

Estudio de la compatibilidad en bicapas basadas en BiFeO_3 y VO_2

JHONATAN EDUARDO MARTINEZ MUÑOZ



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2023**

Estudio de la compatibilidad en bicapas basadas en BiFeO_3 y VO_2 .

JHONATAN EDUARDO MARTINEZ MUÑOZ

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Magister en Ingeniería Física

Ph.D. GILBERTO BOLAÑOS PANTOJA
Director de la propuesta

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2023

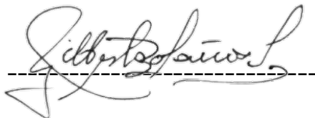
Nota de aprobación

El trabajo de grado titulado: Estudio de la compatibilidad en bicapas basadas en BiFeO_3 y VO_2 , presentado por: Jhonatan Eduardo Martínez Muñoz, para optar por el título de Magister en Ingeniería Física, fue revisado por el jurado y calificado como:



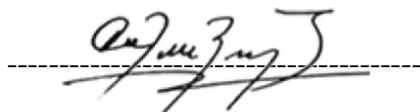
Jhonatan E. Martínez Muñoz

Director:




PhD. Gilberto Bolaños Pantoja

Jurados:



PhD. Carlos A. Rincón López



PhD. Yasser Ochoa Muñoz

Fecha de sustentación: Popayán, 3 de febrero de 2023

Agradecimientos

Agradezco a las mujeres que son mi apoyo y mi amor: mi abuela, madre, mi tía y mi novia.

A mis profesores, mi director y en especial a la Universidad del Cauca.

RESUMEN

Un paso importante para el desarrollo y obtención de nuevos dispositivos basados en materiales multiferroicos, es crecer estos materiales en películas delgadas sobre materiales distintos a los sustratos estudiados tradicionalmente, generando heteroestructuras que permitan nuevos acoples y/o funcionalidades mixtas. En este trabajo se realizó un estudio de la compatibilidad de películas delgadas basadas en el multiferroico BiFeO_3 (ferrita de bismuto, BFO) y películas delgadas de VO_2 (dióxido de vanadio), se obtuvieron los parámetros de crecimiento individuales y un método para la obtención de bicapas, cuyos parámetros de crecimiento permitieran conservar los efectos de transición de fase de la capa del VO_2 , con los cuales a futuro sería posible modificar las propiedades ferroeléctricas y magnéticas del BFO. Se estudio la influencia que tiene el acople de estos materiales en bicapa con las propiedades originales de las capas individuales. Se utilizó para este propósito la técnica de Sputtering RF y DC, en una atmósfera controlada de oxígeno y argón. Una vez encontrados los parámetros de deposición apropiados y obtenidas las bicapas planteadas con un espesor constante de VO_2 y espesores distintos de la capa superior de BFO, Se midieron las propiedades estructurales, morfológicas, superficiales y eléctricas de cada película obtenida.

La caracterización estructural se llevó a cabo con difracción de rayos X (DRX) a temperatura ambiente, con la cual se encontraron las fases características y parámetros de red del VO_2 aislante, del BFO multiferroico y de las bicapas. Se realizaron medidas de caracterización superficial usando microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de estudiar la rugosidad de las capas y su espesor. Por otra parte, se analizaron las monocapas y las bicapas mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), para la identificación de los elementos presentes, su entorno molecular y estado de oxidación. Usando reflectividad de rayos X (XRR) y perfilometría fue posible determinar las tasas de depósito de los óxidos. Además, se estudiaron las propiedades eléctricas mediante curvas $I(V)$ y $R(T)$.

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural, morfológica y eléctrica de las películas obtenidas, permitieron evaluar los mecanismos de acoplamiento

del BFO depositado sobre VO_2 y de esta manera, aportar contribuciones significativas en el entendimiento de los fenómenos competitivos de interacción y de interfase que se establecen en este tipo de sistemas.

Abstract

An important step for the development and obtaining of new devices based on multiferroic materials is to grow these materials in thin films on materials other than the traditionally studied substrates, generating heterostructures that allow new couplings and/or mixed functionalities. In this work, a study of the compatibility of thin films based on the multiferroic BiFeO_3 (bismuth ferrite, BFO) and VO_2 (vanadium dioxide) thin films was carried out, the individual growth parameters and a method for obtaining bilayers, whose growth parameters allowed to preserve the phase transition effects of the VO_2 layer, with which in the future it would be possible to modify the ferroelectric and magnetic properties of the BFO. The influence of the coupling of these bilayer materials with the original properties of the individual layers was studied. For this purpose, the RF and DC Sputtering technique was used, in a controlled atmosphere of oxygen and argon. Once the appropriate deposition parameters were found and the bilayers raised with a constant VO_2 thickness and different thicknesses of the upper BFO layer were obtained, the structural, morphological, surface and electrical properties of each film obtained were measured.

The structural characterization was carried out with X-ray diffraction (XRD) at room temperature, with which the characteristic phases and lattice parameters of the insulating VO_2 , the multiferroic BFO and the bilayers were found. Surface characterization measurements were performed using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), in order to study the roughness of the layers and their thickness. On the other hand, the monolayers and bilayers were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), for the identification of the elements present, their molecular environment and oxidation state. Using X-ray reflectivity (XRR) and profilometry it was possible to determine the deposition rates of the oxides. In addition, the electrical properties were studied using $I(V)$, $V(I)$ and $R(T)$ curves.

The results obtained from the structural, morphological and electrical characterization of the films obtained, allowed to evaluate the coupling mechanisms of the BFO deposited on VO₂ and, in this way, provide significant contributions in the understanding of the competitive interaction and interface phenomena that are established in this type of system.

Tabla de contenido

1. Introducción	9
1.1 Planteamiento del problema	11
2. Fundamentación Teórica.....	13
2.1 Materiales Multiferroicos	13
2.2 Estructura Tipo Perovskita	16
2.3 Ferrita de Bismuto (BFO).....	17
2.4 Dióxido De Vanadio (VO ₂).....	19
2.4.1 Dióxidos de Metales de Transición tipo Rutilo	19
2.4.2 Estructura cristalina del dióxido de Vanadio.....	20
2.5 Acoplamiento De Bicapas Basadas En BFO y VO ₂	23
2.6 Descripción del proceso “Sputtering”	29
2.6.1 Sputtering RF	31
2.6.2 Sputtering DC.....	33
3. Método Experimental.....	34
3.1 Fabricación y caracterización de películas delgadas y bicapas basadas en VO ₂ y BFO 35	
3.2 Caracterización estructural.....	42
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	42
3.2.2 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS).....	43
3.2.3 Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (EDS)	44
3.3 Caracterización morfológica.....	44
3.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	44
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	45
3.3.3 Reflectividad de Rayos X (XRR).....	47
3.3.4 Perfilometría	47
3.4 Caracterización eléctrica.....	48

3.4.1	Medidas de resistividad en función de la temperatura, Corriente-Voltaje y Voltaje-Corriente	48
4.	Resultados y Análisis	53
4.1	Perfilometría	53
4.1.1	Perfilometría a Películas Monocapa de VO ₂	53
4.1.2	Perfilometría a Películas Monocapa de BiFeO ₃	54
4.2	Caracterización Microestructural	56
4.2.1	Difracción de Rayos X (DRX)	56
4.2.2	Reflectividad por Rayos X (XRR)	58
4.2.3	Microscopia de fuerza atómica (AFM)	59
4.3	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	62
4.4	Microscopia electrónica de barrido SEM	67
4.5	Resistencia Eléctrica	69
4.6	Medidas de Corriente Voltaje (Método de las 4 Puntas)	72
5.	Conclusiones	75
6.	Referencias	77

Índice de Figuras.

Figura 1.	Esquemas para materiales multiferroicos [25]	14
Figura 2.	Publicaciones por año con la palabra “Magnetoelectric” [2]	15
Figura 3.	Acumulativo de artículos y número de patentes relacionados con multiferroicos por año [28]	15
Figura 4.	Estructura cristalina tipo perovskita [30]	16
Figura 5.	Estructura cristalina del BFO [44]	18
Figura 6.	Dependencia con la temperatura, de las constantes de red Hexagonal a y c del BiFeO ₃ [37]	18
Figura 7.	a) Estructura VO ₂ (R) b) Estructura VO ₂ (M1) [50]	22
Figura 8.	Dependencia de los parámetros de red a y c del VO ₂ (R) con la temperatura [54]	23
Figura 9.	Representación esquemática del acople estructural entre BFO y TiO ₂ [82]	26

Figura 10. Acople entre estructuras cristalinas del BFO y VO ₂ a temperatura de Crecimiento. [Fuente Propia].....	27
Figura 11. Acople entre estructuras cristalinas del BFO y VO ₂ a temperatura ambiente. [Fuente Propia].....	27
Figura 12. Simulación en 3D de propuesta de acoplamiento entre las estructuras BFO y VO ₂ a temperatura ambiente [Fuente Propia]	28
Figura 13. Proceso Sputtering a) Bombardeo iónico en un Blanco (target) (-), con Argón (+). b) Bombardeo iónico con presencia de concentración de oxígeno [83].....	30
Figura 14. Esquema simplificado de un sistema Sputtering RF [Fuente propia].....	32
Figura 15. Esquema simplificado de un sistema Sputtering DC [Fuente propia].	33
Figura 16. Equipo de sputtering DC y RF utilizado para el crecimiento.....	36
Figura 17. Configuración del sistema en bicapa BFO/VO ₂ /Al ₂ O ₃ [fuente propia].....	36
Figura 18. a) Proceso de fabricación y caracterización de películas delgadas y bicapas a base de VO ₂ y BFO y b) Etapa de crecimiento de películas delgadas y bicapas a base de VO ₂ y BFO [fuente propia].....	38
Figura 20. Fotografía del difractor D'Xpert PRO de la empresa PANanalytical, disponible en la Universidad del Valle	42
Figura 21. fotografía espectrómetro XPS-Auger PerkinElmer [87].	43
Figura 22. Fotografía equipo de Oxford INCA Energy 350 EDX EDS System INCAPentaFET-x3 Si(Li) [88].....	44
Figura 23. Esquema de medición AFM [89]	45
Figura 24. a) Esquema de la técnica de medición SEM y b) Fotografía del equipo de medición SEM	46
Figura 25. Fotografía del equipo de medición para realizar perfilometría.....	48
Figura 26. Fotografía del sistema de caracterización R(T) [fuente propia]	48
Figura 27. Contactos eléctricos evaporados sobre películas delgadas y bicapas a base de VO ₂ y BFO [fuente propia].	49
Figura 28. a) Conexión de los contactos eléctricos sobre la superficie de las muestras en el equipo de caracterización R(T) y b) Esquema de conexión equipo de caracterización R(T)...	50
Figura 30. Código en LabVIEW Programa interfase con fuente Keithley 2400 y Eurotherm 818p para el equipo R(T) [Fuente propia].....	51
Figura 31. Panel frontal programa en Labview para realizar medidas I(V) o V(I) [Fuente propia].	52
Figura 32. Programa en Labview para medidas I(V) y V(I) que vincula fuente Keithley 2400 con el equipo de criostato y bobinas [Fuente propia].	52

Figura 33. Medida de Perfilometría a Película delgada de VO ₂ sobre Al ₂ O ₃ , 60 minutos de crecimiento, Punto A. [Fuente Propia]	53
Figura 34. Medida de Perfilometría a Película delgada de VO ₂ sobre Al ₂ O ₃ , 60 minutos de crecimiento, punto B. [Fuente Propia]	54
Figura 35. Imagen 3D obtenida por perfilometria para una película de VO ₂ /Al ₂ O ₃ con escalón, vista 1. [Fuente Propia]	54
Figura 36. Imagen 3D obtenida por perfilometría para una película de VO ₂ /Al ₂ O ₃ con escalón, vista 2. [Fuente Propia]	54
Figura 37. Medida de Perfilometría a Película delgada de BiFeO ₃ sobre SrTiO ₃ , 45 minutos de crecimiento, punto A. [Fuente Propia]	55
Figura 38. Medida de Perfilometría a Película delgada de BiFeO ₃ sobre SrTiO ₃ , 45 minutos de crecimiento, punto B. [Fuente Propia]	55
Figura 40. Imagen 3D obtenida por perfilometría para una película de BiFeO ₃ /SrTiO ₃ con escalón, vista 2. [Fuente Propia]	55
Figura 41. DRX patterns of BFO/SrTiO ₃ (60 nm).	56
Figura 42. DRX patterns of VO ₂ /Al ₂ O ₃ (80 nm).....	56
Figura 43. DRX patterns of BFO/VO ₂ /Al ₂ O ₃ (BFO 30 nm).....	57
Figura 44. DRX patterns of BFO/VO ₂ /Al ₂ O ₃ (BFO 60 nm).....	57
Figura 45. Medidas de XRR para monocapas de a)VO ₂ /Al ₂ O ₃ y b)BFO/SrTiO ₃	58
Figura 46. Mediciones de AFM para películas delgadas de VO ₂ /Al ₂ O ₃ crecidas 80 nm	60
Figura 47. Mediciones de AFM para películas delgadas BFO/SrTiO ₃ de 60 nm.....	60
Figura 48. Mediciones de AFM para películas delgadas BFO/VO ₂ /Al ₂ O ₃ con BFO de a) 30 nm y b) 60 nm de BFO	61
Figura 50. Tratamiento de la señal de Fe, pasos utilizados para eliminar el ruido sistemático en una película de descartada de BFO.....	63
Figura 51. a) Espectro amplio, survey, de monocapa de VO ₂ /Al ₂ O ₃ y b) espectro alta resolución región V-O.	64
Figura 52. a) Survey, Espectro de alta resolución regiones b) Fe, c) Bi, d) O ₂ para monocapa de BFO de 60 nm	65
Figura 53. a) Survey, Espectro de alta resolución regiones b) Fe, c) Bi, d) O ₂ para Bicapa de BFO/VO ₂ /Al ₂ O ₃ con BFO de 30 nm	66
Figura 54. a) Survey, Espectro de alta resolución regiones b) Fe, c) Bi, d) O ₂ para Bicapa de BFO/VO ₂ /Al ₂ O ₃ con BFO de 60 nm	67
Figura 57. EDS of a section of VO ₂	¡Error! Marcador no definido.

Figura 58. EDS of a section of BFO monolayer on SrTiO₃ substrate **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 58. EDS of a section of BFO/VO₂ Bilayer69

Figura 62. Curvas de I(V) para una bicapa de BFO/VO₂/Al₂O₃ 30 nm, a) con diferentes temperaturas, b) I(V) a 320 K con valores positivos y negativos de voltaje.....73

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de dióxidos de metales de transición tipo rutilo [2]20

Tabla 2. Estructuras cristalinas del dióxido de vanadio [52]21

Tabla 3. Parámetros de fabricación de películas delgadas y bicapas de VO₂ y BFO40

Tabla 4. Ficha técnica de los resultados obtenidos79

Capítulo 1

1. Introducción

Las ecuaciones de Maxwell que describen la dinámica de campos electromagnéticos y sus interacciones, nos permiten estudiar por separado las propiedades magnéticas y eléctricas de los materiales, encontrando grandes similitudes no solo en su descripción matemática formal, a pesar de que se originan por mecanismos distintos (en sólidos, las cargas eléctricas de electrones e iones son responsables de los fenómenos eléctricos, mientras que el espín de los electrones gobierna las propiedades magnéticas) sino también en su comportamiento ante campos externos aplicados, anomalías a una temperatura crítica y estructuras de dominios. Tales similitudes se vuelven especialmente interesantes cuando estudiamos materiales que combinan propiedades térmicas y/o mecánicas con las de tipo electromagnético. Este inusual comportamiento abre las puertas al desarrollo de sus campos de estudio y su aplicación a nuevos dispositivos funcionales [1].

Los esfuerzos de muchos grupos de investigación en el mundo se encaminan en el desarrollo de materiales con mejores propiedades a temperatura ambiente que permitan la elaboración de dispositivos electrónicos avanzados y multifuncionales en cuanto a su velocidad y capacidad de almacenamiento o procesamiento. Es posible desarrollar materiales con propiedades ferromagnéticas, ferroeléctricas o ferroelásticas, pero una cantidad limitada de materiales posee más de una de estas propiedades coexistiendo en una misma fase, estos materiales son llamados multiferroicos y se han convertido en una de las áreas de investigación más activas tanto a nivel nacional como internacional [2].

Un material multiferroico sobresaliente y ampliamente estudiado es la ferrita de bismuto (BFO). Este material muestra propiedades ferroeléctricas, ferroelásticas y débilmente antiferromagnéticas. Tiene una temperatura de Curie alta ($T_C \approx 1100$ K), y una temperatura de ordenamiento magnético (T_N) de aproximadamente 640 K. Este material presenta a temperatura ambiente una alta resistividad y un limitado efecto magnetoeléctrico [3], [4], lo que en principio no es apto para el consumo de energía y dificulta crear corrientes de spin e influir en el estado magnético del material. A pesar de estas dificultades, tiene una polarización espontánea con bajos campos eléctricos y su carácter multiferroico brinda la posibilidad de controlar su estado magnético usando estos campos en lugar de corrientes [5], [6]. Adicionalmente algunos estudios sugieren que su carácter magnetoeléctrico podría variar por efectos de tensión, estrés en su estructura o impurezas [7]–[9]. Estas características hacen interesante este material, con muchas posibilidades de investigación y un candidato fuerte para su aplicación en dispositivos electrónicos de baja potencia usados tanto para el procesamiento de información como para su almacenamiento, lo que representaría un gran avance tecnológico, particularmente en el área de la espintrónica.

Por otra parte, el dióxido de vanadio (VO_2) en película delgada (monocapa), ha demostrado un alto potencial aplicativo en dispositivos electrónicos debido a la transición de fase semiconductor-metal (SMT) exhibida a una temperatura crítica (T_c) de 340 K. En su fase metálica el material tiene una estructura tetragonal rutilo $\text{VO}_2(\text{R})$, mientras que para temperaturas por debajo de T_c es un aislante con red cristalina monoclinica $\text{VO}_2(\text{M})$. Esta transición de fase de primer orden con un cambio estructural se encuentra acompañada por variaciones en su resistividad eléctrica y transmitancia óptica de varios órdenes de magnitud [10], [11].

El sistema BFO en forma de película delgada presenta un incremento en su comportamiento magnetoeléctrico y altos valores de polarización eléctrica espontánea, en comparación a cuando este sistema se encuentra en forma de material en bulk, inicialmente esta diferencia es atribuida a estrés epitaxial, a su ferroelasticidad y deformación estructural, pero podría ocurrir también como resultado de efectos de corrientes de fuga en el cristal causadas por defectos químicos o segundas fases en el cerámico [9], [12], [13]. Tener la posibilidad de manipular las propiedades magnéticas

y/o ferroeléctricas de este multiferroico por estímulos distintos a campos externos, sería un paso significativo hacia nuevos dispositivos magnetoeléctricos, en este contexto el VO_2 es un buen candidato para acoplar al BFO y generar cambios en sus propiedades haciendo uso de su transición aislante-metal (MIT), la cual se induce a través del cambio en la temperatura, estudiar el mecanismo de acople de estos dos materiales en bicapa, a pesar de sus altos parámetros de desacople estructural y sus propiedades eléctricas, es un muy buen primer escalón para la obtención de una bicapa con funcionalidades mixtas.

1.1 Planteamiento del problema

Actualmente los materiales multiferroicos han adquirido gran relevancia tanto por sus potenciales aplicaciones tecnológicas como por el enorme interés científico que presenta la naturaleza del acoplamiento entre sus tipos de propiedades [14], [15]. No obstante, existen muy pocos materiales multiferroicos tanto en su forma natural como sintetizados en un laboratorio. Lo que no es de extrañar ya que, por ejemplo, la respuesta ferroeléctrica es típica de materiales dieléctricos mientras que la respuesta ferro/ferrimagnética es típica de metales [16].

