos, pero puede dañar un material blando debido a las fuerzas de barrido excesivas aplicadas desde la punta sobre la muestra. A diferencia de los otros modos, las fuerzas de fricción y adherencia afectarán la imagen. El modo de contacto es ideal para superficies duras, películas delgadas de materiales inorgánicos, etc [5].

La interacción electrostática entre la punta y la muestra puede aparecer con bastante frecuencia y pueden ser tanto de atracción como de repulsión. Las fuerzas de atracción de Van der Waals, las fuerzas capilares, electrostáticas y de repulsión en el punto donde la punta toca la muestra, además las fuerzas que actúan sobre la punta desde el cantiléver deformado se compensan entre sí en equilibrio [21].

Por otro lado, en el modo de no-contacto y tapping, la principal fuerza de interacción entre la punta y el material es atractiva debido a la fuerza de Van der Waals y está en el rango de  $10^{10}$  a  $10^{12}$  N. La punta en este modo está generalmente a 20-150 nm por encima de la superficie de la muestra. En este modo, el cantiléver oscila en la región atractiva y su frecuencia de oscilación se modula según las características de la superficie de la muestra [5].

## 2.2. Piezorespuesta de fuerza atómica

La microscopía de fuerza de respuesta piezoeléctrica (PFM) es un modo funcional de la microscopía de fuerza atómica (AFM), que analiza las propiedades electromecánicas de los materiales [22].

Tras la invención del STM y del AFM, los primeros experimentos de piezoelectricidad de los materiales relacionados con su deformación inducida por la aplicación de un voltaje DC a través de la punta de los microscopios fueron realizados en 1991 [23]. Posteriormente, aparecieron los primeros trabajos de AFM relacionados con las mediciones y modificaciones de piezoelectricidad y de visualización de dominios ferroeléctricos.

El funcionamiento del PFM se basa en la activación de la superficie de la muestra mediante la aplicación de un voltaje desde la punta del microscopio. Existen dos tipos de voltaje, los cuales dependiendo de la polaridad: la polarización que no cambia de signo (DC) y por otro lado la polaridad que sí lo hace (AC). Esto es importante pues es la base de la detección de las propiedades eléctricas de los materiales.

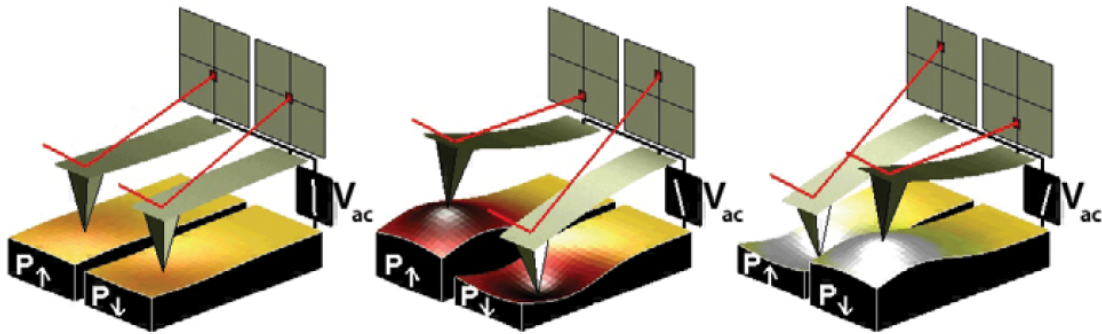


Figura 2.3: Representación del funcionamiento de PFM. La muestra se deforma en respuesta al voltaje aplicado, lo que luego se puede medir e interpretar en términos de las propiedades piezoeléctricas de la muestra, extraído de [24].

Cuando se aplica un voltaje AC en particular, se obtiene una piezorespuesta específica. La punta del AFM es desplazada sobre la superficie “sensando” diferentes dominios con distintas polaridades, y como respuesta se obtienen imágenes topográficas de las regiones de la superficie de la muestra que han cambiado de dimensión. Cuando la muestra varía de tamaño, debido a la piezoelectricidad inducida, la punta del AFM modifica su posición (se eleva o baja; se desplaza hacia la izquierda o la derecha), y así para detectar este cambio de posición se usa un amplificador sensible a fase (lock-in amplifier), el cual compara la señal AC aplicada con la señal de respuesta del material, esta señal se limpia y amplifica.

En las imágenes de PFM, el contraste de fase entre la excitación de AC y la respuesta piezoeléctrica de la muestra se relaciona directamente con la orientación de polarización del dominio debajo de la punta. Si la polarización del dominio de la muestra está orientada en paralelo al campo eléctrico aplicado, la respuesta piezoeléctrica de la muestra estará en fase con la excitación. Si la polarización del dominio está orientada en sentido antiparalelo al campo eléctrico aplicado, la respuesta estará desfasada con respecto a la excitación. Así, el contraste de fase entre dos dominios verticales orientados de manera opuesta es de  $180^\circ$  (ver fig. 2.2). La amplitud y la fase de la oscilación de la muestra se detectan directamente como señal de deflexión del cantiléver, que está en contacto con la superficie, y se leen a través del amplificador lock-in. La amplitud de la respuesta piezoeléctrica, por otro lado, resuelve la posición de las paredes del dominio [25].

Por lo que para las imágenes de PFM se deben cumplir dos reglas fundamentales:

1. Que la diferencia de fase entre dominios opuestamente polarizados debe ser  $180^\circ$ .
2. No debe existir contraste en los dominios en la señal de amplitud, esta imagen únicamente debe mostrar las paredes de los dominios.

### 2.2.1. Detalles del arreglo experimental de PFM

Para la realización de las mediciones de PFM se hace uso de 3 equipos que se describen brevemente a continuación.

1. **El controlador SPM (Scanning Probe Microscope).** Su función principal es mantener una interacción constante entre la punta y la muestra durante el escaneo de la topografía. Los controladores SPM suelen tener varias salidas de señal. Estas salidas sirven para proporcionar señales importantes que los usuarios pueden utilizar para procesamiento externo. La señal A-B, entrada Aux ADC1, Aux ADC2 y Aux ADC3, la señal de error, las señales de cuadro, línea y píxel.

Para las mediciones PFM utilizamos la señal de salida A-B la cual es la señal de respuesta electromecánica del material al aplicarle un voltaje AC. Esta señal A-B es enviada al canal A del lock-in. (ver fig. 2.4)



Figura 2.4: Visión trasera de los canales de salida y entrada del controlador SPM.

2. **Amplificador Lock-in.** El amplificador lock-in es un instrumento clave utilizado en PFM. Implementa un poderoso método para detectar señales muy pequeñas mezcladas con un alto nivel de ruido, llamado detección sensible a fase (PSD).

Para las mediciones PFM se utiliza al canal de entrada A para recibir la señal enviada por el canal A-B del SPM. Los canales de salida R y  $\Theta$  envían las señales de amplitud (R) y fase ( $\Theta$ ) hacia los canales Aux ADC1 y Aux ACD2 del SPM. Por último, el canal Sine-Out envía la señal de voltaje AC hacia la muestra sobre el AFM.

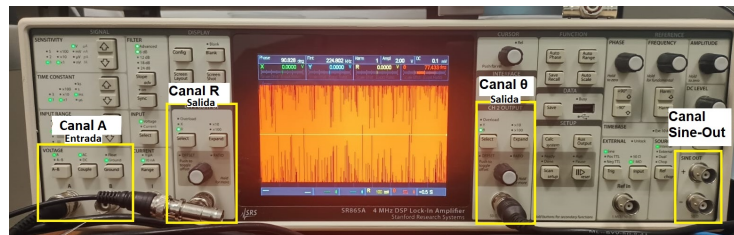


Figura 2.5: Visión frontal del Amplificador Lock-in. Se resaltan los canales de entrada y salida.

3. **El AFM.** Se refiere al cuerpo físico del microscopio donde se encuentran todos sus componentes y se realiza el experimento. De acuerdo con el tipo de medición que realizaremos, es necesario conectar un cable directamente a la punta y otro dirigido a la superficie conductora donde se encuentra la muestra.

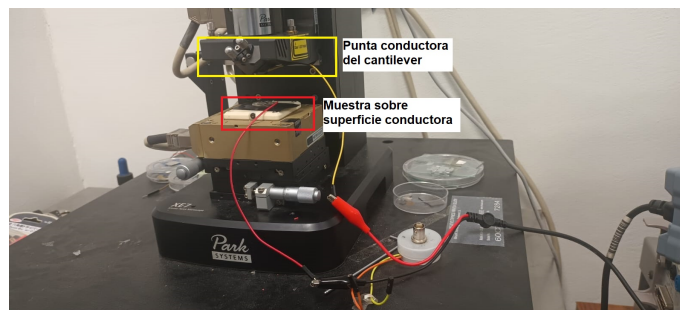


Figura 2.6: Visión frontal del AFM. Se resaltan las conexiones de la punta y la muestra.

Las conexiones de los equipos se explican en los siguientes puntos:

- En el caso de Park System AFM, es necesario depositar la muestra sobre un sustrato conductor que conectará a la tierra del amplificador para cerrar el circuito eléctrico y aplicar el campo eléctrico alterno necesario para las mediciones de PFM.
- El amplificador lock-in cuenta con un generador interno de voltaje AC el cual se aplica a la muestra ferroeléctrica a través de la punta conductora utilizando el canal de salida sinusoidal que se muestra en la fig. 2.5.
- Los fotodetectores AFM detectan los cambios electromecánicos en la superficie de la muestra causados por el efecto piezoeléctrico inverso. La señal de los fotodetectores se puede obtener del controlador SPM. La salida A-B contiene la señal del fotodetector vertical. La señal A se conecta al canal de voltaje de entrada A-B en el amplificador lock-in.
- Las señales de amplitud ( $R$ ) y fase ( $\phi$ ) se obtienen de las salidas de los canales 1 y 2 del amplificador lock-in (ver fig. 2.5) y se pueden conectar a las entradas AUX ADC1 y AUX ADC2 del controlador SPM (ver fig. 2.4).

Finalmente, la topografía, amplitud y fase se pueden mostrar simultáneamente en la pantalla de la computadora seleccionando los canales correctos en el programa del AFM (topografía, canales Aux1, Aux2).

## 2.3. Artefactos en mediciones PFM

La señal de respuesta piezoeléctrica PFM puede presentar diversos fenómenos microscópicos distintos del efecto piezoeléctrico, los cuales pueden ser artefactos presentes en la medición. Estos artefactos se definen como características que no están presentes en la muestra en realidad, pero aparecen directamente en los resultados de las mediciones. Incluso proporcionan características aparentemente ferroeléctricas que se han observado en materiales no ferroeléctricos, generando incertidumbre de las caracterizaciones realizadas por PFM.

Entre los fenómenos conocidos que muestran una señal piezoeléctrica aparente se encuentran diferentes mecanismos del acoplamiento electromecánico como las deformaciones electrostrictivas, dipolos electroquímicos e interacciones electrostáticas.

El factor de acoplamiento electromecánico es un indicador de la eficacia con la que un material piezoeléctrico convierte la energía eléctrica en energía mecánica, o convierte la energía mecánica en energía eléctrica. [26]

Esta característica del acoplamiento electromecánico también se ha presentado en materiales no ferroeléctricos ni piezoeléctricos. Los ferroeléctricos clásicos exhiben deformación piezoeléctrica sesgada por su polarización espontánea. Por lo tanto, exhiben características bipolares que pueden ser conmutadas por un voltaje de DC externo. Mientras que los sistemas electroquímicos pueden poseer una deformación de Vegard que depende solo de la composición iónica y, por lo tanto, es de naturaleza no polar. Debido a la característica no polar de la deformación electroquímica de Vegard, el campo de DC solo puede manipular la concentración iónica y, en consecuencia, la magnitud de su respuesta de deformación, pero no su fase (ver fig. 2.7) [4].

Un método para contrarrestar los efectos electrostáticos durante las mediciones de PFM, es mediante la aplicación de voltajes de DC a la muestra para contrarrestar el potencial de superficie entre la punta y la superficie del material. Por otro lado, al aplicar un voltaje AC para excitar la vibración electromecánica de la muestra, es posible distinguir la deformación piezoeléctrica de la no piezoeléctrica mediante la comparación las respuestas del primer y segundo armónico.

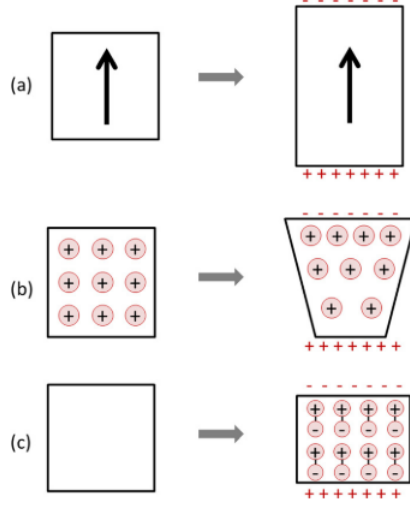


Figura 2.7: Mecanismos microscópicos electromecánicos al aplicar un campo a diferentes materiales. Acoplamiento; (a) piezoeléctrico; (b) electroquímico; y (c) electrostrictivo, extraído de [4].

### 2.3.1. Análisis de la deflexión del cantiléver

En PFM, la deflexión del cantiléver es producido gracias al efecto piezoeléctrico inverso generado por la aplicación de una señal AC a la muestra ferroeléctrica. Esta deflexión es proporcional a la constante piezoeléctrica y será independiente de las características del cantiléver.

Recientemente se ha demostrado que la deflexión del cantiléver puede tener aportaciones no deseadas por parte de las fuerzas electrostáticas presentes entre la punta y la muestra [27]. Esta fuerza se expresa como:

$$F = \frac{1}{2} C' \cdot V^2 \quad (2.1)$$

Que, en el caso del contacto,  $C'$  se considera como la capacitancia total en función de la distancia punta-muestra y debe verse como un coeficiente de proporcionalidad entre la fuerza ( $F$ ) y voltaje ( $V$ ) [28].

De acuerdo con la amplitud del primer armónico de la fuerza electrostática, con un voltaje senoidal el voltaje aplicado puede quedar expresado en término de un voltaje AC ( $V_{AC}$ ) y un voltaje DC ( $V_{DC}$ ), además de considerar la presencia del potencial superficial ( $V_{SP}$ ). Así, la expresión de la fuerza queda de la siguiente manera [29]:

$$F = C' \cdot V_{AC}(V_{DC} - V_{SP}) \quad (2.2)$$

Dependiendo de la rigidez del cantiléver ( $k$ ), la deflexión del cantiléver ( $D_{ES}$ ) producido por la fuerza electrostática se expresa como:

$$D_{ES} = \frac{C' \cdot V_{AC}(V_{DC} - V_{SP})}{k} \quad (2.3)$$

Por el otro lado, la contribución a la deformación del cantiléver por parte del piezoeléctrico ( $D_{PE}$ ) es independiente del voltaje DC y se expresa como:

$$D_{PE} = d_{eff} \cdot V_{AC} \quad (2.4)$$

El termino  $d_{eff}$  se denomina como coeficiente piezoeléctrico que cuantifica el cambio de volumen cuando un material piezoeléctrico está sujeto a un campo eléctrico, o la polarización al aplicar tensión.

