



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
"Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez"

"Películas delgadas de Bismuto y Óxido de Hierro depositadas por el método de ablación láser"

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA

PRESENTA:
Jonathan Vera Montes

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Dagoberto Cardona Ramírez

Morelia, Michoacán marzo de 2021

Declaración de responsabilidad

Declaro que esta tesis titulada “Películas delgadas de Bismuto y Óxido de Hierro depositadas por el método de ablación láser” es un trabajo original de mi investigación y ha sido escrita en su totalidad por Jonathan Vera Montes.

Declaro que esta tesis de investigación no constituye en ninguna de sus partes un plagio del trabajo material o intelectual de ningún otro autor.

Declaro que esta tesis es prácticamente en su totalidad mi propio trabajo, la contribución colaborativa ha sido indicada claramente y reconocida.

Declaro que esta tesis no contiene material que haya sido aceptado o presentado para obtener cualquier otro grado académico, otro título o diploma en una universidad u otra institución de educación superior diferente a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

Declaro que se han proporcionado las debidas referencias sobre toda la literatura y los recursos de apoyo respetando íntegramente el contenido científico de los trabajos citados, y que la presente tesis es original en su totalidad y no se deriva de ningún trabajo citado.

Autor

Jonathan Vera M.
Jonathan Vera Montes

Morelia, Michoacán febrero 08 de 2021

Índice General

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Agradecimientos	3
Capítulo I	4
1.1 Introducción	4
1.2 Justificación	6
1.3 Objetivos.....	7
1.3.1 Objetivo general.....	7
1.3.2 Objetivos específicos	7
1.4 Antecedentes	8
Capítulo II.....	12
2.1 Metodología	12
2.2 Técnica de ablación láser	13
2.2.1 Equipo y material utilizado.....	14
2.3 Diagnóstico de plasmas.....	15
2.3.1 Sonda de Langmuir	15
2.3.2 Equipo y material utilizado.....	22
2.4 Técnicas de caracterización	22
2.4.1 Difracción de rayos X	22

2.4.2 Equipo y material utilizado.....	26
2.5 Propiedades ópticas de las películas	26
2.5.1 El espectro electromagnético	26
2.5.2 Origen de los espectros UV-Vis	27
2.5.3 Transmitancia y Absorbancia	30
2.6 Medidas eléctricas.....	30
2.6.1 Equipo y material utilizado.....	33
Capítulo III.....	34
3.1 Resultados y discusión.....	34
3.1.1 Construcción de un calentador de substratos	34
3.1.2 Ablación de un blanco de ITO	38
3.1.3 Ablación de un blanco de Bismuto	45
3.1.4 Ablación de un blanco de Óxido de Hierro.....	58
Conclusiones.....	66
Expectativas	67
Bibliografía.....	68

Resumen

Los materiales multiferroicos han despertado un gran interés en la comunidad científica durante las últimas décadas, en especial, la Ferrita de Bismuto, ya que es el único material conocido de una sola fase que a temperatura ambiente presenta propiedades multiferroicas. En este trabajo, se utilizó la técnica de ablación láser, ya que es una de las técnicas más apropiadas para la síntesis de la Ferrita de Bismuto, sobre blancos de Bismuto y Fe_2O_3 , los cuales fueron depositados, de manera independiente, sobre vidrio a temperatura ambiente, y para ser usado como electrodo inferior se depositó Óxido de Indio y Estaño (ITO) sobre Silicio a una temperatura del sustrato de 650°C y a presión base del orden de $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$. Los parámetros de plasma, como lo son la energía cinética promedio de los iones E_c y la densidad del plasma N_p se controlaron mediante la utilización de la sonda de Langmuir.

Se lograron películas delgadas con espesores desde los 20 nm hasta los 88 nm , tal como se confirmó mediante la técnica de perfilometría. Los patrones de difracción de rayos X mostraron que las películas de Bismuto crecieron policristalinas, en contraste, las películas de Óxido de Hierro se presentaron amorfas. Por medio de la espectroscopía UV-Vis, se logró medir el valor de la banda prohibida tanto para las películas de Bismuto como de Óxido de Hierro, logrando valores de $E_g = 2.23 \text{ eV}$ y $E_g = 2.62 \text{ eV}$, respectivamente.

Palabras claves: Multiferroicos; Ferrita de Bismuto; ablación láser; sonda de Langmuir; parámetros de plasma.

Abstract

Multiferroic materials have aroused great interest in the scientific community in recent decades, especially Bismuth Ferrite, since it is the only known single-phase material that exhibits multiferroic properties at room temperature. In this work, the laser ablation technique was used, since it is one of the most useful techniques for the synthesis of Bismuth Ferrite, on Bismuth and Fe_2O_3 targets, which were deposited, independently, on glass at room temperature, and to be used as a lower electrode, Indium Tin Oxide (ITO) was deposited on Silicon at a substrate temperature of 650°C and base pressure of the order of $\sim 10^{-4}$ Pa. The plasma parameters, such as the average kinetic energy of the ions E_c and the density of the plasma N_p were controlled using the Langmuir probe.

Thin films with thicknesses from 20 nm to 88 nm were achieved, as confirmed by profilometry technique. The X-ray diffraction patterns showed that the Bismuth films grew polycrystalline, in contrast, the Iron Oxide films were amorphous. By means of UV-Vis spectroscopy, it was possible to measure the value of the forbidden band for both the Bismuth and the Iron Oxide films, achieving values of $E_g = 2.23$ eV and $E_g = 2.62$ eV, respectively.

Keywords: Multiferroics; Bismuth Ferrite; laser ablation; Langmuir probe; plasma parameters.

Agradecimientos

Agradezco de manera especial a mi asesor, el profesor Dagoberto Cardona, por brindarme sus conocimientos y apoyo durante mi trabajo de investigación.

Agradezco al CONACYT por la beca de maestría con la cual pude financiar mis estudios y gastos durante el tiempo de permanencia en México.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, que, a través de su posgrado de Maestría en Ingeniería Física, me brindó la oportunidad de cursar mis estudios con ellos.

Agradezco a Jesús Rangel por brindarme su colaboración y sus conocimientos durante mi trabajo de investigación.

Agradezco a Mario Alejandro Millán Franco y a su profesora Hailin Zhao Hu quienes me brindaron la oportunidad de realizar las medidas de rayo X, SEM y UV-Vis en las instalaciones del Instituto de Energías Renovables de la UNAM con sede en Cuernavaca.

Agradezco de manera especial a María Luisa Ramón García, técnica del equipo de rayos X del Instituto de Energías Renovables de la UNAM con sede en Cuernavaca, por las medidas.

Capítulo I

1.1 Introducción

El BFO tiene cinco fases cristalinas, entre las que se destaca la Ferrita de Bismuto, $BiFeO_3$, la cual posee una estructura cristalina tipo Perovskita (figura 1) con fórmula ABX_3 [1] distorsionada en la dirección [111], tal distorsión es la responsable de que esta estructura presente un comportamiento multiferroico (MF) lo cual quiere decir, que presenta propiedades simultáneas de ferroelectricidad y ferromagnetismo, que la hace destacar en el desarrollo de memorias basadas en el efecto magnetoelectrico (FeRAM). Sin embargo, su síntesis es difícil debido a que tiene una estabilidad térmica en una región muy pequeña de temperaturas [2].

La Ferrita de Bismuto es antiferromagnética con una temperatura de Néel de aproximadamente $T_N \approx 380^\circ\text{C}$ y ferroeléctrica con una temperatura de Curie de aproximadamente $T_c \approx 810^\circ\text{C}$ [2].

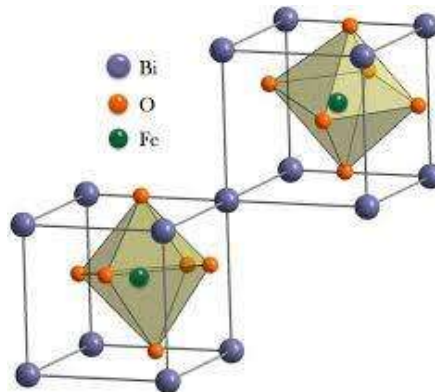


Figura: 1. Celda unitaria de la Ferrita de Bismuto. (Gabriel Rojas).

Para alcanzar las propiedades ferroeléctricas, se deben tener corrientes de fuga pequeñas en las películas de *BFO*, lo cual se logra si durante el proceso de síntesis la presión de Oxígeno en el ambiente se aumenta, ya que esto podría favorecer el estado de valencia +3 en lugar del +2 en los iones de Hierro que es responsable de la alta conductividad de estas películas [3]. Es importante resaltar que en muchos trabajos se han logrado buenas propiedades ferroeléctricas depositando películas delgadas epitaxiales y policristalinas por medio de la técnica llamada Ablación láser [4]–[6].

Por otra parte, en los últimos años, materiales piezoeléctricos libres de Plomo como por ejemplo el *BFO* han sido investigados para reemplazar al Titanato de Circonato de Plomo ($Pb(Zr,Ti)O_3$) (PZT) en dispositivos de generación y recolección de energía. La Ferrita de Bismuto (*BFO*) posee una alta polarización, $60 \mu C/cm^2$, y fuerte respuesta piezoeléctrica, $\sim 70 pm/V$, comparables a las del *PZT*, con el añadido de que los elementos que componen la Ferrita de Bismuto son biocompatibles. Sin embargo, la síntesis del *BFO* cuenta con algunos inconvenientes como por ejemplo elevadas corrientes de fuga y elevados campos coercitivos de polarización. Por lo tanto, se necesitan técnicas de fabricación en las que se aborden conceptos nanoestructurales por medio de la técnica de ablación láser [3], [4], [7], [8]. Así, los objetivos de este proyecto abordarán el crecimiento y optimización de películas de *BFO* con coeficientes piezoeléctricos comparables al *PZT* y las menores densidades de corrientes de fuga, $< 10^{-8} A/cm^2$.

1.2 Justificación

La fabricación de películas delgadas juega un papel muy importante en aplicaciones electrónicas, ópticas, celdas solares, entre otras [2], de tal manera que se han desarrollado diferentes técnicas para su crecimiento, entre las que destaca la técnica denominada ablación láser, la cual se implementará en este trabajo ya que permite tener un buen control sobre ciertas propiedades de los materiales que son depositados.

Por otra parte, las películas delgadas de Ferrita de Bismuto, $BiFeO_3$, muestran un fuerte acoplamiento entre las propiedades eléctricas y magnéticas a temperatura ambiente que la hacen muy atractiva para aplicaciones en espintrónica y magnetoelectrónica [9]–[12]. Pero, a pesar de la gran cantidad de estudios referentes al crecimiento de películas de este material, todavía se presentan dificultades en su síntesis, debido a la volatilidad y bajos puntos de fusión del Bismuto y del Bi_2O_3 , que hacen difícil la fabricación de la Ferrita de Bismuto con las composiciones adecuadas, ya que, generalmente, aparecen fases secundarias tales como las fases Bi_2O_3 y Fe_2O_3 , las cuales degradan las propiedades de las películas [13]. Por estas razones, este trabajo, se propone implementar la técnica de ablación láser sobre dos blancos de Bi y Fe_2O_3 que, junto al desarrollo de la técnica de caracterización de plasmas por medio de la sonda de Langmuir, permitan tener un cierto control de las fases y poder determinar las condiciones de crecimiento en las que estas se presentan.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Fabricar películas delgadas de Bismuto y Óxido de Hierro por medio de la técnica de ablación láser y optimizar las condiciones de ablación sobre estos dos blancos para su futura combinación en la síntesis de la Ferrita de Bismuto.

1.3.2 Objetivos específicos

Optimizar las condiciones de depósito y de ablación sobre los blancos de Bismuto, Óxido de Hierro e ITO para determinar las fluencias más apropiadas que se aplicarán sobre los diferentes blancos.

Usar la técnica de diagnóstico de plasmas, llamada sonda de Langmuir, para medir los parámetros de los plasmas que se producen durante la síntesis de las películas.

Implementar la sonda de Langmuir con el propósito de correlacionar las propiedades de las películas en función de los parámetros del plasma.

Depositar películas delgadas de Bismuto, Óxido de Hierro e ITO, el cual servirá como electrodo inferior en el que posteriormente se crecerán películas de BFO, bajo diferentes parámetros de plasma con el objetivo de determinar la relación que estos tienen en las propiedades físicas de los materiales depositados.

Implementar y calibrar un calentador de sustratos de tal manera que se pueda llegar hasta una temperatura de 650°C para mejorar in situ la cristalinidad de las películas depositadas.

Determinar el ancho de banda prohibida por medio de la espectroscopía UV-Visible.

1.4 Antecedentes

En la Ferrita de Bismuto, la polarización electrónica es causada por el par electrónico libre del Bi^{3+} que ocupa el sitio A de la estructura de la Perovskita, por otra parte, la magnetización es debida a la posición B dada por el Fe^{3+} el cual posee electrones desapareados en orbitales d [1]. Es importante resaltar que la Ferrita de Bismuto es el único material cerámico multiferroico a temperatura por encima del ambiente, lo que despierta gran interés en diversas aplicaciones.

La Ferrita de Bismuto es antiferromagnética con una temperatura de Néel de aproximadamente $T_N \approx 380^\circ\text{C}$ y ferroeléctrica con una temperatura de Curie de aproximadamente $T_C \approx 810^\circ\text{C}$ [2].

Para alcanzar las propiedades ferroeléctricas, se deben tener corrientes de fuga pequeñas, lo cual se logra si, durante el proceso de síntesis, la presión de Oxígeno se reduce, ya que esto podría causar fluctuaciones en los estados de valencia de los iones de Hierro introduciendo vacancias de Oxígeno [2]. Es importante resaltar que en muchos trabajos se han logrado buenas propiedades ferroeléctricas depositando películas delgadas epitaxiales y policristalinas por medio de la técnica llamada Deposición por medio de un Láser Pulsado (Pulsed Laser Deposition) [4]–[6]. Sin embargo, la mayor parte de estos trabajos se han centrado en optimizar las propiedades

microestructurales y pocos se han centrado en lo relacionado con los aspectos estequiométricos y de los defectos en las propiedades ferroeléctricas [14].

Hay muchos trabajos en los que se han logrado películas delgadas de $BiFeO_3$ con una sola fase y que poseen una alta resistividad por medio de la ablación láser [3], [4], [7], [8] y trabajando en atmósferas controladas de Oxígeno [13].

Por otro lado, es importante que las películas de BFO tengan una alta resistividad eléctrica, ya que, en la medición de las propiedades ferroeléctricas, si las muestras son conductoras, el campo eléctrico aplicado, en lugar de inducir una polarización eléctrica, produciría un incremento en la corriente eléctrica. Se han reportado artículos en los que se han alcanzado resistividades eléctricas alrededor de $10^8 - 10^{12} \Omega cm$ que presentan curvas de histéresis ferroeléctricas saturadas [3].

Cabe resaltar que la presión de Oxígeno es muy importante durante el crecimiento de las películas, en el proceso de ablación láser, ya que decide en la estequiometría lo que es importante, ya que, una desviación en el nivel estequiométrico del Oxígeno lleva a que el Hierro cambie de iones de valencia +3 a +2 resultando en una alta conductividad [3].

Se han llevado a cabo crecimientos de películas delgadas de BFO sobre diferentes sustratos y se han estudiados sus propiedades eléctricas. Entre todas las técnicas, la ablación láser ha probado ser una de las mejores para la obtención de dichas películas sobre sustratos monocristalinos de $DyScO_3$ y $SrTiO_3$ mostrando valores de polarización superiores a $100 \mu C/cm^2$ para películas de BFO con orientación (111) [15].

Se han encontrado mediciones experimentales con el objetivo de calcular la banda prohibida del $BiFeO_3$ usando la técnica de espectroscopía de absorción en el UV-Visible y elipsometría los cuales han revelado valores de aproximadamente $2.5 eV$ [16], [17]. Recientemente, se han crecido películas delgadas con epitaxia de $BiFeO_3$ por medio de ablación

láser en los que se han reportado valores de ancho de banda prohibida de entre 2.66 y 2.81 eV [18], [19].

Existen reportes del efecto de la variación de la estequiometría en películas delgadas de $BiFeO_3$ depositadas por medio de la técnica de Spin Coating. Las cantidades de Hierro o Bismuto fueron modificadas para producir películas con déficit o exceso de Bismuto [14]. En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas.

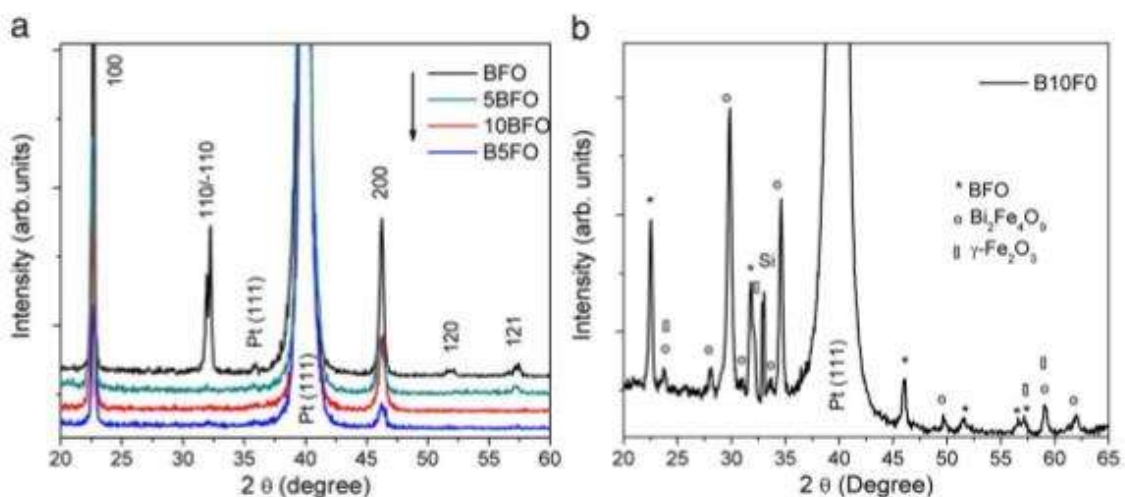


Figura: 2 Patrones de difracción de rayos X de películas de $BiFeO_3$ con variación en la estequiometría.