Actualmente hay extensas investigaciones sobre el sistema BFO, en ellas se exhiben sus propiedades multiferroicas, presentando antiferromagnetismo, ferroelectricidad y/o ferroelasticidad. Tales propiedades son óptimas para aplicaciones como memorias multi-estados y dispositivos de resonancia ferromagnética [17], [18]. Una de las dificultades en este material radica en su limitado efecto magnetoeléctrico, que idealmente sería utilizado para manipular su parámetro de orden magnético mediante campos eléctricos, además de servir de acople en heteroestructuras AF/FM, esta dificultad ha limitado expandir sus aplicaciones en nuevas tecnologías.

Por otro lado, hay reportes que evidencian la posibilidad de modificar las propiedades ferromagnéticas y/o ferroeléctricas de un material a través del acoplamiento de interfase y las tensiones entre dos materiales en contacto [19]–[22], fenómenos inicialmente atribuidos a propiedades de magnetostricción o ferroelasticidad de los materiales. Teniendo en cuenta esto, este proyecto propone la obtención de bicapas basadas en

BFO y VO₂, analizando la influencia de las tensiones y el estrés en la interfase asociados a los cambios estructurales en la transición de fase del VO₂ sobre las propiedades estructurales, superficiales y eléctricas del BFO.

La importancia de este trabajo radica en el hecho de que, al crecer películas delgadas de dos materiales con propiedades físicas diferentes, como lo es el multiferroico BFO y el aislante-metal VO₂ se crea una estructura con funcionalidades diferentes. Estructuras como esta pueden ser la base de una gama de nuevas y/o mejores aplicaciones como conmutadores magnetoeléctricos, dispositivos de almacenamiento de información en los cuales la información se escribe eléctricamente y se lee magnéticamente, electroimanes cuánticos, transistores basados en grados de libertad de espín, dispositivos de resonancia ferromagnética, entre otros.

Capítulo 2

2. Fundamentación Teórica

La industrialización, el comercio y el desarrollo global han generado con el tiempo la necesidad de fabricar dispositivos electrónicos cada vez más funcionales y eficientes, esto conlleva a un continuo mejoramiento de las técnicas y métodos de fabricación de micro y nanodispositivos. Para lograr esto se llevan al límite las tecnologías actuales con el fin de crear nuevos dispositivos a medida, que permitan satisfacer esta demanda con mejores propiedades y características tales como el bajo consumo de energía y que posean un reducido tamaño respectivamente.

A continuación, se desarrollarán algunos conceptos importantes a tener en cuenta en este proyecto, los cuales son: materiales multiferroicos, estructura cristalina tipo perovskita, ferroelectricidad, propiedades magnéticas en materiales cristalinos, compuestos BFO y VO₂, acoplamiento de bicapas basadas en BFO y VO₂ y finalmente crecimiento de películas delgadas por medio de la técnica sputtering.

2.1 Materiales Multiferroicos

Existen materiales muy útiles debido a las propiedades físicas que estos presentan. Algunos ejemplos de estas propiedades son: ferromagnetismo, ferroelectricidad, ferroelasticidad, superconductividad, piezoelectricidad, piroelectricidad, magnetoresistividad, entre otras. Sin embargo, existen muy pocos materiales que presenten una combinación de dos o más de estas propiedades, entre ellos se encuentran los materiales multiferroicos [23], [24]. Este tipo particular de materiales exhiben 2 o más de las siguientes propiedades en una misma fase: ferroelasticidad, ferromagnetismo, polarización ferroeléctrica, y algunos experimentan un acople entre ellas, ver Figura 1. La disponibilidad de películas delgadas multiferroicas de alta calidad hace que sea más fácil adaptar sus propiedades a través de la tensión epitaxial, la ingeniería química y el

acoplamiento interfacial a nivel atómico, lo que es un requisito previo para su incorporación en dispositivos prácticos.

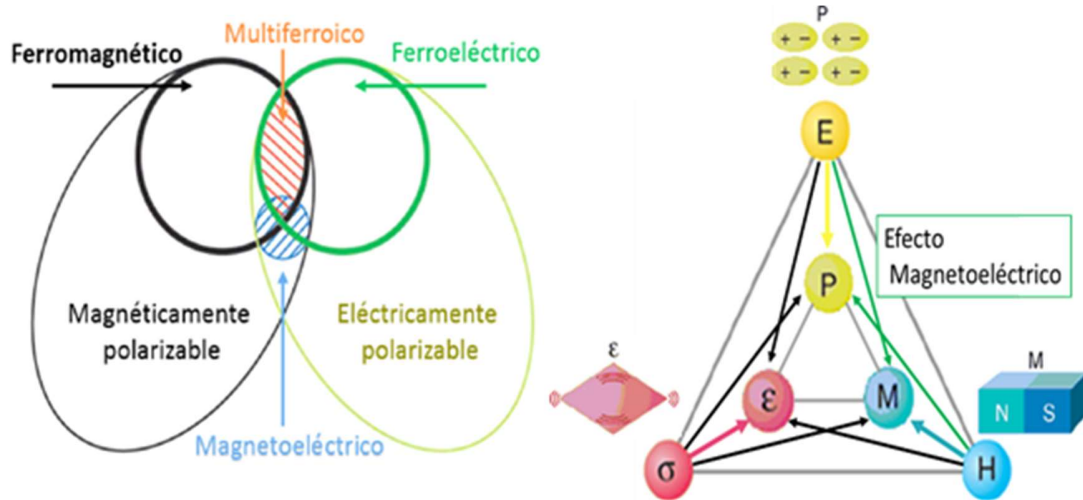


Figura 1. Esquemas para materiales multiferroicos [25]

Los materiales multiferroicos se estudiaron hasta cierto punto en la década que comprende los años 1960 y 1970, claro que no se conocían con este nombre, luego decayeron sus estudios en gran parte porque los materiales de una sola fase con estas propiedades no se podían producir ampliamente [25], [26]. El renacimiento de los multiferroicos magnetoeléctricos empezó alrededor del año 2000 y estuvo impulsado por el desarrollo y la colaboración de muchas áreas que comprenden teoría y experimentación dentro del campo de los materiales cristalinos.

Como resultado es posible producir muestras cristalinas de alta calidad y utilizar técnicas computacionales que ayudan al diseño de nuevos multiferroicos, proporcionando una mejor comprensión de los factores que promueven el acoplamiento entre los parámetros de orden magnético, ferroeléctrico y/o ferroelástico [2]. Este notorio auge en las investigaciones sobre materiales magnetoeléctricos se puede apreciar en la Figura 2.

En ese sentido, casi en la cima de este auge por los materiales magnetoeléctricos, aparece en el año 2003 la Ferrita de bismuto (BFO), nueve años después de que H. Smid (1994), propusiera el término multiferroico y tres años después de que N. Hil (2000), clarificara los desafíos para la obtención de ferroelectricidad y ferromagnetismo en una sola fase [27].

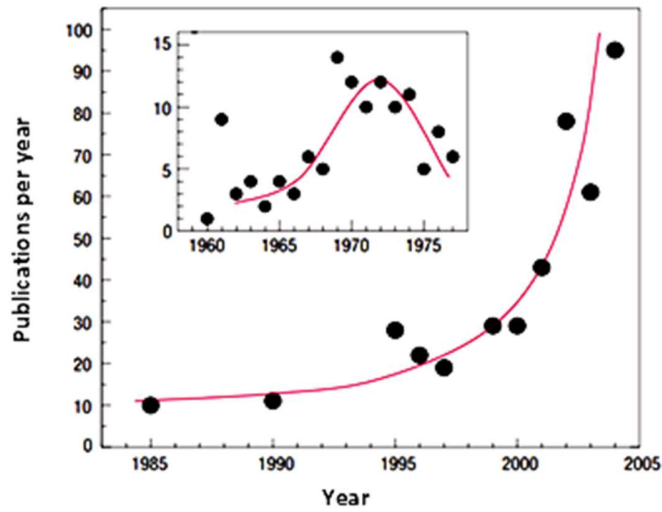


Figura 2. Publicaciones por año con la palabra "Magnetoelectric" [2]

A partir de aquí el número de patentes y artículos científicos también aumentó, Figura 3, con esto nuevas aplicaciones y dispositivos empezaron a surgir, y el BFO al presentar a temperatura ambiente estas interesantes propiedades ha tenido gran acogida e importancia.

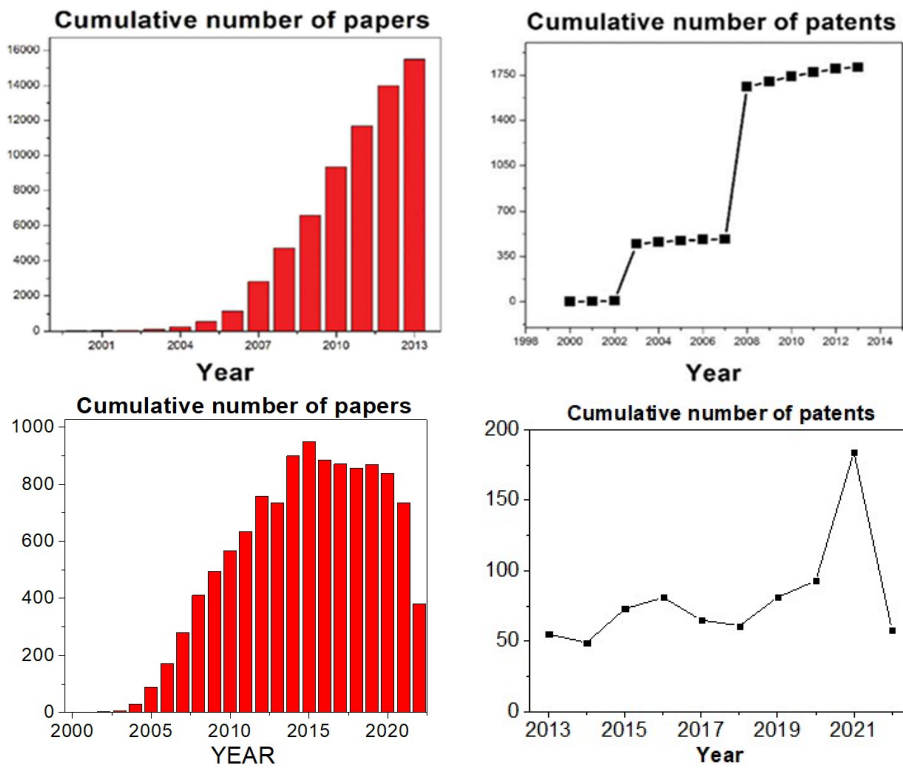


Figura 3. Acumulativo de artículos y número de patentes relacionados con multiferroicos por año Barras[28], líneas [fuente propia].

2.2 Estructura Tipo Perovskita

El grupo de cristales cuya disposición atómica es la misma que el compuesto (CaTiO_3), forma ortorrómbica (pseudocúbica), se les conoce como materiales con estructura tipo perovskita. Las perovskitas son materiales de tipo cerámico y por lo general forman estructuras cúbicas, las cuales presentan una gran variedad de comportamientos y abarcan desde los aislantes hasta los superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos, manganitas, ferroeléctricos y ferromagnéticos [29], [30].

La alteración de la estructura ideal de las perovskitas da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas [31], [32]. En su forma ideal, las perovskitas son descritas por la expresión generalizada ABX_3 , constan de tres elementos químicos diferentes A, B y X presentes en una proporción (1:1:3) y tienen estructura cúbica. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno). El catión A se encuentra en centro del cubo, el catión B ocupa los ocho vértices y en el centro de las aristas de la celda cúbica se encuentran centrados los aniones X [30], ver Figura 4.

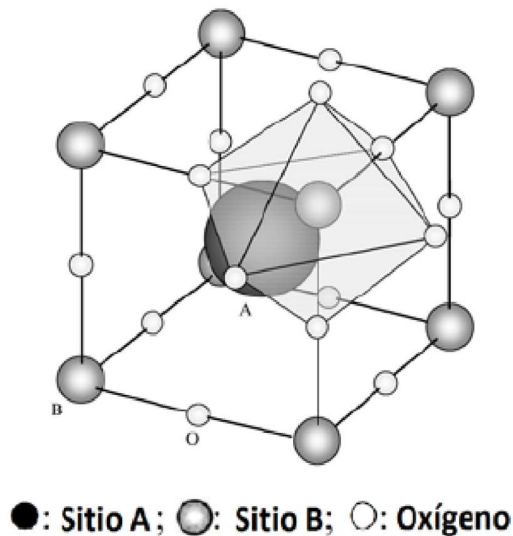


Figura 4. Estructura cristalina tipo perovskita [30].

Entonces, al entender la estructura cristalina de la perovskita y teniendo presente el concepto de que las propiedades de un material dependen fuertemente de su estructura

cristalina. Es pertinente plantear, de acuerdo a la finalidad de este trabajo, que una distorsión en la estructura cristalina ABX_3 puede llevarse a cabo generalmente por dos factores:

1. Haciendo variaciones en los cationes AB, con incorporación de impurezas, originando perovskitas complejas con dos o más cationes, deficiencias de oxígeno o una relación de radios atómicos que pueden llegar a inclinar, girar o colapsar la estructura afectando su simetría [30].
2. Tensiones que generen el cambio en las dimensiones del material y su estructura originadas por condiciones determinadas de presión, temperatura o contacto entre superficies [33], [34].

2.3 Ferrita de Bismuto (BFO)

Uno de los pocos materiales multiferroicos a temperatura ambiente cuya estructura y ordenamiento magnético ha sido investigado por muchos años es el BFO, ya que este material maneja dos tipos de ordenamiento de largo alcance: orden antiferromagnético con una T_N a 640 K y orden ferroeléctrico con una T_C a 1100 K [35]–[37].

La estructura del BFO se caracteriza por dos perovskitas distorsionadas unidas a lo largo de la diagonal, ver Figura 5 b) y c), el cual se conoce como eje pseudocúbico [111], este ligero desplazamiento, crea un momento dipolar eléctrico neto, lo cual da lugar a las propiedades ferroeléctricas. De igual forma, los momentos magnéticos del hierro se acoplan ferromagnéticamente con los planos [111] y antiferromagnéticamente entre planos adyacentes, esta estructura romboédrica también es descrita usualmente con una configuración de red hexagonal Figura 5 a) y b) [38], [39].

La ferrita de bismuto es un prometedor candidato para reemplazar los tradicionales PZT como un cerámico libre de plomo y algunas de sus aplicaciones más relevantes son, por ejemplo: película base para la fabricación de celdas solares y material funcional para la fabricación de micro y nanodispositivos de efecto de campo y válvulas de espín [40].

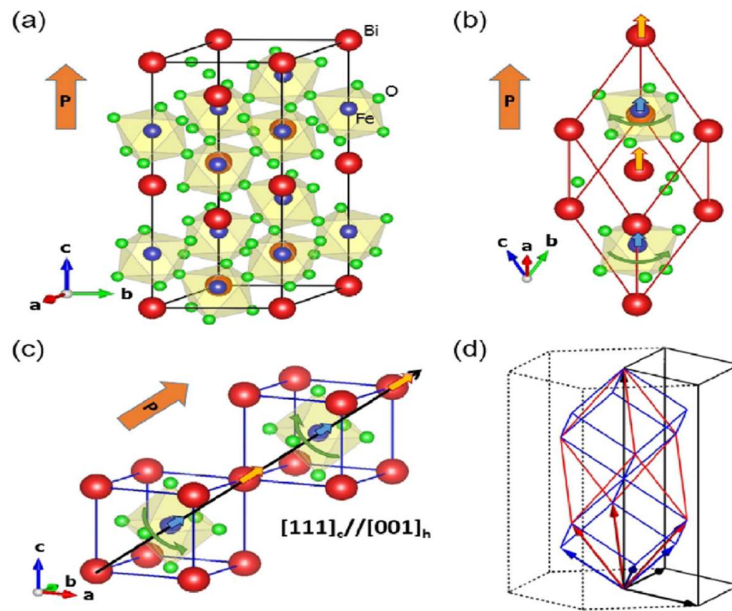


Figura 5. Estructura cristalina del BFO, a) celda unitaria hexagonal, b) celda unitaria romboédrica, c) celda unidad pseudocúbica, d) vectores unitarios de las celdas unitarias, celda unidad hexagonal (negro), romboédrica (rojo), pseudocúbica (azul), las flechas amarillas, azules y verdes representan un desplazamiento en los cationes Bi, Fe y la rotación del octaedro de oxígeno respectivamente [44].

El BFO cuenta con un parámetro de red en su descripción pseudocúbica $a_c = 3.96 \text{ \AA}$ y en su descripción hexagonal de $a_h = 5.58 \text{ \AA}$ y $c_h = 13.88 \text{ \AA}$ [38], [41], un estudio de la variación de estos parámetros de red con la temperatura de 4.2 K a 878 K, se presenta en la Figura 6.

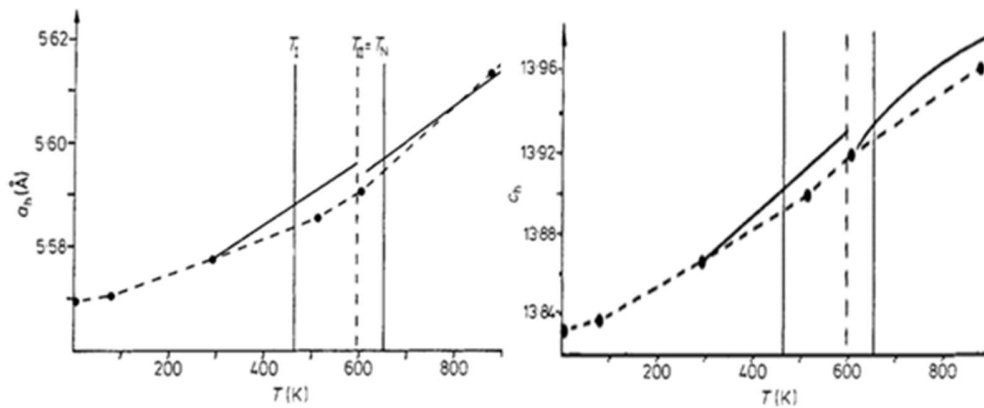


Figura 6. Dependencia con la temperatura, de las constantes de red Hexagonal a y c del BiFeO_3 [37]

Estos aumentos en los parámetros de red denotan un corrimiento de los cationes, al cual se le atribuye la reducción del orden ferromagnético y/o ferroeléctrico. La distorsión

de los octaedros de oxígeno y la tensión a la temperatura de transición de Neel son presumiblemente causadas por interacciones magnetoelásticas [37], [42].

Mediante curvas de polarización eléctrica ha sido posible detectar en este material el efecto magnetoeléctrico [4], [5], [40], donde se indica como varía un voltaje inducido en la muestra cuando se aplica un campo magnético. Controlar y/o mejorar el estado ferromagnético de este material mediante un campo eléctrico y el acople interfacial con otro material, sería un paso significativo hacia dispositivos magnetoeléctricos nuevos.

2.4 Dióxido De Vanadio (VO_2)

El dióxido de vanadio (VO_2), es un material que exhibe interesantes propiedades físicas. Presenta una transición semiconductor-metal (SMT) alrededor de $T_c \approx 340$ K, acompañada de cambios en su estructura, además presenta otros comportamientos de tipo eléctrico, ferromagnético y óptico [11], [12], [43], [44].

Se han propuesto varios modelos para explicar el origen de la transición de fase, desde el escenario de Peierls, Goodenough, Zylberstejn, Lateron, Paquet, hasta Mott-Hubbard, en los que se ha considerado de manera diferente el papel que desempeñan las inestabilidades de la red, las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón en la transición, pero a pesar de todos estos esfuerzos, aún no se ha encontrado una teoría que permita entender completa y profundamente su comportamiento [2]. La teoría se hace más compleja y lejana debido a que el comportamiento eléctrico, óptico y mecánico de las películas delgadas de VO_2 depende fuertemente del material sobre el cual se depositan debido a la cristalinidad, ordenamiento, adherencia y tensiones mecánicas en la interfase y el interior de la película.