Por último, la deflexión total del cantiléver ( $D$ ) está dada por:

$$D = \pm D_{PE} + D_{ES} \quad (2.5)$$

Por lo que se puede observar que la deflexión del cantiléver no es exclusivamente debida al efecto piezoeléctrico inverso, sino que también puede ser debida a una contribución electrostática, esta última depende de las características del material a caracterizar y de las propiedades del cantiléver utilizado. El termino  $D_{PE}$  puede cambiar de valor positivo o negativo dependiendo del dominio donde se realice el análisis.

### 2.3.2. Uso de voltajes DC para contrarrestar las contribuciones electrostáticas en mediciones PFM

Al momento de analizar los materiales ferroeléctricos mediante PFM, la deformación del cantiléver puede expresarse como la siguiente función:

$$D = d_{eff}V_{AC} + \frac{C'(V_{DC} - V_{SP})V_{AC}}{K} \quad (2.6)$$

Donde el primer término representa la deformación producida por el piezoeléctrico y el segundo término representa las interacciones electrostáticas. En el caso hipotético donde la punta del cantiléver no presentará ninguna deformación hasta el momento de contacto con la muestra, el primer término es 0 si  $V_{AC} = 0$ , y en el segundo término  $C'$  y  $K$  son constantes por lo que solo queda que  $(V_{DC} - V_{SP})$ , lo que nos deja con dos casos:

$$V_{AC} = 0 \quad (V_{DC} - V_{SP}) = 0 \quad (2.7)$$

En el primer caso, con un valor de voltaje AC igual a cero, si el voltaje DC es también igual a cero se mostrará una deformación del cantiléver producida únicamente por fuerzas de atracción que empiezan a atraer a la punta del cantiléver hacia la muestra, esto puede ser posible gracias a las fuerzas de Van der Waals y otras fuerzas de interacción entre átomos que son pequeñas, pero aún así se hacen presentes en el análisis y no es posible eliminarlas.

Por otro lado, si el voltaje DC es diferente de cero, la deformación seguiría siendo producida por dichas fuerzas interatómicas, pero siendo afectadas por dicho voltaje, aumentando o disminuyendo su valor.

Continuando con el segundo caso, donde el voltaje DC sea igual al potencial de superficie, se obtendrá una deformidad producida mayormente por el efecto piezoeléctrico y con la menor contribución posible por fenómenos electrostáticos, que es el caso que se busca llegar en este trabajo.

Aunque hay que tomar en cuenta que si el voltaje es mayor o menor que ese voltaje superficial se presentarán fuerzas electrostáticas que influirán en la caracterización mediante PFM.

Por lo tanto, tomamos a la curva de fuerza vs distancia obtenida con 0V AC y 0V DC como nuestra curva de fuerza guía para poder comparar las otras curvas con valores de AC y DC diferentes de cero y conocer su comportamiento a partir de esta.

## 2.4. Curvas de fuerza vs distancia

El análisis de curvas de fuerza vs distancia es una técnica sencilla y confiable para estudiar cuantitativamente las propiedades nanomecánicas tales como el módulo de Young y la fuerza de adhesión de una variedad de muestras, por lo que se ha convertido en una herramienta de

caracterización fundamental [30]. En este método del AFM, el cantiléver se utiliza como sensor de fuerza. Las propiedades nanomecánicas de la muestra se miden monitoreando la interacción punta-muestra a través de la desviación vertical del brazo del cantiléver en un único punto de contacto.

La curva de fuerza se puede dividir en diferentes segmentos que se aprecian en la figura 2.8; donde del punto A al C (línea negra) se refiere al movimiento donde la punta se acerca a la superficie y del punto D al F (línea gris) es cuando la punta se retrae de la superficie.

- A. El cantiléver se acerca a la superficie. Si hay fuerzas atractivas o repulsivas entre la punta y la muestra, estas podrían ser medidas en este segmento por la flexión hacia abajo o hacia arriba del cantiléver.
- B. El cantiléver está en contacto con la muestra. Este complemento se debe a las interacciones entre la punta y la superficie.
- C. Fuerza repulsiva. La punta y la muestra están en contacto. El cantiléver se dobla hacia arriba.
- D. Fuerza repulsiva de regreso. La punta experimenta la misma fuerza de repulsión que en la ida.
- E. Despegue de la punta. La punta se encuentra “clavada” en la muestra, en este punto se detecta la fuerza de adhesión del material.
- F. El cantiléver ha vuelto a su estado inicial mientras que el piezoeléctrico z aumenta aún más la distancia de muestra de la punta, en este punto el cantiléver ya no experimenta fuerzas por parte de la muestra.

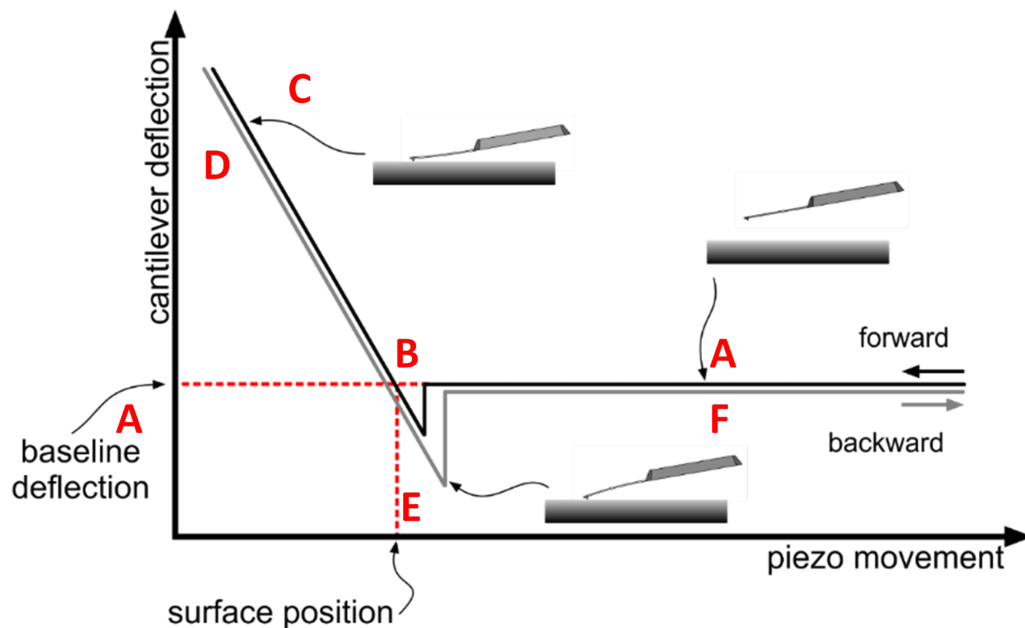


Figura 2.8: Representación esquemática del movimiento del análisis de curvas de fuerza, extraído de [31]



## Capítulo 3

# Resultados y discusión

La muestra analizada para el desarrollo de la metodología mencionada con anterioridad en los objetivos es la muestra estándar de  $\text{LiNbO}_3$  periódicamente polarizados.

Esta muestra fue medida mediante piezorespuesta de fuerza atómica en modo contacto, se utilizó una punta conductora de  $450 \mu\text{m}$  de longitud con una constante de resorte  $k=0.2 \text{ N/m}$  modelo ElectriCon-G de Budget Sensors, esta punta presenta una alta influencia electrostática durante las mediciones PFM, esto debido a que por su tamaño, esta punta presenta una mayor interacción entre las cargas que circulan a lo largo del cuerpo del cantiléver y también por su bajo valor de constante de resorte. Al realizar el experimento de PFM sobre la muestra estándar de  $\text{LiNbO}_3$ , se eligió una zona dentro de la muestra, con un área de  $15 \mu\text{m}$ , donde se encontraron dos dominios con dirección de polarización contraria (las direcciones de la polarización son perpendiculares al plano de la superficie de muestra). Para realizar el análisis de las señales PFM de amplitud y fase, primeramente, nos basamos en las dos reglas de PFM mencionadas en el capítulo pasado:

1. Que la diferencia de fase entre dominios opuestamente polarizados debe ser  $180^\circ$ .
2. No debe existir contraste en los dominios en la señal de amplitud, esta imagen únicamente debe mostrar las paredes de los dominios.

### 3.1. Análisis de las imágenes PFM

Para obtener una primera imagen fue necesaria la realización de un primer barrido a un voltaje AC de  $-5\text{V}$  y un voltaje DC de  $1\text{V}$ , como se muestra en la fig. 3.1.

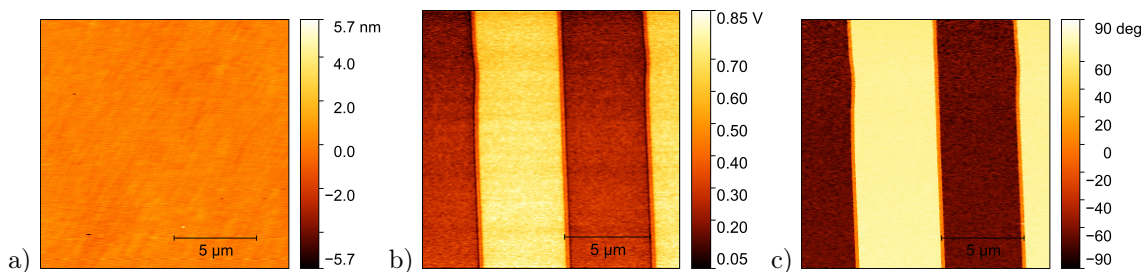


Figura 3.1: Imagen de topografía, amplitud y fase de la muestra de  $\text{LiNbO}_3$  a  $1\text{V}$  de voltaje AC y  $-5\text{V}$  de voltaje DC. Incisos a), b) y c) respectivamente

En la fig. 3.1 a) se muestra la topografía del material totalmente lisa, y la fig. 3.1 b) y c) son muy parecidos, es decir, que en la amplitud los dominios muestran contraste, y no se aprecian las

## Resultados y discusión

### 3.1 Análisis de las imágenes PFM

paredes de dominio, por lo que aún no se encuentran los valores de voltaje AC y DC necesarios para obtener una imagen ideal de PFM que cumplan con las reglas antes descritas. Esto es debido a que existe influencia de la fuerza electrostática en nuestras mediciones de PFM, una estrategia para disminuir la influencia electrostática en las mediciones de PFM, es mediante el uso de voltajes DC [7].

Enseguida se buscarán las condiciones para obtener imágenes ideales de amplitud y fase PFM mediante el uso de voltajes DC durante las mediciones PFM.

Para la obtención de imágenes de amplitud y fase siguientes a la misma frecuencia, se realizó una variación del voltaje DC de -5V a 5V para valores fijos de 0.5V, 1V, 1.5V y 2V de voltaje AC.

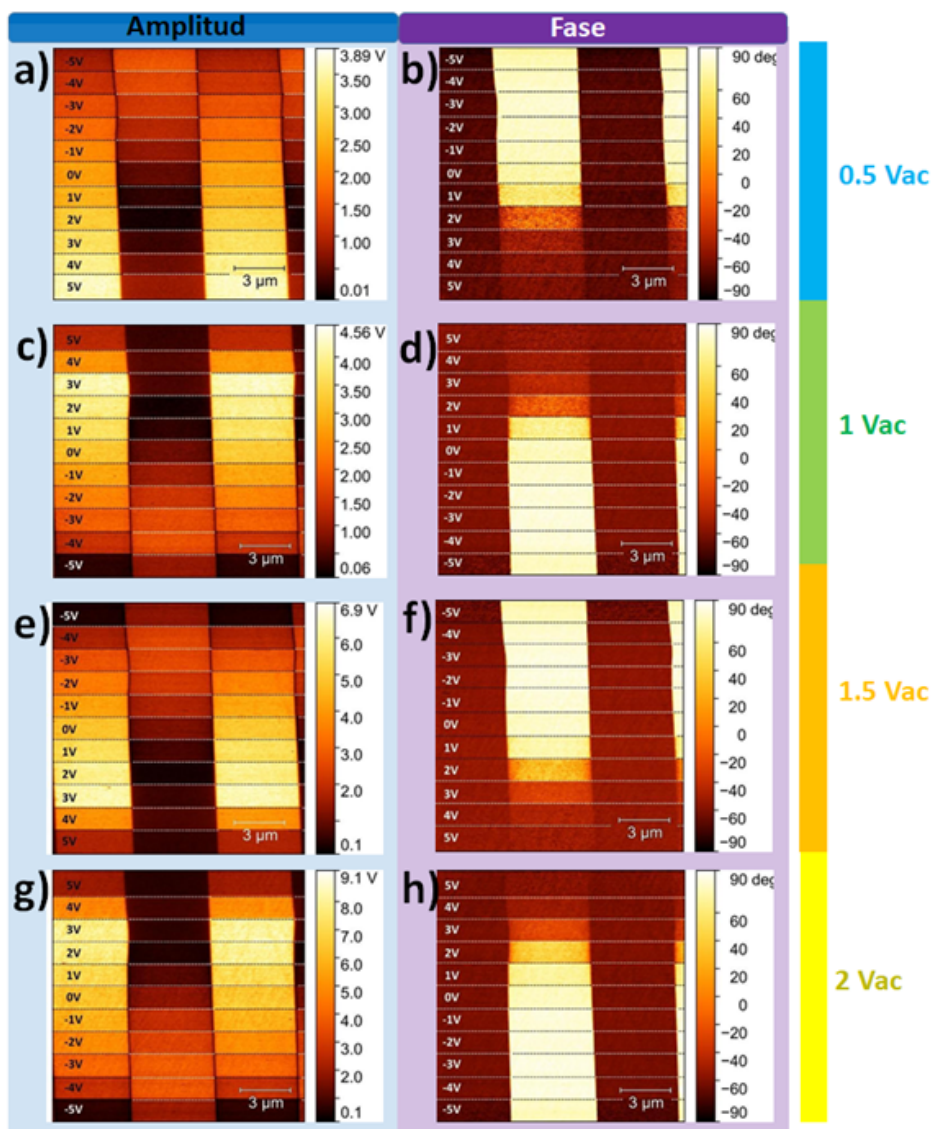


Figura 3.2: Imágenes de amplitud y fase PFM de la muestra ferroeléctrica estándar  $\text{LiNbO}_3$  con un voltaje DC variable de -5V a 5V y diferentes valores de voltaje AC de a) y b) 0.5V, c) y d) 1V, e) y f) 1.5V y g) y h) 2V.