Las muestras etiquetadas como $xBFO$ fueron producidas con algún exceso de Bismuto, mientras que las muestras etiquetadas como $BxFO$ fueron producidas con un exceso de Hierro. Aquí se aprecia que con un exceso de un 10% de Bismuto, los patrones de rayos X exhibieron reflexiones correspondientes solo al BFO puro y al sustrato. Por otra parte, las muestras con un exceso de Hierro de un 10% presentaron la fase $Bi_2Fe_4O_9$, junto con una tercera fase identificada como $\gamma - Fe_2O_3$.

Con un exceso del 5%, toma lugar la orientación preferencial (100). Resultados similares han sido reportados para el *BFO* con un exceso del 10% de Bismuto por H. Liu et al. [20] en el cual la orientación de estas películas fue atribuida a la coincidencia de los parámetros de red entre el substrato de *Pt*(111) y la película depositada.

En un trabajo hecho por S. Fujino et al. [13] mostraron que con la ayuda de substratos de *SrTiO₃* (*STO*) orientados en la dirección (100), se obtuvieron películas de *BiFeO₃* con epitaxia en la dirección (001) para presiones de Oxígeno superiores a 1 *mTorr*. La fracción de volumen de la fase *BFO* pura aumentó a medida que se incrementaba la presión. Para presiones de Oxígeno inferiores a 20 *mTorr* se observó la formación de una fase secundaria de *Fe₂O₃*. La intensidad de los picos asociados con esta fase incrementó a medida que se disminuía la presión. La fase pura de *BiFeO₃* fue identificada por medio de *DRX* para presiones entre 5 y 50 *mTorr*.

Capítulo II

2.1 Metodología

Depositar películas delgadas de Bi y Fe_2O_3 por medio de la técnica de ablación láser.

Mediante la sonda de Langmuir, se llevará el control de las condiciones experimentales del crecimiento de las películas.

Para cada uno de los blancos, de manera individual, se determinarán los parámetros del plasma en función de las fluencias.

Se estudiarán, por medio de la espectroscopía UV-Vis, propiedades ópticas como: ancho de banda prohibida en función de los parámetros experimentales.

Por otra parte, la estructura cristalina de las películas se estudiará por medio de la difracción de rayos X.

Finalmente, se depositarán películas delgadas de ITO, sobre substratos de Silicio, que servirán como electrodos inferiores para realizar los estudios eléctricos.

2.2 Técnica de ablación láser

La ablación láser es la evaporación causada por el calentamiento local intenso producido por pulsos láseres focalizados en un área pequeña. La idea básica de la técnica es emplear pulsos láseres de alta potencia, generalmente, láseres de excímero o de Nd: YAG, para evaporar una cantidad pequeña de material y depositarla sobre un sustrato. Con densidades de potencia mayores a 10^8 W/cm^2 todo material se vaporiza y los electrones comienzan a separarse de los átomos y logran ser libres. Al perder estos electrones, los átomos o moléculas adquieren carga eléctrica positiva. Este proceso lleva a la formación de un plasma, el cual está conformado por partículas cargadas tanto positiva como negativamente y átomos neutros [21].

La técnica de ablación láser tiene ciertas características que la hacen muy interesante para la fabricación de películas delgadas. Las principales ventajas de esta técnica son:

- Bajo ciertas condiciones experimentales se puede lograr una conservación de la estequiometría.
- La presión de trabajo puede ser desde alto vacío hasta presiones por encima de la atmosférica.
- Posibilidad de realizar depósitos bajo atmósferas reactivas.
- Se puede ablacionar cualquier material.
- La técnica permite controlar el espesor de la película con gran precisión.

Más allá de las ventajas de la técnica, es importante resaltar algunas desventajas. Una de ellas es el salpicado, el cual consiste en el depósito de gotas del tamaño de hasta micras que se asientan sobre la película. La otra desventaja, es la no homogeneidad en el espesor de las películas,

el cual limita el tamaño útil de las mismas. Sin embargo, es importante resaltar, que tales inconvenientes se pueden resolver irradiando distintos puntos del blanco o moviendo el sustrato.

En la figura 3 se muestra un sistema de ablación láser el cual está conformado por una cámara de vacío, un blanco y un sustrato en el cual se deposita la película delgada.

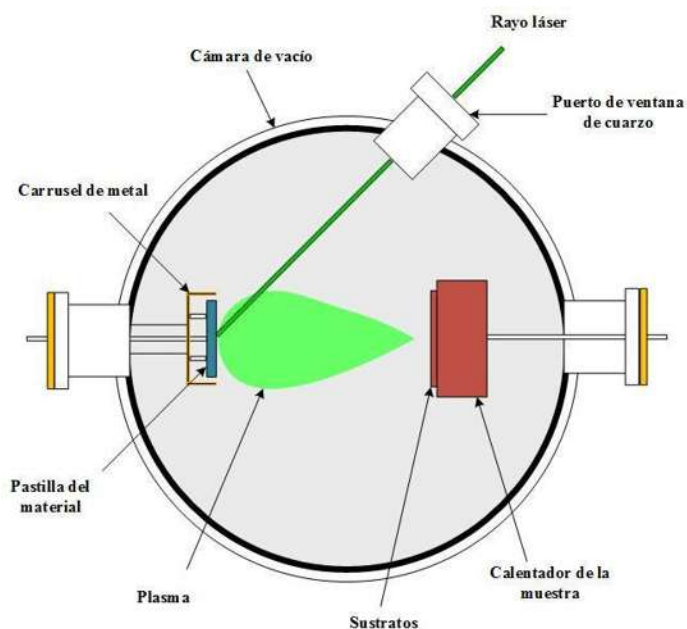


Figura: 3 Esquema general de un sistema de ablación láser.

2.2.1 Equipo y material utilizado

Para este proyecto se contó con una turbomolecular asistida de una bomba mecánica Alcatel 2015 SD, capaces de lograr vacío en la cámara hasta presiones del orden de 10^{-4} Pa.

Se utilizó un sistema de ablación láser Quantel modelo BrilliantB, pulsado de Nd:YAG con emisión en el fundamental de 1064 nm, que cuenta con una energía máxima de salida de 800 mJ, duración de pulso de 10 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz.

Los blancos utilizados fueron, uno de Bismuto de una pulgada de diámetro y 1 *cm* de espesor, el cual se elaboró a partir de la fundición de trozos de Bismuto con una pureza de 99.999%. El segundo blanco fue de Óxido de Hierro de una pulgada de diámetro y 1 *cm* de espesor en la fase Hematita con una pureza del 99.9%.

2.3 Diagnóstico de plasmas

La fluencia se define como la razón entre la energía que incide sobre el blanco y el área determinada por la huella producida por el haz del láser. Es un parámetro comúnmente reportado en investigaciones científicas para dar cuenta del control del proceso de ablación, sin embargo, éste no es muy sensible a los cambios que se llevan a cabo durante el depósito, como lo son la presión de trabajo o la distancia entre el blanco y el sustrato. Por estas razones, el diagnóstico de plasmas, en los que se tienen en cuenta la energía cinética de los iones y la densidad del plasma, son bastante sensibles a las variaciones en las condiciones experimentales, por lo que la caracterización de los plasmas en la técnica de ablación láser es muy útil en esta investigación.

Una de las técnicas para la caracterización de los plasmas es la sonda de Langmuir, la cual fue utilizada en este trabajo.

2.3.1 Sonda de Langmuir

Una de las técnicas más utilizadas para el diagnóstico de los plasmas es la sonda de Langmuir. Este método fue introducido en los años cincuenta, se usa para determinar los valores de las densidades electrónicas e iónicas, temperatura electrónica, la función de distribución de los

electrones y el tiempo de vuelo de las especies en el plasma. Este método involucra la medición de corrientes iónicas y electrónicas en un electrodo metálico como función del voltaje aplicado al electrodo [22].

Básicamente, la sonda de Langmuir es un hilo conductor el cual se introduce en la región donde se encuentra el plasma y se le aplica un potencial eléctrico de tal manera que se produzca una corriente de electrones o iones, dependiendo de la polaridad del potencial. A diferencia de otras sondas, la de Langmuir tiene la ventaja de que produce pequeñas perturbaciones locales en el plasma.

2.3.1.1 Flujo de partículas

En un plasma no perturbado, la teoría cinética de gases nos dice que el número de partículas de una especie dada por unidad de área y tiempo es:

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (1)$$

Donde \bar{v} es la velocidad media de las partículas. Suponiendo que las temperaturas electrónica e iónica son iguales y suponiendo también que solamente existen dos especies de partículas en el plasma, de carga igual y opuesta, los iones siendo más pesados que los electrones, tienen una velocidad media mucho más pequeña que la velocidad media de los electrones. Para la corriente electrónica total I , desde la sonda de área A , el plasma no es perturbado y será dominada por los electrones:

$$I = -eA \left(\frac{1}{4} n_i \bar{v}_i - \frac{1}{4} n_e \bar{v}_e \right) \approx \frac{1}{4} e A n_e \bar{v}_e > 0 \quad (2)$$

La sonda entonces tendrá una corriente neta positiva. Si la sonda está aislada del plasma, entonces, se cargará negativamente hasta que los electrones sean repelidos y la corriente llegue a cero; en este punto, el potencial al que estará la sonda se conoce como potencial flotante V_f . Este potencial es claramente diferente al potencial al que se encuentra el plasma en ausencia de la sonda y se conoce como potencial del plasma V_p .

En la figura 4 se muestra la variación de la corriente total I como función del potencial aplicado a la sonda V_p . Esta curva se puede interpretar de la siguiente manera: si la sonda se encuentra al potencial del plasma, la corriente total, dada por la ecuación 2, será pequeña, por lo tanto, el potencial del plasma corresponde al punto de la figura donde la corriente total es aproximadamente igual a la corriente de electrones. Si el potencial de la sonda se incrementa con respecto al potencial del plasma, se llega a un momento en el cual la corriente electrónica no puede aumentar más, debido a que todos los electrones que han llegado a la superficie de la sonda han sido ya colectados y se alcanza una saturación de la corriente; la corriente iónica, por tanto, decrece debido a la repulsión electrostática entre los iones, por lo tanto I es constante. Esta región, A , se conoce como región de saturación electrónica y la corriente I es igual a esta corriente.

Si el potencial en la sonda es menor que el potencial del plasma, la sonda es ahora negativa con respecto al plasma y los electrones que chocan con la sonda son repelidos por el potencial negativo, región B . Eventualmente, el potencial se reduce lo suficiente como para reducir la corriente de electrones desde su valor de saturación y la corriente total cae hasta cero, en este instante, las corrientes electrónica e iónica son iguales y el potencial es igual al potencial flotante V_f . Disminuyendo aún más el potencial de la sonda, se llega a la región C , en la que los iones son colectados a una razón constante dada por la ecuación 1 y la corriente total es igual a la corriente de saturación iónica $I = I_{si}$.

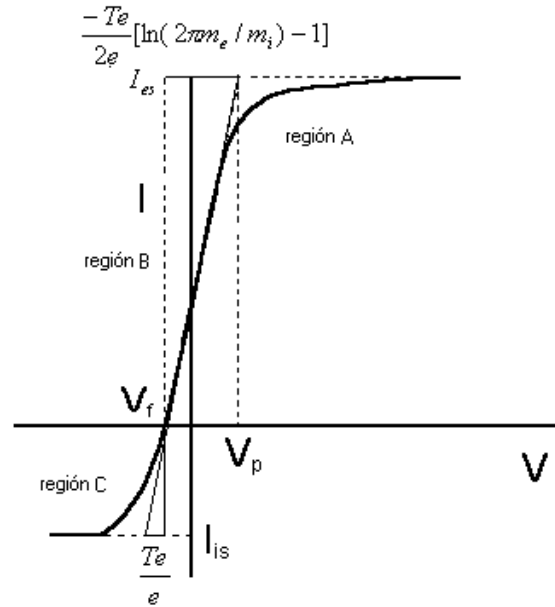


Figura: 4 Curva típica de corriente-voltaje para la sonda de Langmuir, V_p representa el voltaje del plasma. (L.M. Franco).

Discutiendo de manera breve la manera en que la sonda perturba el plasma y la forma en que cambia la corriente, debemos tener en cuenta que los efectos de perturbación de la carga en un plasma son de corto alcance debido a que las cargas en el plasma tienden a redistribuirse ellas mismas para apantallar el plasma desde el campo eléctrico generado por otras cargas. Los efectos de perturbación de una carga penetran dentro del plasma una distancia del orden de la longitud de Debye λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 T_e}{e^2 n_\infty} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Donde T_e es la temperatura de los electrones en unidades de energía y n_∞ es la densidad de los electrones lejos de la carga perturbadora, donde el potencial es aproximadamente cero.

2.3.1.2 Sondas en plasmas sin colisiones y sin campo magnético

Cuando una sonda entra en contacto con un plasma, la caída de potencial entre el plasma y la sonda abarca una región cuyo espesor es del orden de unas cuantas longitudes de Debye. Esta región recibe el nombre de sheath. En el sheath no existe neutralidad de carga, por lo que el campo eléctrico es grande [22]. Asumiendo que la distribución de temperatura de los electrones es Maxwelliana, la variación de la densidad electrónica en el sheath creado por la diferencia de potencial es:

$$n_e = n_{e0} \exp \left[\frac{-e (V_p - V(x))}{kT_e} \right] \quad (4)$$

Considerando que el potencial aplicado a la sonda es lo suficientemente negativo como para coleccionar solamente la corriente iónica, entonces, la corriente es:

$$I = -I_i = -en_s u_B A \quad (5)$$

Donde $A \gg s^2$ es el área de la sonda y s es el espesor del sheath, se tiene que $T_i \ll T_e$ y la velocidad de Bohm es:

$$u_B = \left(\frac{eT_e}{m} \right) \quad (6)$$

Sin conocer la densidad podemos medir la temperatura electrónica T_e , considerando que el potencial aplicado a la sonda se encuentra retardado respecto del potencial del plasma, entonces, usando la relación de Boltzmann, la corriente de los electrones está dada por:

$$I + I_i = I_e = \frac{1}{4} en_s \bar{v}_e A \exp\left(\frac{V_B - V_p}{T_e}\right) \quad (7)$$

Donde:

$$\bar{v}_e = \left(\frac{8eT_e}{\pi m}\right)^{1/2} \quad (8)$$

Y $V_B - V_p < 0$ es la diferencia de potencial entre la sonda y el plasma. Definiendo la corriente de saturación de electrones como:

$$I_{sat} = \frac{1}{4} en_s \bar{v}_e A \quad (9)$$

Tomando el logaritmo natural en ambos lados de la ecuación 7 tenemos:

$$\ln\left(\frac{I_e}{I_{sat}}\right) = \frac{V_B - V_p}{T_e} \quad (10)$$

Es importante destacar que existen tres diferentes tipos de sondas electrostáticas:

- Sonda cilíndrica sencilla y doble.
- Sonda esférica.
- Sonda plana.

De ellas, la sonda plana fue la que se utilizó en este trabajo para caracterizar el plasma. En la figura 5 se presenta un diagrama del arreglo que se llevó a cabo para la conexión de la sonda, la cual se encuentra justo en la posición del sustrato. La sonda se polariza negativamente, con ayuda de una fuente Keithley modelo 2400, de tal manera que la señal de la corriente en la sonda es

debida a los iones del plasma. Para medir la corriente en el circuito, se ubica una resistencia de 18Ω y se registra la caída del potencial con la ayuda de un osciloscopio Tektronix TDS 2024.

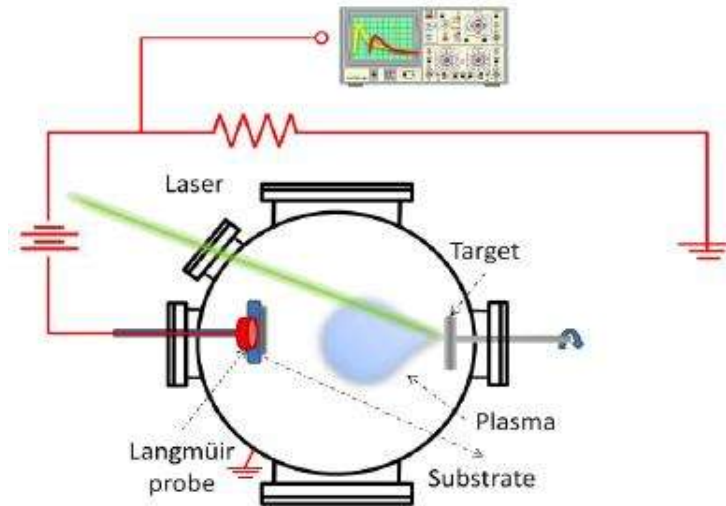


Figura: 5 Esquema experimental de la sonda de Langmuir. (Dagoberto Cardona).

La energía cinética promedio de los iones se calcula a partir de las curvas de tiempo de vuelo obtenidas del osciloscopio. Se utilizó el método propuesto por Bulgakova et al [23]. La energía cinética promedio de los iones E_c que llegan a la sonda se calcula utilizando la ecuación:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{mL^2 \int_0^{\tau} I(t)t^{-2} dt}{2 \int_0^{\tau} I(t) dt} \quad (11)$$

Donde m y v son la masa y la velocidad del ion, respectivamente; L es la distancia entre el blanco y el sustrato, $I(t)$ es la corriente que atraviesa la sonda y t es el tiempo que tardan los iones en recorrer la distancia L .

Por otra parte, la densidad del plasma se calcula a partir de la ecuación propuesta por Bohm et al:

$$N_p = \frac{I_{sat}}{0.6Ae\sqrt{\frac{kT_e}{m}}} \quad (12)$$

Donde N_p es la densidad del plasma, I y A son la corriente y el área de la sonda, respectivamente, k es la constante de Boltzmann, T_e es la temperatura electrónica y m es la masa del ion.

2.3.2 Equipo y material utilizado

La sonda de Langmuir consiste en un disco de acero inoxidable 316 de 6.3 mm de diámetro, la cual se polariza con un voltaje de $-50 V$, con ayuda de una fuente Keithley modelo 2400, de tal manera que se alcanza la corriente de saturación para cada uno de los depósitos.