2.4.1 Dióxidos de Metales de Transición tipo Rutilo

El Dióxido de Vanadio pertenece a una categoría más general denominada dióxidos de metales de transición tipo rutilo que se muestra en la Tabla 1, a la que pertenecen otros dióxidos de metales de la primera, segunda y tercera serie de transición tales como TiO_2 , CrO_2 , MnO_2 , NbO_2 , MoO_2 , etc. Esta clase de materiales ha sido ampliamente estudiada a lo largo del tiempo debido a la complejidad de sus propiedades físicas.

Tabla 1. Propiedades de dióxidos de metales de transición tipo rutilo [2]

	d ⁰	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶
3d	TiO ₂ S	VO ₂ M-S	CrO ₂ F-M	MnO ₂ AF-S			
4d		NbO ₂ M-S	MoO ₂ M	TcO ₂ M	RuO ₂ M	RhO ₂ M	
5d		TaO ₂ ?	WO ₂ M	ReO ₂ M	OsO ₂ M	IrO ₂ M	PtO ₂ M

S = semiconductor, M = metal, F/AF = ferro/antiferromagnético

Como se puede observar de la Tabla 1, la serie 3d excepto y el NbO₂ son los únicos que experimentan transiciones y las series 4d y 5d no son ni semiconductores ni magnéticos. Sin embargo, existen miembros de la serie 4d que presentan pequeñas pero características desviaciones del rutilo.

Las distorsiones encontradas para el VO₂ en la transición de fase, que también son similares para algunos otros miembros del grupo, son caracterizadas en dos modos, el primero es un apareamiento de los átomos metálicos (V-V) a lo largo de las cadenas características paralelas al eje c tetragonal y la segunda es un desplazamiento lateral en forma de zigzag. Dando como resultado una estructura llamada M1 que posee una red monoclinica simple. Su celda unitaria es dos veces más grande que la estructura rutilo.

Las diferentes tendencias en las propiedades estructurales y electrónicas en los dióxidos de metales de transición tipo rutilo en el inicio de las series d permitió a Goodenough descartar como mayor fuente de características de la estructura cristalina el efecto Jahn-Teller, el cual es una distorsión en la red debido al campo cristalino. También mecanismos basados en superficies de Fermi son descartados debido al cambio en la ocupación de los orbitales d. Una teoría satisfactoria que explique las similitudes en la estructura y la diversidad en el comportamiento electrónico en los dióxidos de metales de transición tipo rutilo es aún inexistente [2].

2.4.2 Estructura cristalina del dióxido de Vanadio

El dióxido de vanadio presenta una transición aislante-metal (MIT) ultrarrápida (menor a 100 femtosegundos) a una temperatura aproximada 68 °C, la cual puede ser inducida

térmicamente, por aplicación de voltaje o por incidencia de radiación láser. Esta transición se observa por un cambio en su conductividad eléctrica (de aproximadamente 5 órdenes de magnitud), y está acompañada por un cambio en la estructura cristalina del VO₂, también es asociada a grandes cambios en sus propiedades ópticas en la región del infrarrojo medio, lo cual es de gran interés tecnológico [44]. Sin embargo, la naturaleza de la transición de fase no está bien definida [45]. Una dificultad de la teoría es la falta de aclaración en el hecho que el gap electrónico en la fase semiconductora de este material es 0.67eV, un valor alto que permite que a bajas temperaturas el material sea un buen aislante eléctrico; por otro lado, el estado metálico del VO₂ tiene un comportamiento electrónico típico de un metal, con un gap entre 0.2 y 0.3 eV [46].

EL VO₂ presenta varias estructuras cristalinas (Tabla 2) debido a la transición de fase y a que posee tres polimorfos, M2, VO₂(A) y VO₂ (B), de los cuales los dos últimos son metaestables [47].

Tabla 2. Estructuras cristalinas del dióxido de vanadio [48]

Nombre	Estructura	Densidad (g/cm ³)
VO ₂ (R)	Tetragonal	4.67
VO ₂ (M1)	Monoclínico	4.67
VO ₂ (M2)	Monoclínico	4.64
VO ₂ (B)	Monoclínico	4.031
VO ₂ (A)	Tetragonal	4.035

VO₂ tipo rutilo, VO₂(R): En estado metálico el VO₂ presenta una estructura tetragonal tipo rutilo VO₂(R) con parámetros de red $a = b = 4.55 \text{ \AA}$ y $c = 2.88 \text{ \AA}$, Figura 7 a). Los átomos de vanadio se encuentran en el centro de octaedros regulares, con dos enlaces V-O de 0.1933 nm y los restantes de 0.1922 nm, con los ejes alineados alternativamente a lo largo de las direcciones [110] y $[\bar{1}\bar{1}0]$. Se supone que el cambio de estructura está relacionado con el apareamiento entre los iones de V⁴⁺ a lo largo del eje cR del rutilo. Esta distorsión reduce la simetría del *VO₂ tipo monoclinico, VO₂ (M1)*: En el estado semiconductor el VO₂ posee una estructura monoclinica Figura 7 b), con parámetros de red mayores en relación a los del rutilo $a = 5.74 \text{ \AA}$, $b = 4.52 \text{ \AA}$ y $c = 5.38 \text{ \AA}$ y $\beta = 122.64^\circ$, siendo la celda unitaria el doble en tamaño que en la fase rutilo. En esta

estructura se observan patrones de octaedros alineados a lo largo de dos direcciones perpendiculares, los átomos de vanadio no están en el centro de los octaedros, quienes no presentan longitudes regulares. Las distancias de los enlaces V-O en los octaedros son 0.215 y 0.316 nm.

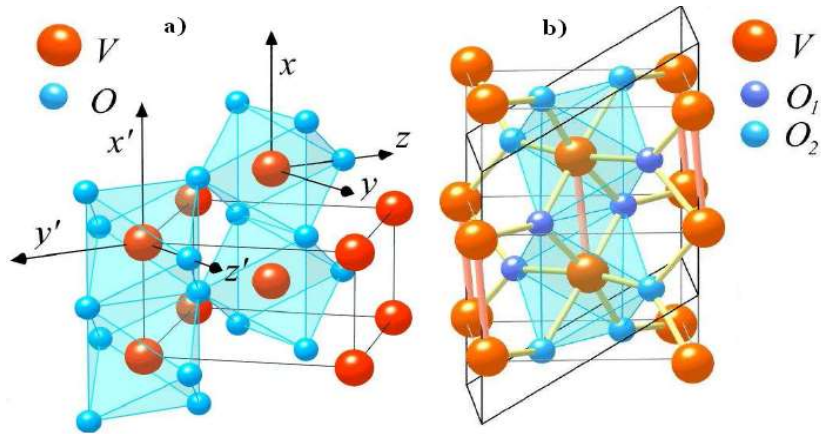


Figura 7. a) Estructura $\text{VO}_2(\text{R})$ b) Estructura $\text{VO}_2(\text{M1})$ [50].

Películas delgadas de VO_2 en su T_c experimentan una transición de primer orden de una fase metálica de alta temperatura a una fase aislante de baja temperatura, su resistividad salta en varios órdenes de magnitud a través de esta transición y la estructura cristalina cambia de rutilo (fase R) a alta temperatura, a monoclinica (llamada fase M1) a baja temperatura [47], [49].

De las estructuras del VO_2 , la del rutilo $\text{VO}_2(\text{R})$ es estable a temperaturas entre 68°C a 1540°C . El cambio de estructura de rutilo a monoclinico $\text{VO}_2(\text{M})$, se presentan patrones de octaedros alineados a lo largo de dos direcciones perpendiculares, pero a diferencia de la estructura de rutilo, los octaedros no presentan longitudes regulares y los átomos de vanadio ya no están en el centro de los octaedros, se ubican a dos distancias diferentes [50], [51].

Un estudio de los parámetros de red de VO_2 a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 8.

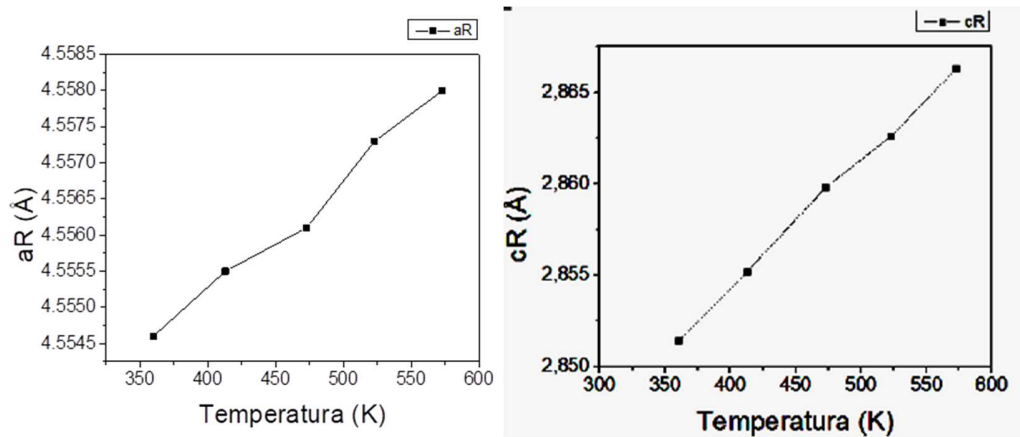


Figura 8. Dependencia de los parámetros de red a y c del VO₂ (R) con la temperatura [50]

Las películas delgadas de dióxido de vanadio resultan de interés en física de materiales debido a los cambios significativos que presenta en sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales durante esta transición. Los cambios estructurales del VO₂ podrían generar modificaciones en películas de BFO y originar un acople entre las propiedades magnéticas y/o ferroeléctricas y el estrés de interfase entre estos materiales, modificando su respuesta ferroeléctrica y ferromagnética.

2.5 Acoplamiento de bicapas basadas en BFO y VO₂

Existen numerosos estudios que apuntan a mejorar y/o modificar las propiedades multiferroicas de perovskitas generando composites principalmente de nanopartículas o empleando la adición/sustitución de compuestos en su red cristalina, esto debido a la habilidad intrínseca de la estructura tipo perovskitas para albergar iones de diferentes tamaños, lo que permite que un gran número de diferentes dopantes o aditivos pueden ser introducidos a la matriz ABO₃. Ejemplos de esto son trabajos con BaTiO₃ y compuestos como SiO₂, V, WO₃, NiFe₂O₄, basados en CoMnFO, SrCaFeMg y CNiNbFe, aquí se investiga de manera sistemática los efectos sobre las propiedades magnéticas y eléctricas debidos a la concentración, estequiometría, tamaño de grano, porosidad e impurezas, en los compuestos ya nombrados obteniendo resultados prometedores con potencial de aplicación en el mejoramiento de propiedades dieléctricas, absorción de microondas, súper capacitores, telecomunicaciones, radares, dispositivos de memoria y dispositivos de grabación magnética [52]–[60] .

En el sistema BFO se han realizado investigaciones que buscan mejorar su respuesta magnetoeléctrica, recurriendo a métodos como la adición de impurezas y dopajes en el material con elementos como: (Ba y Nb) [61], Co [62], V [63], (Nd y Ti) [64], entre otros. Adicionalmente hay estudios que se han centrado en el crecimiento de bicapas o heteroestructuras FM/AFM, analizando el acople del BFO en este tipo de sistemas y efectos como el de anisotropía de intercambio uniaxial o Exchange Bias [18], [65]–[70].

Recientemente, se han realizado esfuerzos significativos para controlar y/o mejorar las propiedades magnéticas o ferroeléctricas en películas delgadas ferromagnéticas [71]–[74]. Uno de los métodos ha sido utilizar el acoplamiento de interfases y las tensiones entre dos materiales en contacto [19], [21], [33], [34], [75], de tal manera que haya una conexión directa entre el estrés causado por la interfase y las propiedades magnéticas de los compuestos. Esto en un principio podría permitir generar interruptores magnéticos o un mejor acoplamiento entre las respuestas magnéticas y eléctricas del material. En este caso se propone analizar la influencia en las propiedades físicas (FE, AFM) del sistema BFO al acoplarse en forma de bicapa con el compuesto VO_2 .

Dentro de los estudios realizados en este proyecto no se pudo evidenciar en las plataformas de consulta académicas que se hayan realizado trabajos previos con estos materiales en forma de bicapa. Sin embargo, hay antecedentes que vale la pena resaltar, donde se reporta el efecto aquí planteado o crecimientos de bicapas con materiales que tienen estructuras cristalinas similares y/o parámetros de red cercanos. Esto permite en cierta medida analizar el sistema en bicapa basado en BFO y VO_2 ya que los efectos de interfase son predominantes y detectables en materiales análogos.

Un antecedente para este proyecto que debemos considerar es el trabajo de (J. de la Venta et al, 2013 [22], [33]), donde se evidencia el cambio en la coercitividad de películas delgadas de níquel (Ni) depositadas sobre V_2O_3 , cambio atribuido a la transición de fase estructural (SPT) del V_2O_3 . Thomas Saerbeck et al, 2014 [19], estudian y recopilan información acerca del acoplamiento entre el magnetismo y la transición de fase estructural por tensión interfacial en diferentes sistemas ($\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ (A=Sr,Ca), Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , FeRh, Ni, Fe y Co), usando como base el cambio estructural en los compuestos VO_2 , VO_3 y BaTiO_3 , resultando en estructuras con propiedades híbridas

que logran modificar y/o controlar el comportamiento magnético mediante efectos de tensión y magnetostricción inversa.

De estos estudios se resalta el del BaTiO_3 , puesto que tiene estructura cristalina semejante a la del BFO y nos da cuenta que es posible encontrar efectos de magnetostricción en estos compuestos, así lo corrobora también M. K. Lee et al, 2000 [76], con un estudio sobre la modificación de la tensión de películas de óxido tipo perovskita usando la transición de fase del BaTiO_3 en películas delgadas de SrRuO_3 y $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, aquí se consignan los efectos que induce una tensión biaxial sobre el transporte eléctrico y magnético de estos compuestos.

Una de las consideraciones fundamentales para realizar este tipo de proyectos es la compatibilidad entre estructuras cristalinas de los diferentes materiales con los que se pretende crecer películas delgadas bicapa, es aquí donde encontramos trabajos como los de Nina V. et al, 2010 [77], donde se desarrolla un estudio sobre la orientación y relación de fase entre películas TiO_2 y BaTiO_3 determinando que a pesar de tener alto índice de desajuste (Mismatch) presentan buen acoplamiento y epitaxia en distintos planos cristalinos, de igual forma Hong-Jian Feng, 2015 [78] y Ayan Sarkar et al, 2016 [79], trabajan en el desarrollo de nano-heteroestructuras multifuncionales de BFO/ TiO_2 , estudiando foto-ferroelectricidad, transporte y resistencias de conmutación no volátiles.

Yiling Zhang et al, 2012 [80], realizan un método de alto rendimiento llamado Combinatorial substrate epitaxy (CSE) en 150 muestras, para la determinación de las relaciones de fase y orientación en bicapas de BFO/ TiO_2 , además proponen el esquema de configuración estructural por el cual se presenta el acople entre las capas de estos materiales con porcentajes de mismatch altos **Figura xx**, en este reporte se muestra que el acoplamiento estructural tanto de la fase anatasa del TiO_2 (similar a $\text{VO}_2(\text{M})$) como de la fase rutilo (similar a $\text{VO}_2(\text{R})$) es ordenado y se sugiere que los cálculos en el parámetro de desajuste mismatch son un caso especial de un sistema de acoplamiento estructural apretado y tridimensional, por tanto no es útil para analizar este sistema u otros similares.

En este esquema se propone que el acople de las estructuras del TiO_2 con las del BFO es posible mediante la compatibilidad de los parámetros de red del octaedro de oxígenos

en el BFO y los parámetros de red en Anatasa y Rutilo de TiO_2 en distintos planos, hay que recalcar que los parámetros de red del VO_2 son muy cercanos a los del TiO_2 y se espera un comportamiento similar al reportado en esta investigación.

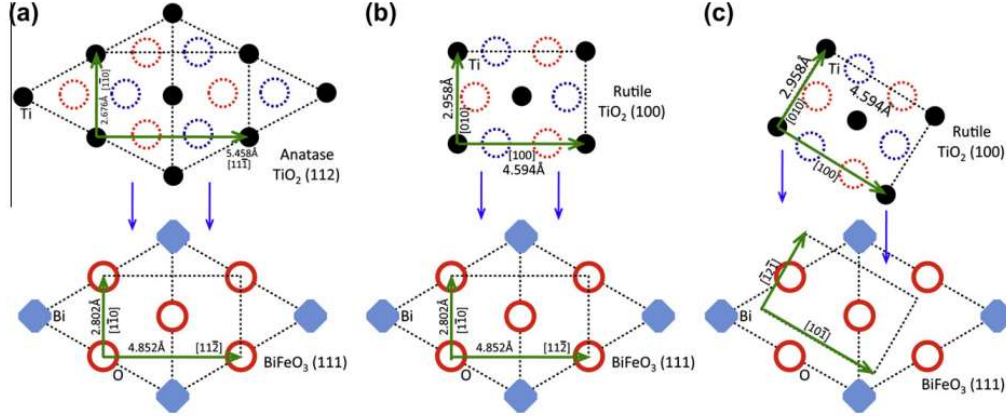


Figura 9. Representación esquemática del acople estructural entre BFO y TiO_2 [81].

Adicionalmente y utilizando los estudios de parámetros de red en función de la temperatura de los sistemas BFO y el VO_2 presentados anteriormente en las secciones 2.3 y 2.4, aquí se plantea otro posible método de acople entre sus estructuras, que permitiría de igual manera obtener una buena compatibilidad o ajuste entre sus capas. Este método se basa en el cálculo del mismatch en dos dimensiones para los parámetros de red en su descripción Hexagonal del BFO y tetragonal-monoclínica del VO_2 antes y después del cambio estructural en este último. Se muestran a continuación los cálculos para la combinación de parámetros que mejor resultado arroja, entendiéndose que al evaluar otras combinaciones de parámetros el mismatch tiene mayores valores.

Desajuste de red calculado con los parámetros de red aproximados a la temperatura de crecimiento de la bicapa (500-650 °C):

$$\frac{3a_{V(R)} - c_{BiFeO_3(h)}}{3a_{V(r)}} \times 100 = \frac{3(4.56) \text{ \AA} - 13.92 \text{ \AA}}{3(4.55) \text{ \AA}} \times 100 = -1.75\% \quad (2)$$

$$\frac{2c_{V(R)} - a_{BiFeO_3(h)}}{2c_{V(r)}} \times 100 = \frac{2(2.88) \text{ \AA} - 5.67 \text{ \AA}}{2(2.88) \text{ \AA}} \times 100 = 1.56\% \quad (3)$$

Donde 'a' y 'c' son los respectivos parámetros de red de las estructuras del BFO y el VO_2 , 'v' denota VO_2 , 'R' rutilo y 'm' monoclínica. Estos resultados son buenos valores

del porcentaje de desajuste para las películas de BFO y el VO₂, lo que indican es que por cada celda hexagonal del BFO se puede adherir con gran compatibilidad una matriz de dos (2) por tres (3) celdas unitarias del VO₂, ver Figura 10.