El análisis visual de las imágenes obtenidas, teniendo en cuenta la primera condición, muestra que la Fig. 3.2. a) los valores de -4V y -3V de voltaje DC arrojan buenos resultados en cuanto

amplitud, sin embargo, en los incisos c), e) y g) el voltaje -3V es el único que presenta una mejor imagen, es decir que solo se observan las paredes de dominio y no hay contraste entre dominios con diferente polarización.

Siguiendo con las imágenes de fase, se necesita que la diferencia entre dominios sea lo más próxima a  $180^\circ$ . Los incisos b), d), f) y h) muestran buenos resultados para un rango de valores de -5V a 0V de voltaje DC.

Al analizar únicamente las imágenes el método luce impreciso ya que las imágenes de fase no nos proporcionan un resultado concreto, por lo cual se desarrolló el siguiente procedimiento en base al análisis de los perfiles de las señales de amplitud y fase.

### 3.2. Perfiles

Mediante el programa Gwyddion se obtuvieron los datos referentes a los perfiles de amplitud y fase, estos perfiles fueron medidos a lo largo de cada dominio abarcando las 11 variaciones de voltaje en cada uno de estos.

Una vez obtenida la tabla de datos, se calculó el valor promedio de los perfiles con el programa Origin para cada voltaje AC. La figura 3.3 representa la curva de perfiles para el caso de 2V de voltaje AC, como se muestra a continuación:

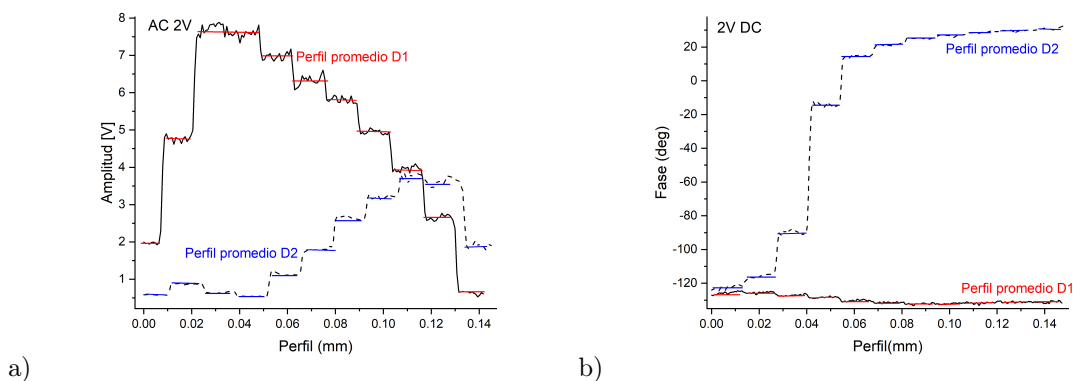


Figura 3.3: Comparación de perfiles de los dominios para las señales de amplitud y fase a 2V de voltaje AC con variación de voltaje DC.

En primera instancia, los análisis sobre las señales de amplitud deben mostrar una mínima diferencia en los promedios de los perfiles entre los dominios. Esto se realizó para cada valor de voltaje DC en los 4 valores de voltajes AC.

La diferencia de amplitud se calculó de la siguiente manera:

$$DA = |promedioD1 - promedioD2|$$

Los resultados de las gráficas de la figura 3.4 nos confirman que el voltaje DC de -3V proporciona el valor mínimo para cada valor de voltaje AC. Se confirma en el inciso d) con voltaje AC de 2V en donde existe la menor diferencia entre los perfiles.

Para el caso de las imágenes de fase, la diferencia entre dominios debe acercarse lo más posible a  $180^\circ$ . Se presentan los resultados por cada valor de voltaje AC, como se muestra en la figura 3.5 en los que observo que un rango de valores de voltaje DC que cumplen con la condición de presentar una gran diferencia entre dominios.

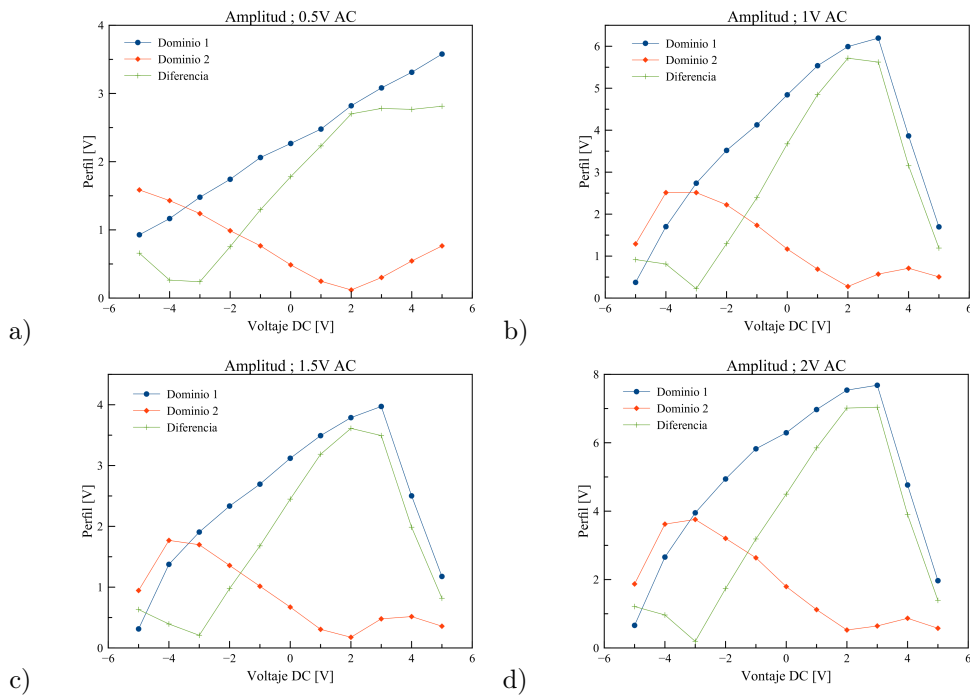


Figura 3.4: Gráficas de los perfiles de la imagen de amplitud con valores de voltaje AC de a) 0.5V, b) 1V, c)1.5V y d)2V.

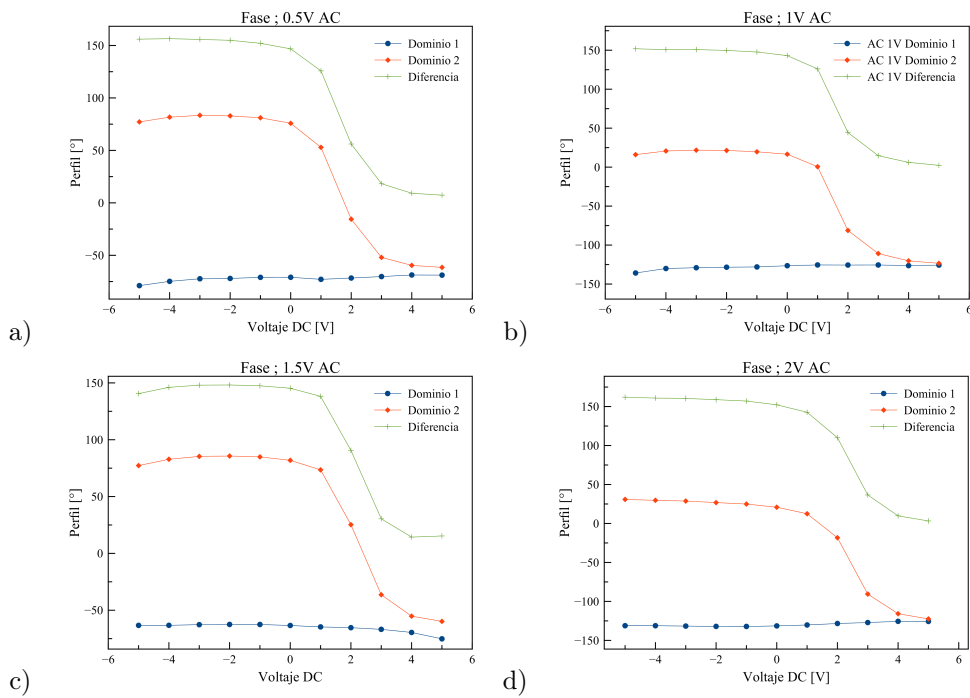


Figura 3.5: Gráficas de perfiles de fases para valores de voltaje AC de a) 0.5V, b) 1V, c) 1.5V y d) 2V a voltaje DC variable.

Se realizó una modificación que describe al error de fase como el rango de diferencia entre los dominios, donde el valor más cercano a cero representa un error mayor:

$$EF = \frac{180 - |\text{promedioD1} - \text{promedioD2}|}{180}$$

Posteriormente se compararon las diferencias de amplitud y error de fase de cada valor de voltaje AC ver fig. 3.6. El valor de -3V de voltaje DC mostró los mejores resultados, en específico con el voltaje AC de 2V. La figura 3.6 demuestra que el valor de -3V de DC cumple con las reglas para la técnica de PFM previamente expuestas. Estos resultados pueden ser visualmente verificados en las figuras 3.2 g) y h).

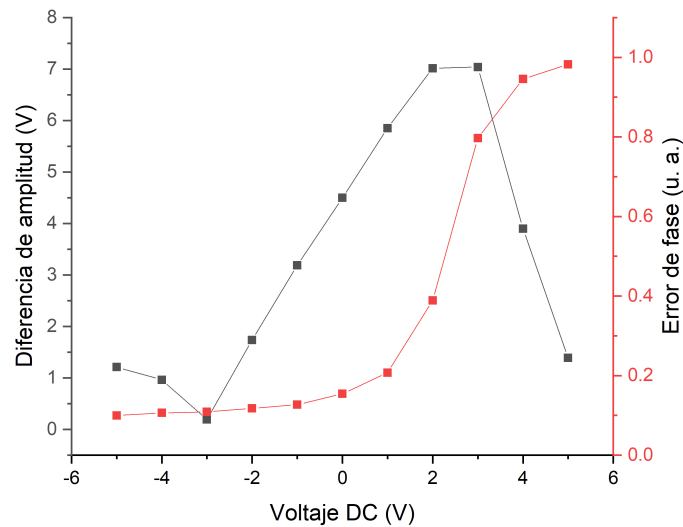


Figura 3.6: Gráfica de comparación entre la diferencia de perfiles de las señales de amplitud y el error de fase. Al sobreponerlas coinciden en el valor de -3V de voltaje DC.

### 3.3. Curvas de fuerzas vs tiempo

Para tener más certeza de los resultados obtenidos en las secciones anteriores, ahora vamos a analizar las curvas de fuerza de fuerza vs tiempo, aplicando diferentes valores de voltajes AC y DC.

En el capítulo 2 se describió que durante el recorrido de aproximación del cantiléver hacia la muestra se puede presentar una flexión sobre el brazo del cantiléver producida por cierto tipo de fuerzas atractivas y/o repulsivas, siendo una de ellas, la fuerza electrostática. Una medición PFM correcta debe reducir en lo mínimo la contribución producida por la presencia de dicha fuerza, permitiendo que la curva de fuerza presente únicamente la fuerza producida por el efecto piezoeléctrico y las interacciones interatómicas que se encuentran originalmente.

También se menciona que, en dicho método, la zona de contacto solo ocurre en un solo punto sobre la superficie de la muestra. En la medición de una curva de fuerza vs distancia, durante el tiempo que se establece el contacto entre la punta se puede realizar la medición PFM, esto porque se establece el contacto eléctrico que se requiere al aplicar el campo eléctrico al material ferroeléctrico e inducir deformaciones por el efecto piezoeléctrico inverso.

## Resultados y discusión

### 3.3 Curvas de fuerzas vs tiempo

Para un mejor estudio de los datos de las curvas de fuerza vs tiempo, primeramente, se dividieron estas curvas en 4 zonas diferentes (figura 3.7) de la siguiente manera:

- Zona 1** : Se acerca el cantiléver hacia la muestra hasta el momento antes de entrar en contacto con la muestra.
- Zona 2** : El cantiléver y la muestra están en contacto. El cantiléver sigue descendiendo hasta llegar a un punto de fuerza máxima que puede aplicar el cantiléver.
- Zona 3** : El cantiléver se empieza a separar de la muestra hasta el momento en que deja de ocurrir el contacto.
- Zona 4** : El cantiléver se despega y se aleja de la muestra hasta su posición inicial.

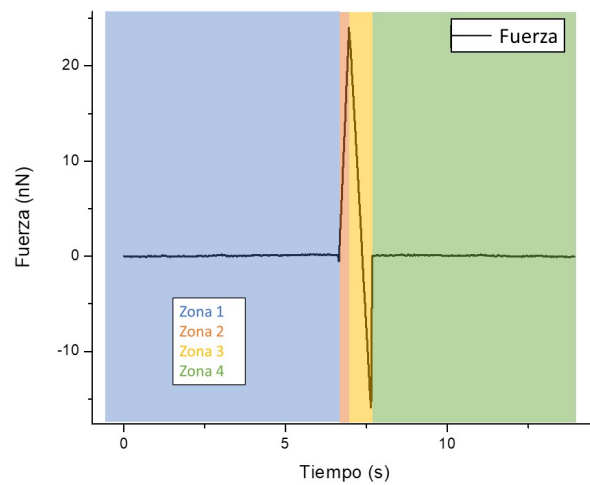


Figura 3.7: Delimitación de las zonas de análisis de las curvas de fuerza.

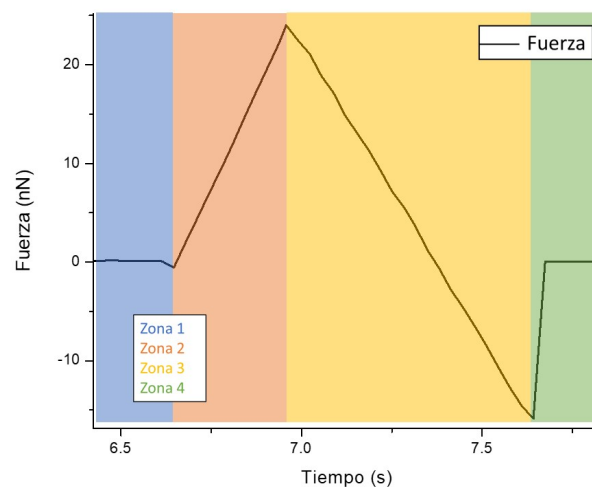


Figura 3.8: Aumento a área de las zonas 2 (rojo) y 3 (amarillo) de las curvas de fuerzas. Dentro de estas zonas sucede el contacto.

De acuerdo con los resultados obtenidos de los análisis previos, se seleccionaron las curvas de fuerza que obtuvimos en el caso con voltaje AC de 2V con diferentes voltajes DC. Adicionalmente, se experimentaron con diferentes constantes de tiempo del amplificador lock-in para determinar el valor de la constante de tiempo que permita obtener mejores señales de PFM medido durante curvas de fuerza.