Para medir el flujo de corriente que pasa a través de la sonda se utilizó una resistencia de 18Ω , como se muestra en la figura 5, mientras que la caída de potencial en la resistencia es medida con la ayuda de un osciloscopio Tektronix TDS 2024.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Difracción de rayos X

La estructura de las películas se determinó por medio de la difracción de rayos X, la cual permite identificar las fases cristalinas, parámetros de red y tamaño de grano [24].

El fundamento de la difracción de rayos X se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, la estructura cristalina de los materiales consiste en una repetición periódica de los átomos o moléculas que componen el material. Sobre esta estructura cristalina tridimensional se pueden trazar infinitos planos paralelos los cuales pasan por una serie de puntos. Si tomamos uno de dichos planos, a una cierta distancia de éste, existirá otro plano donde la distribución de puntos que corta será la misma, a la distancia entre estos dos planos se le conoce como distancia interplanar d . Se tendrán infinitos planos paralelos a distancias que sean múltiplos enteros de esta distancia interplanar d . Si por dos de los planos de la estructura cristalina se hace incidir un haz de rayos X, se presentará el siguiente fenómeno [24]:

Si el frente de ondas que se difracta por el primer plano lo hace con un ángulo θ , el frente de ondas del segundo plano también se difractará con un ángulo θ , si los dos frentes de onda no están en fase ocurre una interferencia destructiva y se anulan mutuamente, pero si los dos están en fase, hay una interferencia constructiva y es haz difractado no se anula, esto ocurre cuando la diferencia de recorrido entre los dos frentes de onda es un múltiplo de la longitud de onda λ de los rayos X incidentes, y matemáticamente cumpliendo la relación $2d \sin \theta = n\lambda$ conocida como ley de Bragg. Como cada familia de planos tiene una distancia d que los caracteriza, se detectarán diferentes planos a diferentes ángulos.

2.4.1.1 Ley de Bragg

La hipótesis de Bragg, propuesta por padre e hijo, consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por espejos imaginarios formados por planos de átomos de la red cristalina (líneas horizontales que atraviesan los átomos de color azul en la figura 6). debido

a la naturaleza periódica del cristal, estos planos estarían separados entre sí por distancias constantes d .

En la figura 6, los dos haces de rayos X, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre espejos imaginarios (líneas negras horizontales), con un ángulo de incidencia θ , y formando un frente de ondas (curvas naranjas).

Para que exista reflexión constructiva, es necesario que tras la reflexión ambos haces sigan estando en fase, situación que ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda OF y OH corresponde a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente. Esta condición es equivalente a decir que la suma de los segmentos \overline{FG} y \overline{GH} corresponde a un número entero n de veces la longitud de onda λ :

$$\overline{FG} + \overline{GH} = n\lambda \quad (13)$$

pero como los segmentos $\overline{FG} = \overline{GH}$ y se tiene que $\sin \theta = \overline{FG}/d$ reemplazando estas consideraciones en la ecuación 1 se tiene:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (14)$$

Conocida como la ley de Bragg [24].

Sin embargo, cuando el ángulo de incidencia de los rayos X no cumple la ley de Bragg, los ángulos emergentes dejan de estar en fase, líneas naranjas de la figura X, y se anulan entre sí, por lo que no se observará intensidad reflejada.

Analizando la ecuación 2, podemos ver que:

- Los planos reticulares se comportan como espejos que reflejan la luz sólo en algunas posiciones dadas por:

$$\theta = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n\lambda}{2d}\right) \quad (15)$$

- Para unas condiciones experimentales dadas λ y d se obtienen valores discretos del ángulo de difracción θ que corresponde a los diferentes valores de n .
- No hay infinitos órdenes de difracción $\sin \theta \leq 1$ y su número máximo depende de las condiciones experimentales (material y longitud de onda):

$$n_{max} = \frac{2d}{\lambda} \quad (16)$$

- la geometría de la difracción (los ángulos de difracción) dependen solo de la geometría de la red, y no de la naturaleza de los átomos [24].

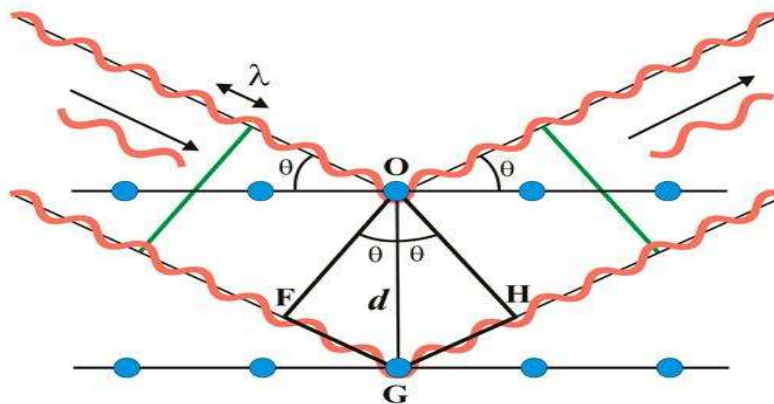


Figura: 6 Difracción de rayos X sobre dos planos que satisfacen la ley de Bragg. (www.xtal.iqfr.csic.es).

2.4.2 Equipo y material utilizado

Para el estudio de la microestructura de las películas se utilizó la técnica de difracción de rayos X, las cuales se llevaron a cabo con la ayuda del equipo Bruker Advance D8 en haz rasante en la configuración $\theta - 2\theta$.

2.5 Propiedades ópticas de las películas

Para llevar a cabo la caracterización de las propiedades ópticas de las películas, se utilizó la técnica de espectrometría UV-Vis, con la que se obtuvo la transmitancia y absorbancia de las muestras.

2.5.1 El espectro electromagnético

La radiación electromagnética y visible comprenden solo una pequeña parte del espectro electromagnético, figura 7.

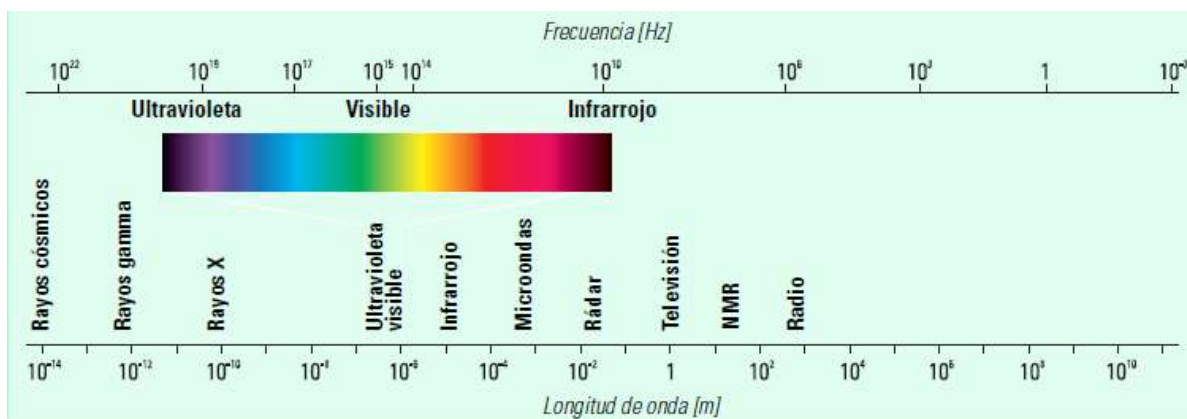


Figura: 7 Espectro electromagnético. (Agilent Technologies).

La energía asociada con la radiación electromagnética está dada por:

$$E = h\nu \quad (17)$$

Donde $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{Js}$ es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación electromagnética.

La radiación electromagnética está compuesta por una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que se propagan en el espacio con un movimiento ondulatorio, por lo tanto, la radiación se puede clasificar según la longitud de la onda o la frecuencia, y están relacionadas por:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (18)$$

Donde $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ es la velocidad de la luz en el vacío y λ es la longitud de la onda electromagnética.

2.5.2 Origen de los espectros UV-Vis

Cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia pueden ocurrir varios procesos como la reflexión, la dispersión, la absorción, la fluorescencia, la fosforescencia y reacciones químicas. En general, cuando se miden espectros en el UV-Visible, sólo es deseable que ocurra la absorción [25].

Como la luz es una forma de energía, la absorción de esta por parte de la materia causa que aumente el contenido energético de las moléculas o átomos que componen el material. La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad (19)$$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo, sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energías entre los diferentes estados siguen el siguiente orden:

$$E_{electrónica} > E_{vibracional} > E_{rotacional} \quad (20)$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen la suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la suficiente energía para desplazar un electrón desde un nivel energético inferior a uno superior. En la figura 8 se muestra un ejemplo de las transiciones electrónicas en el formaldehído y las longitudes de onda que las causan [25].

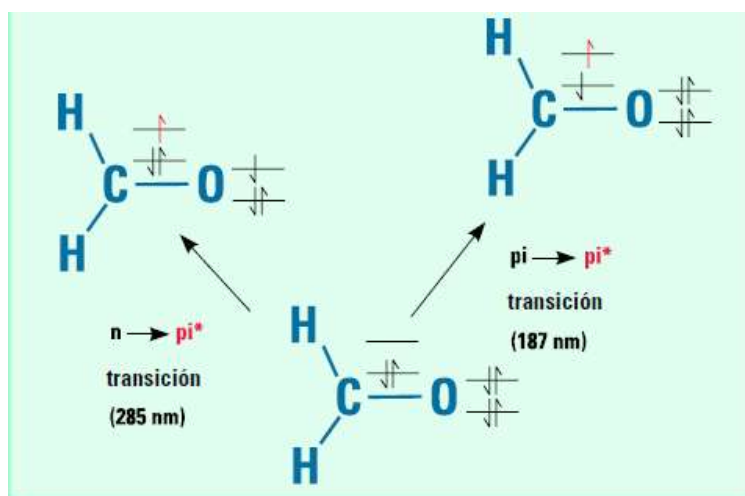


Figura: 8 transiciones electrónicas en el formaldehído (Agilent Technologies).

Estas transiciones resultan en bandas de absorción muy estrechas a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía de la transición. Esto se cumple para los átomos, como se muestra en la figura 9:

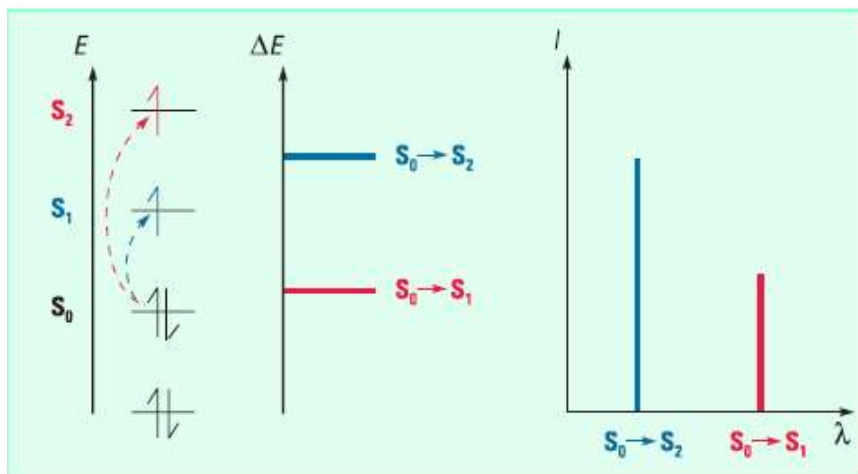


Figura: 9 Transiciones electrónicas y espectros de los átomos (Agilent Technologies).

Sin embargo, en las moléculas, los niveles de energía vibracional y rotacional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónica. Como pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensanchan, figura 10.

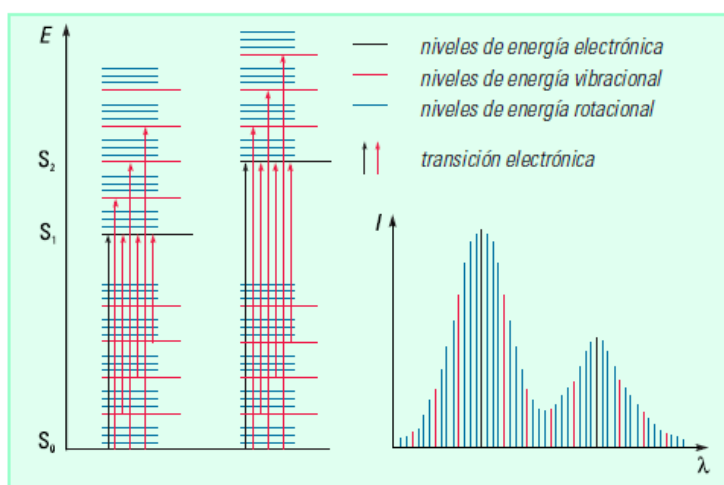


Figura: 10 Transiciones electrónicas y espectros UV-Vis en moléculas (Agilent Technologies).

2.5.3 Transmitancia y Absorbancia

Cuando la luz se refleja o atraviesa la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente I_0 y la transmitida I . La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia, normalmente, se da en términos de porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$\%T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (21)$$

Mientras que la absorbancia se define como:

$$A = -\log T \quad (22)$$

2.6 Medidas eléctricas

La resistividad eléctrica de un material, ρ , es una propiedad física de gran interés que adquiere valores en el rango desde los $10^{-8}\Omega cm$ hasta los $10^{16}\Omega cm$ [26], que se puede derivar de las medidas realizadas de resistencia eléctrica R , por medio de la técnica de las cuatro puntas en la que se eliminan las contribuciones de las resistencias parásitas de los contactos eléctricos y los cables.

Desde un punto de vista fundamental, cuando un campo eléctrico E es aplicado al material este causa una corriente eléctrica. La resistividad eléctrica del material, asumiendo es isotrópico, se define como la razón entre el campo eléctrico y la densidad de corriente J :

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (23)$$

Por otra parte, experimentalmente, la resistencia R es determinada de la razón entre el voltaje aplicado V y la corriente I . Como se muestra en la figura 11(a), la resistencia R se determina midiendo la caída de voltaje entre dos electrodos, los que, a su vez, entregan una corriente definida I a la muestra. Más, sin embargo, este valor medido de la resistencia no es del todo correcto ya que incluye la resistencia de contacto R_c que está en serie con la resistencia de la muestra. Este problema es resuelto por la técnica de las cuatro puntas, figura 11(b).

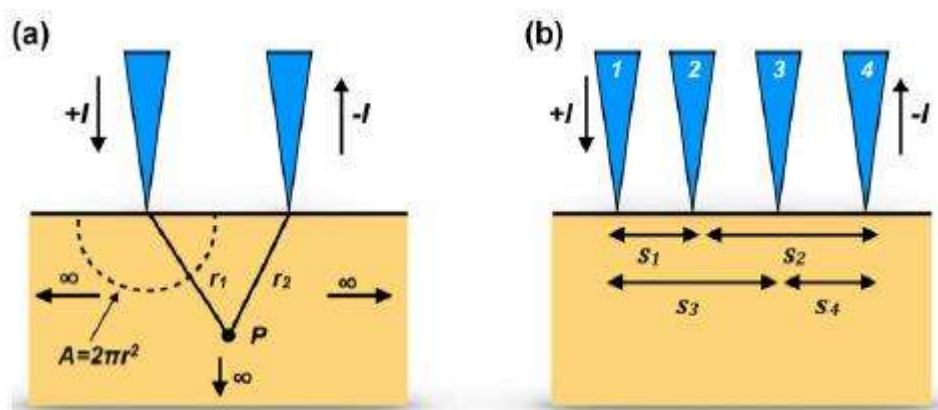


Figura: 11 Esquema de (a) medición de dos puntas y (b) medición de cuatro puntas colineales separadas de manera equidistante una de otra. (Miccoli)

Técnicamente, si la caída de voltaje V entre los dos contactos internos es medida mientras una corriente eléctrica I es suministrada a través de los dos conductores externos en el arreglo de la figura 11(b), la razón entre V/I es la medida de la resistencia R de la muestra [11].

Sin embargo, para películas muy aislantes, la corriente eléctrica solo fluye a través de la superficie de las muestras lo que representa un inconveniente, ya que en la mayoría de los casos se desea caracterizar eléctricamente el material a través de todo el volumen. Para ello, se insertan dos electrodos, uno en la parte superior y el otro en la parte inferior de la película, y entre ellos se aplica una diferencia de potencial tal y como se muestra en la figura 12 [2].

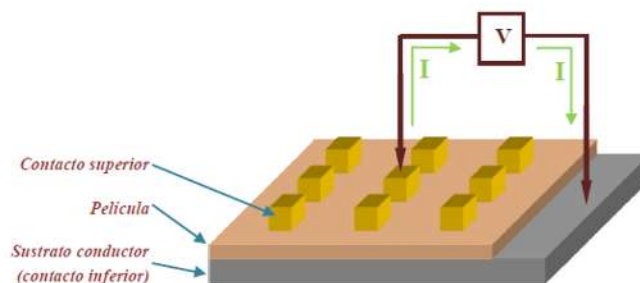


Figura: 12 Configuración para las medidas eléctricas por medio de la preparación de las muestras (Dagoberto Cardona).

De esta manera y bajo la aplicación de diferentes diferencias de potencial entre los electrodos, se mide la corriente que circula a través del circuito y se construye una curva característica de corriente en función del potencial, de la que se puede obtener las corrientes de fuga para la muestra. Para medir las corrientes de fuga en un material, se debe tomar en cuenta la densidad de corriente a través de la película.

La densidad de corriente se obtiene dividiendo la corriente que circula por el circuito entre el área del contacto y el campo eléctrico aplicado se obtiene dividiendo la diferencia de potencial entre el espesor de la película. En la figura 13 se muestra la curva característica corriente vs voltaje de diferentes muestras y sus respectivas curvas $J - E$ (densidad de corriente vs campo eléctrico).