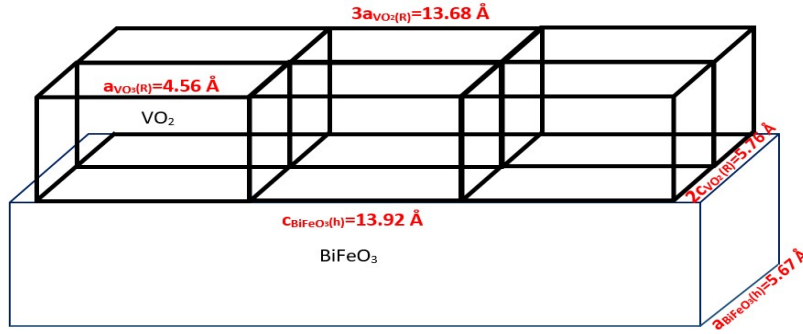


Figura 10. Acople entre estructuras cristalinas del BFO y VO₂ a temperatura de Crecimiento. [Fuente Propia]

Desajuste de red calculado con los parámetros de red aproximados a la temperatura ambiente:

$$\frac{3a_{V(m)} - c_{BiFeO_3(h)}}{3a_{V(m)}} \times 100 = \frac{5(5.75) \text{ \AA} - 2(13.88) \text{ \AA}}{5(5.75) \text{ \AA}} \times 100 = 3.44\% \quad (4)$$

$$\frac{c_{V(m)} - a_{BiFeO_3(h)}}{c_{V(m)}} \times 100 = \frac{(5.38) \text{ \AA} - 5.58 \text{ \AA}}{(5.38) \text{ \AA}} \times 100 = -3.71\% \quad (5)$$

Hay un incremento en el porcentaje de desajuste para este caso, además estos datos indican que por cada 2 celdas hexagonales del BFO se puede adherir con gran compatibilidad una matriz de uno (1) por cinco (5) celdas unitarias del VO₂, ver Figura 11.

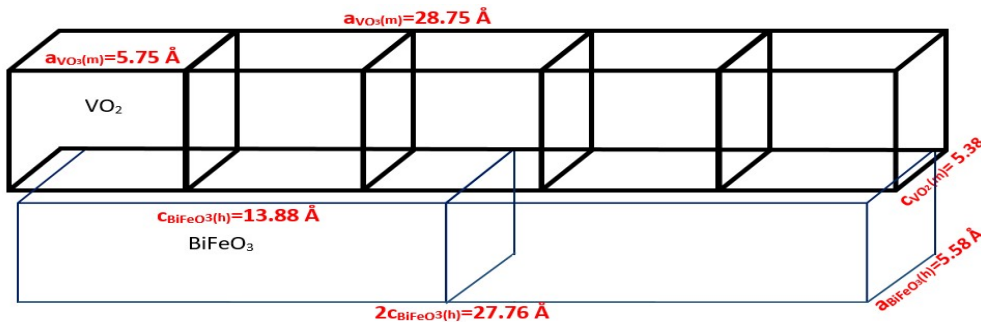


Figura 11. Acople entre estructuras cristalinas del BFO y VO₂ a temperatura ambiente. [Fuente Propia]

Para observar mejor esta propuesta se muestra una simulación en 3D del acople de las estructuras cristalinas de estos materiales a la temperatura de crecimiento, realizada en Matlab, ver Figura 12.

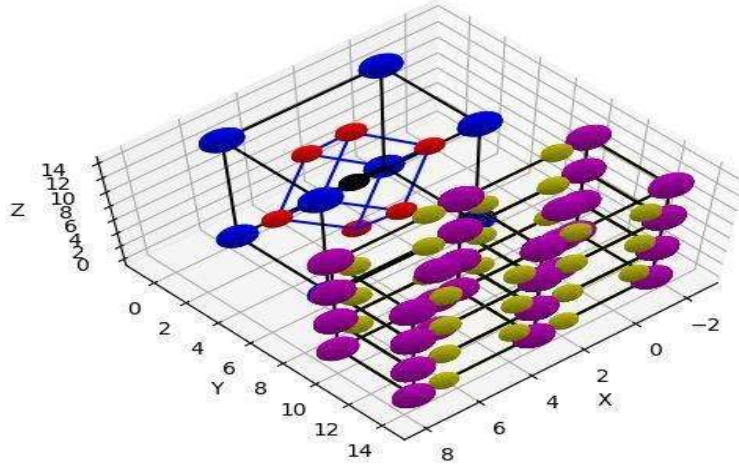


Figura 12. Simulación en 3D de propuesta de acoplamiento entre las estructuras BFO y VO₂ a Temperatura Ambiente, Esferas color Azul Bi, Negro Fe, Violeta V, Rojos y Amarillos Oxígeno, [Fuente Propia]

Igualmente podemos calcular el parámetro mismatch para el caso del VO₂/Al₂O₃ lo que nos permitirá llevar un seguimiento de los acoples de interfase de las bicapas desde el sustrato hasta la capa superior.

En este caso utilizaremos los parámetros “a” de cada estructura. A continuación, se muestran dichos cálculos de mismatch antes y después de la temperatura de transición del VO₂.

$$\frac{a_{V(R)} - 2a_{Al_2O_3(h)}}{a_{V(R)}} \times 100 = \frac{8.44 \text{ \AA} - 2(4.795) \text{ \AA}}{8.44 \text{ \AA}} \times 100 = -13.62\% \quad (6)$$

$$\frac{a_{V(m)} - a_{Al_2O_3(h)}}{a_{V(m)}} \times 100 = \frac{4.5060 \text{ \AA} - (4.795) \text{ \AA}}{4.5060 \text{ \AA}} \times 100 = -6.413\% \quad (7)$$

2.6 Descripción del proceso “Sputtering”

El proceso Sputtering, es un bombardeo iónico a un material conocido, que consiste en la deposición en fase de vapor del material bombardeado sobre un sustrato. Se parte directamente del material sólido (Blanco o Target) que se pretende depositar, se apoya de la generación de plasma por medio de un gas inerte en una cámara de alto vacío y se utilizan sus iones acelerados mediante un campo eléctrico para golpear el blanco, de este modo, sus átomos son eyectados de su superficie y depositados sobre el sustrato.

El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco (cátodo) con la energía suficiente para arrancar átomos de su superficie mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ion golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él, ver Figura 13. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo (cañón-magnetron)[82].

Los gases de proceso generalmente son: argón y oxígeno como gases de plasma; metano, helio, oxígeno y nitrógeno como gases reactivos. La función de los gases reactivos es incidir en las características finales de las capas de material depositado, variando su concentración en el proceso, para obtener películas delgadas con mayor o menor proporción del gas escogido. La presencia de este gas reactivo depende del crecimiento a realizar y en muchos casos no se necesita.

De acuerdo con la Figura 13, cierto número de átomos expulsados del blanco llegan a la superficie de un sustrato, localizado en el ánodo, en donde experimentan los procesos de adsorción, nucleación, etc. Estos son característicos del crecimiento de un material en forma de película delgada. Por otra parte, la morfología, microestructura y estructura cristalina de la película a crecer, dependen de las condiciones de Sputtering, y parámetros relacionados directamente con el sustrato, como: material de sustrato, cristalinidad, temperatura, etc.

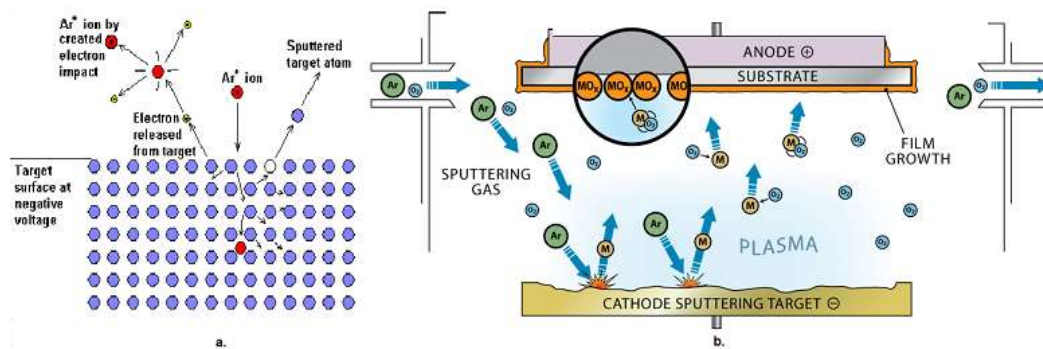


Figura 10. Proceso Sputtering a) Bombardeo iónico en un Blanco (target) (-), con Argón (+). b) Bombardeo iónico con presencia de concentración de oxígeno [83].

En particular los siguientes factores son determinantes para crecer películas delgadas y por consiguiente bicapas [84].

- a. Material y estructura cristalina del sustrato: condiciona fuertemente la estructura y formación del material crecido sobre él. En muchos casos se utilizan sustratos monocristalinos, generalmente silicio, cortados paralelamente a planos cristalinos bien conocidos para favorecer el crecimiento de una determinada estructura. Mucho del trabajo en condensadores ferroeléctricos ha sido enfocado al sistema con electrodos de platino, el cual exhibe buena adhesión y baja difusión en las películas crecidas sobre él. Los sustratos de vidrio son muy utilizados para la posterior caracterización óptica de las películas, además de ser utilizados también en crecimientos de semiconductores. Existen muchos ejemplos de sustratos, por tanto, el estudio y análisis del sustrato sobre el que se va a crecer la película delgada mono o multicapa es fundamental a la hora de obtener los resultados deseados.
- b. La presión de la cámara de vacío junto con el gas de proceso: determinan y contribuyen al tipo de microestructura (amorfa, policristalina, monocristalina) con la cual el material depositado comienza a crecer sobre un sustrato, además establecen el recorrido libre medio de los átomos pulverizados, así como en el valor de la energía con la que llegan a la superficie del sustrato. En caso de presiones inestables o altas, la fuente DC o RF deberá suministrar más potencia para garantizar una buena deposición, en general el vacío que se alcance en la cámara de pulverización catódica es fundamental para lograr una buena pureza de las muestras fabricadas, al aumentar la presión del gas de proceso se producirá una mayor dispersión de los átomos

pulverizados y éstos llegarán con menos energía al sustrato, puesto que sufren en su recorrido mayor número de colisiones y en cada colisión ceden energía.

Existe una distribución de energías centrada en un valor en torno a 4 eV pero algunas partículas pueden incluso alcanzar 50 eV. Son estas últimas las que provocarán la pulverización local de la superficie del sustrato dando lugar a centros de nucleación que favorecerán un crecimiento columnar. Si son muchos los átomos energéticos se formarán muchos centros de nucleación y percolarán dando lugar a una estructura mucho más densa. Si por el contrario la energía con la que llegan al sustrato los átomos pulverizados es muy baja, estos buscarán mínimos energéticos y se distribuirán uniformemente sobre la superficie del sustrato [85].

- c. La temperatura del sustrato. La rata de calentamiento, el tiempo de duración, la rata de enfriamiento y la temperatura de sellado son factores cruciales que deben estudiarse para obtener películas delgadas de calidad y con buena adhesión. El aumento de la temperatura puede dar lugar a la difusión superficial de los átomos depositados en busca de posiciones menos energéticas, en consecuencia, la estructura a la que dará lugar será menos texturizada.
- d. La distancia entre blanco y sustrato. En general la energía de los átomos que alcanzan el sustrato será menor cuanto mayor sea la distancia a los cátodos. Además, los elementos más ligeros que conformen el blanco se dispersarán más que los pesados produciéndose un enriquecimiento en estos últimos a medida que la distancia aumente.
- e. La velocidad de crecimiento de la película delgada varía dependiendo de los otros parámetros de crecimiento, principalmente del voltaje de la fuente DC o RF y la presión de trabajo. Esta velocidad contribuye al tipo de microestructura (amorfa, policristalina, monocristalina) con el que se deposite la película delgada.

2.6.1 Sputtering RF

Este método de pulverización es aplicable principalmente a materiales aislantes, aunque también se emplea para materiales conductores o semiconductores. Aplicar un voltaje continuo a un material dieléctrico conlleva a la polarización de su superficie, pero no

permitiría la conducción necesaria para la continuidad eléctrica. La utilización de un voltaje alterno (RF) hace que, en el semiperíodo negativo, los iones positivos viajen y se acumulen en el blanco y durante el período positivo sean los electrones los que viajen hacia el blanco neutralizando el exceso de iones positivos. Si la frecuencia es baja tanto iones como electrones podrían viajar del ánodo al cátodo pulverizando ambos, situación que no sería favorable en principio [84].

Al ir aumentando la frecuencia se originan mayor número de colisiones ionizantes de los electrones del plasma con átomos neutros con lo que el proceso ganará en eficacia, si la frecuencia es suficientemente elevada, los iones que son bastante masivos no podrán seguir al campo eléctrico y de esta manera nuestro sustrato quedaría intacto. Si mediante un sistema de impedancias acoplada a la fuente se consigue anular el flujo de cargas hacia la fuente se producirá una especie de potencial pulsado (solo existente en el semiperíodo negativo) llamado potencial de auto-polarización que será capaz de pulverizar el blanco eficazmente.

La frecuencia para la cual se produce la inmovilización de los iones positivos está en el rango de las radiofrecuencias. Por tratarse de una frecuencia en la banda de radiocomunicaciones sólo está permitida la utilización de la frecuencia 13.56 MHz y sus armónicos superiores.

Las ventajas de esta técnica RF son, en primer lugar, la posibilidad de depositar materiales tanto conductores como no conductores, y en segundo lugar la reducción del potencial necesario, puesto que la naturaleza oscilante del campo eléctrico aumenta la movilidad de los electrones secundarios que provocan mayor número de colisiones, ver Figura 14.

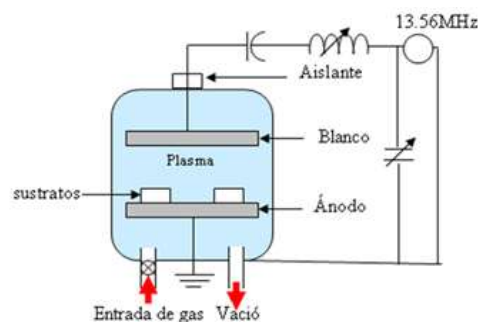


Figura 14. Esquema simplificado de un sistema Sputtering RF [Fuente propia].

2.6.2 Sputtering DC

En este método de pulverización se aplica un voltaje continuo al cañón-magnetrón que sostiene el blanco (cátodo) que queda polarizada negativamente durante todo el proceso. El crecimiento de la película delgada se da en presencia de la diferencia de potencial negativo entre el sustrato conectado a tierra y el blanco conectado a la fuente negativa de voltaje, posteriormente la película delgada se obtiene de igual manera que se ha descrito en las secciones anteriores.

Este método es aplicable para materiales conductores (metales y sus aleaciones) y algunos semiconductores. La eficacia del proceso depende fuertemente del número de emisiones de electrones secundarios del blanco por lo que se requiere un voltaje elevado para mantener dicho número. El voltaje necesario en este tipo de proceso es del orden de 1000 V. Este voltaje está íntimamente relacionado con la presión en el interior de la cámara. Al aumentar la presión, la eficacia del proceso disminuye y será necesario aplicar mayor voltaje, ver Figura 15.

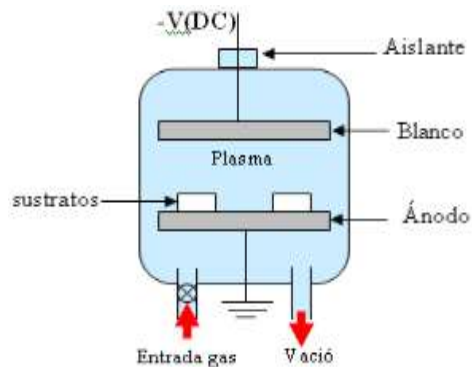


Figura 15. Esquema simplificado de un sistema Sputtering DC [Fuente propia].

Capítulo 3

3. Método Experimental

Estudiar el efecto de acoplamiento de bicapas basadas en BFO y VO₂ sobre las propiedades electricas de los materiales en contacto, es el principal objetivo de esta investigación. Al crecer artificialmente bicapas de dos materiales con propiedades físicas diferentes, como lo es el multiferroico BFO y el metal-aislante VO₂ se crean estructuras que ofrecen funcionalidades diferentes. La variación de parámetros de deposición como presión, temperatura o espesor, juegan un rol importante en las propiedades físicas en películas delgadas de estos materiales. Con el objetivo de optimizar los parámetros de crecimiento de películas delgadas monocapa de BFO/SrTiO₃ y VO₂/Al₂O₃, se crecieron muestras con distintos parámetros de deposición, partiendo de la información encontrada en la literatura y el amplio recorrido de estudio en estos materiales por parte la universidad del Cauca. Con este punto de partida se variaron tiempos de deposición, potencia, distancia target–sustrato, presión, temperatura y tiempo de recocido en los rangos limitados por los estudios previos, posteriormente se realizaron medidas de difracción de rayos X (DRX) en modo de ángulo rasante, perfilometría para ver tasa de crecimiento y se acompañaron (en el caso del VO₂) con curvas R(T) con el fin de encontrar las condiciones estructurales deseadas y el MIT a la T_c conocida idealmente de 68°C. Una vez se optimizaron los parámetros de cada monocapa, se procedió con el crecimiento de bicapas tipo BFO/VO₂ sobre sustratos monocristalinos de Al₂O₃ (0001), bicapas con un espesor de VO₂ constante de 80 nm aproximadamente, basados en estudios como [86], [87] donde se muestra la dependencia del MIT del VO₂ con el espesor de la películas, resultando en que 80 nm es un espesor estable con una buena proporción de cambio en los parámetros de red en la MIT y porcentaje de cambio en la resistencia eléctrica. Se presentan por tanto 2 bicapas con un espesores de BFO aproximados de 30 nm y 60 nm, a estas bicapas se las caracterizo con las técnicas nombradas anteriormente.

En la segunda etapa experimental, se caracterizan las muestras obtenidas mediante DRX de haz rasante. La morfología superficial se estudió con un microscopio de fuerza atómica (AFM), se estudió la composición química de sus superficies mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), mediante EDS se estudió la composición elemental y mediante imágenes de SEM se estudió la sección transversal de las películas.

En la última etapa experimental se realiza una caracterización eléctrica con curvas de resistencia en función de la temperatura $R(T)$, estudiando el comportamiento de transición metal-aislante del compuesto VO_2 y del sistema BFO/ VO_2 , se realizan mediciones adicionales de $I(V)$ por el método de Van der Paw o método de las cuatro puntas y finalmente se correlacionan los resultados obtenidos.

Como parte del trabajo experimental de la etapa 2 y 3, se realizó la programación en Labview de la interfase de usuario con los equipos de medición necesarios para el análisis de las curvas: $R(T)$, $I(V)$, esto se detalla más a fondo en las secciones siguientes.

A continuación, el desarrollo propuesto del experimento: fabricación y caracterización.

3.1 Fabricación y caracterización de películas delgadas y bicapas basadas en VO_2 y BFO

Se fabricaron películas delgadas (monocapas) de Ferrita de Bismuto (BFO) y dióxido de Vanadio (VO_2), y posteriormente sistemas en bicapas a base de estos materiales mediante un equipo Magnetron Sputtering RF y DC. Este equipo se encuentra disponible en el grupo de investigación FISBATEM de la Universidad del Cauca, tal y como se muestra en la Figura 16.



Figura 16. Equipo de sputtering DC y RF utilizado para el crecimiento de películas delgadas y bicapas a base de BFO y VO₂ Universidad del Cauca [fuente propia].

Para el proceso de crecimiento de las películas delgadas se contó con blancos de BFO y V (Vanadio) de 34 mm de diámetro, se utilizaron sustratos monocristalinos de Al₂O₃ (0001) por sus resultados en el estudio del MIT en VO₂ y sustratos de SrTiO₃ (001) por sus amplios estudios en las propiedades multiferroicas del BFO. Para la fabricación de las bicapas en este proyecto solo se obtuvieron bicapas de BFO sobre VO₂ y este a su vez sobre el Al₂O₃. Además, el VO₂ depositado se utilizó como película delgada base para el crecimiento de BFO in situ. De esta forma se obtuvo un sistema en bicapa BFO/VO₂/Al₂O₃, ver Figura 17. Es decir, este sistema se constituye de un material aislante (BFO), depositado sobre uno de tipo metal-aislante (VO₂), que a su vez ha sido fabricado sobre un sustrato monocristalino (Al₂O₃).