Las mediciones de las curvas de fuerza vs tiempo se realizaron en un punto arbitrario de los dos diferentes dominios presentes en el área de análisis, dominio 1 (blanco) y dominio 2 (negro) sobre la muestra de  $\text{LiNbO}_3$  periódicamente polarizada.

### 3.3.1. Zona 1: Acercamiento

Es dentro de la primera zona donde se engloba el momento en que el cantiléver se acerca a la muestra, la fuerza de atracción detectada aumenta dependiendo de la cercanía con la muestra y la presencia de la fuerza electrostática también es detectada. A las curvas dentro de esta zona se les realizó un ajuste lineal, donde la pendiente representa la relación de fuerza respecto a tiempo, así, se determinó que las curvas con menor pendiente figuran el caso con menor fuerza electrostática.

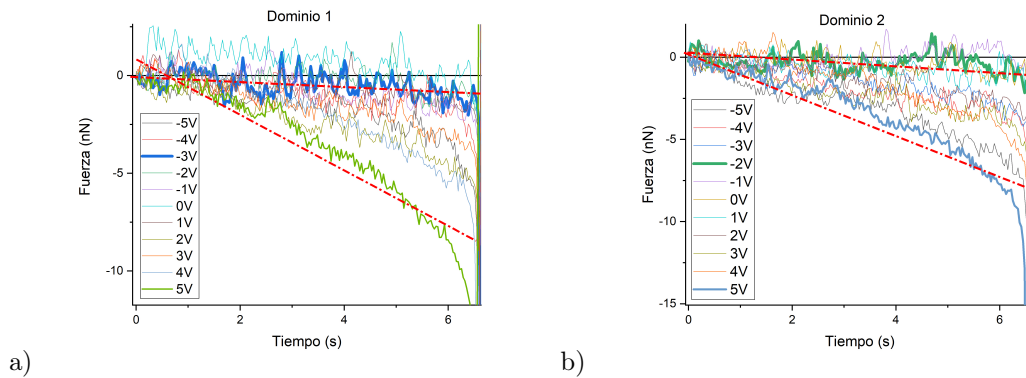


Figura 3.9: Curvas de fuerza dentro de la zona 1. Se resaltan a) las curvas -3V y 5V para el dominio 1 y b) las curvas de -2V y 5V en el dominio 2, junto al ajuste lineal de cada curva.

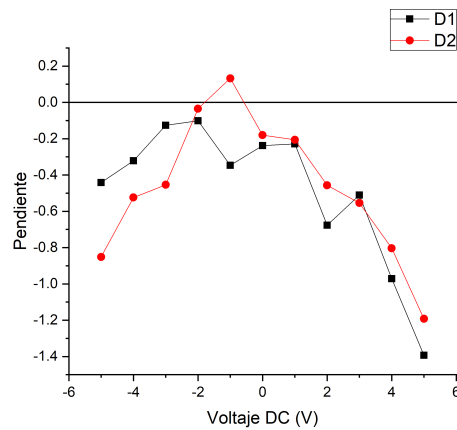


Figura 3.10: Gráfica de los valores de las pendientes respecto al valor de voltaje DC de la zona 1 de cada curva de fuerza a una constante de tiempo de 3ms.

## Resultados y discusión

### 3.3 Curvas de fuerzas vs tiempo

La figura 3.9 presenta las curvas de fuerza vs tiempo sobre los dos dominios diferentes con un voltaje AC de 2V y con una constante de tiempo del amplificador lock-in de 3 mseg.

En la figura 3.10 se muestran las pendientes calculadas para cada curva de fuerza vs tiempo. Para el caso de las curvas con -3V y -2V DC dentro del dominio 1 encontramos las pendientes más pequeñas (más cercanas a cero), por otro lado, en el dominio 2 son los voltajes de -2V y -1V DC que cumplen esta condición. Considerando los resultados del análisis de perfiles de la sección 3.1.2, se determinó que los valores -3V y -2V como el rango en donde las mediciones PFM presentan la menor contribución electrostática.

No se considera el caso de -1V de DC ya que, tanto en las imágenes como en el análisis de perfiles, no presenta buenos resultados como con la aplicación de -2V y -3V de DC.

Por otra parte, la figura 3.11 representa las curvas de fuerza sobre un solo dominio usando un voltaje AC de 2V y con una constante de tiempo del amplificador lock-in de 30 mseg.

Este cambio en la constante de tiempo manifestó una reducción en la magnitud de las pendientes de cada una de las curvas de fuerza. En la fig. 3.12 se presentan los valores de las pendientes de cada curva en la zona 1, siendo el caso con -4V y -3V de DC las pendientes más pequeñas.

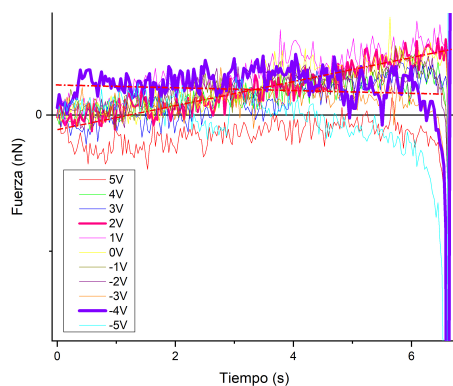


Figura 3.11: Curvas de fuerza a 2V de voltaje AC y un voltaje DC variable. Resaltan la curva con 4V como el caso con menor pendiente y la curva de -2V con mayor pendiente.

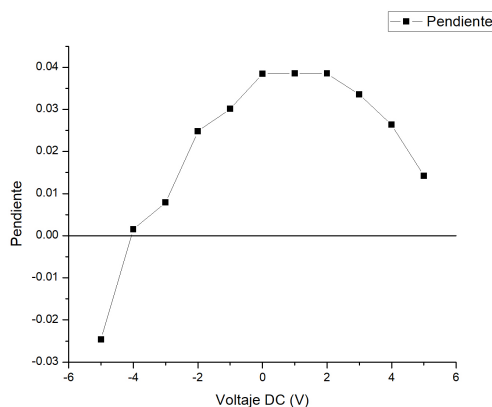


Figura 3.12: Gráfica de los valores de las pendientes respecto al valor de voltaje DC de la zona 1 de cada curva de fuerza a una constante de tiempo de 30ms

### 3.3.2. Zona 2 y 3: Momento de contacto punta-muestra

Dentro de esta región la punta del cantiléver y la superficie de la muestra se encuentran totalmente en contacto. El cantiléver continúa ejerciendo fuerza sobre esta, provocando que la punta presione la superficie hasta alcanzar un punto máximo de fuerza. Las figuras 3.13 y 3.14 exponen el comportamiento de la curva de fuerza respecto al tiempo dentro de los primeros segundos donde se efectúa el contacto para los casos con 3ms y 30ms.

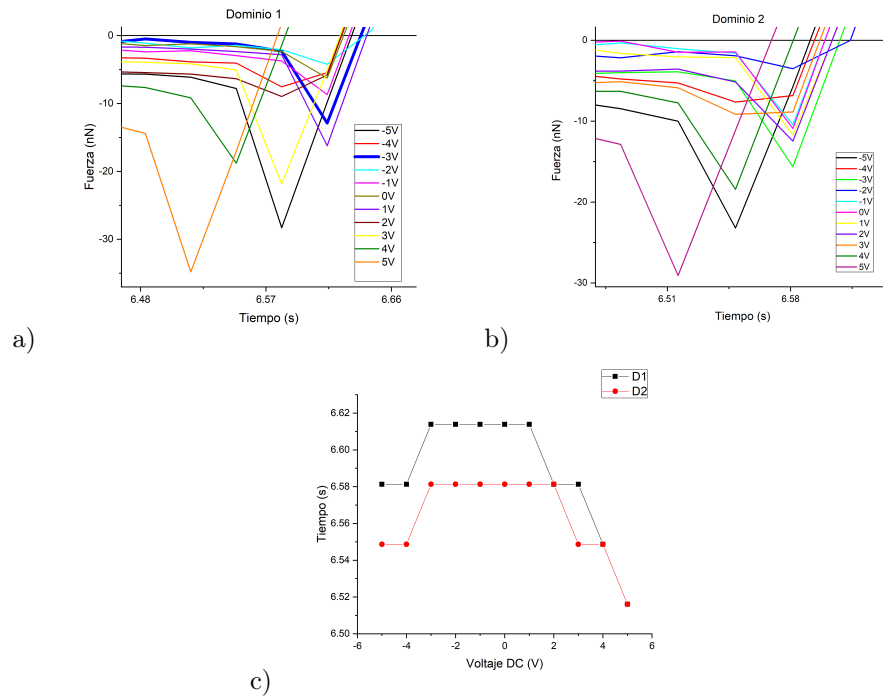


Figura 3.13: Gráfica de curvas de fuerza vs tiempo a una constante de tiempo de 3 ms en el momento de contacto, a) dentro del dominio 1, b) dentro del dominio 2. Y c) comparación del tiempo en que sucedió el contacto respecto del voltaje DC.

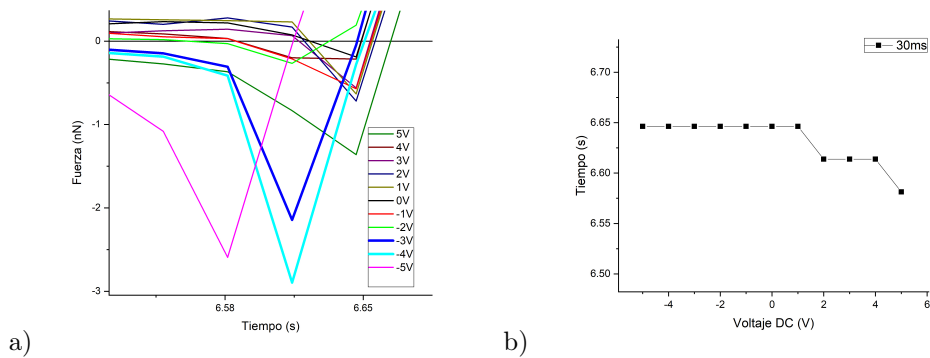


Figura 3.14: Gráfica de curvas de fuerza vs tiempo a una constante de tiempo de 30 ms en el momento de contacto. Y b) comparación del tiempo en que sucedió el contacto respecto del voltaje DC.

En estas figuras no es posible observar alguna relación entre la fuerza medida por el cantiléver y el valor del voltaje DC por cada curva. Por lo tanto, se propone realizar este análisis a las gráficas de fuerza contra distancia, esperando que se logre reflejar un mejor resultado respecto a la relación de la fuerza al contacto con el voltaje DC.

### Análisis de curvas de fuerza vs distancia

En la figura 3.15 se presentan los puntos de contacto de cada curva de fuerza con un voltaje DC de -3V y un voltaje AC variable, en los cuales se puede observar una diferencia entre las distancias en las que se efectúa el contacto. El desplazamiento de las curvas describe una relación directa entre la distancia del inicio del contacto y el aumento de voltaje AC.

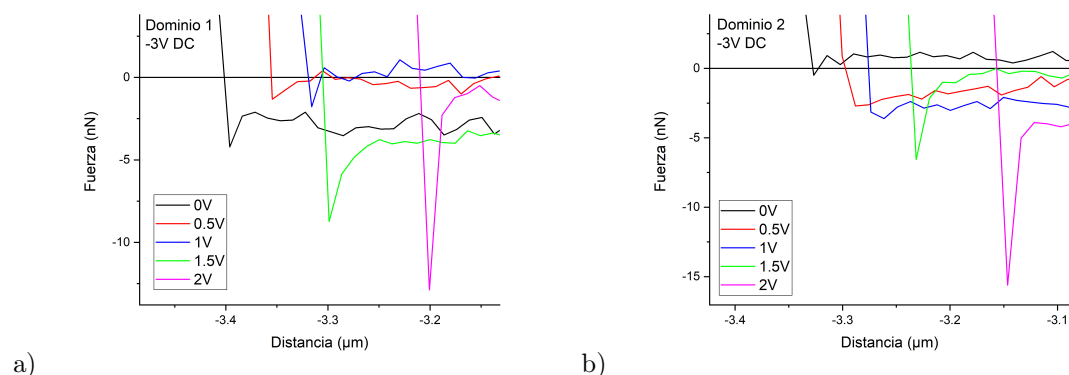


Figura 3.15: Gráficas de curvas de fuerza vs distancia en el momento de contacto sobre el a) dominio 1 y el b) dominio 2 con -3V de voltaje DC.

Por el otro lado, en la figura 3.16 se presentan las curvas de fuerza de 3V de voltaje DC, el cual al momento de analizar las imágenes de amplitud y fase (sección 3.1) se determinó que es el voltaje con el cual se obtiene una mayor contribución electrostática durante las mediciones de PFM, por lo que para este voltaje se esperan imágenes PFM que no cumplen con las reglas descritas al principio de este capítulo. En esta ocasión también se presentó el desplazamiento de las curvas en función del valor del voltaje AC.

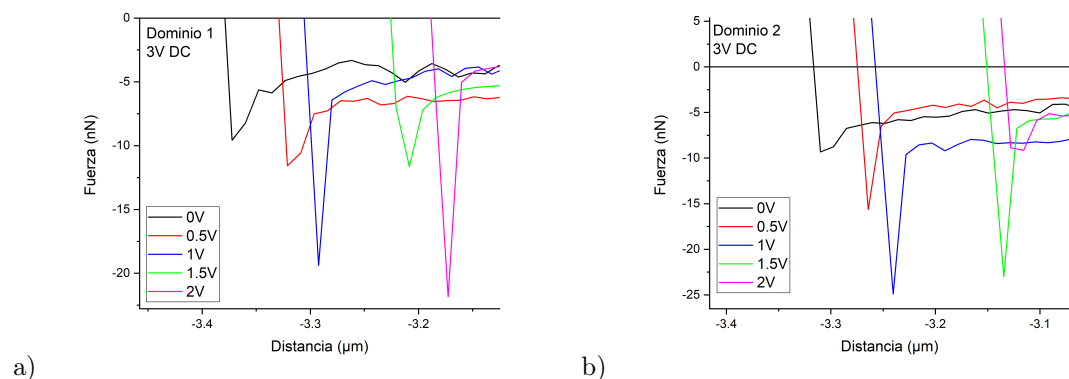


Figura 3.16: Gráficas de curvas de fuerza vs distancia en el momento de contacto sobre el a) dominio 1 y el b) dominio 2 con 3V de voltaje DC.

Se concluyó que este fenómeno es producido por los efectos de la fuerza electrostática que actúa dentro de la zona 1 y este desplazamiento del inicio del contacto está directamente relacionado con el voltaje AC y DC. Puesto que entre más grande sea la fuerza electrostática, el contacto entre la muestra y la punta sucede cada vez más pronto.