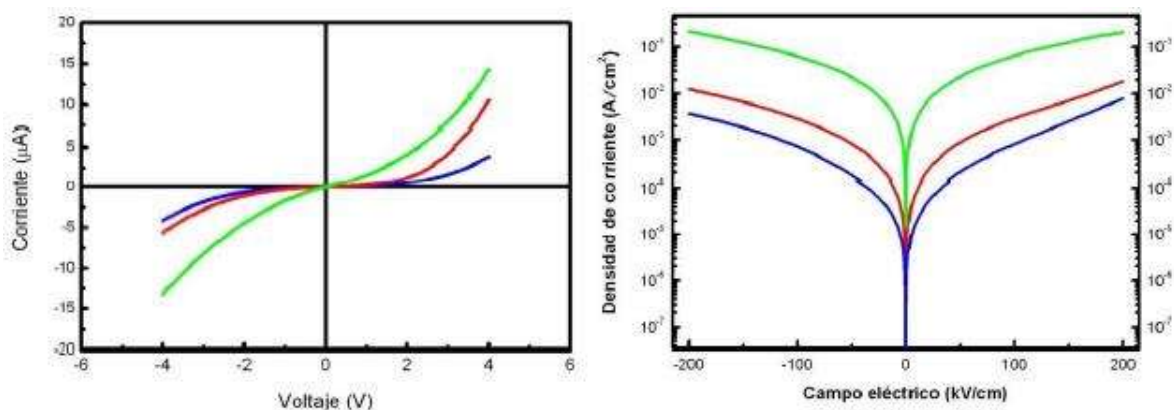


Figura: 13 a) Curva I vs V para diferentes muestras y b) Curva $J-E$ para las mismas muestras (Dagoberto Cardona).

2.6.1 Equipo y material utilizado

Las medidas eléctricas se llevarán a cabo con ayuda de una fuente de alimentación de la marca Keithley modelo 2400.

La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera:

- Se depositaron películas delgadas de ITO sobre sustratos de Silicio, en este caso el ITO será utilizado como el electrodo inferior. Posteriormente, se depositarán películas de BFO y finalmente se depositarán películas de ITO sobre el BFO para ser usadas como electrodos superiores.

Capítulo III

3.1 Resultados y discusión

Los resultados en este trabajo se dividen en dos etapas, en la primera etapa se realizaron experimentos con cada uno de los blancos, de manera individual, con el objetivo de determinar el comportamiento de cada uno de los materiales al interactuar con la energía del láser durante el proceso de la ablación y determinar el comportamiento y características de los parámetros de sonda durante el proceso. En la segunda etapa, con los datos proporcionados en la primera parte, se procedió a realizar el depósito de las películas deseadas.

Durante el proceso de ablación, el material se va erosionando de manera continua debido al calentamiento local producido por la interacción con la energía del láser. Si la curva de tiempo de vuelo, que es uno de los parámetros de la ablación, sufre alguna modificación durante el proceso de ablación, se asume que se ha perdido control sobre los parámetros del plasma, por lo tanto, para llevar a cabo un depósito controlado del material que está siendo ablacionado, es necesario estimar el tiempo para el cual la señal de tiempo de vuelo se mantiene invariante (tiempo útil de ablación).

3.1.1 Construcción de un calentador de substratos

Es necesario aumentar la temperatura del substrato para mejorar las propiedades de las películas delgadas como por ejemplo la cristalinidad, tal y como se presentó en los antecedentes.

Por esta razón, se construyó un calentador de sustratos que pudiera alcanzar una temperatura de al menos 650°C.

El calentador se construyó con una bombilla incandescente de Tungsteno que es sostenida por un soporte de cerámica el cual a su vez es soportado sobre un tubo de acero inoxidable 316, en el interior del cerámico se ubica una manta aislante resistente a altas temperaturas con el fin de disminuir la transferencia de calor entre el calentador y la cámara de vacío. El porta muestras está hecho de acero inoxidable 316 que sostiene a los sustratos en su superficie. Por otro lado, la diferencia de potencial aplicado a la bombilla fue regulada por un autotransformador que permite controlar la potencia eléctrica que se suministra al calentador. En la figura 14 se muestra un esquema del calentador.



Figura: 14 Esquema del calentador construido en el laboratorio (Dagoberto Cardona).

Tener un control en la temperatura del sustrato permite una mejor reproducibilidad en los crecimientos de las películas. En la figura 15 se pueden observar varias curvas las cuales corresponden a voltajes aplicados de 10 V, 20 V, 30 V, 40 V, 50 V, 60 V, 70 V, 78 V y 80 V sobre los terminales de la bombilla.

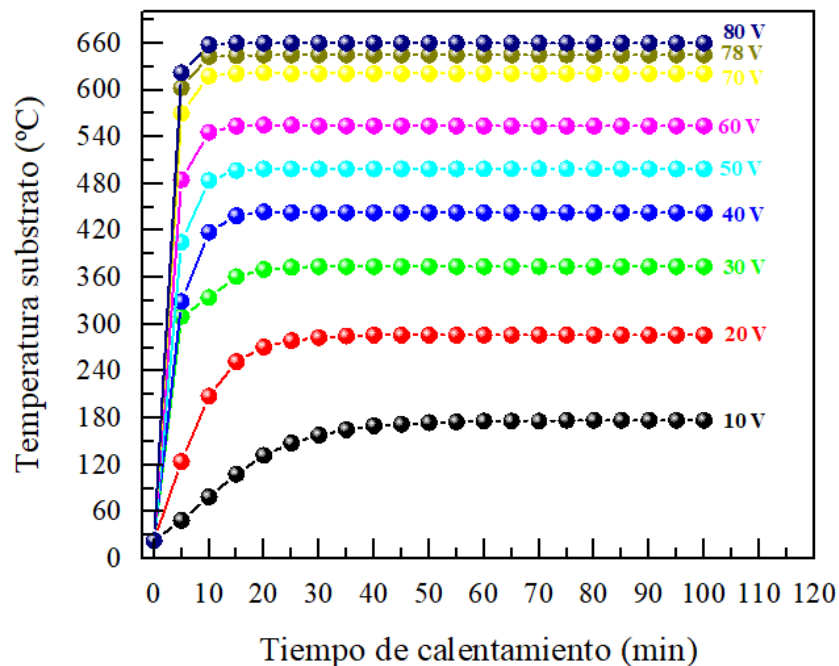


Figura: 15 Temperaturas logradas a través del tiempo para diferentes valores de voltaje aplicado.

Se observa que al aumentar el voltaje aplicado sobre la bombilla se incrementa la temperatura medida en el sustrato conforme avanza el tiempo para el cual es mantenido dicho voltaje, hasta que se alcanza una temperatura máxima para cada valor de voltaje aplicado, luego de lo cual se aprecia que se llega a una estabilidad térmica. Se logró llegar a la temperatura deseada de 650°C para un voltaje de 78 V.

El voltaje aplicado a la bombilla es una variable muy fácil de controlar con ayuda del autotransformador, sin embargo, la temperatura en el porta muestras no es directamente proporcional a este voltaje. Al tener en cuenta que la temperatura en el filamento de Tungsteno cambia con el tiempo y al tener en mente que la resistencia eléctrica varía con la temperatura, se sabe que la relación entre voltaje y corriente no es lineal. Esto se verifica al realizar una gráfica de voltaje en función de la corriente, como se muestra en la figura 16.

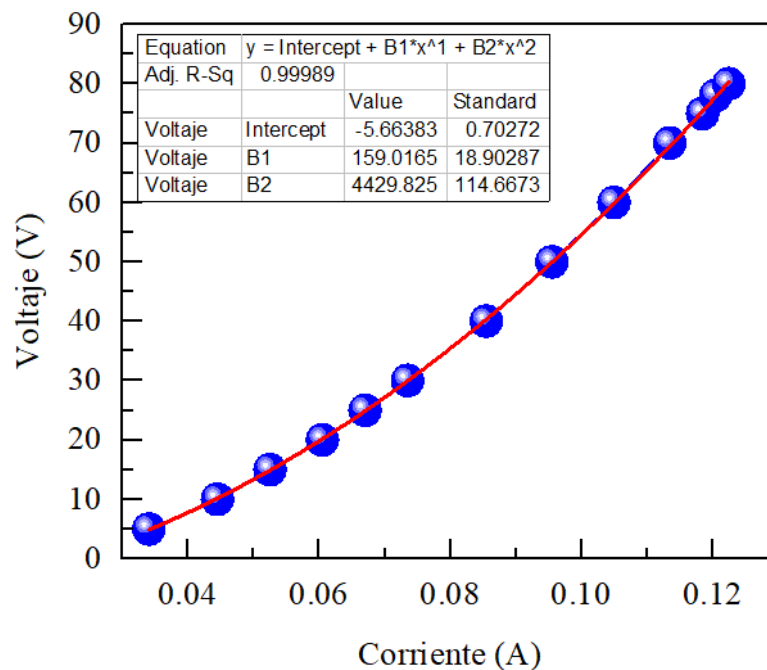


Figura: 16 Datos de voltaje aplicado en función de la corriente que circula a través del filamento de Tungsteno de la bombilla.

Por medio de un ajuste polinomial de segundo orden, curva roja de la figura 16, se aprecia que la relación entre el voltaje y la corriente es cuadrática, típica de los elementos pasivos de un circuito eléctrico [2].

La potencia eléctrica disipada en forma de calor que se transmite al porta muestras y posteriormente al sustrato por transferencia, es una función que depende de la temperatura y se puede ajustar con un polinomio de segundo orden de la forma:

$$P(T) = \text{intercepto} + B1T + B2T^2 \quad (23)$$

Graficando la potencia en función de la temperatura del sustrato, tal como se muestra en la figura 17, se pueden hallar los parámetros *intercepto*, *B1* y *B2* para determinar de esta manera la potencia eléctrica necesaria para alcanzar una temperatura deseada en el sustrato.

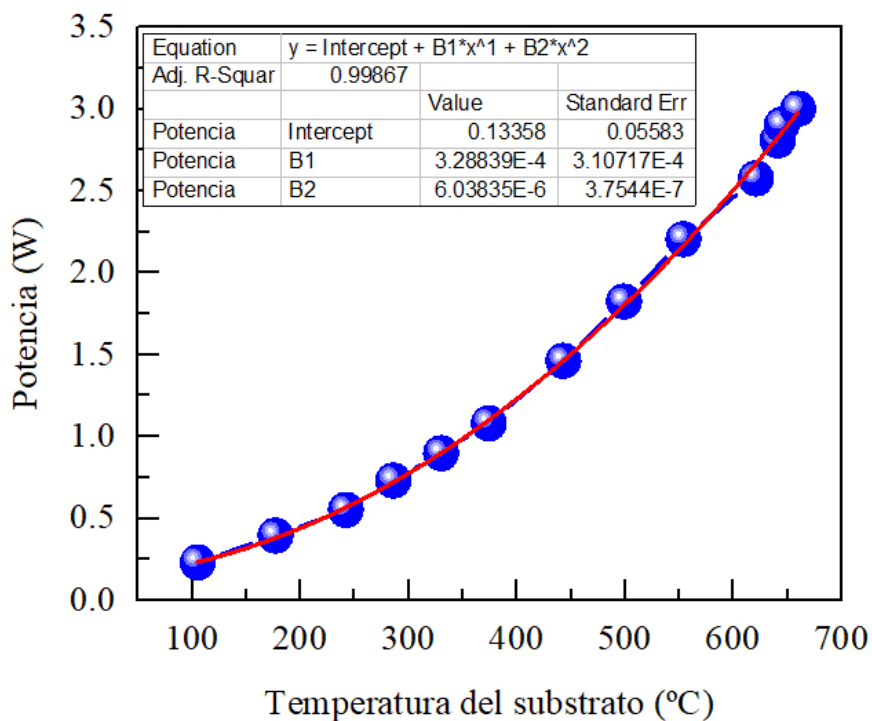


Figura: 17 Potencia eléctrica en función de la temperatura del sustrato.

3.1.2 Ablación de un blanco de ITO

Para el blanco de ITO lo primero que se hizo fue determinar la cantidad de pulsos necesarios en los que se generaría la mayor área del spot que se marca en el blanco y conocer a partir de cuál cantidad de pulsos esa área no cambia de manera significativa, ya que nos servirá de referencia para determinar las fluencias para cada una de las energías proporcionadas por el láser. Como se aprecia en la figura 18, se tiene que el área máxima se alcanza con una cantidad de pulsos de 250 para una energía de 20 mJ luego de lo cual a pesar de aumentar el número de pulsos el área disminuye y no cambia de manera apreciable.

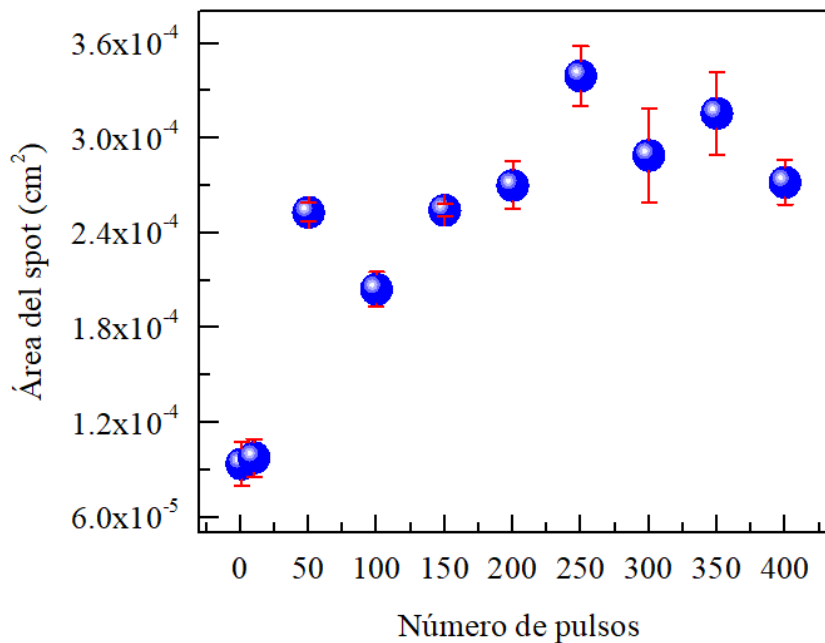


Figura: 18 Variación del área del spot del blanco en función del número de pulsos del láser para una energía de 20 mJ.

Al saber que con 250 pulsos se tiene la mayor de las áreas marcadas por el spot del láser, se toman diferentes valores de energías para el láser, se procede a tomar datos de sonda variando la distancia focal de la lente convergente para así, de esta manera, caracterizar valores de fluencias junto con su respectivo dato de sonda. En la figura 19, se pueden observar los valores de fluencia en función de la distancia focal, figura 19(a), y de la fluencia en función del área, figura 19(b), que se realizaron en el blanco de ITO con una energía del láser de 8 mJ.

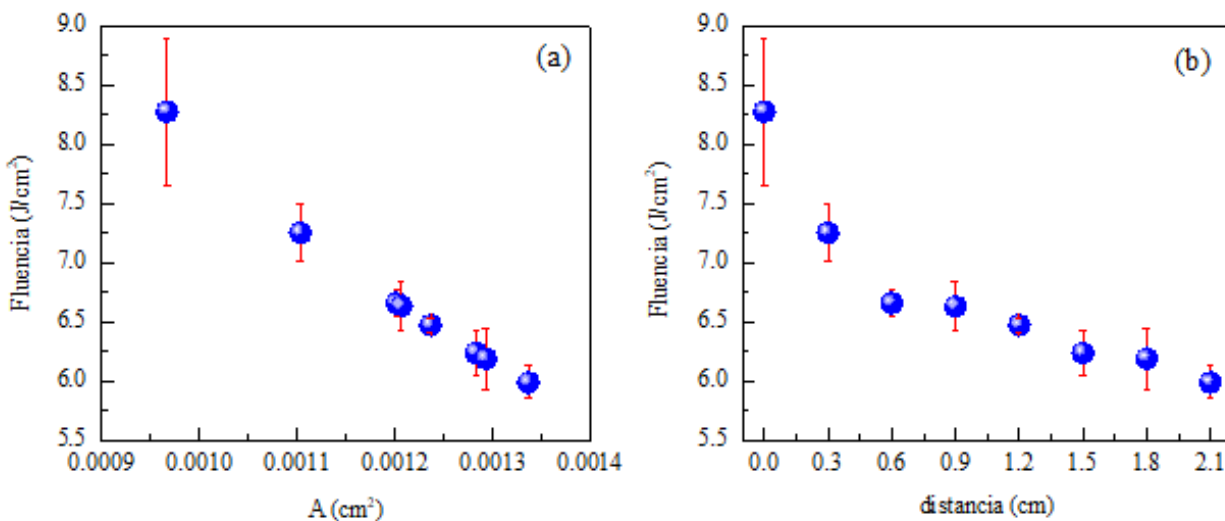


Figura: 19 Valores de fluencia determinados para el blanco de ITO usando una energía del láser de 8 mJ (a) en función del área del spot y (b) en función de la distancia focal.

Posteriormente, con ayuda de la sonda de Langmuir, se registraron datos de sonda para cada uno de los valores de fluencia dados en la figura 19. De esta manera se pueden determinar los parámetros del plasma tales como la energía cinética promedio de los iones y la densidad del plasma. En la figura 20 se muestran tres datos de sonda junto con la curva característica de tiempo de vuelo para tres distintos valores de fluencia.

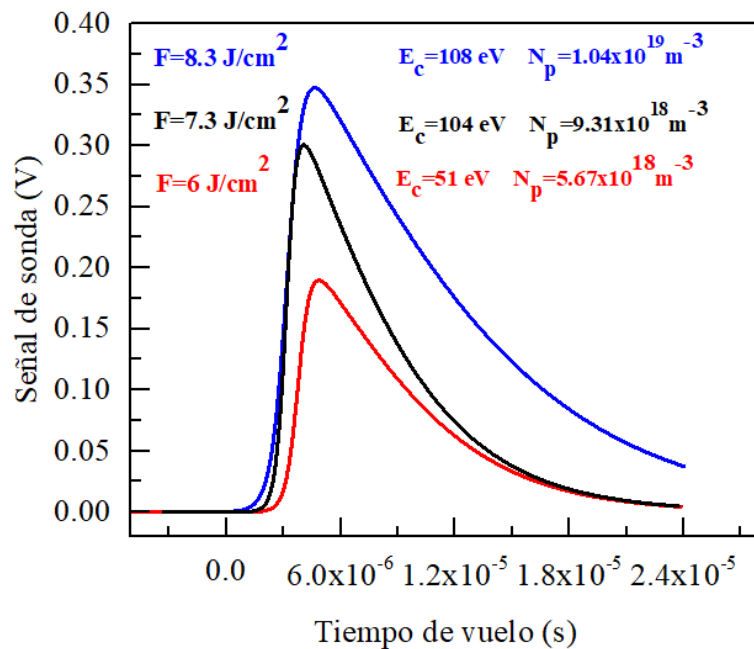


Figura: 20 Curvas características de tiempo de vuelo junto con sus respectivos datos de sonda para distintos valores de fluencia.