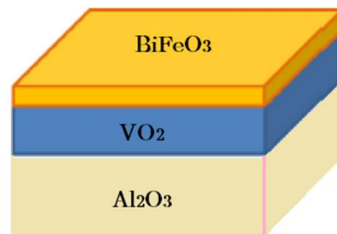


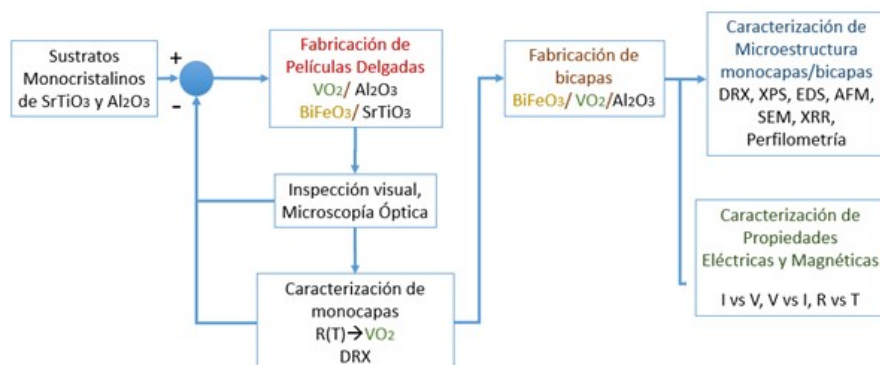
Figura 17. Configuración del sistema en bicapa BFO/VO₂/Al₂O₃ [fuente propia].

El proceso de fabricación y caracterización de películas monocapa y bicapas a base de VO₂ y BFO se realizó de manera secuencial tal y como se muestra en la Figura 18a).

En primera instancia se ajustaron los parámetros de crecimiento para obtener una adecuada respuesta funcional $R(T)$, es decir con una transición metal aislante marcada y espectros de rayos X deseados de las monocapas de VO_2 y BFO respectivamente. En donde, películas delgadas que no satisfacen una inspección visual al encontrar defectos sobre su superficie u otra alteración, son descartadas y se reinicia el proceso nuevamente hasta encontrar un acabado que cumpla aspectos cualitativos de brillo (acabado espejo) y que las monocapas no presenten manchas, ni defectos (muestra homogénea). Luego de la inspección visual, se realizaban medidas $R(T)$ en el VO_2 , optimizando los mejores parámetros para el MIT y SPT. Luego de establecer los parámetros adecuados para el crecimiento de películas delgadas de VO_2 y BFO, y de obtener una respuesta funcional adecuada para cada monocapa, se procede entonces a la fabricación de las bicapas para obtener el sistema $BFO/VO_2/Al_2O_3$. Igualmente, las bicapas fabricadas deben cumplir con los aspectos cualitativos mencionados para poder ser sometidas a los diferentes tipos de caracterizaciones de microestructura y de propiedades eléctricas y magnéticas (Figura 18a).

En la Figura 18 b) se observa un esquema de la etapa de crecimiento para películas delgadas de VO_2 , líneas color verde, para monocapas de BFO, líneas color ocre y para las bicapas líneas en color azul. La etapa de crecimiento de películas monocapa y bicapas inició con una descontaminación de la cámara de vacío, es decir, se extrae aire u otras partículas presentes en la cámara de vacío. El aire de la cámara de vacío es removido mediante un sistema de bombas mecánica y turbomolecular conectadas en serie, este proceso de extracción se realiza hasta alcanzar una presión base de un valor muy por debajo a la presión atmosférica.

a)



b.)

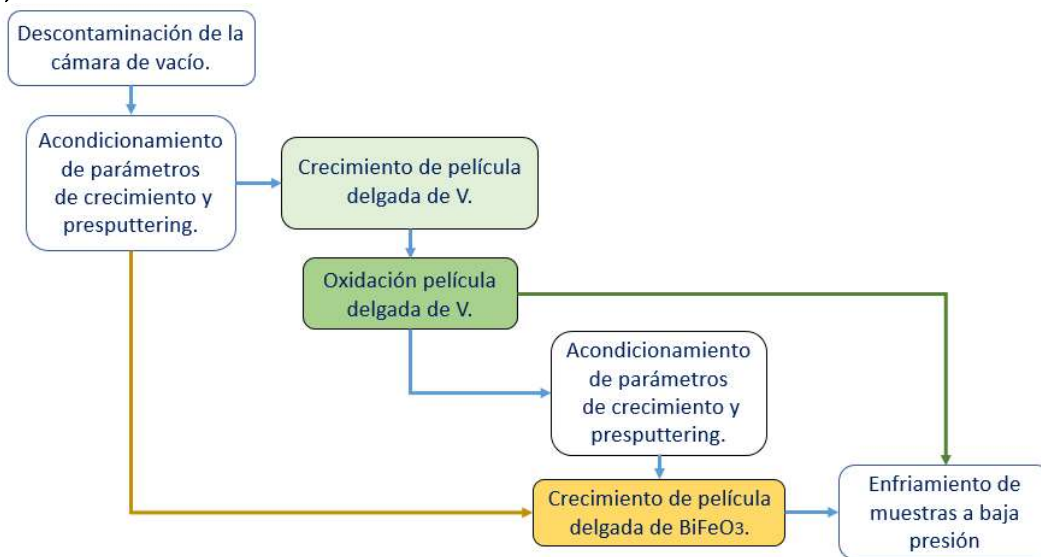


Figura 18. a) Proceso de fabricación y caracterización de películas delgadas y bicapas a base de VO_2 y BFO y b) Etapa de crecimiento de películas delgadas y bicapas a base de VO_2 y BFO [fuente propia].

El proceso de acondicionamiento y crecimiento de películas delgadas basadas en VO_2 y BFO se realizó en una atmósfera controlada de gas argón y oxígeno (para el VO_2) y solo argón para el BFO. Inicialmente se introduce el gas de trabajo Ar al interior de la cámara de vacío mediante un sistema de válvulas, el nivel de Ar en el interior de la cámara se controla empleando un sensor e indicador digital de presión en combinación de un sistema de bypass, el cual se conecta al sistema de bombas. A continuación, se procedió a encender el sistema de control de potencia DC o RF y el sistema de control de temperatura, se genera el plasma de los blancos de V y BFO y se calientan los sustratos cristalinos que sobre un horno móvil respectivamente.

Se ajustaron gradualmente los valores de presión de gas Ar, temperatura y potencia de los sistemas hasta llegar a los parámetros de crecimiento adecuados para depositar películas delgadas de VO_2 y BFO sobre los sustratos monocristalinos de Al_2O_3 , ver Tabla 3. Fue necesario emplear un tiempo determinado para realizar presputtering y de esta forma, limpiar la superficie de los blancos, remover impurezas ocasionadas por procesos anteriores y/o procesos de reacción del blanco con el ambiente externo al destapar la cámara de vacío para ingresar/sacar muestras.

Una vez culminado el tiempo de presputtering se procedió con el crecimiento de las monocapas de VO₂ y BFO, ver Figura 18b). En el caso de la fabricación de películas de VO₂ primero se crece el metal V en película delgada utilizando la técnica de sputtering DC y luego se oxida mediante un proceso de recocido para generar el compuesto VO₂. Este proceso de recocido no se utilizó para obtener monocapas de BFO, y se realizó mediante de sputtering RF, permite el crecimiento de materiales aislantes de tipo cerámico.

Para la fabricación de las bicapas es necesario realizar todo el proceso descrito en la Figura 18 in situ. Es decir, primero se realizó el crecimiento de monocapas de VO₂ sobre los sustratos de Al₂O₃, luego sobre estas monocapas se fabricaron películas delgadas de BFO y de esta manera se obtuvo el sistema en bicapas BFO/VO₂/Al₂O₃. Hay que tener en cuenta que se realizó un acondicionamiento previo de los parámetros de crecimiento para cada material y que para lograr los sistemas en bicapas se utilizaron los parámetros de la Tabla 3. La conexión entre realizar un crecimiento y seguidamente el otro, radica en mantener constante la temperatura de recocido del VO₂ durante el proceso de cambio de blanco y modificar paulatinamente el valor de la presión de recocido del VO₂ hasta alcanzar el valor de la presión de crecimiento del BFO. Para culminar el proceso de fabricación se realizó un enfriamiento a baja presión con el fin de disminuir las tensiones en la estructura cristalina de las bicapas, este último proceso se realizó de igual manera para la fabricación de las películas delgadas de VO₂ y BFO.

Tabla 3. Parámetros de fabricación de películas delgadas y bicapas de VO₂ y BFO

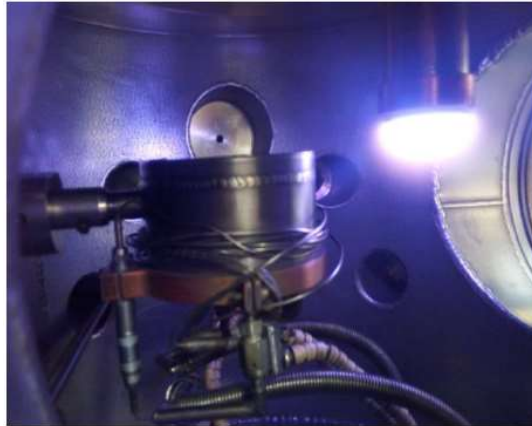
Etapa	Parámetro	VO ₂	BFO
		Cantidad y unidad	Cantidad y unidad
	Distancia target-sustrato	10 mm	10 mm
Descontaminación de la cámara de vacío	Presión base	4*10 ⁻⁴ mbar	4*10 ⁻⁴ mbar
Acondicionamiento de parámetros	Incremento de potencia	5 w/3 min	10 w/4 min
	Incremento de temperatura	100 °C cada 10 min 50 °C al final	100 °C cada 10 min 70 °C al final
Pre-sputtering	Tiempo de pre-sputtering	10 min	15 min*
Crecimiento de película delgada	Gas de trabajo	Ar	Ar
	Presión de Crecimiento	1.3 mbar	1.4*10 ⁻¹ mbar
	Potencia de Crecimiento	50 W	90 W
	Temperatura de crecimiento	450 °C	470 °C
	Tiempo de crecimiento	60 min	15 y 30 min
Oxidación de película delgada	Tiempo de oxidación	20 min	-
	Flujo de oxígeno/proporción gases/presión de recocido	+ 8.87 sccm /80% Ar - 20% O ₂ /1.5 mbar	-
	Temperatura de oxidación	470 °C	-

*El tiempo de pre-sputtering del BFO es mayor debido a que su blanco es más frágil y debe incrementar la potencia más lentamente con el fin de preservarlo.

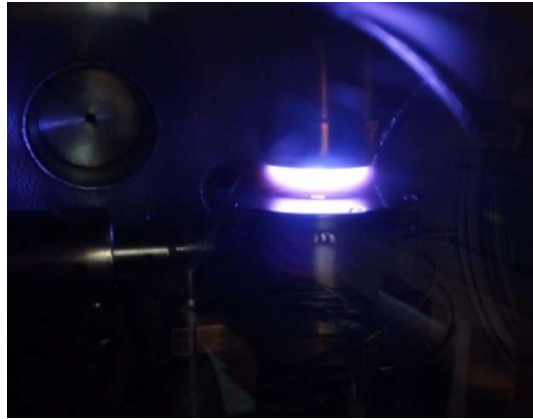
Se obtuvieron películas delgadas de estos materiales individuales, posteriormente se obtuvieron las bicapas planteadas con un espesor constante de VO₂ y espesores distintos de películas delgadas de BFO, de los cuales se presentan 2, BFO 30 nm y 60 nm. Posteriormente caracterizar su estructura cristalina, morfología y propiedades eléctricas de cada película delgada y bicapa obtenida.

En la Figura 19 se muestran imágenes del proceso de acondicionamiento de los parámetros y crecimiento de las películas delgadas y bicapas de VO₂ y BFO.

a)



b)



c)



Figura 19. imágenes del proceso de a) acondicionamiento de los parámetros, b) y c) crecimiento de las películas delgadas y bicapas de VO_2 y BFO [fuente propia].

3.2 Caracterización estructural

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de caracterización de difracción de rayos X es importante debido a dos factores, por un lado, una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción de rayos X (DRX) como método de análisis químico. Por otro lado, la técnica permite identificar el tipo de arreglo estructural de los átomos y moléculas presentes en las muestras de estudio, es decir, al emplear la técnica DRX se obtiene información valiosa acerca de la estructura cristalina de un material o compuesto determinado. De esta manera, es necesario que las películas delgadas y bicapas fabricadas a base de VO_2 y BFO sean caracterizadas estructuralmente por dispersión de rayos X, puesto que a partir de los patrones de difracción obtenidos se pueden relacionar los parámetros de crecimiento y las propiedades eléctricas, morfológicas, magnéticas y magnetoeléctricas presentes en las películas delgadas y bicapas, con las estructuras cristalinas identificadas.

Los patrones de difracción característicos (difractogramas) de las películas delgadas y bicapas basadas en BFO y VO_2 , se obtuvieron a través de un difractómetro D'Xpert PRO de la empresa PANanalytical y para la indexación de los picos se utilizó una amplia base de datos que posee el difractómetro, el cual se encuentra disponible en la Universidad del Valle, ver Figura 20



Figura 20. Fotografía del difractómetro D'Xpert PRO de la empresa PANanalytical, disponible en la Universidad del Valle

El difractor funciona a un voltaje y corriente de 40 kV y 80 mA respectivamente, posee un ánodo de Cu y utiliza un monocromador híbrido para elegir entre la radiación $k\alpha_1$ y $k\alpha_2$, proporcionando un haz de rayos X que posee una longitud de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Para la caracterización se ajustó el equipo en modo de haz rasante y se realizó una medida $0 - 2\theta$, que comprende un barrido entre 20° y 80° , con un paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de 20 segundos por paso.

3.2.2 Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

La composición química se estudió mediante la energía de enlace químico de los elementos a través de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), utilizando un espectrómetro XPS-Auger PerkinElmer modelo PHI 1257 (Figura 21), que incluye una cámara de ultra alto vacío, un analizador de energía de electrones hemisféricos y una fuente de rayos X, con radiación $K\alpha$ sin filtrar desde un ánodo de Al ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$), con un paso de medida de $0,5 \text{ eV}$.

Los espectros XPS se ajustaron utilizando los programas Multipack y XPSpeak. La escala de energía se calibró asignando $284,8 \text{ eV}$ al pico C1s correspondiente al carbono adventicio. La identificación del estado químico por XPS es muy común para elementos de la tabla periódica, y se apoya en las grandes y reconocidas bases de datos como la NIST Database o el PHI Handbook.

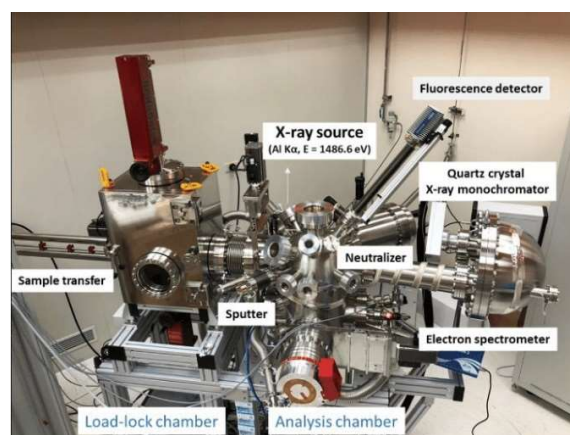


Figura 21. fotografía espectrómetro XPS-Auger PerkinElmer [88].

3.2.3 Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

Los análisis de las películas delgadas y bicapas se realizaron en un equipo SEM (sección 3.3.2.), el cual cuenta con tres módulos de detección que se encargan de transformar las señales analógicas en imágenes y datos. Para realizar la caracterización se utilizó el sistema de detección de energía dispersiva (EDS). Se efectuaron microanálisis químicos sobre diversas áreas de inspección, por medio de una sonda EDS de Oxford Instrument Modelo INCAPentaFETx3 (Figura 22), la cual tiene una resolución de 137 eV a 5.9 keV.



Figura 22. Fotografía equipo de Oxford INCA Energy 350 EDX EDS System INCAPentaFET-x3 Si(Li) [89]

3.3 Caracterización morfológica

3.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La morfología de la superficie de las películas delgadas y bicapas basadas en BFO y VO₂ se examinaron con un microscopio de fuerza atómica (AFM, Omicron SPM1), en modo de no contacto disponible en el laboratorio de nanosuperficies de la universidad del Chile. Se exploraron áreas de 1 μm x 1 μm , y se utilizó el software Gwyddion para analizar las imágenes para determinar los parámetros estadísticos de rugosidad y diámetro granular. Las imágenes fueron procesadas con un plano lineal ajustado, para eliminar la inclinación antes del análisis estadístico. El diámetro de grano promedio se obtuvo utilizando el software ImageJ, este software se usó para delinear el perímetro

del grano asumiendo una superficie circular. El esquema de medición se muestra en la Figura 23.

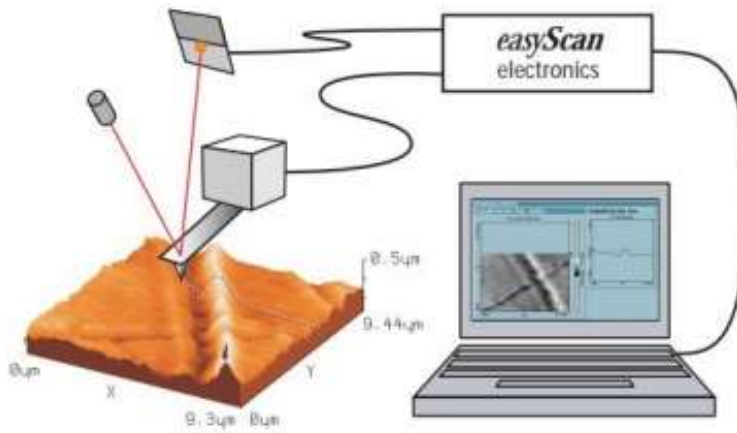
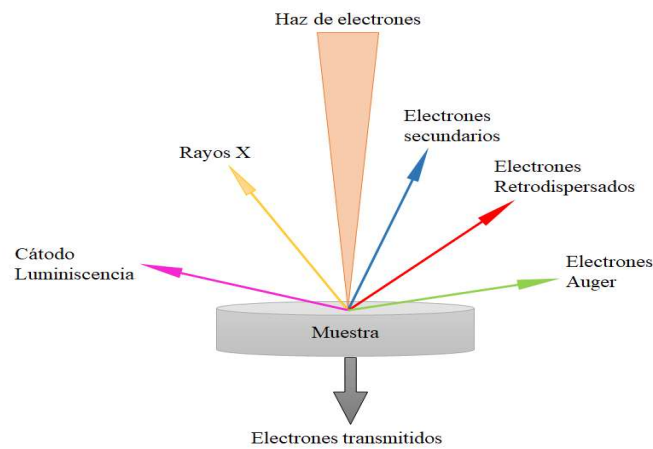


Figura 23. Esquema de medición AFM [90]

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés), permite conocer y caracterizar materiales orgánicos e inorgánicos en escala micrométrica y nanométrica. Su funcionamiento se debe principalmente a un haz de electrones producido en una columna al vacío (aprox. 10^{-6} torr), el cual puede estar dirigido y enfocado sobre un pequeño punto de la muestra o hacer recorridos sobre una pequeña área de la superficie gracias a sus bobinas de barrido. Si la muestra no es conductora, esta se recubre con una capa muy fina de oro por medio de la técnica de pulverización catódica o sputtering DC. Ahora, los tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra conductora generan las siguientes partículas: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, electrones de Auger, cátodo luminiscencia y electrones transmitidos si la muestra es muy delgada, ver Figura 24 a). Con estas señales se obtienen características topográficas de la superficie, cristalografía, composición, etc [91].

a)



b)



Figura 24. a) Esquema de la técnica de medición SEM y b) Fotografía del equipo de medición SEM

El equipo SEM utilizado cuenta con módulos de detección que son los encargados de convertir las señales analógicas en imágenes y datos. Los sistemas de detección son: detector de electrones secundarios (SEI), detector de electrones retrodispersados (BEI) y detector de energía dispersiva (EDS). El SEI obtiene las imágenes de alta resolución, el BEI la topografía de la superficie y el EDS a partir de la detección de rayos X la composición de los elementos químicos de la muestra.