Las figuras 3.17 y 3.18 representan el desplazamiento producido en cada una de las líneas de fuerza, las cuales muestran la distancia sobre el eje Z del cantiléver en el momento en que se sucedió el contacto en relación con cada valor de voltaje DC.

Se observa que, con valores negativos de voltaje, el contacto sucede a mayor distancia a comparación que con los voltajes positivos. Es en el caso de 2V de voltaje AC en ambos dominios que con el voltaje DC de -3V, el contacto sucede al final, confirmando que la fuerza electrostática presente es mínima.

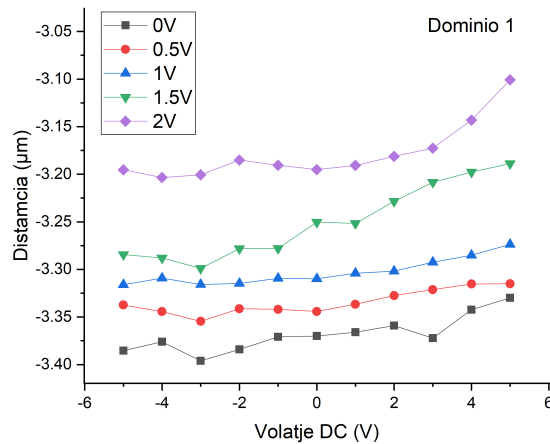


Figura 3.17: Distancia al contacto entre la muestra y la punta para cada valor de voltaje DC, a cada uno de los valores de voltaje AC en el dominio 1.

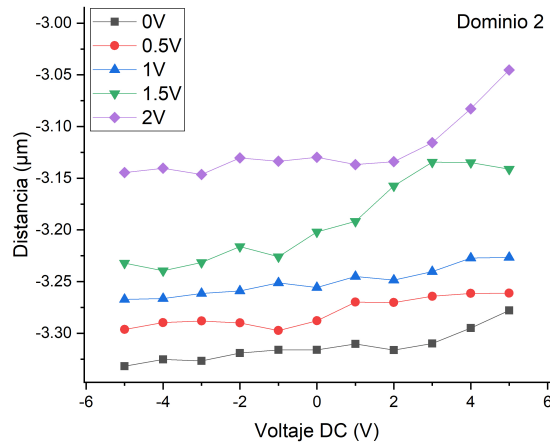


Figura 3.18: Distancia al contacto entre la muestra y la punta para cada valor de voltaje DC, a cada uno de los valores de voltaje AC en el dominio 2.

### Análisis de señales PFM durante curvas de fuerza vs tiempo

Ahora analizaremos el comportamiento de las señales PFM de amplitud y fase durante el contacto punta-muestra, es decir, en la zona dos y tres. Las mediciones de señales PFM solo son posibles durante el contacto eléctrico entre la punta y la muestra, esto porque se establece el contacto eléctrico que se requiere para aplicar el campo eléctrico al material ferroeléctrico e inducir deformaciones por el efecto piezoeléctrico inverso.

Para realizar el análisis de las señales PFM durante la curva de fuerza vs tiempo, primero es necesario determinar la constante de tiempo idóneo del amplificador lock-in para obtener imágenes PFM de amplitud y fase ideales, es decir, que sigan las reglas mencionadas al inicio de este capítulo.

Haciendo una revisión bibliográfica, hasta ahora, se ha presentado el modo híbrido de PFM (HD-PFM), como un modo en el cual se obtienen las señales PFM durante la medición de curvas de fuerza vs distancia píxel por píxel, y únicamente se ha precisado que esta medición puede ocurrir ya que existe una ventana de tiempo en el cual la punta y la muestra están en contacto, sin embargo, no se ha hecho un análisis de las señales PFM durante el experimento de HD-PFM. Enseguida se realizó el análisis de las señales de amplitud y fase durante el contacto punta- muestra. Primero se establecerá la constante de tiempo ideal del amplificador lock-in para realizar mediciones correctas de HD-PFM. Para esto, se realizó la medición curva de fuerza vs tiempo sobre la muestra estándar  $\text{LiNbO}_3$  utilizando diferentes constantes de tiempo. Enseguida se estableció intervalo de tiempo en el cual la punta se encuentra en contacto con la superficie de la muestra, analizando la curva de fuerza vs tiempo se pudo ver que el contacto comienza en la curva de ida a los 6.67 seg, mientras que se despega a los 7.83 seg en la curva de regreso, en este intervalo de tiempo se analizaron las señales de amplitud y fase, ver figura 3.19.

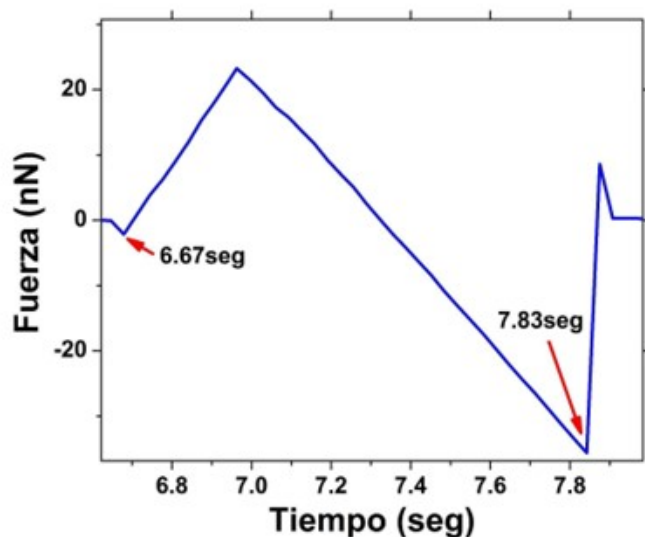


Figura 3.19: Fuerza vs tiempo medida sobre muestra estándar  $\text{LiNbO}_3$  con punta ElectricCont-G de budget sensors.

Ahora se analizó cómo se comporta la amplitud y la fase PFM durante este intervalo de tiempo variando la constante de tiempo del amplificador lock-in. En la figura 3.20 se puede observar que la amplitud más estable es para la constante de tiempo de 30 mseg, ya que los demás valores de constante de tiempo presentan muchas variaciones en el intervalo de tiempo de 6.67 a 7.83 seg, la constante de tiempo de 300 mseg, podría también ser utilizada, sin embargo, el posterior análisis de la fase nos sugiere que la constante de tiempo ideal es de 30 mseg.

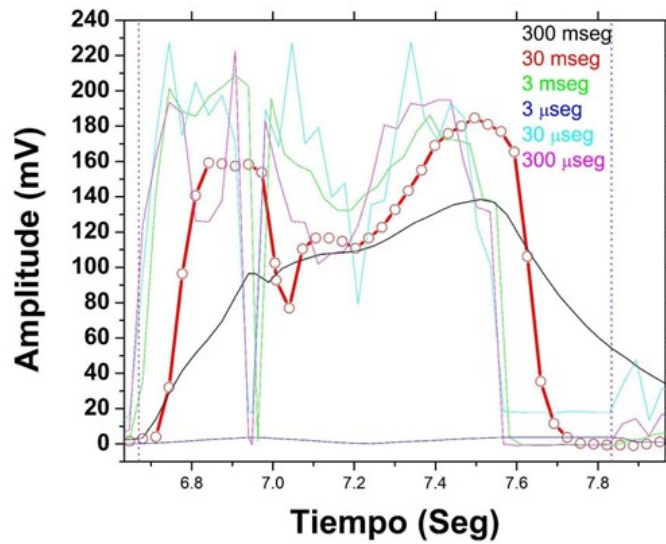


Figura 3.20: Amplitud vs tiempo medida sobre muestra estándar LiNbO3 con punta ElectriCont-G de budget sensors.

Ahora, se analizó qué pasa con la señal de fase PFM. En la figura 3.21 podemos observar que la fase obtenida para 30 mseg presenta una fase más estable en un intervalo mayor de tiempo en comparación con los demás valores de constante de tiempo, por este motivo establecemos el valor de 30 mseg como el ideal para realizar mediciones PFM con el modo de HD-PFM.

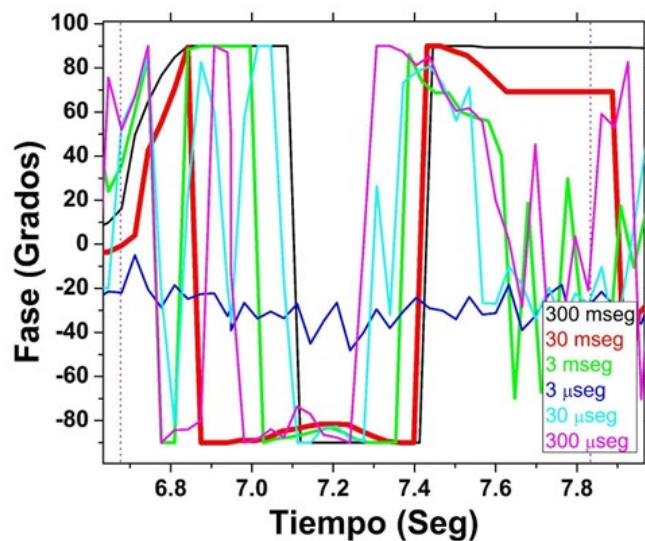


Figura 3.21: Fase vs tiempo medida sobre muestra estándar LiNbO3 con punta ElectriCont-G de budget sensors.

Se comprobó el resultado anterior realizando una medición de HD-PFM sobre la muestra estándar de  $\text{LiNbO}_3$  variando la constante de tiempo del amplificador lock-in. Como se puede observar en la figura 3.22, la amplitud y fase PFM obtenida con 30 mseg son las más cercanas a las señales ideales ya que en la amplitud se observan las paredes de dominio y la amplitud es uniforme en la zona de los dominios, siguiendo las reglas mencionadas al principio de este capítulo.

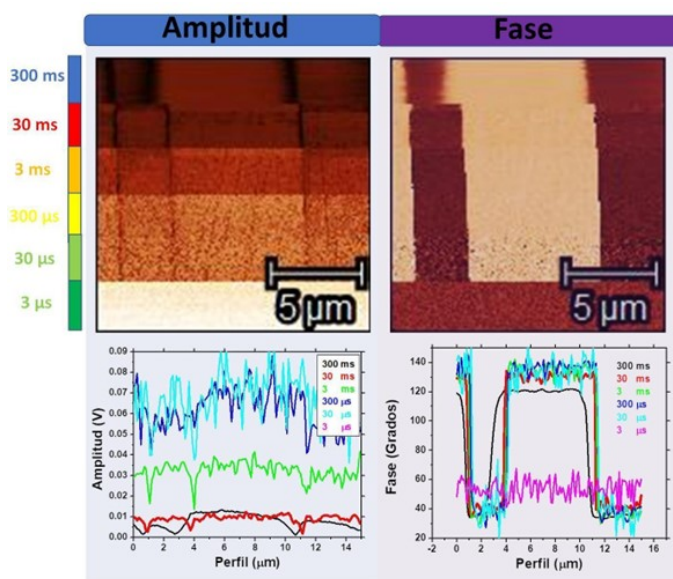


Figura 3.22: HD-PFM sobre muestra estándar  $\text{LiNbO}_3$  con punta ElectricCont-G de budget sensors con variación de la constante de tiempo del amplificador lock-in.

### Análisis de curvas de amplitud vs tiempo y fase vs tiempo variando el voltaje DC aplicado.

En esta sección se buscará establecer el voltaje DC que permite obtener imágenes PFM ideales, mediante el análisis de las curvas de amplitud y fase vs tiempo. Previamente se estableció que la constante de tiempo del amplificador lock-in ideal durante la medición HD-PFM es de 30ms, sin embargo, las mediciones de PFM tradicionales en contacto, se realizan regularmente a 3 ms, por lo que también incluimos el análisis de las señales PFM vs tiempo con una constante de tiempo de 3ms. Todas estas mediciones se realizaron con un voltaje AC de 2V.

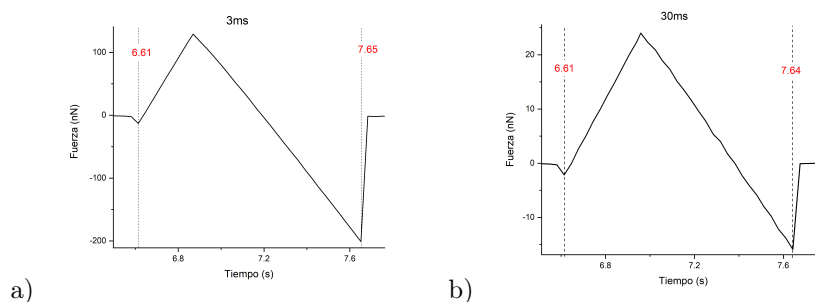


Figura 3.23: Curva de fuerza contra tiempo con a) 3ms y b)30ms de constante de tiempo.

Primero se estableció intervalo de tiempo en el cual la punta se encuentra en contacto con la superficie de la muestra. La figura 3.23 presenta los intervalos de tiempo de los dos casos con constantes de tiempo distintas.

Se observa que, aunque el comportamiento de las curvas sea aparentemente similar, es en el caso con 3ms que la curva detecta mucho mayor fuerza y también que alcanza el punto de fuerza máxima décimas de segundos antes que el caso de 30ms. El lapso entre ambos casos es casi idéntico.

Enseguida se analizó cómo se comporta la amplitud y la fase PFM durante este intervalo de tiempo para los dos valores de la constante de tiempo del amplificador lock-in.

En la figura 3.24 se puede observar que el comportamiento de la mayoría de las señales de fase a 3ms presentan un pico hacia abajo a 6.85 seg y se aprecia ruido intenso en la señal en el momento en que el cantiléver empieza a despegarse de la muestra.

Las señales con 5V y 4V DC presentan un pico hacia arriba y una señal muy baja a comparación del resto de las señales. Solo la señal con -2V no replica dicho comportamiento, coincidiendo con el voltaje establecido previamente analizando la pendiente de la curva de fuerza vs tiempo.

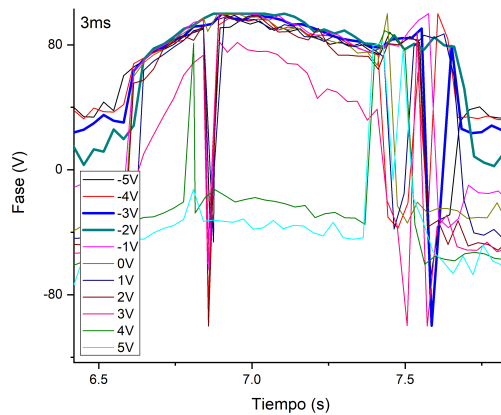


Figura 3.24: Gráfica de fase vs tiempo medida a una constate de 3ms.