En la figura 21, se pueden observar los valores de fluencia en función de la distancia focal, figura 21(a), y de la fluencia en función del área, figura 21(b), que se realizaron en el blanco de ITO con una energía del láser de 10 mJ.

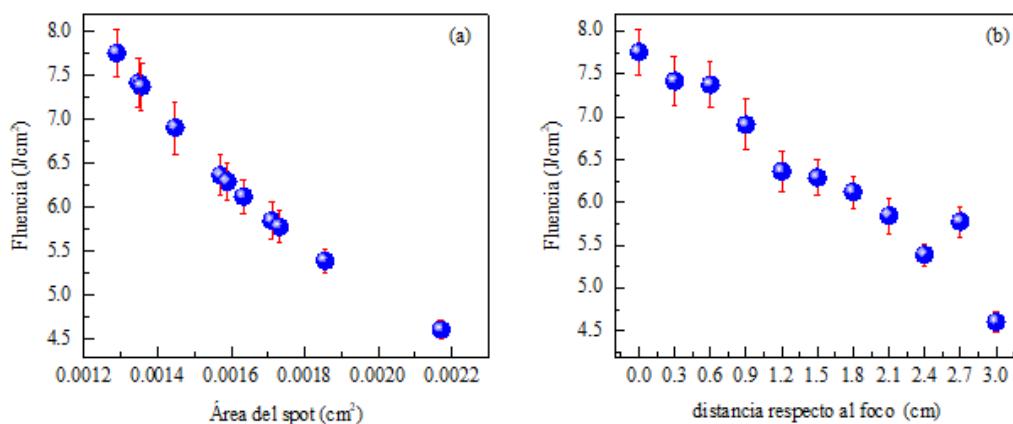


Figura: 21 Valores de fluencia determinados para el blanco de ITO usando una energía del láser de 10 mJ (a) en función del área del spot y (b) en función de la distancia focal.

Posteriormente, con ayuda de la sonda de Langmuir, se registraron datos de sonda para cada uno de los valores de fluencia dados en la figura 21. De esta manera se pueden determinar los parámetros del plasma tales como la energía cinética promedio de los iones y la densidad del plasma. En la figura 22 se muestran tres datos de sonda junto con la curva característica de tiempo de vuelo para tres distintos valores de fluencia.

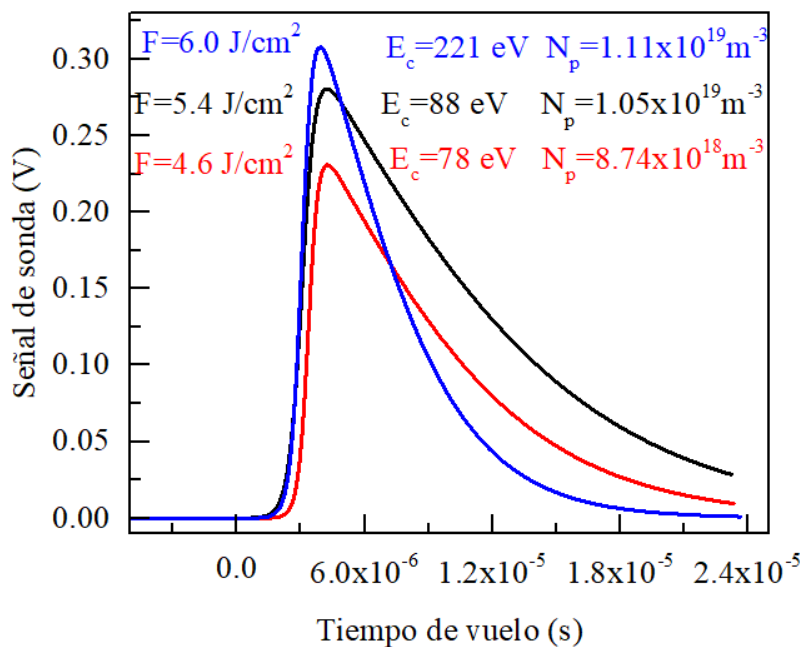


Figura: 22 Curvas características de tiempo de vuelo junto con sus respectivos datos de sonda para distintos valores de fluencia.

En la figura 23, se pueden observar los valores de fluencia en función de la distancia focal, figura 23(a), y de la fluencia en función del área, figura 23(b), que se realizaron en el blanco de ITO con una energía del láser de 15 mJ .

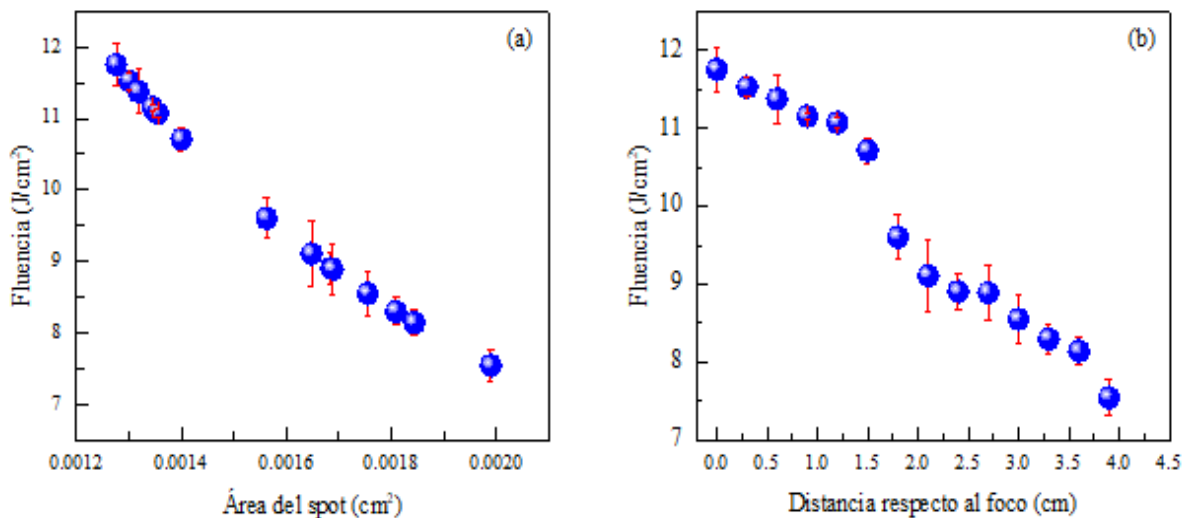


Figura: 23 Valores de fluencia determinados para el blanco de ITO usando una energía del láser de 15 mJ (a) en función del área del spot y (b) en función de la distancia focal.

Posteriormente, con ayuda de la sonda de Langmuir, se registraron datos de sonda para cada uno de los valores de fluencia dados en la figura 23. De esta manera se pueden determinar los parámetros del plasma tales como la energía cinética promedio de los iones y la densidad del plasma. En la figura 24 se muestran tres datos de sonda junto con la curva característica de tiempo de vuelo para tres distintos valores de fluencia.

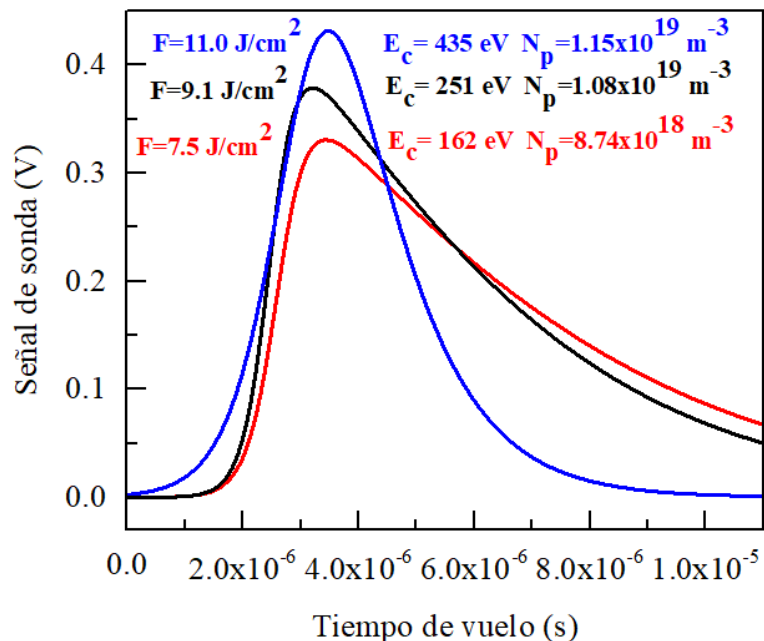


Figura: 24 Curvas características de tiempo de vuelo junto con sus respectivos datos de sonda para distintos valores de fluencia.

Ahora, al tener varios valores de fluencias y distintos parámetros de plasma para ciertos valores de energías del láser (8 mJ, 10 mJ y 15 mJ), se elige, para ablacionar el blanco de ITO, la energía del láser de 8 mJ y la fluencia de 6.4 J/cm².

3.1.2.1 Películas delgadas de ITO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al ablacionar el blanco de ITO con una energía del láser de 8 mJ y una fluencia de 6.4 J/cm² a una presión base del orden de $\sim 10^{-4}$ Pa y con la temperatura del sustrato de Silicio siendo 650°C.

Durante el crecimiento de la película, el blanco de ITO fue sometido a un proceso de ablación continua, y con ayuda de la sonda de Langmuir, se obtiene la curva de tiempo de vuelo que define los parámetros del plasma y que nos permiten tener un control sobre las condiciones

experimentales, por tanto, mientras esta curva de tiempo de vuelo no sufra alguna modificación en cuanto a su forma o amplitud, se tiene que el plasma permanece invariante.

Con una energía del láser de 8 mJ , una fluencia de 6.4 J/cm^2 y una distancia blanco substrato de 6.7 cm se tuvo una energía cinética promedio de los iones de ITO de $E_c = 240 \text{ eV}$ y una densidad de plasma de $N_p = 8.94 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$. Por otra parte, se puede ver también que el tiempo en que el blanco de ITO puede ser ablacionado manteniendo estas condiciones puede ser de hasta 2 horas , figura 25.

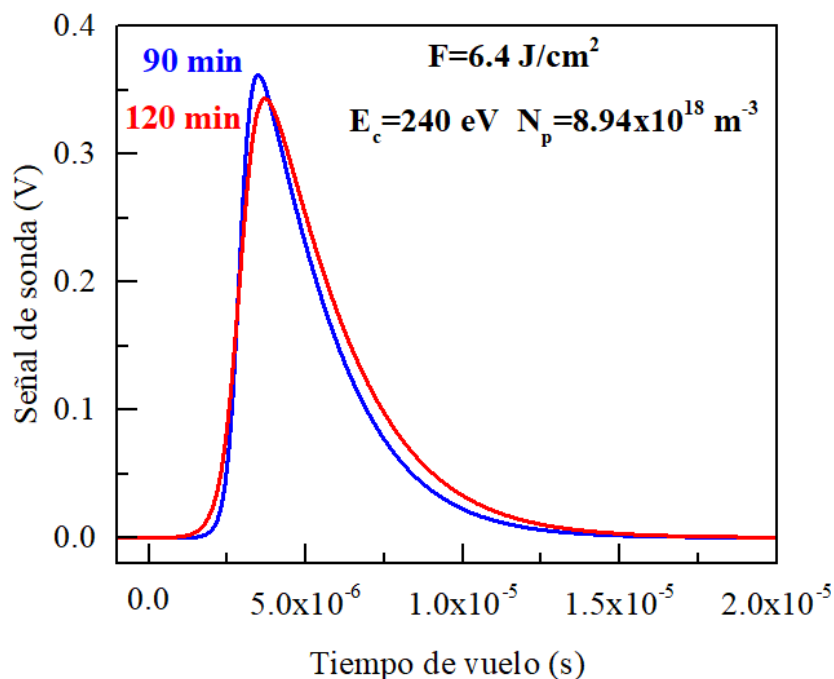


Figura: 25 Curva característica de tiempo de vuelo junto con su respectivo dato de sonda para dos distintos intervalos de tiempos de ablación.

3.1.3 Ablación de un blanco de Bismuto

Para el blanco de Bismuto lo primero que se hizo fue determinar la cantidad de pulsos necesarios en los que se generaría la mayor área del spot que se marca en el blanco y conocer a

partir de cuál cantidad de pulsos esa área no cambia de manera significativa y que nos servirá de referencia para determinar las fluencias para cada una de las energías proporcionadas por el láser. Como se aprecia en la figura 26, se tiene que el área máxima se alcanza con una cantidad de pulsos de 300 para una energía de 20 mJ luego de lo cual a pesar de aumentar el número de pulsos el área disminuye y no cambia de manera apreciable.

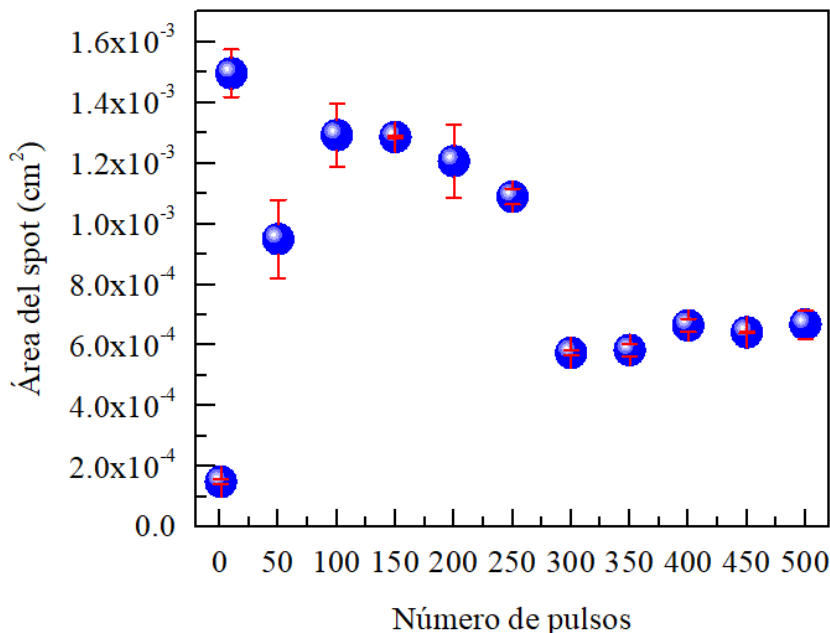


Figura: 26 Variación del área del spot del blanco en función del número de pulsos del láser para una energía de 20 mJ.

Al saber que con 300 pulsos se tiene la mayor de las áreas marcadas por el spot del láser, se toman diferentes valores de energías para el láser, se procede a tomar datos de sonda variando la distancia focal de la lente convergente para así, de esta manera, caracterizar valores de fluencias junto con su respectivo dato de sonda.

En la figura 27, se pueden observar los valores de fluencia en función de la distancia focal, figura 27(a), y de la fluencia en función del área, figura 27(b), que se realizaron en el blanco de Bismuto con una energía del láser de 20 mJ.

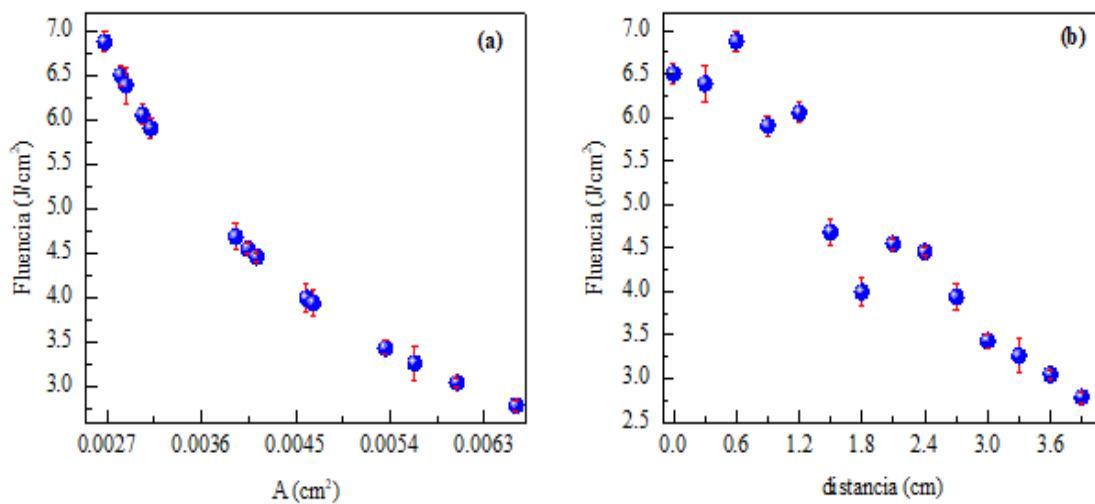


Figura: 27 Valores de fluencia determinados para el blanco de Bismuto usando una energía del láser de 20 mJ (a) en función del área del spot y (b) en función de la distancia focal.

Posteriormente, con ayuda de la sonda de Langmuir, se registraron datos de sonda para cada uno de los valores de fluencia dados en la figura 27. De esta manera se pueden determinar los parámetros del plasma tales como la energía cinética promedio de los iones y la densidad del plasma. En la figura 28 se muestran tres datos de sonda junto con la curva característica de tiempo de vuelo para tres distintos valores de fluencia.

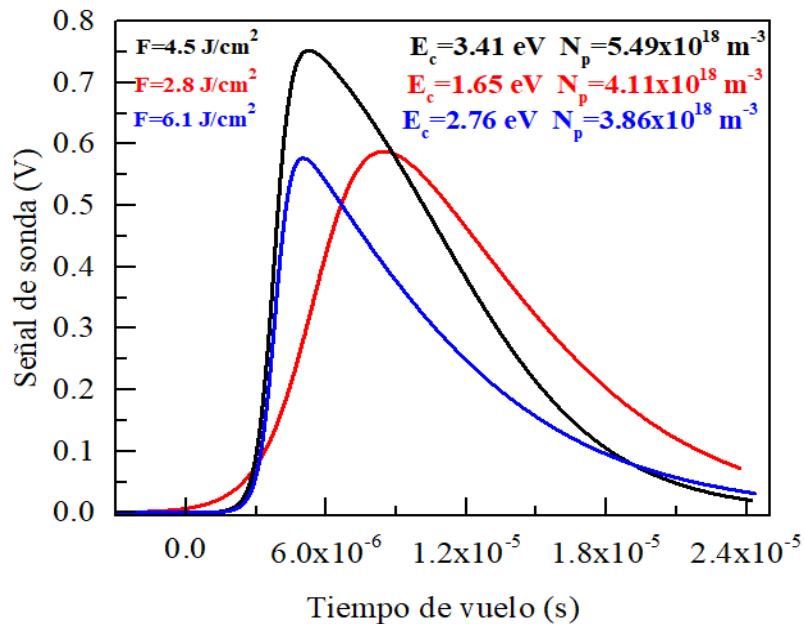


Figura: 28 Curvas características de tiempo de vuelo junto con sus respectivos datos de sonda para distintos valores de fluencia.