Se realizó la inspección en un microscopio JEOL Modelo JSM 6490 LV en el modo de electrones secundarios mediante un voltaje de aceleración de 20kV (Figura 24 b). El microscopio tiene una resolución de 15 nm con un voltaje de aceleración de 1 kV, una distancia de trabajo de 6 mm en el modo de electrones secundarios.

3.3.3 Reflectividad de Rayos X (XRR)

La reflectometría de rayos X (XRR) es una técnica analítica para investigar las estructuras, las superficies y la interfase entre capas delgadas, mediante el efecto de la reflexión externa total de los rayos X. La reflectometría se utiliza para caracterizar estructuras y revestimientos de una o varias capas en materiales magnéticos, semiconductores y ópticos, entre otros. En experimentos de reflectividad, la reflexión de rayos X de una muestra se mide alrededor del ángulo crítico. Esto se produce alrededor de ángulos de incidencia por roce. Bajo el ángulo crítico de reflexión externa total, los rayos X penetran solo a unos pocos nanómetros en la muestra. Sobre este ángulo, la profundidad de penetración aumenta rápidamente. En cada interfase en que cambia la densidad de electrones, se refleja una parte del haz de rayos X. La interferencia de estos haces de rayos X parcialmente reflejados crea el patrón de oscilación que se observa en experimentos de reflectividad. A partir de estas curvas de reflectividad, se pueden determinar los parámetros de la capa, tales como grosor y densidad, y rugosidad interfacial y superficial, independientemente de la cristalinidad de cada capa (monocristalina, policristalina o amorfa)[92].

Con el objetivo de encontrar los espesores en nuestras películas de BFO y VO₂ se realizaron medidas de reflectividad (XRR) a bajo $\theta - 2\theta$ ángulo entre 0° y 2°. Se determina el ángulo crítico a partir del cual se pueden identificar los picos asociados a la interferencia entre la superficie de las películas delgadas y la interfase de las bicapas. Cabe mencionar que esta medida se realizó en el equipo de difracción de rayos X el cual se mencionó en la sección 3.2.1.

3.3.4 Perfilometría

Las mediciones de perfilometría de contacto se realizaron con un equipo KLA Tencor D-120 con un rango de medición de 1 nm a 100 μm , para determinar el espesor de las películas delgadas y su tasa de crecimiento. El equipo utilizado para realizar el escaneo del perfil de las muestras se observa a continuación en la Figura 25. De esta forma se puede establecer la tasa de deposición de las monocapas y sistemas en bicapa fabricados.



Figura 25. Fotografía del equipo de medición para realizar perfilometría

3.4 Caracterización eléctrica

3.4.1 Medidas de resistividad en función de la temperatura, Corriente-Voltaje y Voltaje-Corriente

Se empleó un equipo de caracterización R(T) ubicado en la Universidad del Cauca para medir y registrar el cambio en la resistencia de las películas delgadas de VO₂ en función del cambio de la temperatura, es decir, para corroborar la MIT tal y como se muestra en la Figura 26.



Figura 26. Fotografía del sistema de caracterización R(T) [fuente propia]

Con el fin de analizar el comportamiento eléctrico de las bicapas BFO/VO₂/Al₂O₃, se realizaron caracterizaciones por el método de las cuatro puntas para los sistemas en bicapas obtenidas y para las monocapas iniciales, para comparar los resultados antes y después del crecimiento en bicapa y, por consiguiente, de la temperatura de transición del VO₂. Para utilizar la transición de fase estructural (SPT) del VO₂ como generador

del efecto de magnetostricción en películas de BFO es necesario en primera instancia, tal y como se mencionó en la sección 3.2.1, caracterizar las películas delgadas de VO₂ fabricadas por sputtering DC mediante la técnica R(T).

Para realizar las medidas R(T) de las películas delgadas de VO₂ y de las bicapas fue necesario utilizar la técnica de evaporación térmica para fabricar contactos eléctricos para las muestras. En donde se depositó un material conductor a través de una máscara de acero inoxidable, empleando un equipo de vacío, y depositar cuatro contactos metálicos circulares con diámetros iguales, los cuales forman un cuadrado sobre la superficie de las películas delgadas y bicapas (Figura 27).

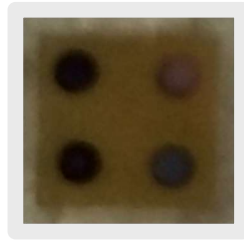
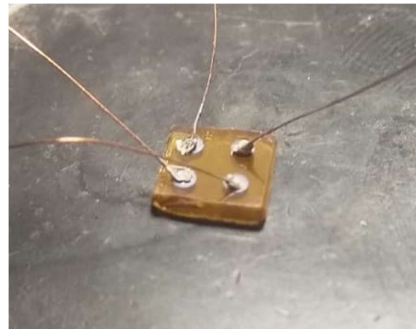


Figura 27. Contactos eléctricos evaporados sobre películas delgadas y bicapas a base de VO₂ y BFO [fuente propia].

En ese sentido, se fijaron electrodos de cobre a los contactos eléctricos mediante el uso de pintura de plata en el equipo de caracterización R(T), ver Figura 28 a). El equipo de caracterización R(T) se ajustó con valores iniciales de corriente y voltaje iniciales de 1 μ A y 25 V_{DC} respectivamente, para un rango de medición de temperatura de 0 a 100 °C. El esquema de esta conexión se muestra en la Figura 28 b). Para la medida R(T) fue necesario realizar un programa en Labview que sincronizara un computador con una fuente de corriente-voltaje Keithley 2400 y con un controlador Eurotherm 818p a través de protocolos de comunicación GPIB y RS232 respectivamente. Las imágenes del panel frontal y conexiones en Labview se muestran en la figura 29 y 30.

a)



b)

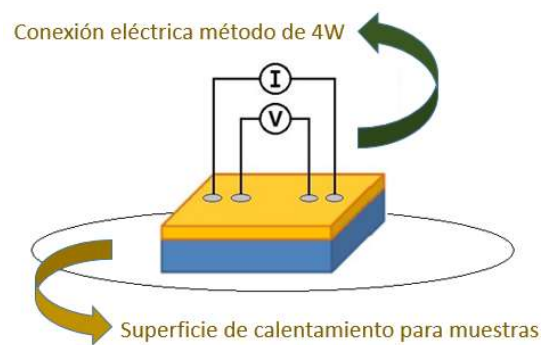


Figura 28. a) Conexión de los contactos eléctricos sobre la superficie de las muestras en el equipo de caracterización $R(T)$ y b) Esquema de conexión equipo de caracterización $R(T)$.



Figura 29. Panel frontal programa $R(T)$ en LabVIEW [Fuente propia].

El equipo de caracterización $R(T)$ también tiene la facilidad para realizar medidas de Corriente-Voltaje $I(V)$ y Voltaje-Corriente $V(I)$ variando la temperatura hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De este modo se empleó el montaje de la Figura 28 b) para caracterizar las monocapas de VO₂ utilizando el método de las cuatro puntas 4W.

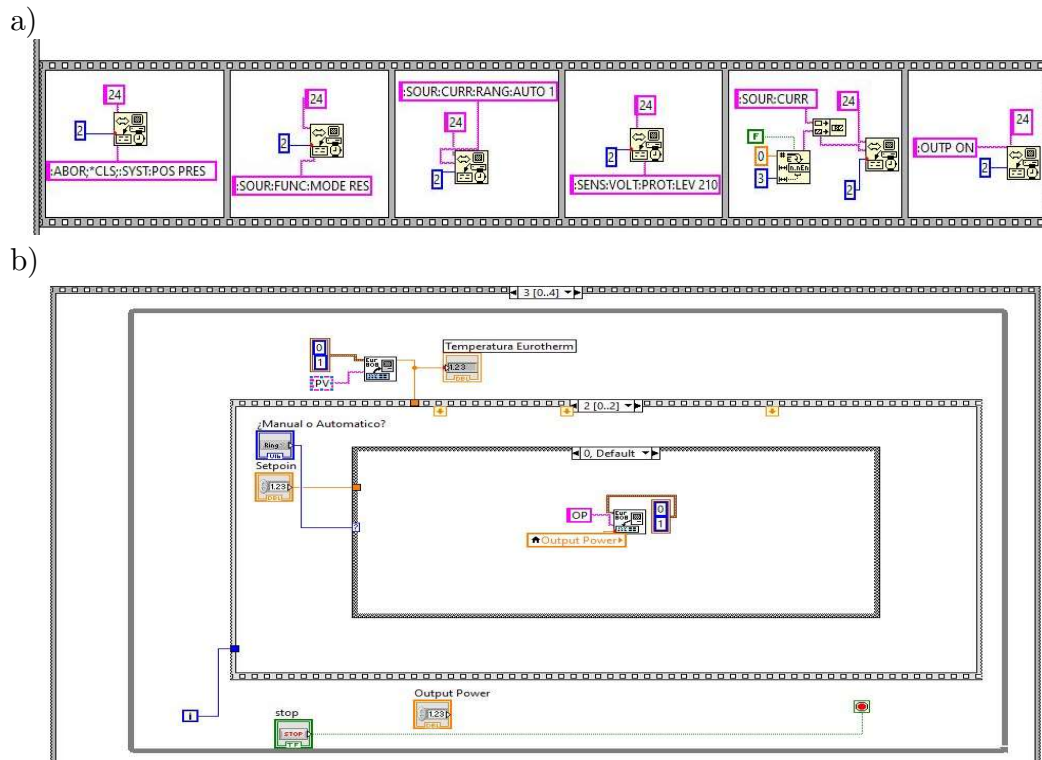


Figura 30. Código en LabVIEW Programa interfase con fuente Keithley 2400 y Eurotherm 818p para el equipo R(T) [Fuente propia].

Luego se realizaron medidas I(V) y V(I) con el sistema R(T) acoplado al sistema de criostato y bobinas para medir películas delgadas de VO₂ utilizando el montaje descrito anteriormente. Luego para medir los sistemas en bicapa BFO/VO₂/Al₂O₃, con valores de corriente y voltaje en el rango de -1 y 1 mA y -200 y 200 VDC respectivamente para diferentes valores de temperatura, antes y después del MIT.

Para las medidas I(V) y V(I) se realizó otro programa en Labview. Este programa vincula los instrumentos mencionados en la caracterización R(T) al sistema de criostato y bobinas. A continuación, en la Figura 31 y 32 se mostrarán las imágenes del panel frontal y conexiones del programa realizado en Labview.



Figura 31. Panel frontal programa en Labview para realizar medidas I(V) o V(I) [Fuente propia].

El tipo de contacto eléctrico que se muestra en la Figura 27, es empleado para medir $R(T)$, $I(V)$ y $V(I)$.

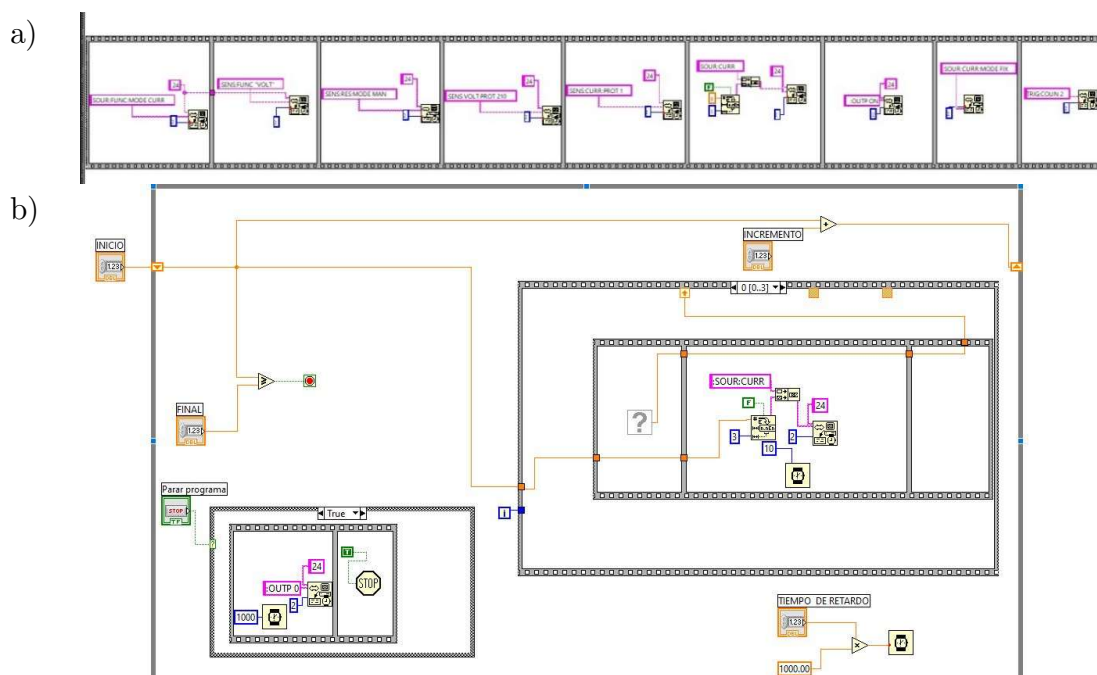


Figura 32. Programa en Labview para medidas I(V) y V(I) que vincula fuente Keithley 2400 con el equipo de criostato y bobinas [Fuente propia].

Capítulo 4

4. Resultados y Análisis.

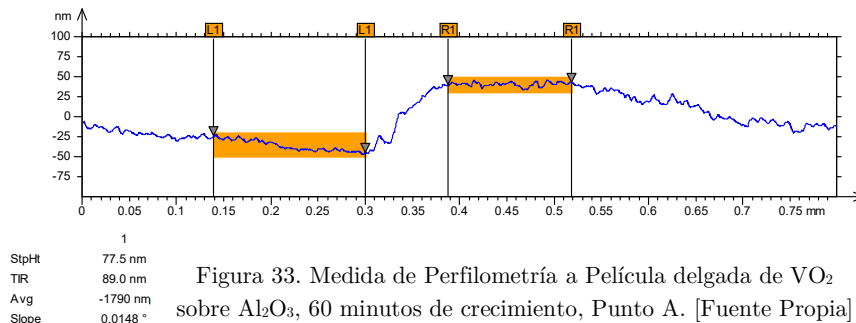
4.1 Perfilometría

Se realizaron medidas de perfilometría para las películas monocapa de BFO y VO₂, con el objetivo de determinar la tasa de deposición para los parámetros de crecimiento utilizados, estas medidas fueron realizadas gracias a la colaboración del laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales RDAI de la universidad del Valle, en el equipo KLA Tencor D-120 con la técnica de perfilometría por contacto, con un rango de medición desde 10Å hasta 100 µm.

Las muestras medidas por esta técnica fueron fabricadas con una máscara, que impedía la deposición del material en una pequeña región del sustrato denominada “escalón”. A continuación, se presentan los resultados de medir estas películas individualmente.

4.1.1 Perfilometría a Películas Monocapa de VO₂

En las Figura 33 y 34, se muestran las medidas de perfilometría para una película delgada de VO₂ crecida sobre un sustrato de Al₂O₃, medida en 2 puntos diferentes (A y B) con el objetivo de obtener un promedio. En las Figuras 35 y 36 se muestra el perfil 3D de la superficie de la película, crecida con un escalón, los parámetros de crecimiento se muestran en la Tabla 3.



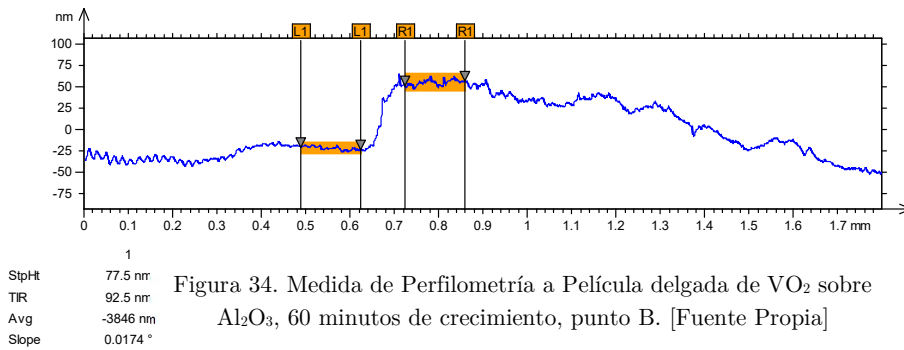


Figura 34. Medida de Perfilometría a Película delgada de VO₂ sobre Al₂O₃, 60 minutos de crecimiento, punto B. [Fuente Propia]

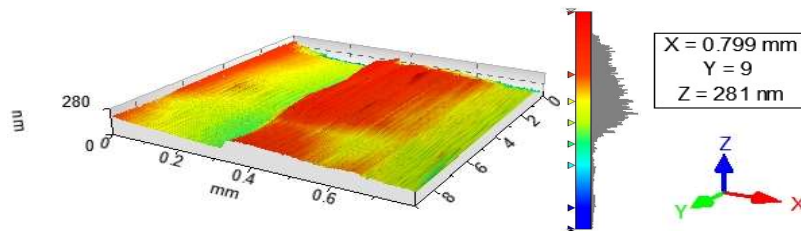


Figura 35. Imagen 3D obtenida por perfilometría para una película de VO₂/Al₂O₃ con escalón, vista1. [Fuente Propia]

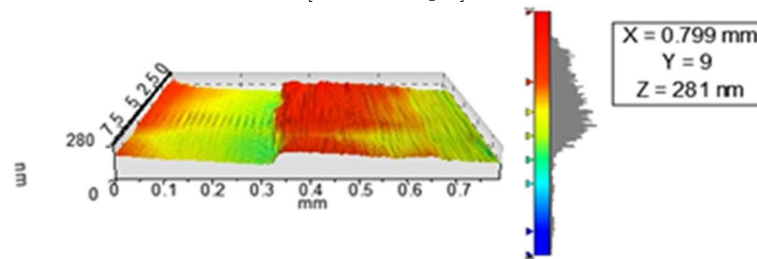
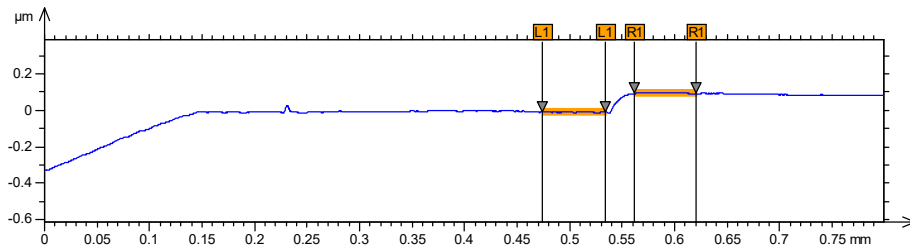


Figura 36. Imagen 3D obtenida por perfilometría para una película de VO₂/Al₂O₃ con escalón, vista2. [Fuente Propia]

Para la monocapa de VO₂, se puede observar claramente el escalón (gráficas 3D), el valor en altura de este escalón es aproximadamente igual al espesor de la película el cual es de 77,5 nm, dividiendo este valor por el tiempo de crecimiento (60 min) indican una tasa de crecimiento de 1,3 nm por minuto con los parámetros de crecimiento utilizados.