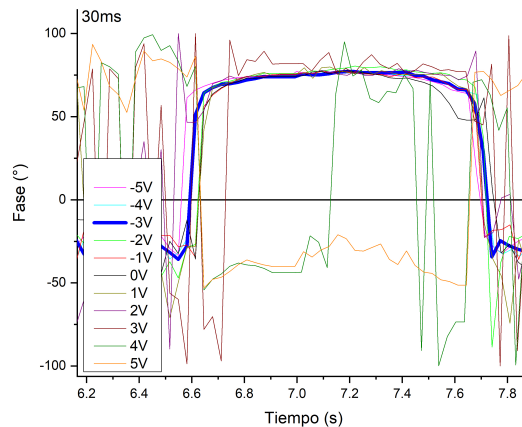


Figura 3.25: Gráfica de fase vs tiempo medida a una constate de 30ms.

En cambio, en la figura 3.25, para una constante de tiempo de 30 ms del amplificador lock-in, las señales de fase cuentan con un comportamiento más estable hasta momentos después de que acaba el contacto entre la muestra y el cantiléver. En general todas las señales mantienen un comportamiento semejante, siendo el caso de -5V, -4V y -3V DC las que no siguen dicho patrón.

Por lo que se refiere al análisis de las señales de amplitud de PFM vs tiempo, la figura 3.26 muestra el caso con una constante de tiempo de 3ms, donde se observa un pico dirigido hacia abajo en el momento en que la curva de fuerza llega a su valor máximo. También se puede notar que las señales presentan valores más bajos al iniciar y acabar el contacto que dentro del lapso de contacto, aun así, las señales duran menos que dicho lapso. Otro resultado a destacar es que los casos con -2V, -3V y -4V DC coinciden como las señales con mayor amplitud y el resto de los casos descienden en magnitud entre más aumentan los valores de voltaje DC.

Por otro lado, en la figura 3.27 se exhiben las señales de amplitud a una constante de tiempo de 30ms, resultando en señales con un pico hacia abajo en un momento después de que la curva de fuerza alcanza su punto máximo. Al contrario que el caso anterior, es en los puntos al iniciar y acabar el contacto que la señal alcanza sus puntos máximos en lugar que en la parte central del lapso de contacto. En este caso también se aprecia una secuencia en la magnitud de las señales, a mayor magnitud de voltaje DC, mayor será la señal.

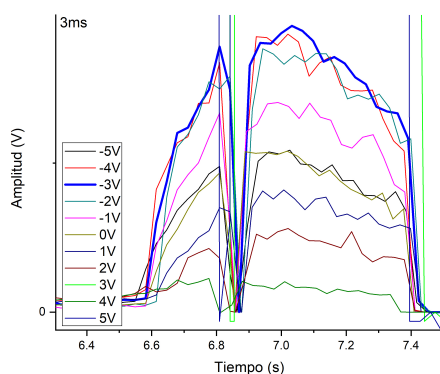


Figura 3.26: Gráfica de amplitud vs tiempo medida a una constate de 3ms.

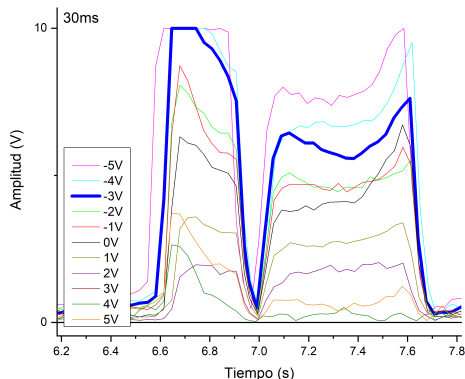


Figura 3.27: Gráfica de amplitud vs tiempo medida a una constate de 3ms.

Asimismo, se comparó el comportamiento de las señales de amplitud y fase contra las curvas de fuerza del mejor y peor voltaje DC a los dos valores de constantes de tiempos con los que se realizaron las mediciones.

En la figura 3.28 a) se comparan la fuerza vs tiempo, amplitud vs tiempo y fase vs tiempo, para el caso de 3ms de constante de tiempo con -3V de voltaje DC, donde resalta que la señal de amplitud dura un intervalo de tiempo menor del que dura el contacto. Además, la señal de fase incluye un pico dirigido hacia abajo momentos antes de que acabe el contacto. Este fue el caso con menor pendiente en su curva de fuerza vs distancia.

En la fig. 3.28 b) se muestran las curvas de fuerza vs tiempo, amplitud vs tiempo y fase vs tiempo, para el caso de 30 ms de constante de tiempo con -3V de voltaje DC. En contraste al caso anterior (3 ms), ambas señales se mantienen más estables aún en un intervalo mayor del tiempo del contacto al comparar con la curva de fuerza vs tiempo.

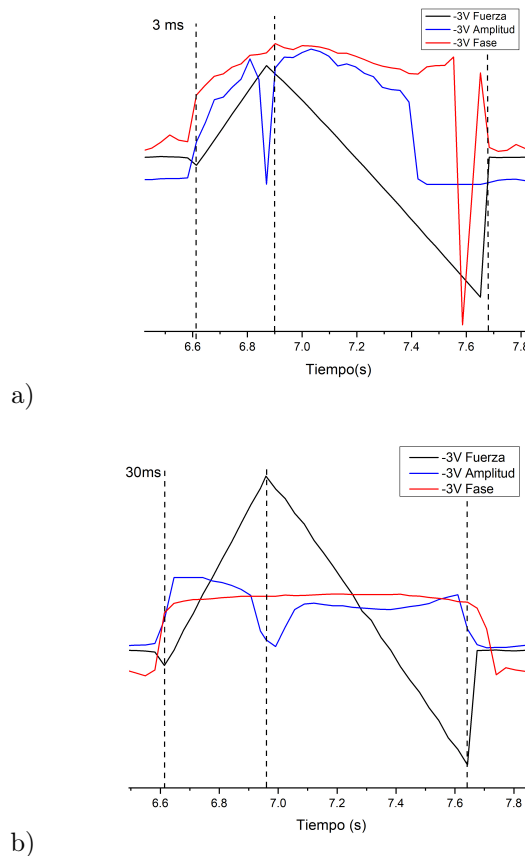


Figura 3.28: Gráfica comparativa de las posiciones de las señales de fuerza, amplitud y fase vs al tiempo a un voltaje DC de -3V con una constante de tiempo de a) 3ms y b) 30ms.

La señal de amplitud cuenta con un pico menos pronunciado, además, al inicio y final del contacto se aprecia un aumento en los valores de la señal a comparación que la parte durante el contacto.

Respecto a la señal de fase, está muestra un comportamiento más estable sin ningún tipo de perturbación dentro del momento de contacto. Estas diferencias en el comportamiento de las señales entre los dos valores de constante de tiempo también se hacen evidentes en los casos con peor voltaje DC.

## Resultados y discusión

### 3.3 Curvas de fuerzas vs tiempo

En las figuras 3.30 a) y b) se observan las señales con las dos diferentes constantes de tiempo a un voltaje DC de 2V.

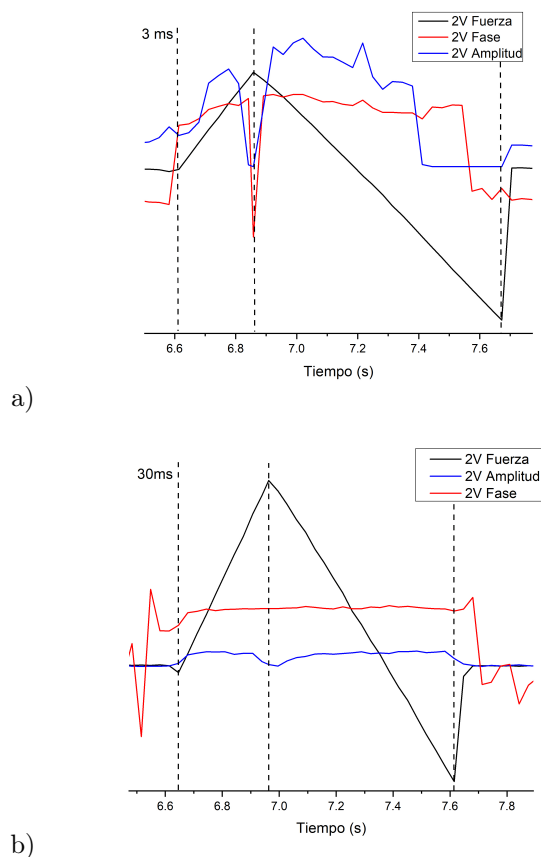


Figura 3.29: Gráfica comparativa de las posiciones de las señales de fuerza, amplitud y fase vs al tiempo a un voltaje DC de 2V con una constante de tiempo de a) 3ms y b) 30ms.

Finalmente, como ya establecieron los voltajes DC y AC con la menor influencia electrostática, además también se encontró la constante de tiempo ideal para las mediciones de PFM realizadas durante curvas de fuerza vs distancia. Entonces, a continuación, se presenta una imagen de HD-PFM completa sobre la muestra estándar  $\text{LiNbO}_3$  usando una velocidad de  $30 \mu\text{m/s}$ , set point 11.54 nN, 128 píxeles x 128 píxeles, se aplicaron 2V AC con 187 kHz, también se aplicó un voltaje DC de -3 Vdc, con una constante de tiempo del amplificador lock-in de 30 mseg. Con dicha configuración, el tiempo para tomar la imagen fue de 20 min.

Como podemos observar en la figura 3.30, la imagen de amplitud muestra claramente las paredes de dominio y no presenta contraste entre dominios con polarización contraria. Por otro lado, la fase presenta la distribución de polarización de los dominios ferroeléctricos con una diferencia de fase de aproximadamente de  $180^\circ$ , por lo que la imagen obtenida es una imagen ideal de HD-PFM. Adicionalmente, se presenta la imagen de fuerza de adhesión en la cual se puede observar algunos detalles de la superficie de la muestra, con esto se demuestra que se puede obtener más información con el modo HD-PFM en comparación con el PFM convencional.

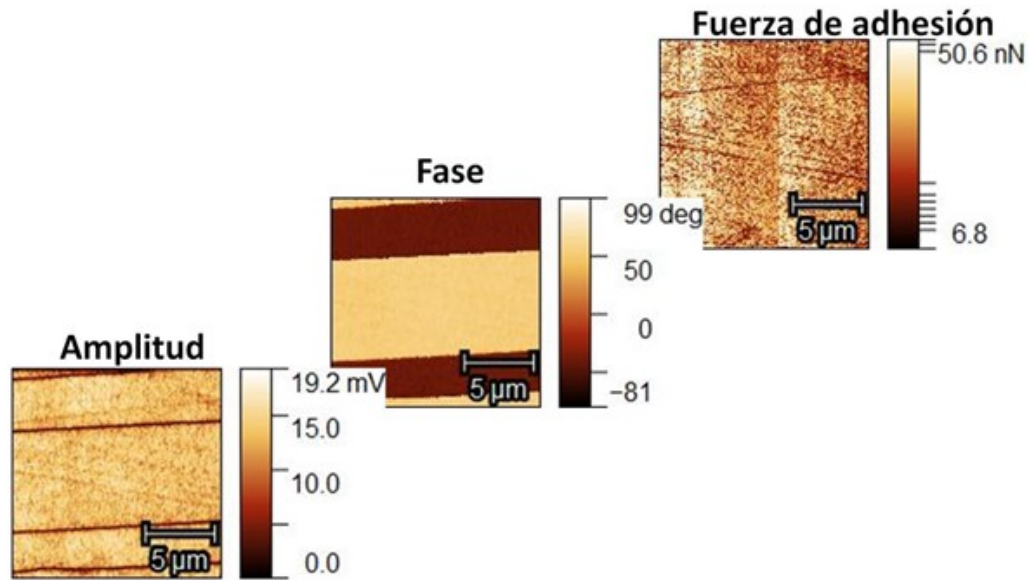


Figura 3.30: HD-PFM sobre muestra estándar  $\text{LiNbO}_3$  con punta ElectriCont-G de budget sensors.

### 3.3.3. Zona 4: Alejamiento

La zona 4 representa la sección de la curva de fuerza cuando el cantiléver logra despegarse de la superficie de la muestra y empieza a alejarse de ella hasta llegar a su posición inicial. En esta parte de la curva de fuerza se encuentra la información respecto a la fuerza de adhesión del material, pero por intereses de este trabajo se analizó las afectaciones que puede generar la fuerza electrostática en la curva de fuerza dentro de esta zona. La figura 3.31 presenta los resultados obtenidos y su comparación con los conseguidos dentro de la zona 1.

Se obtuvieron los valores de las pendientes para cada una de las curvas de fuerza a diferentes voltajes DC y 2V AC, con unas constantes de tiempo de 3 ms y otra de 30 ms.

Se observa que en la mayoría de los casos la pendiente de la curva de fuerza dentro de la zona 4 cuenta con una magnitud semejante a la pendiente de la curva en la zona 1. Esto indica que la fuerza de adhesión entre la muestra y la punta no afecta de manera drástica al análisis de curvas de fuerza y a la determinación de la fuerza electrostática al momento de alejarse el cantiléver de la muestra.

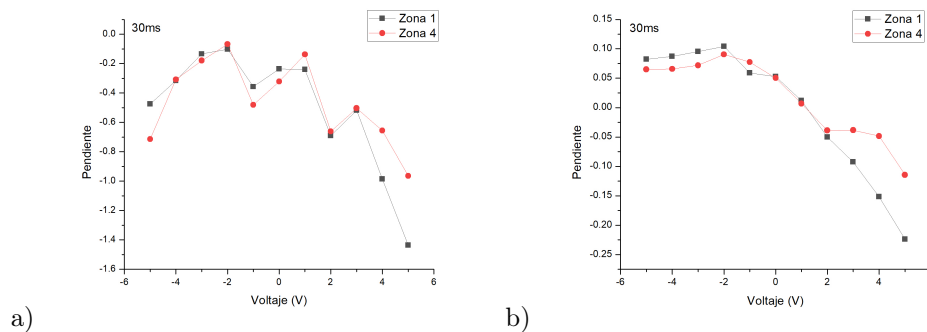


Figura 3.31: Pendientes de las curvas de fuerza vs tiempo dentro de la zona 1 y zona 4 para el caso con a) 3 ms y b) 30 ms de constante de tiempo.

### 3.4. Metodología

Gracias a los resultados recabados de los análisis previos, se presenta un diagrama de flujo que describe los pasos a seguir de la metodología mencionada en los objetivos de este trabajo. El proceso para la obtención de imágenes PFM y las curvas de fuerza vs distancia se encuentran descrito en el apéndice A.