En la figura 29, se pueden observar los valores de fluencia en función de la distancia focal, figura 29(a), y de la fluencia en función del área, figura 29(b), que se realizaron en el blanco de Bismuto con una energía del láser de 40 mJ .

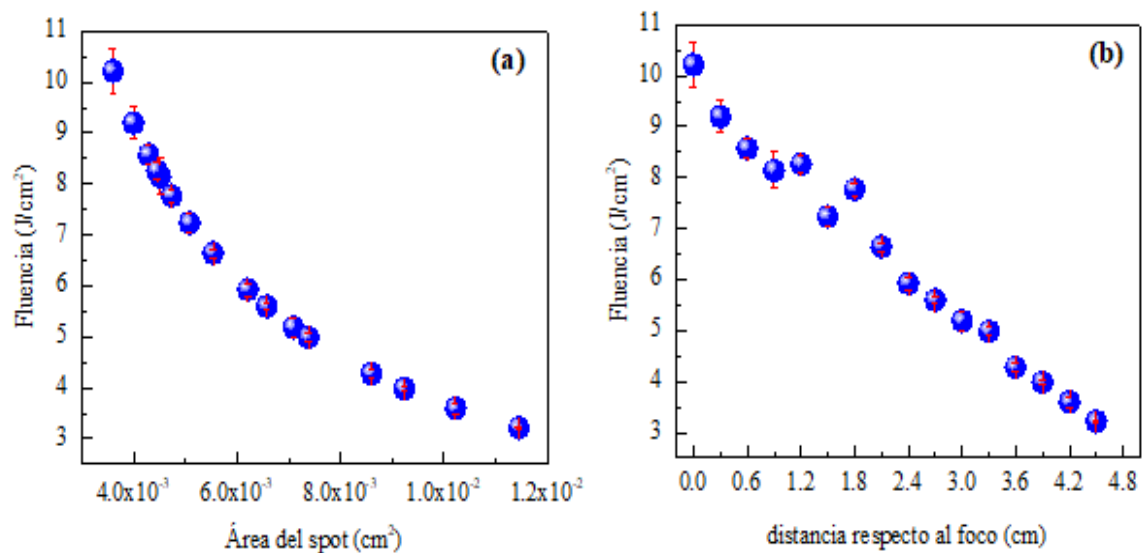


Figura: 29 Valores de fluencia determinados para el blanco de Bismuto usando una energía del láser de 40 mJ (a) en función del área del spot y (b) en función de la distancia focal.

Posteriormente, con ayuda de la sonda de Langmuir, se registraron datos de sonda para cada uno de los valores de fluencia dados en la figura 29. De esta manera se pueden determinar los parámetros del plasma tales como la energía cinética promedio de los iones y la densidad del plasma. En la figura 30 se muestran tres datos de sonda junto con la curva característica de tiempo de vuelo para tres distintos valores de fluencia.

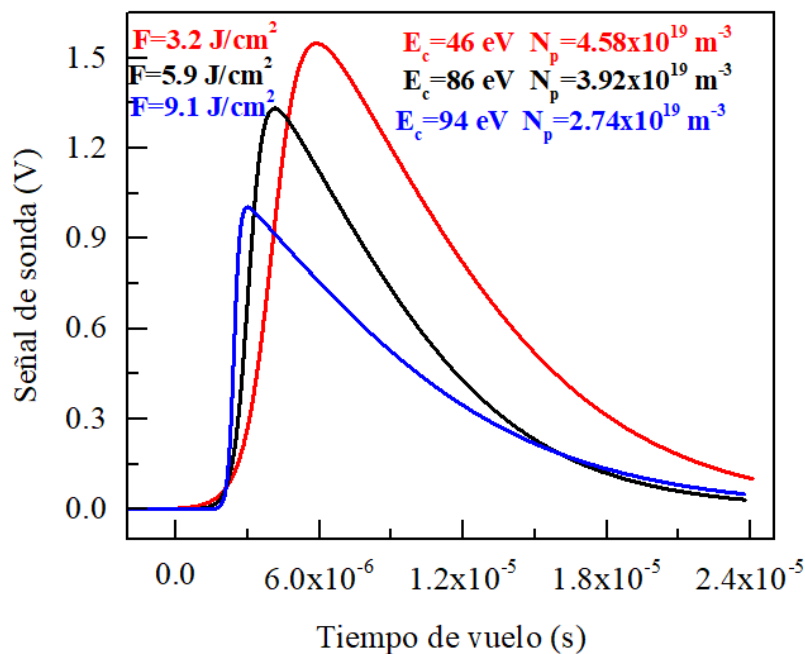


Figura: 30 Curvas características de tiempo de vuelo junto con sus respectivos datos de sonda para distintos valores de fluencia.

Ahora, al tener varios valores de fluencias y distintos parámetros de plasma para ciertos valores de energías del láser (20 mJ y 40 mJ), se eligen, para ablacionar el blanco de Bismuto, las energías del láser de 20 mJ y 40 mJ las fluencias de 5.5 J/cm², 6.0 J/cm² y 10.0 J/cm².

3.1.3.1 Películas delgadas de Bismuto sobre substratos de vidrio

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al ablacionar el blanco de Bismuto con energías del láser de 20 mJ y 40 mJ y fluencias de 5.5 J/cm², 6.0 J/cm² y 10.0 J/cm² a una presión base de $\sim 10^{-4}$ Pa y con la temperatura del substrato siendo la temperatura ambiente (25°C).

Durante el crecimiento de la película, el blanco de Bismuto fue sometido a un proceso de ablación continua, y con ayuda de la sonda de Langmuir, se obtiene la curva de tiempo de vuelo que define los parámetros del plasma y que nos permiten tener un control sobre las condiciones experimentales, por tanto, mientras esta curva de tiempo de vuelo no sufra alguna modificación en cuanto a su forma o amplitud, se tiene que el plasma permanece invariante.

Con dos valores de energía del láser de 20 mJ y 40 mJ se logró variar las fluencias desde los 2.78 J/cm^2 hasta los 10.21 J/cm^2 alcanzando valores de energía cinética promedio de los iones de Bismuto desde $E_c = 1.65 \text{ eV}$ hasta $E_c = 94 \text{ eV}$ y para la densidad del plasma se obtuvieron valores desde $N_p = 9.09 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ hasta $N_p = 4.58 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. En la figura 31 se muestran las curvas de tiempo de vuelo junto con las fluencias y las energías cinéticas y densidades del plasma para las películas crecidas.

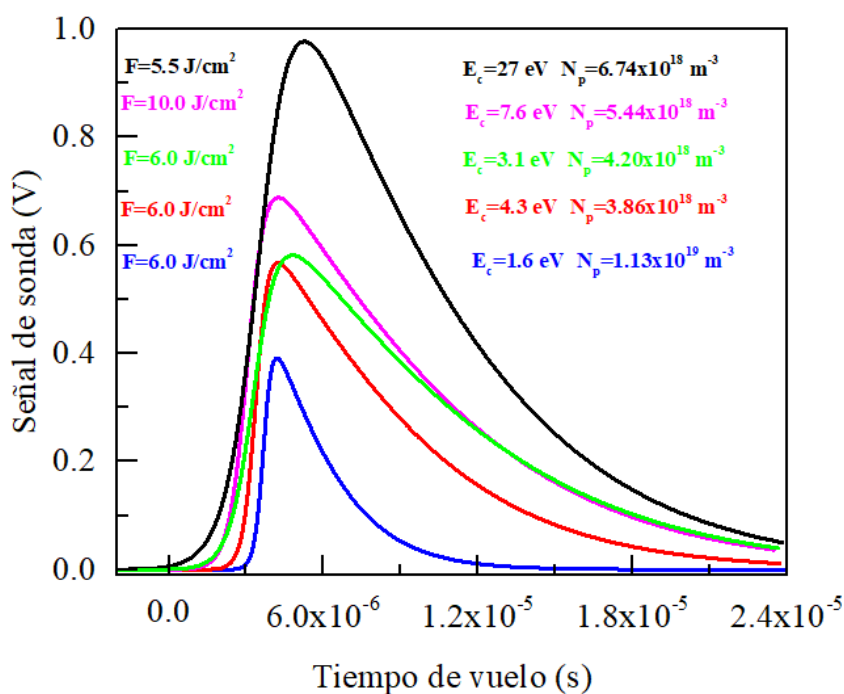


Figura: 31 Curvas características de tiempo de vuelo junto con sus respectivos datos de sonda para distintos valores de fluencia.

En la figura 31 se puede observar que para los valores de fluencias de 6.0 J/cm^2 hay diferentes datos de Energía cinética promedio y diferentes densidades de plasma, es por esta razón que las fluencias no deben ser el único parámetro para tener en cuenta para llevar un control de los experimentos de ablación láser. Razón por la cual se utiliza la sonda de Langmuir para determinar los parámetros del plasma, los cuales son una manera más adecuada para el control de las películas durante la ablación.

A continuación, la cristalinidad de las películas de Bismuto, crecidas sobre vidrio a temperatura ambiente, fueron caracterizadas por medio de la técnica de rayos X en la configuración $(\theta - 2\theta)$ en haz rasante. En la figura 32 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las películas de Bismuto depositadas, junto con el difractograma de la muestra en polvo de Bismuto para su comparación.

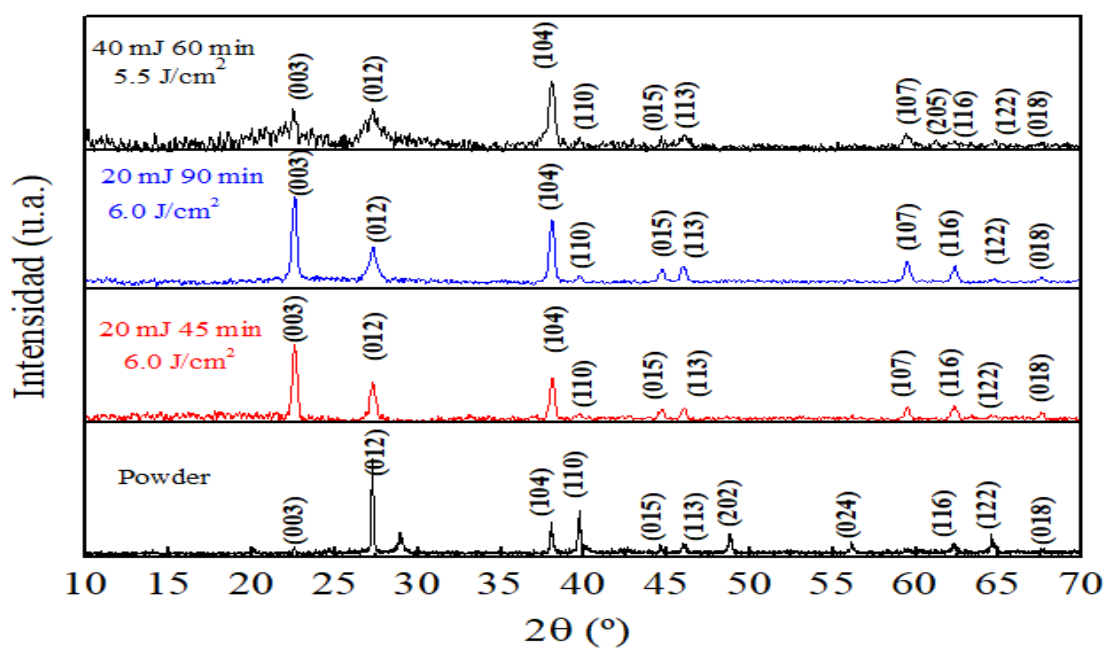


Figura: 32 Difracción de rayos X de las películas de Bismuto depositadas a diferentes energías del láser, con distintas fluencias y tiempos de depósito.

En la figura se puede ver que las películas crecieron policristalinas. También se puede observar que la cristalinidad de las películas aumenta con el aumento de la fluencia y el tiempo de ablación, ya que la película con una energía del láser de 20 mJ , $F = 6.0\text{ J/cm}^2$ y tiempo de ablación de 90 minutos es la que presenta los picos más agudos y mejor cristalinidad. Esta película es la que posee la menor de las energías cinéticas y la mayor densidad de plasma tal y como se aprecia en la figura 31. Es de resaltar, que todas las películas crecidas no muestran la presencia de fases no deseadas y todas tienen estructura romboédrica con grupo espacial $R3m$. La intensidad de los picos aumenta conforme lo hace la energía cinética de los iones.

Los valores de banda prohibida se determinaron por medio de la técnica de espectroscopía UV-Vis. En la figura 33 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas de Bismuto.

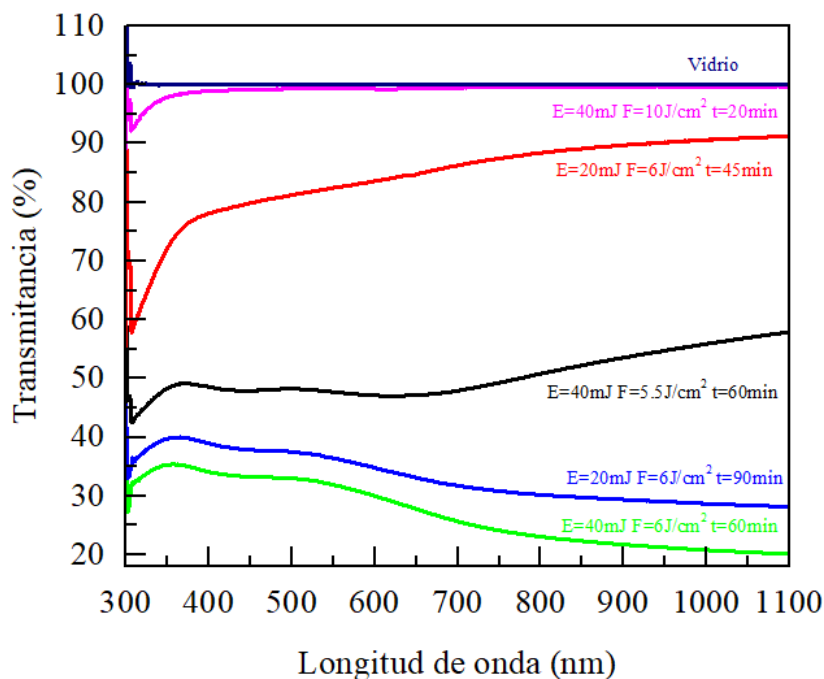


Figura: 33 Espectros de transmitancia para películas de Bismuto sobre vidrio.

Se aprecia que, al aumentar la energía del láser y el tiempo de deposición de las películas, y por lo tanto el espesor de las películas, la cantidad de energía transmitida por las películas disminuye en todo el rango de longitudes de onda.

Las películas de Bismuto con tiempos de ablación desde los 60 minutos presentaron una transmitancia óptica por debajo del 55% en todo el rango de longitudes de onda estudiado. Por otra parte, las películas con tiempos de ablación inferiores a los 60 minutos mostraron una transmitancia óptica por encima del 80%.

Para determinar la banda prohibida, se realizó el cálculo del coeficiente de absorción y se procedió a graficar $(\alpha E)^2$ en función de E como se muestra en la figura 34 para cada una de las películas de Bismuto. De la extrapolación lineal de $(\alpha E)^2$ hasta el corte con el eje X se obtiene el valor de banda prohibida.

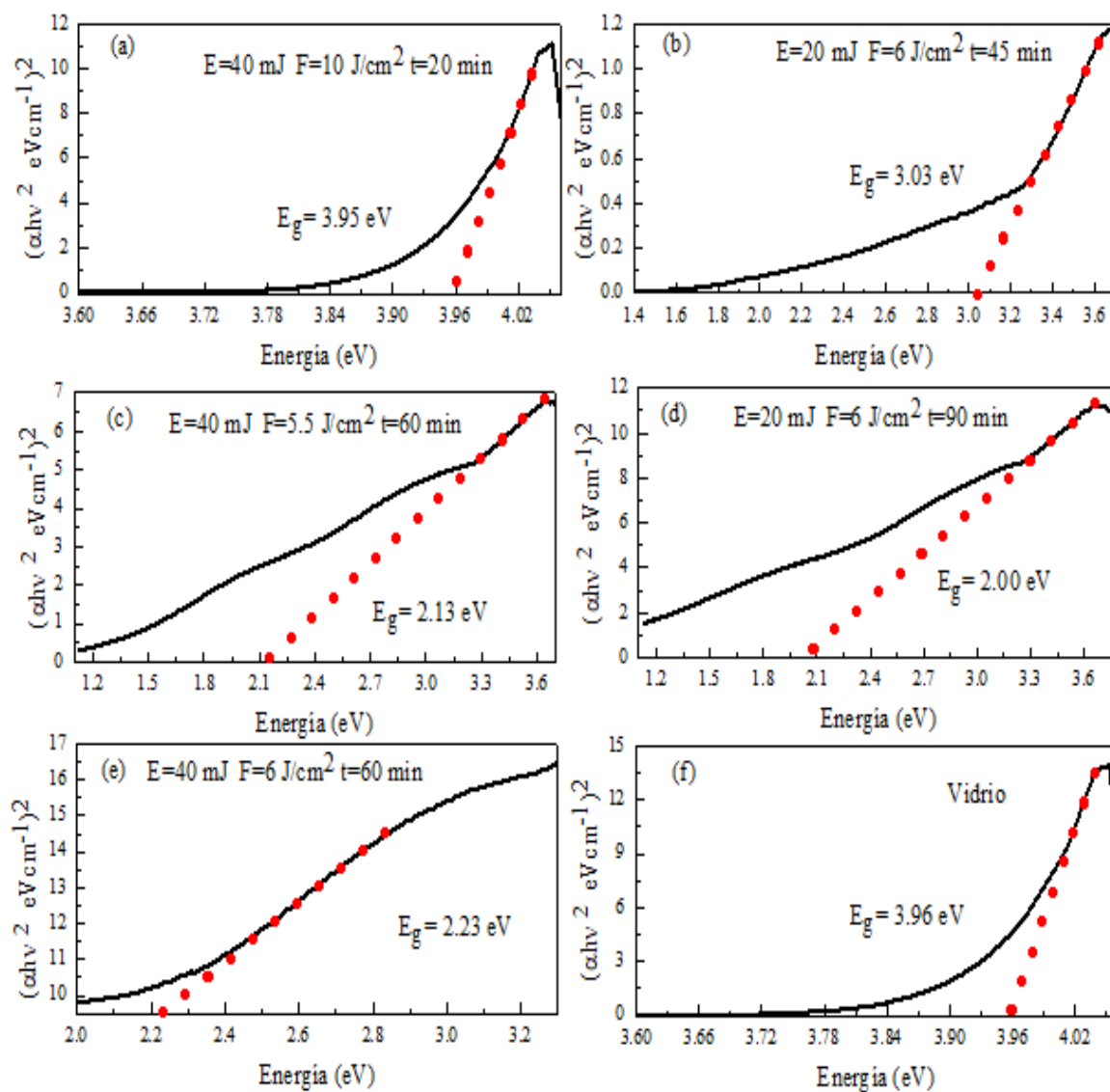


Figura: 34 Cálculo del valor de la banda prohibida para las películas de Bismuto.