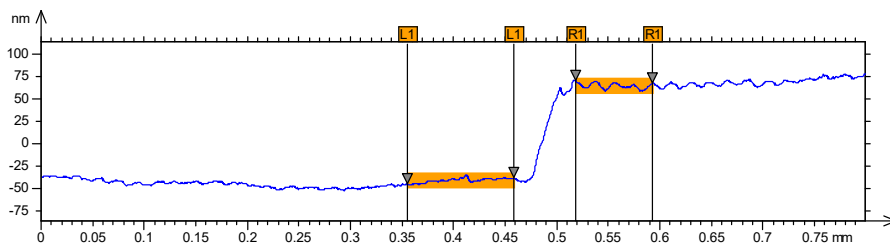
4.1.2 Perfilometría a Películas Monocapa de BiFeO₃

En las Figuras 37 y 38, se muestran las medidas de perfilometría para una película delgada de BiFeO₃, crecida sobre un sustrato de SrTiO₃, medida en 2 puntos diferentes (A y B) con el objetivo de obtener un promedio. En las Figuras 39 y 40 se muestra el perfil 3D de la superficie de la película, crecida con un escalón, los parámetros de crecimiento se muestran en la Tabla 3.



1
StpHt 0.107 µm
TIR 0.107 µm
Avg -0.431 µm
Slope 0.0671 °

Figura 37. Medida de Perfilometría a Película delgada de BiFeO₃ sobre SrTiO₃, 45 minutos de crecimiento, punto A. [Fuente Propia]



1
StpHt 106 nm
TIR 119 nm
Avg -1096 nm
Slope 0.0408 °

Figura 38. Medida de Perfilometría a Película delgada de BiFeO₃ sobre SrTiO₃, 45 minutos de crecimiento, punto B. [Fuente Propia]

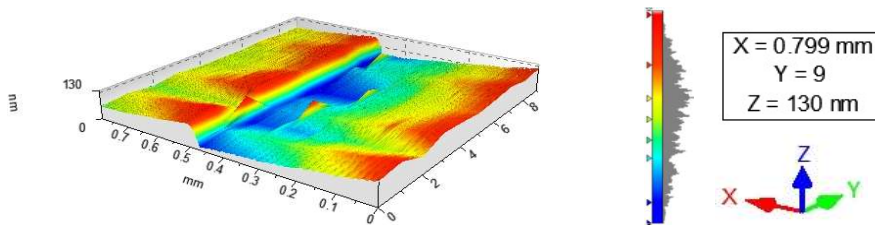


Figura 39. Imagen 3D obtenida por perfilometría para una película de BiFeO₃/SrTiO₃ con escalón, vista1. [Fuente Propia].

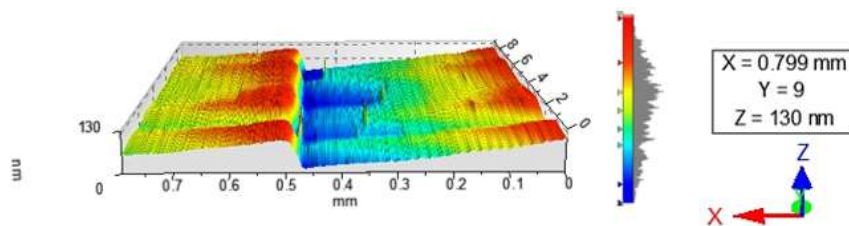


Figura 40. Imagen 3D obtenida por perfilometría para una película de BiFeO₃/SrTiO₃ con escalón, vista 2. [Fuente Propia].

Para la monocapa de BFO, se puede observar claramente el escalón definido (gráficas 3D), el valor en altura de este escalón es aproximadamente igual al espesor de

la película el cual es de 106,5 nm, dividiendo este valor por el tiempo de crecimiento (45 min) indican una tasa de crecimiento de 2,4 nm por minuto con los parámetros de crecimiento utilizados, una tasa de crecimiento más alta que la del vanadio, lo cual es de esperarse por blanco cerámico.

4.2 Caracterización Microestructural

4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio de la estructura cristalina de las monocapas y las bicapas basadas en VO_2 y BFO se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DXR), los DRX se efectuaron a las películas delgadas crecidas sobre sustratos de 5x5 mm en modo de ángulo rasante, las características del equipo y las condiciones de deposición de las muestras son especificadas en las secciones 3.1 y 3.2, a continuación, se presentan en las Figuras 41, 42, 43 y 44 los patrones de difracción obtenidos.

La identificación de las fases cristalinas y sus respectivos planos cristalinos para cada DRX medido, se llevó a cabo mediante el software X'Pert HighScore Plus y se indexaron los picos de difracción mediante los patrones de referencia de su base de datos empleando el programa Origin 9 pro, esto debido a que es un sistema con varios materiales, los patrones referencia usados son: Reference code: 98-000-3796 (BiFeO_3), 98-007-1965 (VO_2) y 98-003-1439 ($\text{VO}_2(\text{B})$).

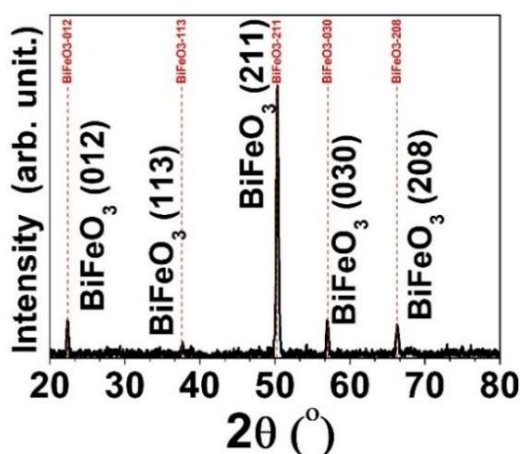


Figura 41. Patrones DRX de BFO/SrTiO₃ (60 nm).

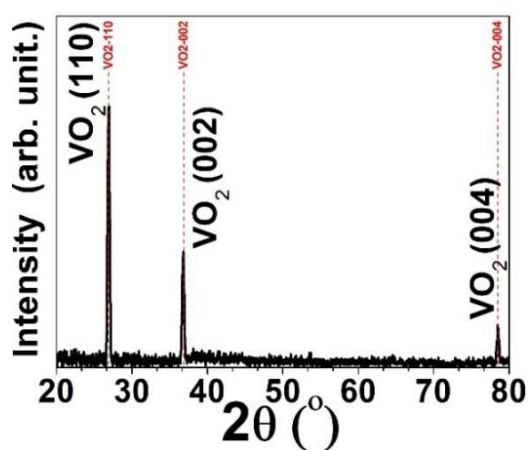


Figura 42. Patrones DRX de VO₂/Al₂O₃ (80 nm).

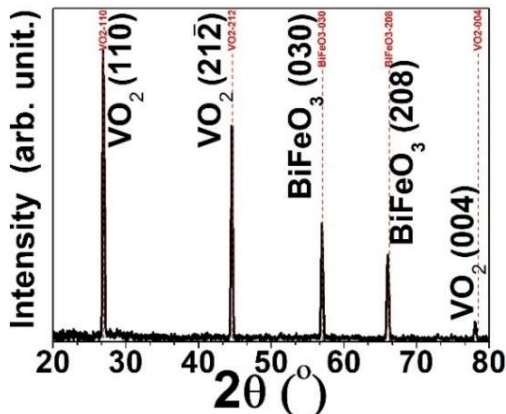


Figura 43. Patrones DRX de BFO/VO₂/Al₂O₃ (BFO 30 nm).

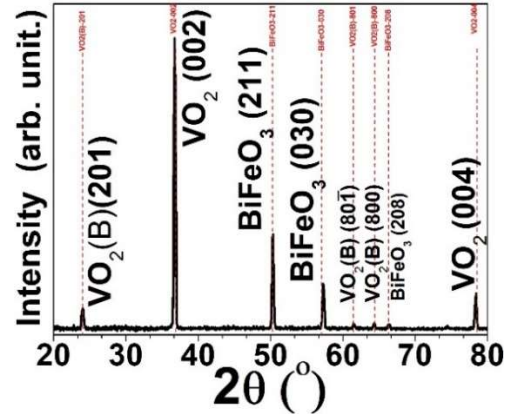


Figura 44. Patrones DRX de BFO/VO₂/Al₂O₃ (BFO 60 nm).

En la Figura 41, se observan los patrones de difracción de rayos X de una monocapa de BFO/SrTiO₃, donde se observan los picos (012), (113), (211), (030), (208); los cuales son picos característicos de la fase hexagonal del compuesto BiFeO₃ medidos a temperatura ambiente, con un grupo espacial R3c 161, donde no se observan fases espurias. El pico más intenso con índice Miller (211) indica que la película está texturizada a lo largo de esta dirección. La Figura 42, muestra los difractogramas de una monocapa de VO₂/Al₂O₃, donde se observan los picos (110), (002), (004), los cuales son picos característicos de la fase monoclinica del compuesto VO₂ medido a temperatura ambiente y con grupo espacial P121/c1 14, no se observan fases espurias.

En la Figura 43, se muestran los patrones de difracción de rayos X para la bicapa BFO/VO₂/Al₂O₃ con un espesor de BFO de 30 nm, los picos (110) y (004) del VO₂ se conservan con leves corrimientos hacia la izquierda, lo cual indica tensiones en la red cristalina, no se observa el pico de VO₂(002) de la monocapa y aparece un nuevo pico de VO₂(212̄). En el sistema BFO se observan los picos (030) y (208) presentes también en la monocapa. En la Figura 44, se muestran los patrones de difracción de rayos X para una bicapa de BFO/VO₂/Al₂O₃ con un espesor de la capa BFO de 60 nm. El pico (110) del VO₂ presente en la monocapa de VO₂, no se observa y aparece el pico VO₂(201) característico del sistema VO₂(B), el cual tiene menor intensidad. El pico (201) se encuentra corrido 2.8° a la izquierda del plano con índice de Miller (110). Como se observa en la Figura 44, los Picos de VO₂(002) y (004) están presentes tanto para la bicapa como para la monocapa de VO₂. Tienen leves corrimientos hacia menores ángulos de difracción (izquierda), lo cual indica tensiones en la red cristalina. También se observan picos de baja intensidad de la fase B del VO₂ en (801) y (800) esta fase VO₂(B) tiene un sistema cristalino monoclinico y un grupo espacial C12/m1 12. Los

picos (211), (030) y (208), pertenecen al sistema BFO, los cuales están presentes también en la monocapa de BFO.

En las bicapa de BFO/VO₂/Al₂O₃ de 30 y 60 nm de espesor de BFO, se evidencian nuevos picos de difracción que no pueden ser atribuidos a corrimientos por tensión en su red cristalina (normalmente los corrimientos por tensión no son mayores a 1 grado), por tanto la aparición de este pico podría atribuirse al efecto de los parámetros de crecimiento utilizados al crecer la capa superior de BFO, particularmente a la temperatura de crecimiento de 550 °C, la cual es superior a la temperatura de crecimiento y oxidación utilizadas en la monocapa de VO₂ (450 y 470 °C). Estas condiciones de crecimiento se considerarían de este modo en una especie de recocido adicional para la película de VO₂, favoreciendo el crecimiento de las bicapas en distintos planos cristalográficos.

4.2.2 Reflectividad por Rayos X (XRR)

Para calcular los espesores en las películas de BFO/SrTiO₃ y VO₂/Al₂O₃ se realizaron medidas de reflectividad (XRR) a bajo ángulo ($\theta - 2\theta$) entre 0° y 2°. La Figura 45, muestra los patrones de difracción obtenido para las películas crecidas bajo los parámetros de la Tabla 3 con tiempos de crecimiento de 60 min en el VO₂/Al₂O₃ y 15 min en el BFO/SrTiO₃.

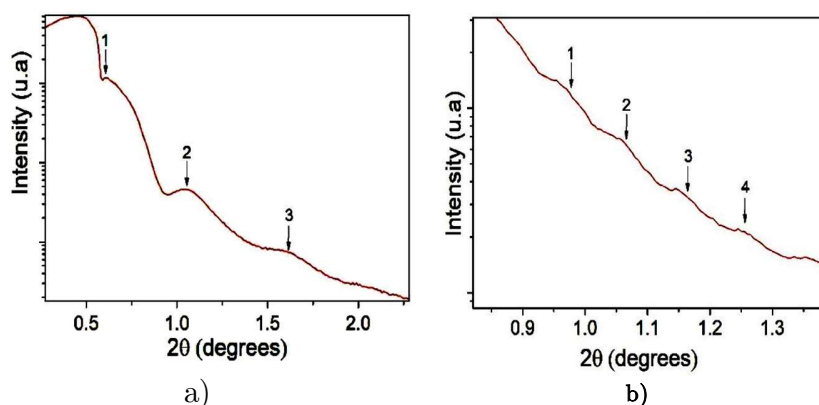


Figura 45. Medidas de XRR para monocapas de a)VO₂/Al₂O₃ y b)BFO/SrTiO₃.

En las Figuras 45 a) y b) es posible observar oscilaciones con las cuales podemos calcular el espesor de las capas individuales de BFO y VO₂. Dentro del barrido angular realizado encontramos un pico intenso en el ángulo 0.61° para el VO₂ y en el ángulo 0.94° para el BFO. Estos ángulos se conocen como ángulos críticos, a partir estos se

pueden identificar más picos asociados a la interferencia entre la superficie de las películas y su interfase sustrato película. Estos picos son enumerados como se ve en las Figuras 45 a) y b), posteriormente se utiliza la posición de estos picos asociados a la interferencia en la interfase, haciendo un ajuste lineal en una gráfica $\sin 2\theta$ versus $(n + k)^2$, donde $k = 0$ para los mínimos de intensidad y $k = 1/2$ si es un máximo de intensidad, n es un número entero, $n = 1, 2, 3, 4$. Se encuentra una pendiente B para la película que se esté analizando. Utilizando la forma modificada de la ley de Bragg con $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ es posible determinar el espesor y , en consecuencia, la tasa de crecimiento de las películas delgadas[93]. De esta forma, para la película de VO_2 se calcula un espesor aproximado de 75 nm en 60 minutos y para la monocapa de BFO un espesor de 36 nm en 15 min, valores que resultan en tasas de crecimiento de VO_2 de 1.25 nm por minuto y de 2.4 nm para el BFO.

4.2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM).

La rugosidad de las películas juega un papel importante en los efectos generados en la interfase en sistemas que incluyen multiferroicos, es decir, la rugosidad puede influir en las propiedades magnéticas y eléctricas de estas películas [94]. La superficie de las capas individuales y las heteroestructuras BFO/ VO_2 analizadas por AFM pueden apreciarse en las Figuras 46, 47 y 48. Se observó un buen orden granular y rugosidades RMS entre 1 y 5 nm para las monocapas individuales y entre 6 y 18 nm para las bicapas, ver Figura 49. Las películas se caracterizan por la presencia de granos esféricos interconectados, exhiben una morfología densa, una superficie continua y una microestructura de grano fino sin grietas. Las muestras con mayor presencia de picos altos son debido a las aglomeraciones de partículas que aparecen en tiempos más largos de crecimiento, del mismo modo el tamaño de grano para largos tiempos de crecimiento es menor y con más uniformidad, debido a que las tensiones en la red disminuyen y se empiezan a rellenar los defectos.

En la Figura 46, se observa, la imagen 3D del barrido superficial de una sección de $1 \times 1 \mu\text{m}$ y un histograma con el tamaño de grano promedio, el cual fue de 26 nm para una película monocapa de VO_2 . En estas monocapas, la rugosidad de la superficie y el tamaño del grano aumentan con tiempo de deposición.

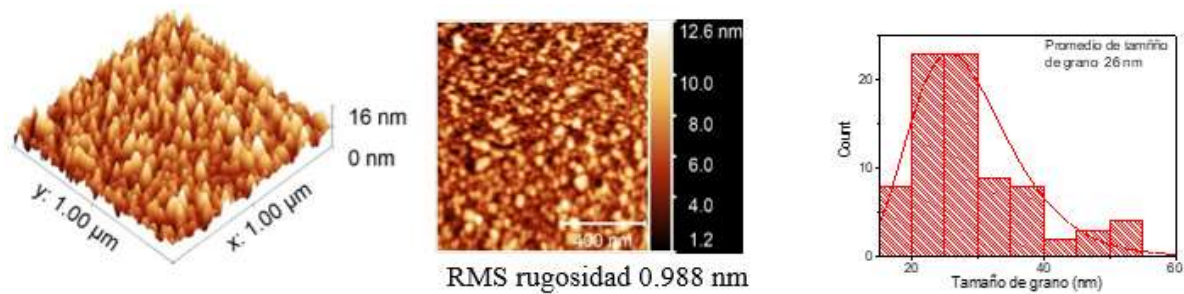


Figura 46. Mediciones de AFM para películas delgadas de VO₂/Al₂O₃ crecidas 80 nm.

De igual forma la Figura 47, revela que el tamaño de grano de las películas de BFO es altamente homogéneo. No se observaron grandes picos o valles. El tamaño de grano promedio es de 20 nm. En estas películas la rugosidad no parece aumentar significativamente con el aumento del espesor.

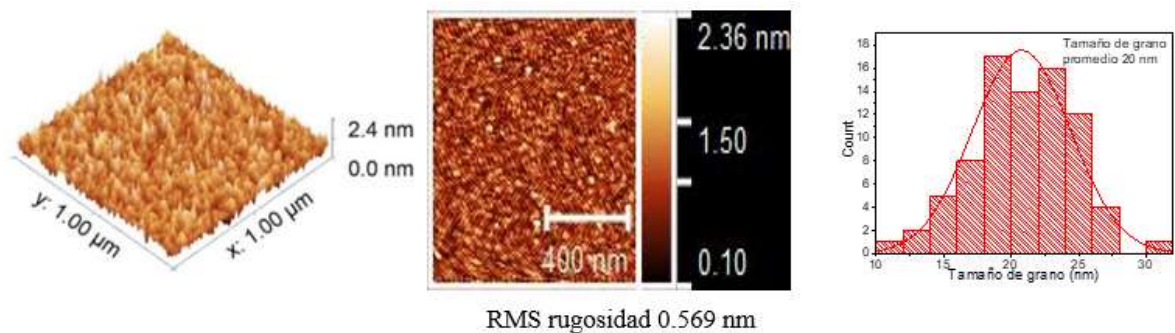


Figura 47. Mediciones de AFM para películas delgadas BFO/SrTiO₃ de 60 nm.

La Figura 48, muestra imágenes 2D y 3D de secciones de 1x1 μm de las bicapas BFO/VO₂/Al₂O₃ con espesores en la capa de BFO de 30 nm a) y 60 nm b), con promedio de tamaño de grano de 63 y 67 nm respectivamente, aquí se aprecia el aumento de la rugosidad que pasa de 10,10 nm para la bicapa de 30 nm de espesor de BFO y de 16,62 nm para la bicapa de 60 nm de espesor de BFO. Esto nos muestra una geometría del grano más alargada en las bicapas, especialmente las bicapas con espesores mayores. Este alargamiento en los granos influye en la rugosidad la cual aumenta con respecto a las capas individuales, esto se traduce en un mayor crecimiento por islas y aglomeraciones de partículas dispersas con mayor altura.