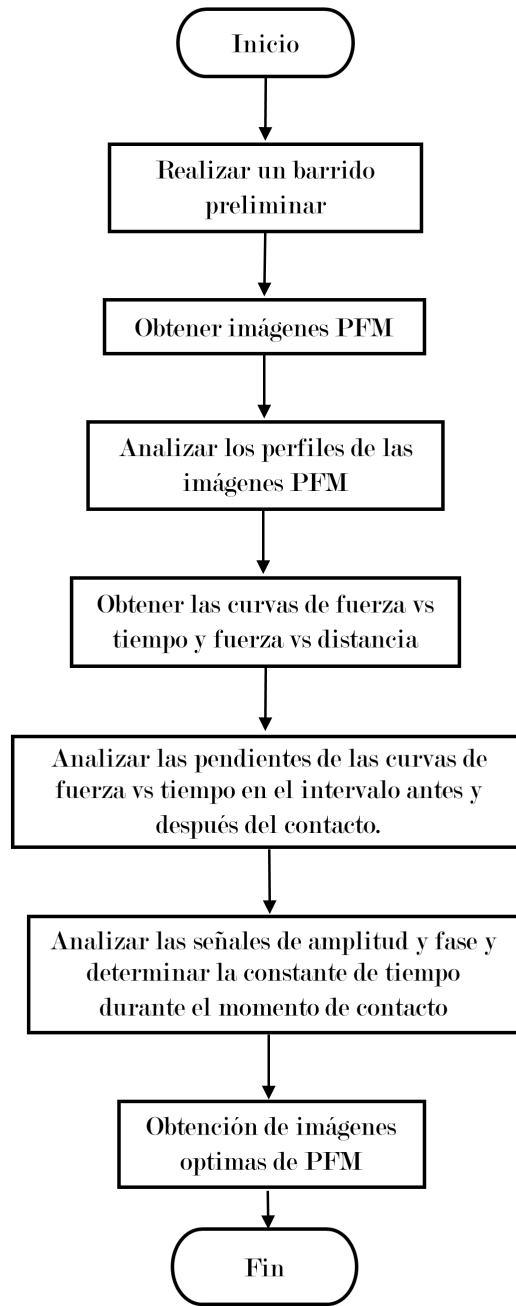


Figura 3.32: Diagrama de flujo que describe los pasos propuestos en la metodología.

## Capítulo 4

# Conclusiones

El presente trabajo consistió en el desarrollo de un método de medición PFM con el enfoque en curvas de fuerzas. A continuación, se presentan las conclusiones obtenidas:

- La aplicación de DC durante las mediciones PFM nos permitió determinar que el origen del artefacto principal que influye en estas caracterizaciones es la fuerza electrostática.
- Mediante el análisis de perfiles de imágenes de amplitud y fase variando el voltaje DC, se estableció una metodología que permite determinar el voltaje DC idóneo para contrarrestar el efecto electrostático durante las mediciones de PFM.
- Del análisis de curvas de fuerza vs tiempo en la región antes de que se establezca el contacto, se aprecia claramente la presencia de los artefactos relacionados con la fuerza electrostática, lo cual es asociado a la pendiente de la curva.
- En este trabajo se realizó por primera vez el análisis de las señales de amplitud y fase durante la medición de curva de fuerza. Estableciendo que el análisis de las curvas de amplitud y fase durante la medición de las curvas de fuerza vs tiempo en la zona de contacto puede servir para determinar cualitativa y cuantitativamente la contribución electrostática y el ajuste de parámetros de medición para lograr una mejor caracterización de materiales ferroeléctricos mediante piezorespuesta de fuerza atómica.



## Apéndice A

# Apéndice. Pasos específicos para medir PFM.

En este anexo se en lista los pasos que se realizaron en la medición de imágenes PFM y las curvas de fuerzas.

### A.1. Antes de la medición

1. Conectar los equipos a la toma de corriente.
2. Encender la computadora.
3. Encender el microscopio y abrir la aplicación “SmartScan” en el ordenador. En caso de que no iniciara correctamente, reiniciar la computadora y volver a intentarlo. No cerrar la ventana de texto, solo minimizarla.
4. Revisar si la punta que se encuentra en el microscopio sea la correcta para el experimento, en caso contraria deberá de cambiarse.
5. Colocar el láser sobre el brazo del cantiléver y dirigirlo hacia la ubicación deseada.
6. Colocar la muestra
7. Una vez que se tenga la punta adecuada y la muestra en su lugar, conectar los cables antes de realizar la aproximación de la punta a la muestra.
8. Aproximar la punta hacia a la muestra. Detenerse cuando se crea muy cerca de la muestra. El equipo no permitirá bajar la punta si el fotodetector no está bien posicionado.
9. Comenzar a descender la cámara hasta que se enfoque la punta. En esta posición corregir la mira de la cámara antes de seguir bajando hasta encontrar una imagen nítida de la muestra.
10. Desplazar por medio de los tornillos del portamuestras del microscopio para elegir una zona apropiada para nuestra medición.
11. Una vez definida el área de medición, sin mover la cámara, bajar lentamente la punta hasta empezar a verla frente a la lente de la cámara. Detenerse antes de que la veamos completamente.

12. Utilizar en el botón "Approach" para que el equipo empiece a bajar la punta automáticamente a la altura correcta. Es posible que el equipo marque error al realizar el descenso por lo que se debe repetir este paso hasta que marque que se realizó correctamente.
13. Se puede encender el Lock-In y/o conectar el cable a este para que empiece a pasar el voltaje.
14. Se selecciona en pantalla los canales que necesitamos. Topografía, Aux 1 y Aux 2.

## **A.2. Durante la medición**

### **A.2.1. Obtención de imágenes PFM**

1. Primero se encuentra la frecuencia de resonancia. Esta puede ser muy alta para puntas cortas y baja para puntas largas.
    - a. Cambiar los valores de voltaje AC a 1V Y voltaje DC a 0V.
    - b. Comprobar que todos los cables estén conectados.
    - c. Cambiar el área de medición a 0 m.
  2. Minimizar la ventana de microscopio y abrir la aplicación de "Labview" para medir la frecuencia de resonancia.
  3. Modificar los parámetros de medición y el nombre del archivo a como se necesite.
  4. En la parte superior dar inicio al cálculo. Localizar el valor de resonancia donde se encuentra el segundo pico más alto. Si no se logra obtener un segundo pico puede modificarse los parámetros de la medición.
  5. Abrir de nuevo la aplicación del microscopio y cambiar el área de medición a 5, 8 o hasta 10  $\mu\text{m}$ .
  6. Agregar el valor de frecuencia de resonancia en el amplificador. Este valor puede aumentar o disminuir hasta encontrar una señal de amplitud y fase que nos agrade.
  7. Empezar a hacer una primera medición con un valor de 0V para el voltaje DC y 1V para el voltaje AC. Esta medición de prueba muestra si es necesario ajustar algún parámetro.
  8. Una vez completo el paso anterior, modificar los valores de voltaje AC y DC en el amplificador. Por ejemplo, 0.5V para voltaje AC y -5V para voltaje DC.
  9. Antes de iniciar a medir, calcular a cada cuantos píxeles se debe realizar el cambio de voltaje DC en el amplificador. Se propusieron los siguientes valores para las variaciones de voltaje. Voltaje AC: 0.5V, 1V, 1.5V, 2V.  
Voltaje DC: -5V, -4V, -3V, -2V, -1V, 0V, 1V, 2V, 3V, 4V, 5V.
  10. Iniciar la medición y atentamente cambiar los valores de voltaje DC en el amplificador. Repetir esto con todos los valores de voltaje AC.
  11. Obtendrá 4 imágenes por las señales de amplitud y 4 por las señales de fase. Cada una cuenta con un valor constante de voltaje AC y con 11 franjas que representan los valores de voltaje DC.
-

### A.2.2. Obtención de curvas de fuerza

Este paso se debe realizar preferentemente después de la obtención de las imágenes PFM para no cambiar el área en donde se realizan las mediciones.

- Cambiar el modo de medición de microscopio a “Espectroscopia” y seleccionar la opción de curvas de fuerzas que se representa con "F/d"
- Seleccionar sobre la pantalla el punto (o los puntos) donde realizar la medición de curvas. Si es un grupo de puntos, estos deben estar dentro del mismo tipo de dominio (blanco o negro).
- Revisar que los parámetros de medición se encuentren correctos y cambiar el nombre y la dirección donde se guardará el archivo de la medición.
- Antes de iniciar, cambiarlos los valores de voltaje AC y DC en la pantalla del amplificador. Por ejemplo, 0.5V para voltaje AC y -5V para voltaje DC.
- Dar iniciar al equipo y esperar que termine de medir.
- Después de cada medición, cambiar el valor de voltaje DC, repitiendo los valores en la obtención de imágenes PFM.
- Repetir esto con todos los valores de voltaje AC.



## Apéndice B

# Apéndice. Análisis PFM en muestra de KNN

Después del desarrollo de la metodología con la muestra estándar de  $\text{LiNbO}_3$ , ahora se aplicará este procedimiento a una muestra de Niobato de Sodio-Potasio (KNN). Este es un tipo de material cerámico con propiedades ferroeléctricas, cuyo uso en la industria ha adquirido relevancia en las últimas décadas debido a su comportamiento ferroeléctrico.

### B.1. Imágenes PFM

La frecuencia de resonancia medida fue de 191kHz a un 1V de voltaje AC y 0V de voltaje DC. Se seleccionó una zona dentro de la muestra, con un área de  $15 \mu\text{m}$ , donde se encontró una topografía peculiar, que nos interesó conocer el comportamiento de los dominios sobre esa región.

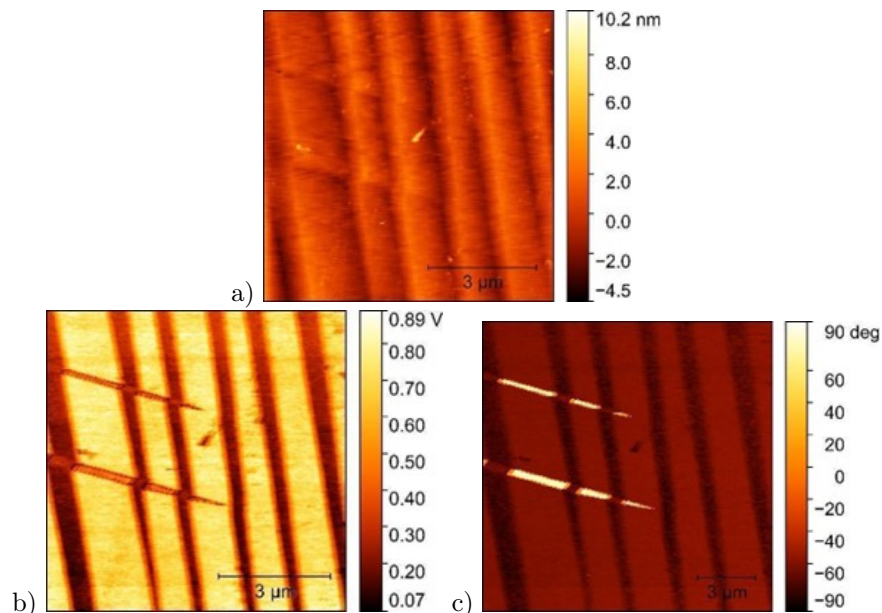


Figura B.1: Imagen de topografía, amplitud y fase de la muestra de KNN a 1V de voltaje AC y 0V de voltaje DC. Incisos a), b) y c) respectivamente

Apéndice. Análisis PFM en muestra de KNN  
B.1 Imágenes PFM

En la figura se debe resaltar la presencia de 2 franjas o "escalones" que resaltan sobre las imágenes de PFM (b) y c)) e incluso se logra apreciar levemente en la imagen de topografía (a)).

Una vez determinada el área, se continuo con la obtención de las imágenes PFM con las variaciones de voltaje. Estos fueron los resultados.

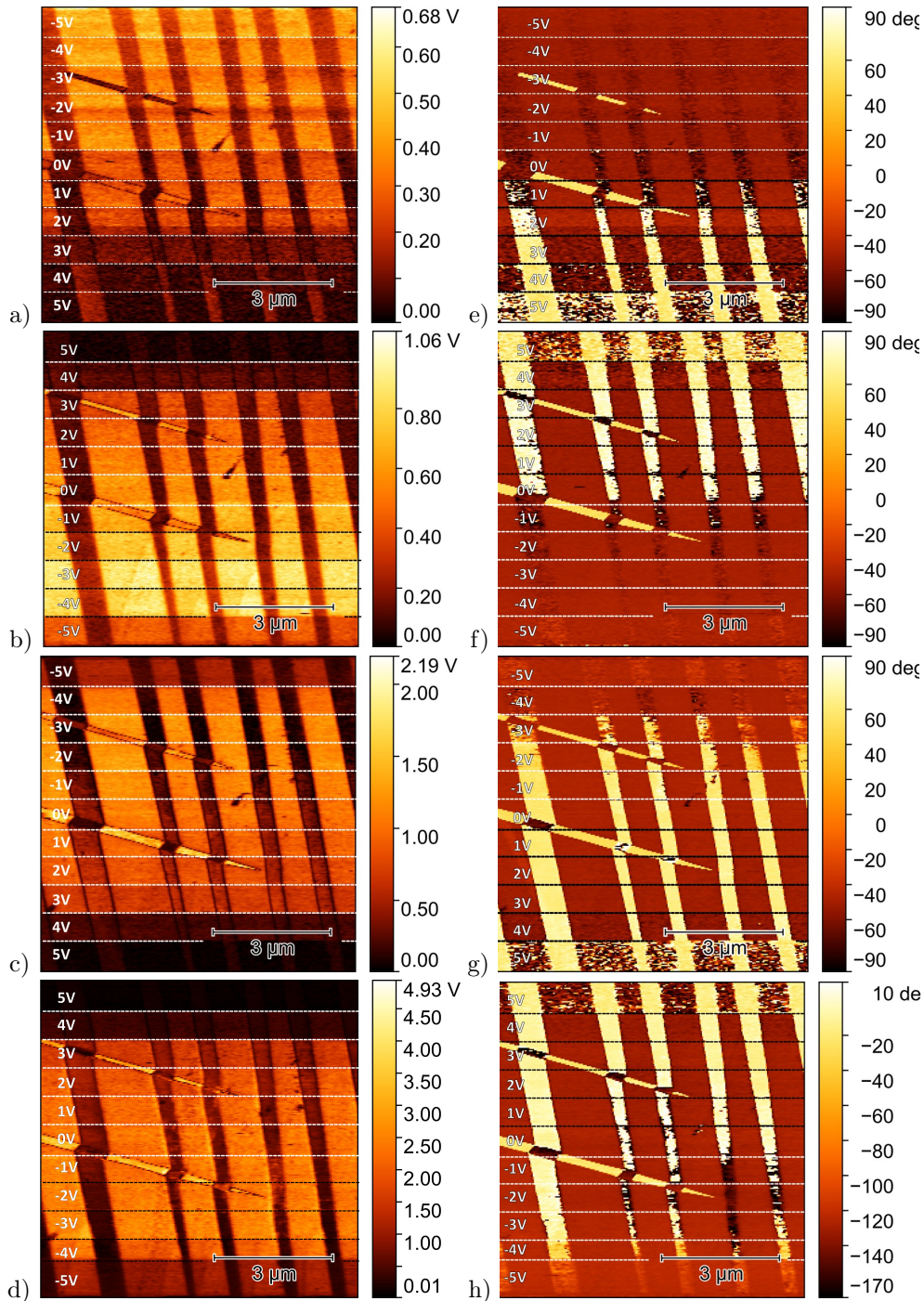


Figura B.2: Imágenes de amplitud y fase de KNN con un voltaje DC variable de -5V a 5V a valores de voltaje AC de a) y b) 0.5V, c) y d) 1V, e) y f) 1.5V y g) y h) 2V

En la figura B.2, son los incisos e), f), g) y h) que cumplen con los requisitos de una buena imagen de PFM. Estos se aprecian en los renglones con 3V y 4V.