En la figura se tiene el valor de la banda prohibida para el vidrio (figura 34 (f)). Se ve que la película con una energía de 40 mJ y con un tiempo de ablación de solo 20 minutos es tan delgada que prácticamente se tiene el mismo valor de banda prohibida que el vidrio. El valor de la energía de la banda prohibida disminuyó al aumentar el tiempo de ablación de las películas, logrando su valor más pequeño de $E_g = 2.00 \text{ eV}$ para la muestra de Bismuto ablacionada con una energía del

láser de 20 mJ, fluencia de 6.0 J/cm^2 y un tiempo de ablacionado de 90 minutos. Es de contrastar este valor de banda prohibida con lo reportado por otros autores utilizando la técnica de magnetrón desbalanceado en la cual ellos obtienen valores de banda prohibida de $E_g = 2.3 \text{ eV}$ para el Bismuto.

En la figura 35 se muestra el espectro de absorción para las películas de Bismuto.

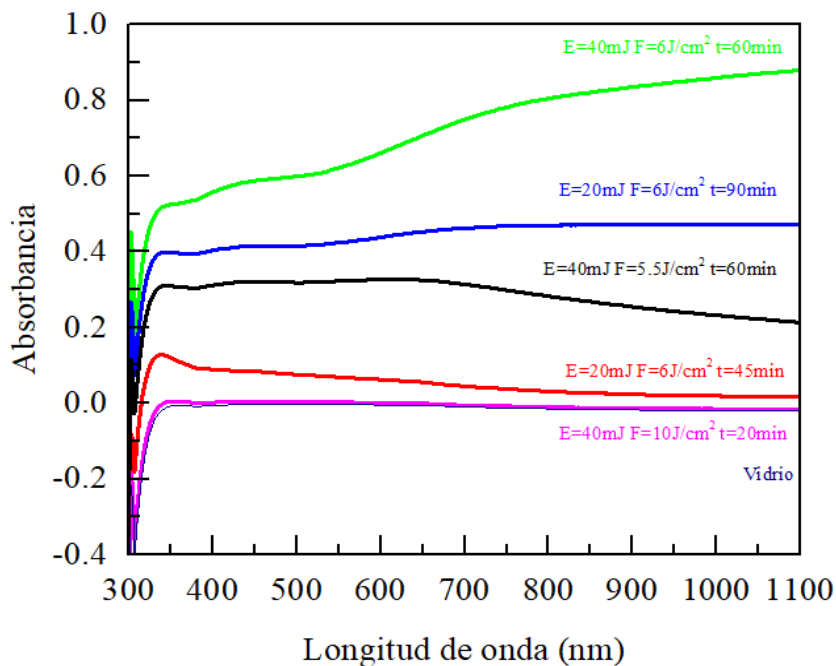


Figura: 35 Espectros de absorción para películas de Bismuto sobre vidrio.

En la tabla 1 se reportan las distintas películas de Bismuto crecidas en el trabajo para varios valores de fluencias y tiempos de ablación. En la tabla 1 se reporta también los valores de la banda de energía prohibida al igual que los espesores medidos por perfilometría.

Tabla 1
Espesores de las películas de Bismuto junto con las energías prohibidas.

Películas de Bismuto		
Muestra	Energía de la banda prohibida E_g (eV)	Espesor (nm)
E=40 mJ F=6 J/cm ² t=60 min	2.23	60
E=20 mJ F=6 J/cm ² t=90 min	2.00	51
E=40 mJ F=5.5 J/cm ² t=60 min	2.13	88
E=20 mJ F=6 J/cm ² t=45 min	3.03	20
E=40 mJ F=10 J/cm ² t=20 min	3.95	--
Vídrío	3.96	--

Fuente propia

Finalmente, la microestructura de las películas de Bismuto se caracterizó a través del SEM como se presenta en las figuras 36 y 37.

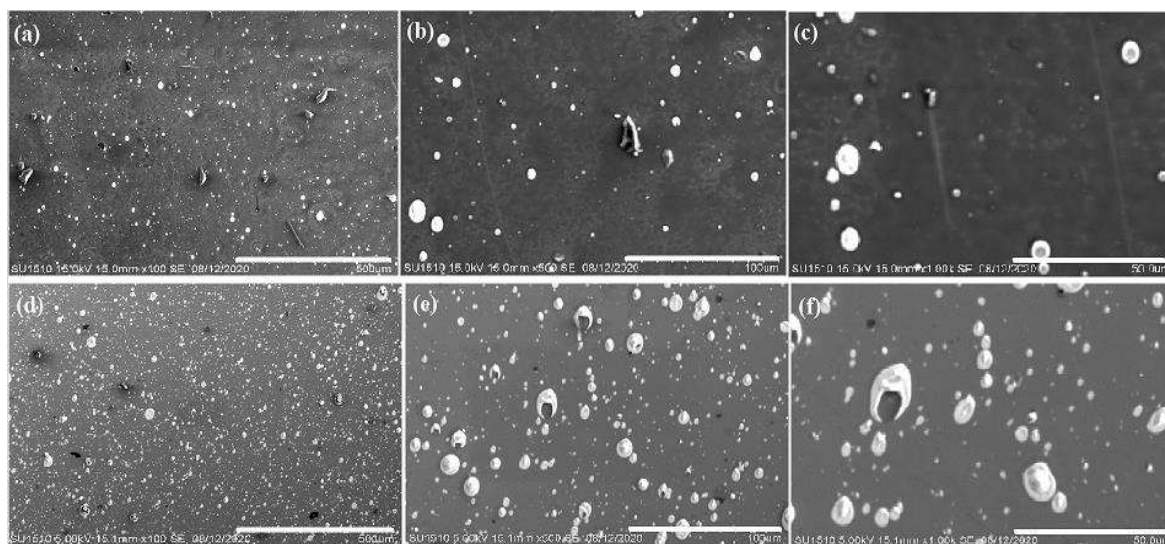


Figura: 36 Imágenes SEM de las películas de Bismuto. Donde: (a)100x, (b)500x y (c)1000x corresponden a los diferentes aumentos para la muestra de Bismuto con fluencia de $f = 6 \text{ J/cm}^2$ y $t=60\text{min}$; (d)100x, (e)500x y (f)1000x corresponden a los diferentes aumentos para las muestras de Bismuto con fluencia de $f = 6 \text{ J/cm}^2$ y $t=90\text{min}$.

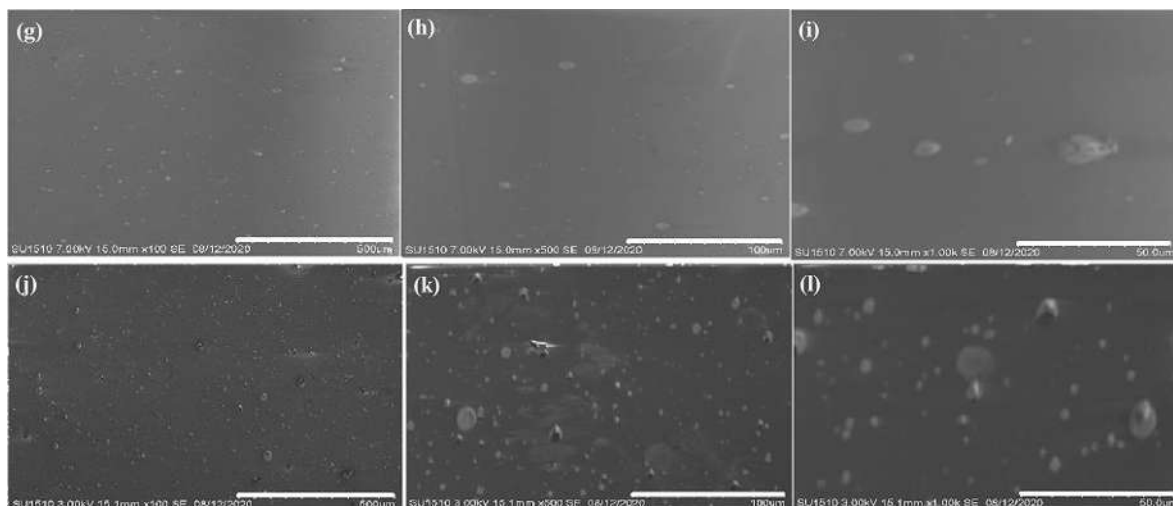


Figura: 37 Imágenes SEM de las películas de Bismuto. Donde: (g)100x, (h)500x y (i)1000x corresponden a los diferentes aumentos para la muestra de Bismuto con fluencia de $f = 5.5 \text{ J/cm}^2$ y $t=60\text{min}$; (j)100x, (k)500x y (l)1000x corresponden a los diferentes aumentos para la muestra de Bismuto con fluencia de $f = 6 \text{ J/cm}^2$ y $t=45\text{min}$.

Se puede observar que, en general, las superficies son muy homogéneas, sin embargo, se aprecian microgotas compuestas por bismuto. Para la muestra de Bismuto con un tiempo de ablación de 90 minutos se tiene una mayor cantidad de microgotas sobre a superficie, figura 36(a).

3.1.4 Ablación de un blanco de Óxido de Hierro

Para ablacionar el blanco de Óxido de Hierro y determinar las fluencias para cada una de las energías proporcionadas por el láser, se examinaron las áreas marcadas en el blanco con una cantidad de pulsos de 150 para una energía de 10 mJ .

En la figura 38, se pueden observar los valores de fluencias en función de la distancia focal, figura 38(a), y de la fluencia en función del área, figura 38(b), que se realizaron en el blanco de Óxido de Hierro con una energía del láser de 10 mJ .

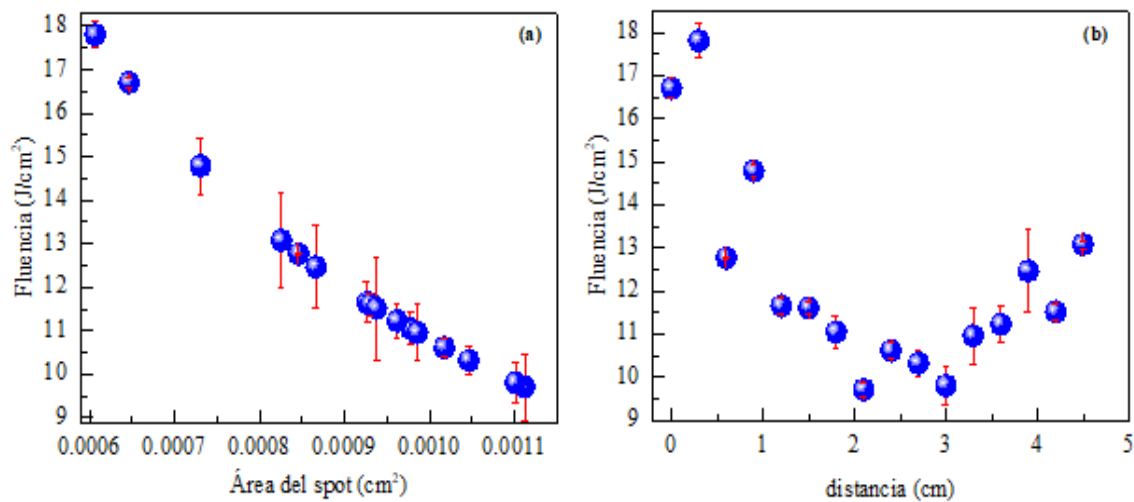


Figura: 38 Valores de fluencia determinados para el blanco de Óxido de Hierro usando una energía del láser de 10 mJ (a) en función del área del spot y (b) en función de la distancia focal.

Posteriormente, con ayuda de la sonda de Langmuir, se registraron datos de sonda para cada uno de los valores de fluencia dados en la figura 38. De esta manera se pueden determinar los parámetros del plasma tales como la energía cinética promedio de los iones y la densidad del plasma. En la figura 39 se muestran tres datos de sonda junto con la curva característica de tiempo de vuelo para tres distintos valores de fluencia.

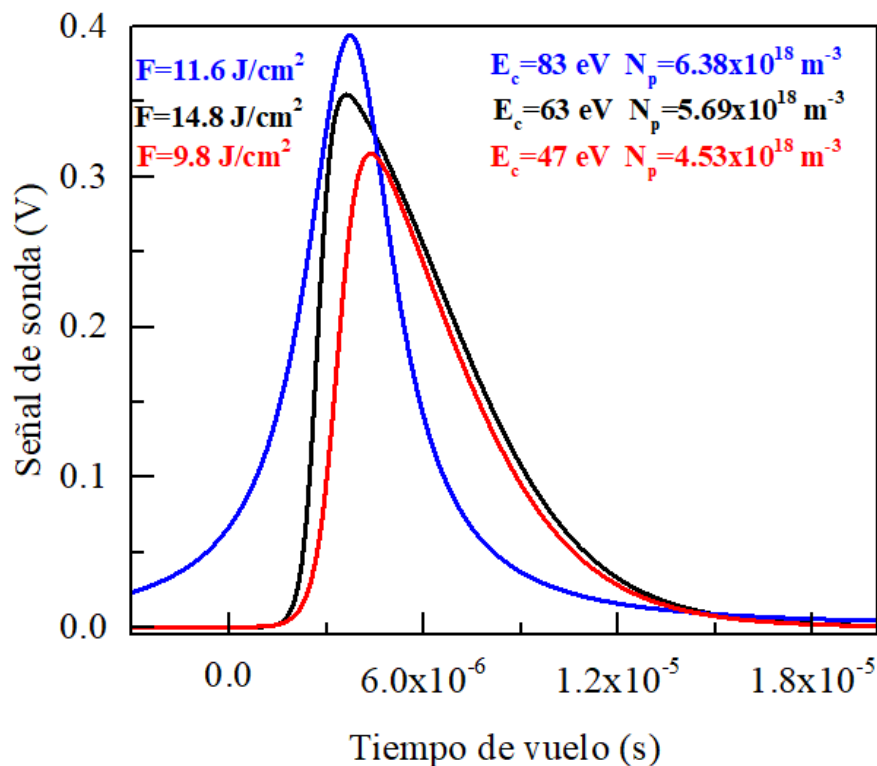


Figura: 39 Curvas características de tiempo de vuelo junto con sus respectivos datos de sonda para distintos valores de fluencia.

Ahora, al tener varios valores de fluencias y distintos parámetros de plasma para una energía del láser de 10 mJ se elige, para ablacionar el blanco de Óxido de Hierro, el valor de fluencia de 9.8 J/cm².

3.1.4.1 Películas delgadas de Óxido de Hierro sobre substratos de vidrio

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al ablacionar el blanco de Óxido de Hierro con energía del láser de 10 mJ y una fluencia de 9.8 J/cm² a una presión base de $\sim 10^{-4}$ Pa y con la temperatura del substrato siendo la temperatura ambiente (25°C).

Durante el crecimiento de la película, el blanco de Óxido de Hierro fue sometido a un proceso de ablación continua, y con ayuda de la sonda de Langmuir, se obtiene la curva de tiempo de vuelo que define los parámetros del plasma y que nos permiten tener un control sobre las condiciones experimentales, por tanto, mientras esta curva de tiempo de vuelo no sufra alguna modificación en cuanto a su forma o amplitud, se tiene que el plasma permanece invariante.

Con un valor de energía del láser de 10 mJ , se logró variar las fluencias desde los 9.7 J/cm^2 hasta los 17.8 J/cm^2 alcanzando valores de energía cinética promedio de los iones de Hierro desde $E_c = 33\text{ eV}$ hasta $E_c = 83\text{ eV}$ y para la densidad del plasma se obtuvieron valores desde $N_p = 2.57 \times 10^{18}\text{ m}^{-3}$ hasta $N_p = 6.38 \times 10^{18}\text{ m}^{-3}$. En la figura 40 se muestran las curvas de tiempo de vuelo junto con las fluencias y las energías cinéticas y densidades del plasma para las películas crecidas.

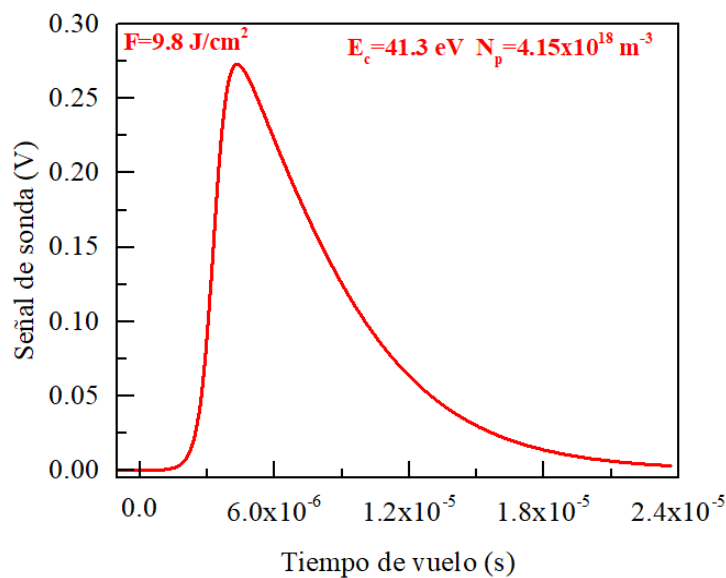


Figura: 40 Curva característica de tiempo de vuelo junto con sus respectivos datos de sonda para una fluencia de 9.8 J/cm^2 .

A continuación, la cristalinidad de las películas de Óxido de Hierro, crecidas sobre vidrio a temperatura ambiente, fueron caracterizadas por medio de la técnica de rayos X en la

configuración ($\theta - 2\theta$) en haz rasante. En la figura 41 se muestra el patrón de difracción de rayos X para la película de Óxido de Hierro depositada, junto con el difractograma de la muestra en polvo de Óxido de Hierro para su comparación.

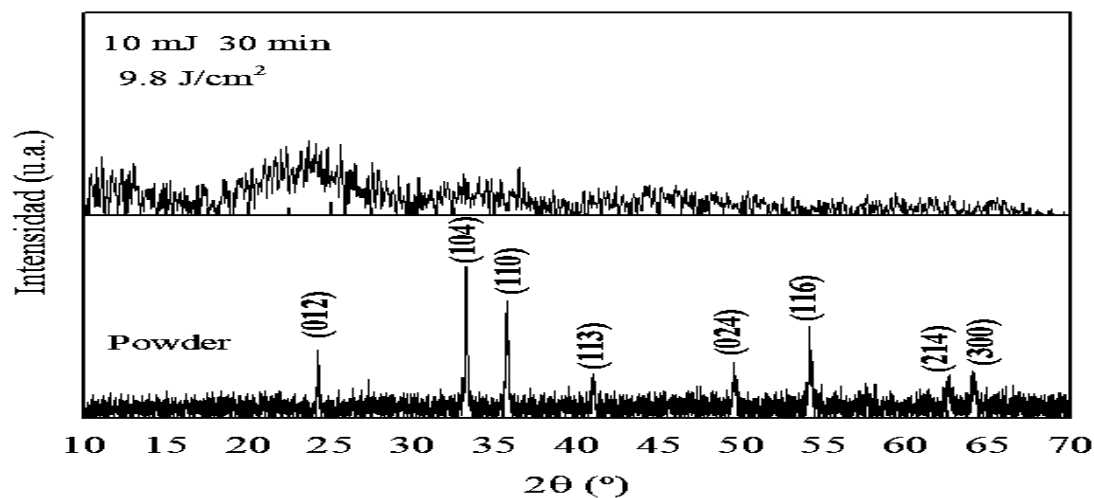


Figura: 41 Difracción de rayos X de la película de Óxido de Hierro depositada con una energía del láser de 10 mJ, una fluencia de 9.8 J/cm² y un tiempo de depósito de 30 minutos.

En la figura se puede ver que la película de Óxido de Hierro creció muy amorfo, debido a que la película es muy delgada y no se pueden distinguir las fases ni la estructura de la película.

Los valores de banda prohibida se determinaron por medio de la técnica de espectroscopía UV-Vis. En la figura 42 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para la película de Óxido de Hierro.

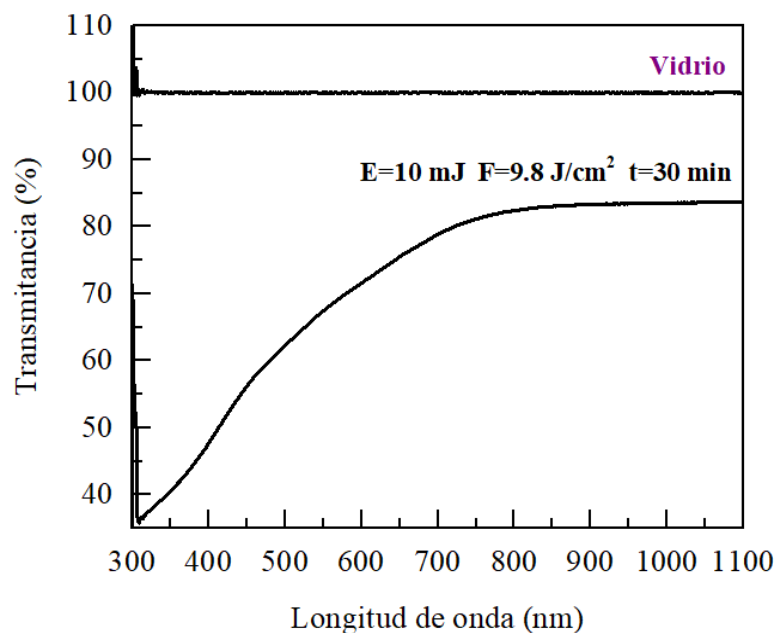


Figura: 42 Espectros de transmitancia para la película de Óxido de Hierro sobre vidrio y del vidrio mismo.

La transmitancia óptica del Óxido de Hierro depositado sobre un substrato de vidrio fue superior al 60% para longitudes de onda superiores a los 500 nm.

Para determinar la banda prohibida, se realizó el cálculo del coeficiente de absorción y se procedió a graficar $(\alpha E)^2$ en función de E como se muestra en la figura 43 para la película de Óxido de Hierro. De la extrapolación lineal de $(\alpha E)^2$ hasta el corte con el eje X se obtiene el valor de banda prohibida. El valor de la energía de la banda prohibida para el Óxido de Hierro fue de 2.62 eV el cual es igual al reportado por otros autores utilizando la técnica de sol-gel y mayor al reportado por otros autores usando el método de evaporación reactiva en el que ellos obtienen valores para la banda prohibida del Óxido de Hierro de $E_g = 2.20$ eV.

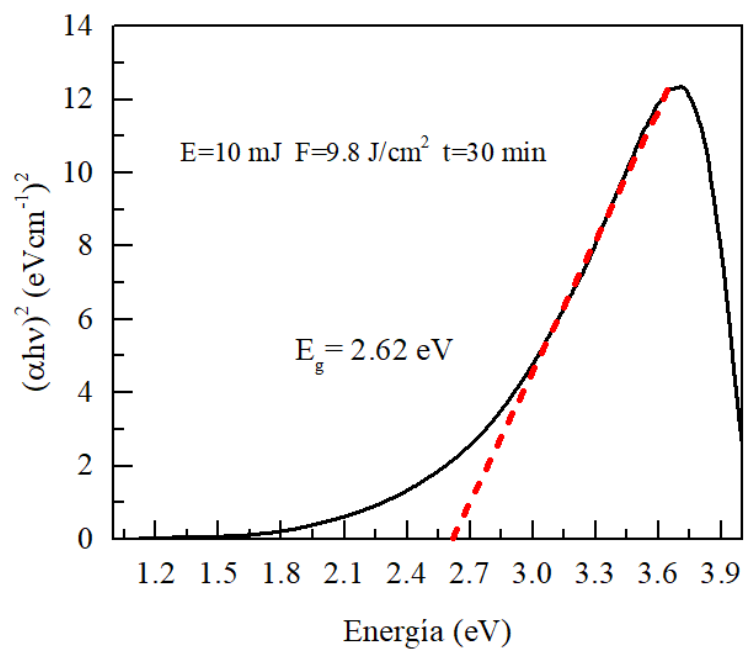


Figura: 43 Cálculo del valor de la banda prohibida para la película de Óxido de Hierro.

En la figura 44 se muestra el espectro de absorción para la película de Óxido de Hierro.

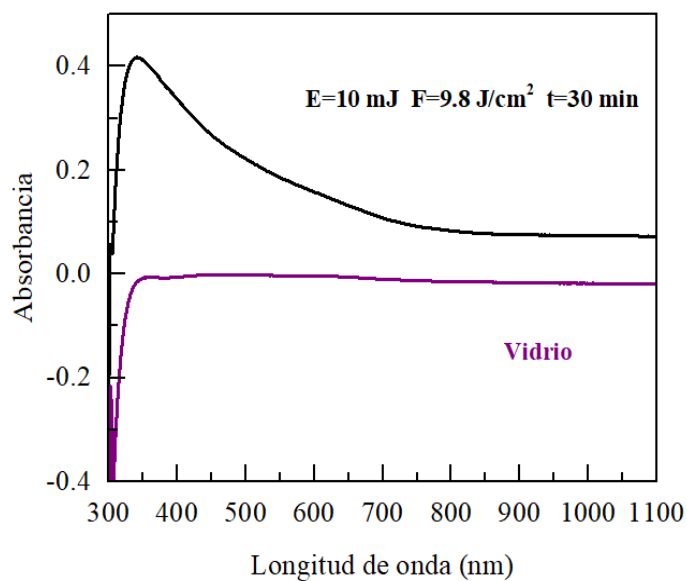


Figura: 44 Espectros de absorción para la película de Óxido de Hierro sobre vidrio.

Por medio de la técnica de perfilometría se tuvo que el espesor de la película de Óxido de Hierro es de aproximadamente 36 nm.

Finalmente, la microestructura de la película de Óxido de Hierro se caracterizó a través del SEM, como se muestra en la figura 45. Se puede observar que la superficie es muy homogénea y casi sin presencia de microgotas.

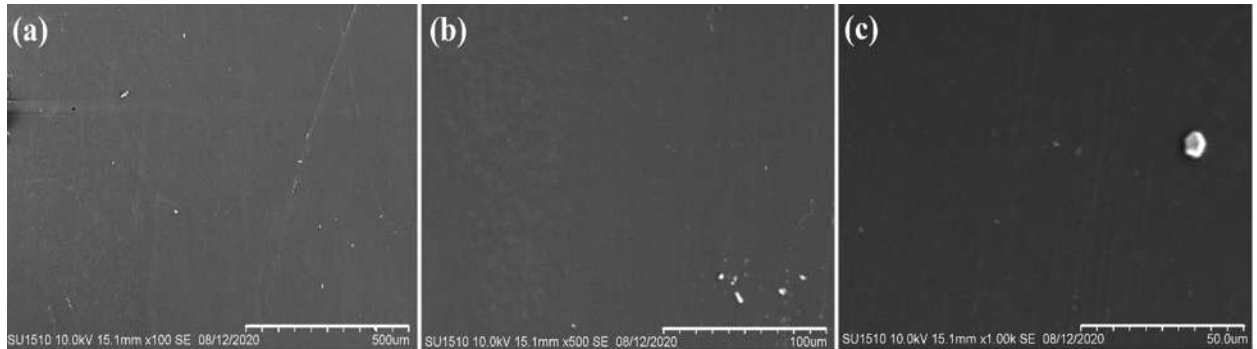


Figura: 45 Imágenes SEM para la película de Óxido de Hierro. Donde: (a)100x, (b)500x y (c)1000x corresponden a los diferentes aumentos para la muestra de Óxido de Hierro con fluencia de $f = 9.8 \text{ J/cm}^2$ y $t=30 \text{ min}$.

4 Conclusiones

Se comprobó que la técnica de ablación láser pulsada permite sintetizar películas de Bismuto de buena calidad, con estructura romboédrica, grupo espacial $R3m$, policristalinas y sin la aparición de fases no deseadas.

Se utilizaron los parámetros de plasma para tener un control de las condiciones experimentales y por ende de las propiedades de las películas, por ejemplo, la composición y la estructura atómica.

Se pudo construir un sistema de ablación láser, desde las bombas de vacío, la cámara y el calentador de sustratos.

Se pudo implementar un calentador de sustratos con gran reproducibilidad y buen control de la temperatura desde el ambiente hasta temperaturas superiores a los 700 °C.

Se lograron películas delgadas con espesores desde los 20 nm hasta los 88 nm .

Se midió el ancho de banda prohibida para las películas de Bismuto el cual tuvo el valor de $E_g = 2.23 eV$ el cual es menor a lo reportado por otros autores utilizando la técnica de Magnetron desbalanceado en el que ellos obtienen valores para la banda prohibida del Bismuto de $E_g = 2.30 eV$.

Se midió el ancho de banda prohibida para las películas de Óxido de Hierro el cual tuvo el valor de $E_g = 2.62 eV$ el cual es igual al reportado por otros autores utilizando la técnica de Sol-gel y mayor al reportado por otros autores usando el método de evaporación reactiva en el que ellos obtiene valores para la banda prohibida del Óxido de Hierro de $E_g = 2.20 eV$.

5 Expectativas

Para realizar las pruebas eléctricas sobre las películas es necesario hacerlas crecer sobre un substrato inferior conductor, por ejemplo, el ITO, el cual se estudió en este trabajo.

Se espera poder estudiar más el papel que desempeña las condiciones del plasma en la optimización de las características de las películas de Bismuto y Óxido de Hierro, como lo son sus propiedades estructurales, la cristalinidad, las fases y el crecimiento en una orientación preferencial, lo cual es de vital importancia en el momento de estudiar las propiedades multiferroicas de la combinación de estos dos compuestos en la Ferrita de Bismuto.

Utilizar la técnica de ablación láser pulsada simultánea de los dos blancos (Bismuto y Óxido de Hierro) para sintetizar películas delgadas de BFO.

6 Bibliografía

- [1] A. B. P. F. Pedro García, F. Sánchez De Jesús, A.M. Bolarín Miró, C.A. Cortés Escobedo, “PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE BiFeO₃ OBTENIDO POR MECANOSÍNTESIS,” *Tópicos Investig. Ciencias la Tierra y Mater.*, vol. 3, 2016.
- [2] D. C. Ramírez, “Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de Óxido de Bismuto Férrico,” 2014.
- [3] V. R. Palkar and R. Pinto, “BiFeO₃ thin films: Novel effects,” *Pramana - J. Phys.*, vol. 58, no. 5–6, pp. 1003–1008, 2002, doi: 10.1007/s12043-002-0207-0.
- [4] J. Zhu, W. B. Luo, and Y. R. Li, “Growth and properties of BiFeO₃ thin films deposited on LaNiO₃-buffered SrTiO₃ (0 0 1) and (1 1 1) substrates by PLD,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5 PART 2, pp. 3466–3469, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.09.008.
- [5] S. Nakashima, K. Y. Yun, Y. Nakamura, and M. Okuyama, “Ferroelectric and magnetoelectric properties of BiFeO₃ thin films prepared on a membrane structure,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 51, no. 2 PART I, pp. 882–886, 2007, doi: 10.3938/jkps.51.882.
- [6] R. Nechache *et al.*, “Growth, structure and properties of BiFeO₃-BiCrO₃ films obtained by dual cross beam PLD,” *IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, vol. 54, no. 12, pp. 372–375, 2007, doi: 10.1109/ISAF.2007.4393269.
- [7] S. H. Lim *et al.*, “Enhanced dielectric properties in single crystal-like BiFeO₃ thin films grown by flux-mediated epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, 2008, doi: 10.1063/1.2831665.
- [8] B. Yu *et al.*, “Enhanced multiferroic properties of the high-valence Pr doped BiFeO₃ thin

- film,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 18, 2008, doi: 10.1063/1.3020296.
- [9] D. Sando *et al.*, “Control of ferroelectricity and magnetism in multi-ferroic BiFeO₃ by epitaxial strain,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 372, no. 2009, 2014, doi: 10.1098/rsta.2012.0438.
- [10] M. Bibes, J. E. Villegas, and A. Barthélémy, “Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics,” *Adv. Phys.*, vol. 60, no. 1, pp. 5–84, 2011, doi: 10.1080/00018732.2010.534865.
- [11] I. Miccoli, F. Edler, H. Pfnür, and C. Tegenkamp, “The 100th anniversary of the four-point probe technique: The role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 22, 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/22/223201.
- [12] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, and A. Barthélémy, “Spintronics with multiferroics,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 43, 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/43/434221.
- [13] S. Fujino, M. Murakami, S. H. Lim, M. Wuttig, L. G. Salamanca-Riba, and I. Takeuchi, “Ferroelectric properties of multiphase Bi-Fe-O thin films,” *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 21–22, pp. 1257–1261, 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2007.07.004.
- [14] A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C. H. Solterbeck, and M. Es-Souni, “Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films,” *Solid State Ionics*, vol. 202, no. 1, pp. 1–5, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.03.017.
- [15] S. H. Xie *et al.*, “Nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ ultrafine fibers by sol-gel based electrospinning,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 22, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1063/1.3040010.
- [16] F. Gao *et al.*, “Preparation and photoabsorption characterization BiFeO₃ nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 10, pp. 3–6, 2006, doi: 10.1063/1.2345825.
- [17] R. Palai *et al.*, “ β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFe O₃,” *Phys.*

- Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 1, pp. 1–11, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.014110.
- [18] S. R. Basu *et al.*, “Photoconductivity in BiFeO₃ thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 9, pp. 90–93, 2008, doi: 10.1063/1.2887908.
- [19] J. F. Ihlefeld *et al.*, “Optical band gap of BiFeO₃ grown by molecular-beam epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, pp. 2006–2009, 2008, doi: 10.1063/1.2901160.
- [20] H. Liu and X. Wang, “Room temperature saturated polarization in BiFeO₃ film by a simple chemical solution deposition method,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 17, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/17/175411.
- [21] Y. U. L. Castrillón, “Lista de tablas,” *Energía eólica.*, pp. 203–204, 2019, doi: 10.2307/j.ctvckq8bk.13.
- [22] H. Riascos Landázuri, J. Pérez Taborda, and L. Franco, “Diagnostico De Un Plasma Por Sonda De Langmuir,” *Sci. Tech.*, vol. 13, no. 035, pp. 439–442, 2007, doi: 10.22517/23447214.5499.
- [23] N. M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, and O. F. Bobrenok, “Double layer effects in laser-ablation plasma plumes,” *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, vol. 62, no. 4 B, pp. 5624–5635, 2000, doi: 10.1103/PhysRevE.62.5624.
- [24] “Cristalografía. Dispersión y difracción. Ley de Bragg.” https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html (accessed Nov. 04, 2020).
- [25] T. Owen, “Principios y aplicaciones de espectroscopía Uv-visible,” *Agil. Technol.*, p. 130, 2000.
- [26] E. Y. Arquitectura *et al.*, *No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析* Title, vol. 53, no. 9. 2015