## B.2. Perfiles

Continuando con el análisis, se miden los datos de los perfiles de las imágenes PFM anteriormente obtenidas y se calcula un promedio para su comparación. Las siguientes imágenes presentan los perfiles para las imágenes PFM con 1.5V Y 2V de voltaje AC respectivamente.

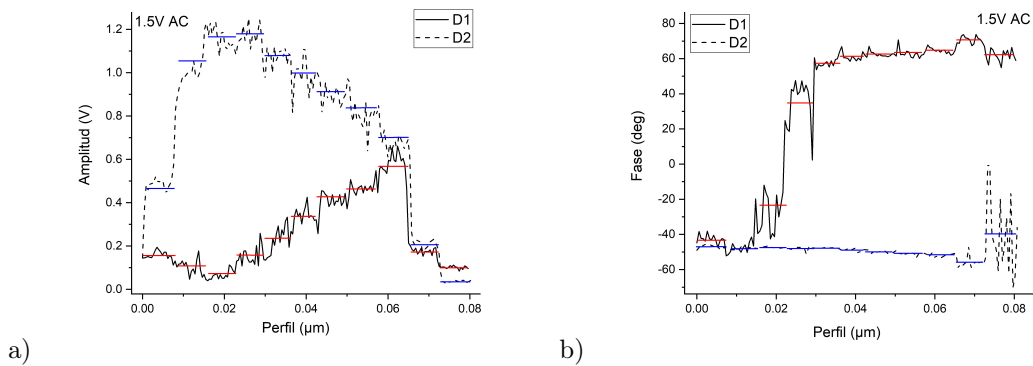


Figura B.3: Comparación de perfiles de los dominios para las señales de amplitud y fase a 1.5V de voltaje AC con variación de voltaje DC.

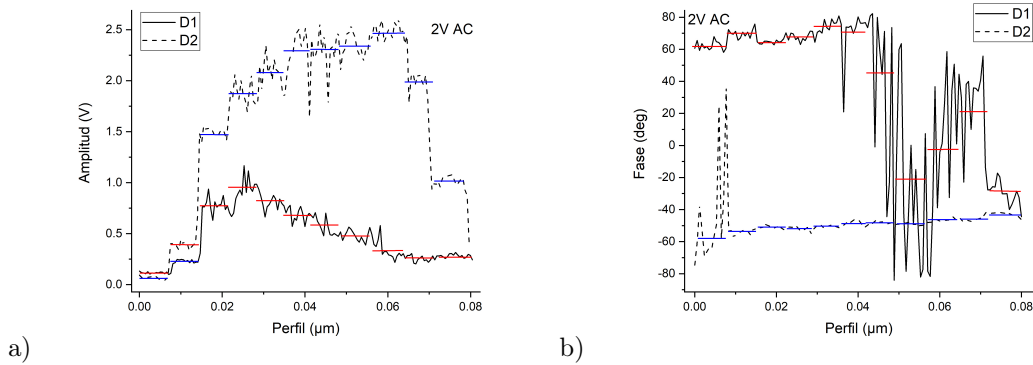


Figura B.4: Comparación de perfiles de los dominios para las señales de amplitud y fase a 1.5V de voltaje AC con variación de voltaje DC.

En los incisos b) de la figura B.4, se aprecia la presencia de picos muy grandes a diferencia del inciso b) de la figura B.3 que no cuenta con picos tan pronunciados, resultando en un valor promedio más coherente con lo esperado.

Continuando con el análisis, se calcula la diferencia de perfiles de amplitud y el valor de error de fase para compararlos y determinar el valor de voltaje AC y DC que favorezca a la medición.

En la figura B.5 se determina a los valores de 3V y 4V de voltaje DC, mientras que en la figura B.6 son los valores de 4V. Estos resultados coinciden con los observados en las imágenes PFM previamente mostradas. También se menciona el comportamiento de la curva de diferencia

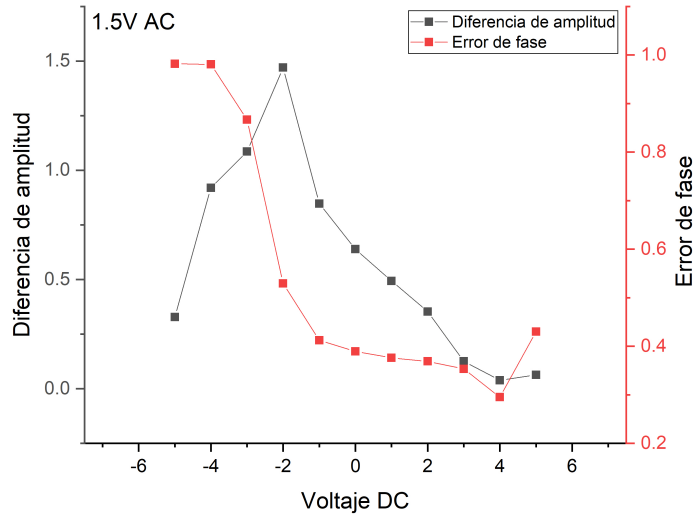


Figura B.5: Gráfica de comparación entre la diferencia de perfiles de las señales de amplitud y el error de fase con 1.5V de voltaje AC.

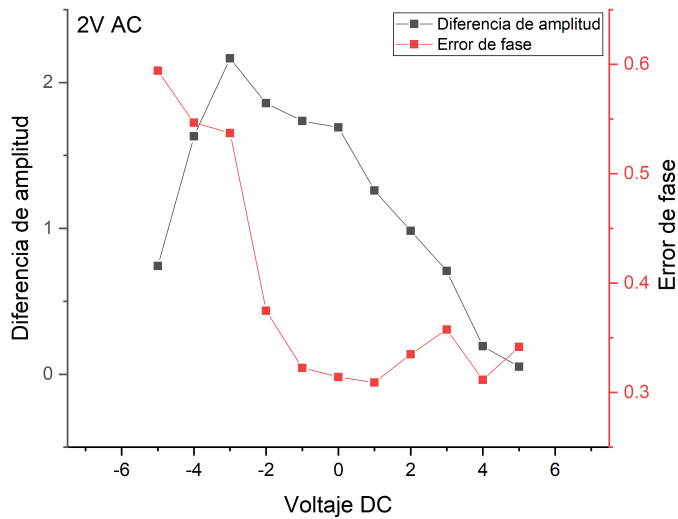


Figura B.6: Gráfica de comparación entre la diferencia de perfiles de las señales de amplitud y el error de fase con 2V de voltaje AC.

de amplitud a partir del -1V, ya que después de alcanzar un valor máximo, los siguientes valores descienden. Este comportamiento no fue observado en el análisis de  $\text{LiNbO}_3$ .

El análisis de este material no pudo ser completo por falta de tiempo, sin embargo, se presentaron los resultados que se encontraron hasta la etapa del análisis de perfiles que permiten predecir en cierta medida los resultados que se mostraría en el análisis de curvas de fuerza.

# Bibliografía

- [1] KIM, T. Y., KIM, S. K., AND KIM, S. W., (2018) *Application of ferroelectric materials for improving output power of energy harvesters*. Nano convergence, 5, 1-16.
- [2] MIAO, H., TAN, C., ZHOU, X., WEI, X. AND LI, F. (2014)., *More ferroelectrics discovered by switching spectroscopy piezoresponse force microscopy?* Europhysics Letters, 108(2), 27010.
- [3] BOROWIAK, A. S., BABOUX, N., ALBERTINI, D., VILQUIN, B., SAINT GIRONS, G., PELLOQUIN, S. AND GAUTIER, B. (2014), *Electromechanical response of amorphous LaAlO<sub>3</sub> thin film probed by scanning probe microscopies*. Applied Physics Letters, 105(1).
- [4] CHEN, Q. N., OU, Y., MA, F. AND LI, J. (2014), *Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy*. Applied Physics Letters, 104(24).
- [5] HONG, S. (2021). *Single frequency vertical piezoresponse force microscopy*. Journal of Applied Physics, 129(5).
- [6] GERVACIO-ARCINIEGA, J. J., MURILLO-BRACAMONTES, E. A., TOLEDO-SOLANO, M., FUENTES, J., PORTELLES, J., CRUZ-VALERIANO, E. AND CRUZ, M. P. (2020). *Discrimination of a ferroelectric from a non-ferroelectric response in PFM by phase analyses at the harmonics of the applied Vac*. Journal of Applied Physics, 127(19).
- [7] KIM, S., SEOL, D., LU, X., ALEXE, M., AND KIM, Y. (2017)., *Electrostatic-free piezoresponse force microscopy*. Scientific reports, 7(1), 41657.
- [8] DAHIYA, R. S., AND VALLE, M., (2013) *Robotic tactile sensing: technologies and system*.
- [9] DORTA DORTA, V. M., (2017). *Introducción a los ferroeléctricos cerámicos*.
- [10] ATTA, N. F., GALAL, A., AND EL-ADS, E. H. , (2016) *Perovskite nanomaterials—synthesis, characterization, and applications*. Perovskite Materials—Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications, 107-151.
- [11] WEBBER, K. G., VÖGLER, M., KHANSUR, N. H., KAESWURM, B., DANIELS, J. E., AND SCHADER, F. H. ,(2017) *Review of the mechanical and fracture behavior of perovskite lead-free ferroelectrics for actuator applications*. Smart Materials and Structures, 26(6), 063001.
- [12] PRESTI, D. A., (2020). *Desarrollo de dispositivos ópticos integrados por escritura láser para tecnologías fotónicas*.
- [13] OCÓN-ARELLANES, J. A., MURILLO-RAMÍREZ, J. G., AMÉZAGA-MADRID, P., AND MIKI-YOSHIDA, M., (2014). *Synthesis, microstructural and optical characterization of LiNbO<sub>3</sub> thin films deposited by aerosol assisted chemical vapor deposition*. Acta Universitaria, 24(4), 21-26.
- [14] LÓPEZ SAHUQUILLO, J., (2015). *Propiedades ópticas del Niobato de Litio con nanopartículas de Plata (Bachelor's thesis)*.

- [15] WEIS, R. S., AND GAYLORD, T. K.,(1985) *Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure*. Applied Physics A, 37, 191-203.
- [16] LABORATORIO NACIONAL DE INVESTIGACIONES EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA (LINAN). (S/F)., *Microscopio de Fuerza Atómica (ATM)*. Linan-ipicyt.mx. Recuperado de [http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio\\_de\\_Fuerza\\_Atómica.html](http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atómica.html)
- [17] BINNIG, G., QUATE, C. F., AND GERBER, C.(1986), *Atomic force microscope*. Physical review letters, 56(9), 930.
- [18] SUDARSAN, V. (2017). *Materials for hostile chemical environments*. In Materials Under Extreme Conditions (pp. 129-158). Elsevier.
- [19] PARKSYSTEMS.COM, *Contact mode*. (s/f). Recuperado de <https://www.parksystems.com/park-spm-modes/91-standard-imaging-mode/223-basic-contact-afm-dynamic-force-microscope-dfm?highlight=WyJjb250YWw0IiwY29udGFjdCciLCInY29udGFjdCJd>
- [20] NADER, S. (2018). *Structural studies on inhibition mechanisms, oligomerization and DNA binding of the transcription regulator Fur: from in silico simulations to in vitro biological assays* (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [21] NT-MDT (S/F)., *Contact AFM*.Ntmdt-si.com. Recuperado de <https://www.ntmdt-si.com/resources/spm-principles/atomic-force-microscopy/contact-afm>
- [22] M. ALEXE, A. GRUVERMAN (EDS.).,(2004) *Nanoscale characterisation of ferroelectric materials: scanning probe microscopy approach*. Springer Science and Business Media.
- [23] KHOLKIN, A., KISELEV, D. AND HEREDIA-BARBERO, A. (2011). *Chapter 2281 - Piezoresponse Force Microscopy*.
- [24] BALKE, N., JESSE, S., AND KALININ, S. ROGER PROKSCH, ASYLUM RESEARCH., *Piezoresponse Force Microscopy with Asylum Research AFMs*Center for Nanophase Materials Sciences (CNMS) at Oak Ridge National Laboratory
- [25] PARKSYSTEMS.COM. (S/F)., *Piezoresponse Force Microscopy (PFM)*. Recuperado de <https://www.parksystems.com/index.php/park-spm-modes/dielectric-piezoelectric-properties/230-piezoelectric-force-microscopy-pfm>
- [26] XU, T. B.,(2016). *Energy harvesting using piezoelectric materials in aerospace structures*. In Structural Health Monitoring (SHM) in Aerospace Structures (pp. 175-212). Woodhead Publishing.
- [27] BALKE, N., MAKSYMOVYCH, P., JESSE, S., HERKLOTZ, A., TSELEV, A., EOM, C. B. AND KALININ, S. V., (2015). *Differentiating ferroelectric and nonferroelectric electromechanical effects with scanning probe microscopy*. ACS nano, 9(6), 6484-6492.
- [28] KALININ, S. V., RODRIGUEZ, B. J., JESSE, S., SEAL, K., PROKSCH, R., HOHLBAUCH, S. AND VERTEGEL, A. A. (2007)., *Towards local electromechanical probing of cellular and biomolecular systems in a liquid environment*. Nanotechnology, 18(42), 424020.
- [29] WANG, K., LU, Y., CHENG, J., ZHU, X. AND JI, L. (2020)., *Quantitative electrostatic force measurement and characterization based on oscillation amplitude using atomic force microscopy*. AIP Advances, 10(1).
- [30] OLUBOWALE, O. H., BISWAS, S., AZOM, G., PRATHER, B. L., OWOSO, S. D., RINEE, K. C., AND GARNO, J. C. (2021), . *"May the force be with you!" Force-volume mapping with atomic force microscopy*. ACS omega, 6(40), 25860-25875.

[31] NANOSURF AG. (S/F). , *Force Spectroscopy*. nanosurf. Recuperado de *https* :  
*//www.nanosurf.com/en/support/afm – modes – overview/force – spectroscopy*