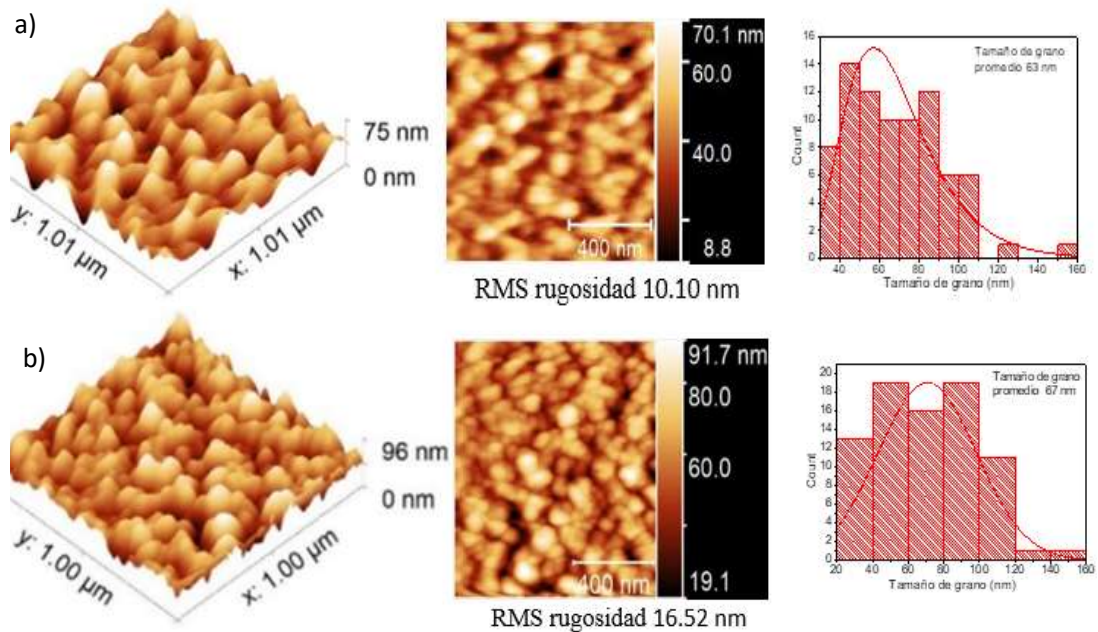


Figura 48. Mediciones de AFM para películas delgadas BFO/VO₂/Al₂O₃ con BFO de a) 30 nm y b) 60 nm de BFO

La literatura informa que estas películas crecen capa por capa siguiendo la estructura de terrazas y pasos del sustrato [95]. Los átomos que llegan a la superficie del sustrato se colocan en el centro del escalón y, a partir de ahí, la estructura crece en forma 2D hasta la coalescencia completa entre los diferentes niveles de capa. Los átomos depositados en el sustrato están más fuertemente unidos a la siguiente capa y así sucesivamente. Se puede ver un crecimiento con un tamaño de grano mayor y no tan homogéneo para la capa superior de BFO/VO₂/Al₂O₃ con respecto a las capas individuales. Se observa un grado de organización y ausencia de grietas, lo que indica una buena difusión y acoplamiento entre las capas de BFO, VO₂ y el sustrato. Estas características vistas en las películas contribuyen a crear un estrés adicional que aumenta con el espesor, favoreciendo la formación de islas en la siguiente capa a depositar. Esta tensión puede determinar un cambio en la temperatura de transición crítica de VO₂ y, por lo tanto, en la bicapa [96]–[98].

La Figura 49, presenta un resumen de la rugosidad de las películas obtenidas. Se puede ver una tendencia ascendente semiexponencial, que nos muestra cómo aumenta la rugosidad en estas películas a medida que aumenta el espesor y el número de capas de estos dos materiales en película delgada.

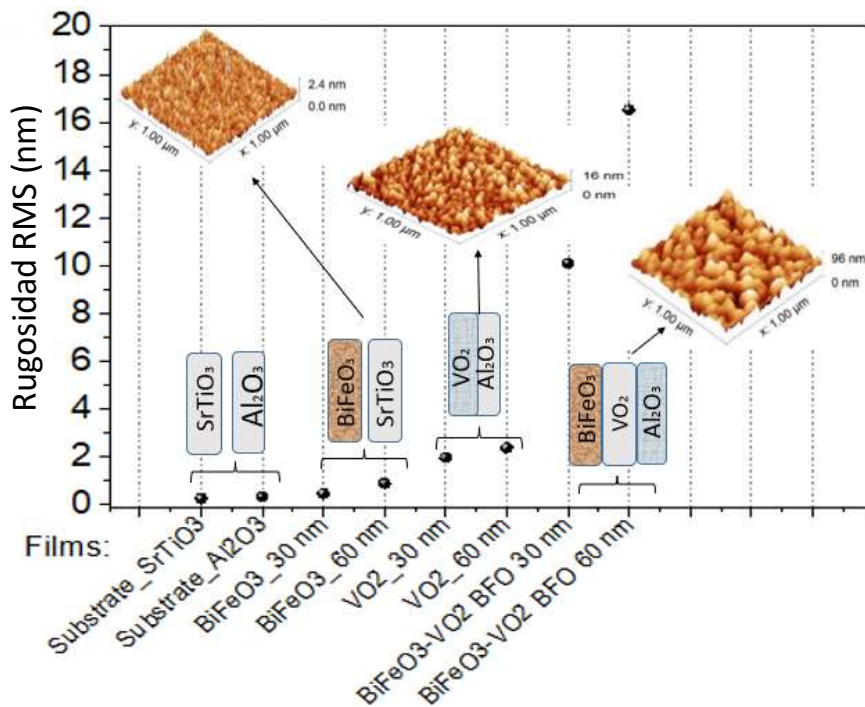


Figura 49. Rugosidad de películas basadas en BFO y VO₂

4.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

El análisis de superficies por XPS es un recurso muy valioso a la hora de determinar tanto cuantitativa como cualitativamente la composición y el estado químico de superficies, sin embargo, el análisis por esta técnica de metales de transición de primera fila y sus óxidos e hidroxilos es un desafío debido a la complejidad de sus espectros 2p resultantes de los picos asimétricos, la división compleja de multipletes y la unión incierta y superpuesta de energías [99]. Un ejemplo de esto son los espectros de alta resolución del Fe, el cual es del interés de esta investigación, dichos espectros presentan un ruido incorporado debido a la baja intensidad de sus picos, este ruido, para nuestras medidas, es una señal periódica en forma de diente de sierra susceptible eliminar mediante tratamiento matemático, se realizó este tratamiento matemático a los espectros de Fe de las películas obtenidas substrayendo una señal periódica diente de sierra como se muestra a continuación en la Figura 50.

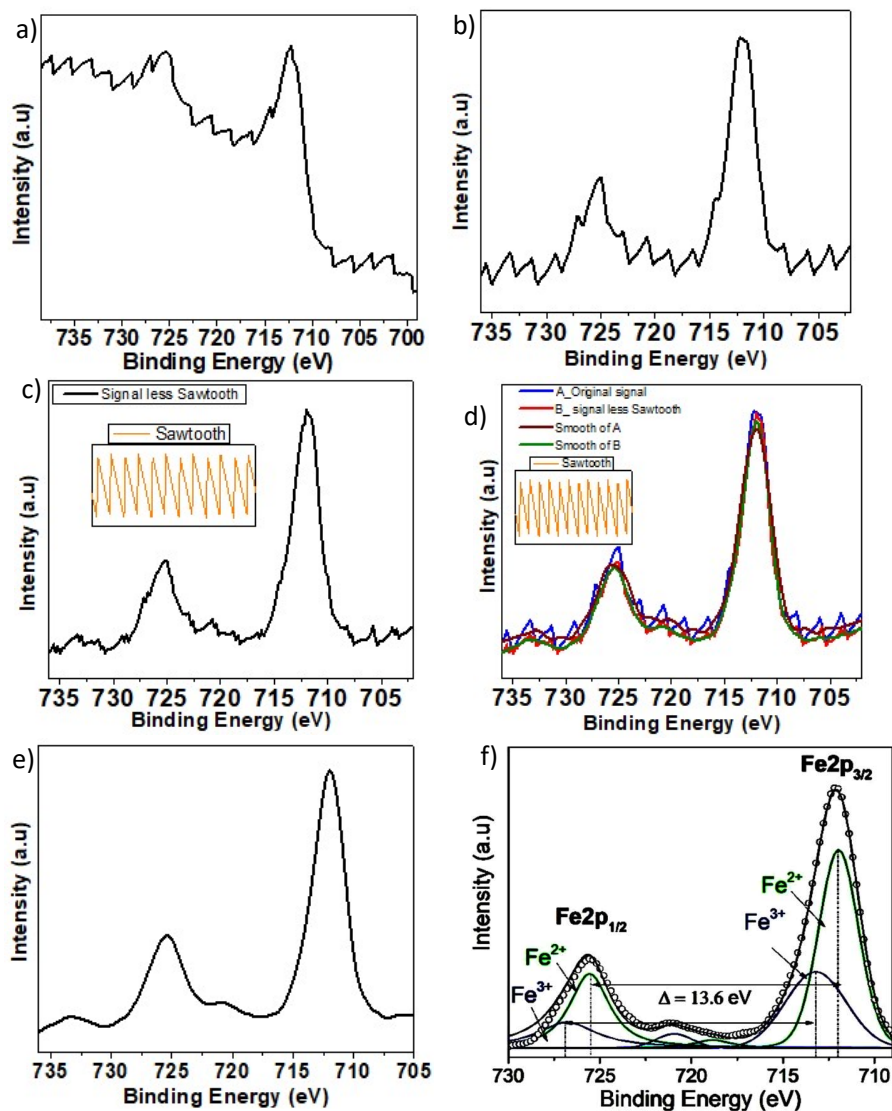


Figura 50. Tratamiento de la señal de Fe, pasos utilizados para eliminar el ruido sistemático en una película de descartada de BFO.

En la figura 50 se muestran los pasos seguidos para eliminar el ruido periódico en la señal y el tratamiento hasta obtener el ajuste de curva deseado, así: a) Espectro original de Fe en muestra aleatoria, b) Sustraer Background (método de Shirley) c) Generar una función diente de sierra periódica, jugar con sus variables hasta encontrar la función que restada con el espectro original den el mejor patrón, d) Realizar un tratamiento de suavizado muy sutil para eliminar picos innecesarios restantes, se elige el que menor cambio haga a la señal “original”. e) Espectro listo para ajuste de curva, f) Ajuste Realizado.

Se presentan las medidas de XPS para 4 muestras, 2 monocapas ($\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{BFO}/\text{SrTiO}_3$) y 2 Bicapas de $\text{BFO}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30 y 60 nm de espesor en el BFO).

Dichas mediciones fueron realizadas en amplio espectro y alta resolución, y se pueden apreciar en las Figuras 51, 52, 53 y 54 con su respectivo ajuste de curva. Todos los espectros fueron corregidos mediante la energía de enlace del carbono en 284.8 eV, los espectros fueron ajustadas con curvas mixtas Lorentzianas y Gaussianas.

4.3.1 Monocapa de VO₂/Al₂O₃

Se puede apreciar el espectro amplio de una película monocapa de VO₂/Al₂O₃, survey Figura 51 a), donde hay ausencia de picos de impurezas a excepción del Mo (molibdeno) del cual está hecho el porta muestras utilizado. En alta resolución, Figura 51. b), se obtuvo el ajuste de curva respectivo con picos V⁺⁴ ubicados en (516.6 eV y 524.24 eV), V⁺⁵ (517.94 eV y 525.58 eV), OL (530.84 eV), OH (532.81 eV). Donde OL y OH hacen referencia a los enlaces de Oxígeno con hidrogeno y la red cristalina del compuesto estudiado. Se observa una distancia entre el doblete de vanadio de 7.64 eV, típico de óxidos de vanadio, se evidencia que el estado de oxidación predominante es el V⁺⁴ correspondiente al VO₂.

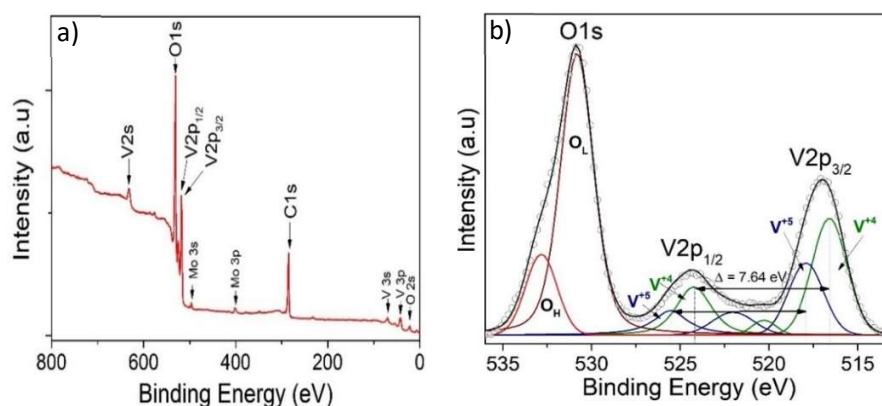


Figura 51. a) Espectro amplio, survey, de monocapa de VO₂/Al₂O₃ y b) espectro alta resolución región V-O.

4.3.2 Monocapa BFO/SrTiO₃

El Survey, Figura 52 a), muestra la ausencia de picos de impurezas a excepción del Mo del porta muestras utilizado. Para los espectros de alta resolución se obtuvieron los ajustes de curva respectivos con picos de: Bi 4f (156.84 eV y 162.15 eV), Bi⁺³ (158.86 y 164.17), Fe 2p Fe⁺² (710.02 eV y 723.62 eV), Fe⁺³ (711.48 eV y 725.08 eV), O 1s (OL 528.24 eV, OC 530.15 eV y OH 531.93 eV). Se observa una distancia entre el doblete de Fe de 13.6 eV Figura 52 b), variación típica de óxidos de hierro, se observa el doblete de Bi con distancia de 5.31 eV Figura 52 c), doblete correspondiente a óxidos de

bismuto, se evidencia que los estados de oxidación predominantes son el Fe^{+3} Bi^{+3} correspondientes al compuesto BiFeO_3 , adicionalmente la Figura 52 d), Muestras los enlaces del Oxigeno con Carbono, Hidrogeno y la red del compuesto analizado, .

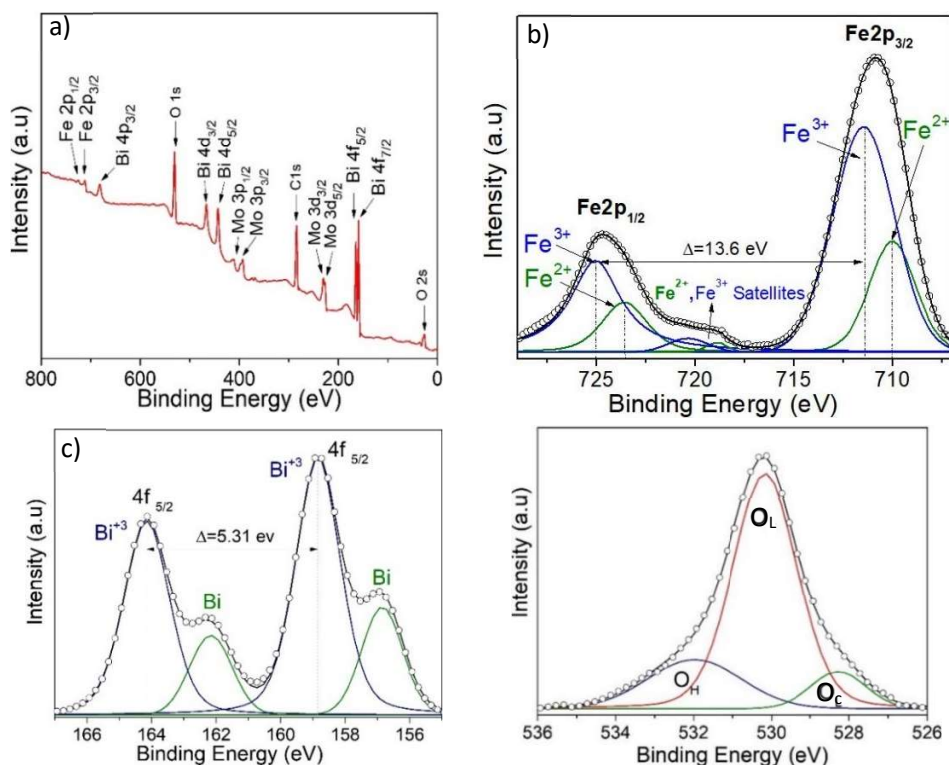


Figura 52. a) Survey, Espectro de alta resolución regiones b) Fe, c) Bi, d) O_2 para monocapa de BFO de 60 nm

Bicapa $\text{BFO}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (BFO 30 nm)

El Survey, Figura 53 a), muestra ausencia de picos de impurezas a excepción del Mo (molibdeno) del porta muestras utilizado. En los espectros de alta resolución se obtuvieron los ajustes de curva respectivos con picos de: $\text{Bi } 4f \text{ B}^{+3}$ (158.70 eV y 164.01 eV), Bi^{+5} (159.81 y 165.12), $\text{Fe}2p \text{ Fe}^{+2}$ (710.40 eV y 724.00 eV), Fe^{+3} (711.60 eV y 725.2 eV), $\text{O}1s$ (O_L 530.01 eV y O_H 531.46 eV), Se observa una distancia entre el doblete de Fe de 13.6 eV Figura 53 b), típico de óxidos de hierro, se observa el doblete de Bi con distancia de 5.31 eV Figura 53 c), se evidencia que los estados de oxidación predominantes son el Fe^{+3} Bi^{+3} correspondientes al compuesto BiFeO_3 , adicionalmente la Figura 53 d), Muestras los enlaces del Oxigeno con Hidrogeno y la red del compuesto analizado.

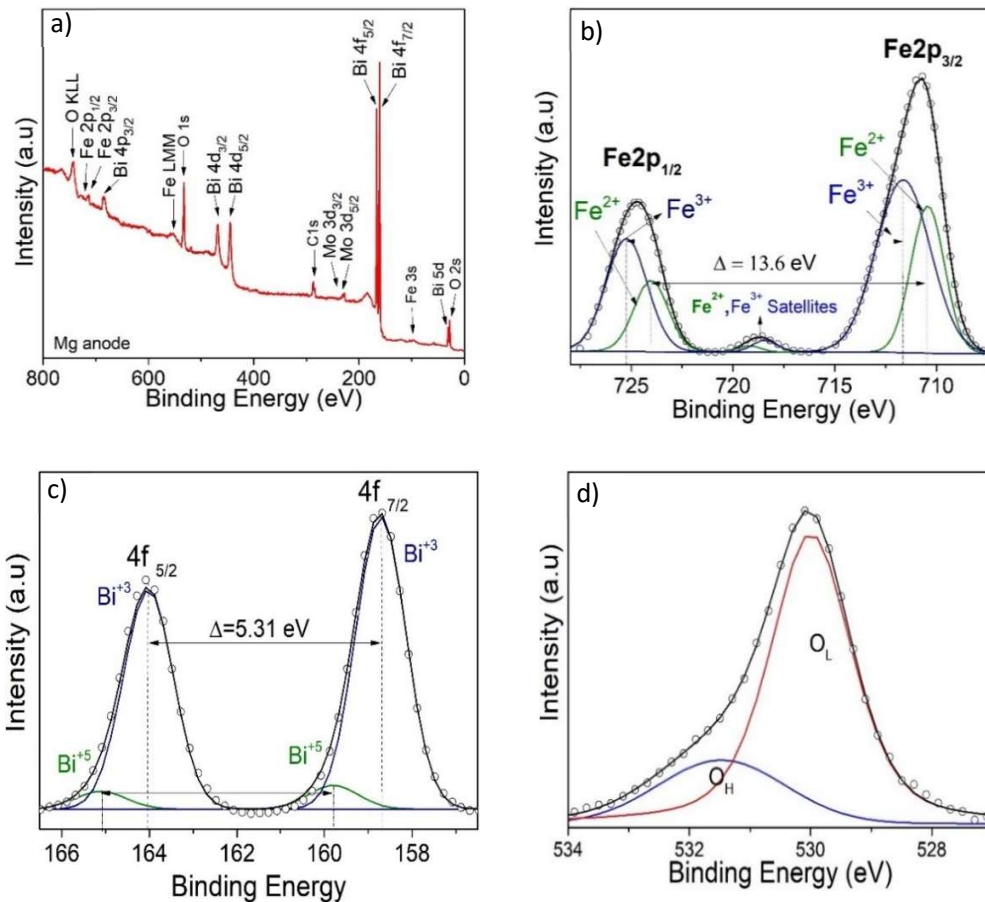


Figura 53. a) Survey, Espectro de alta resolución regiones b) Fe, c) Bi, d) O₂ para Bicapa de BFO/VO₂/Al₂O₃ con BFO de 30 nm

Bicapa BFO/VO₂/Al₂O₃ (BFO 60 nm)

El Survey de la Figura 54 a), no revela la presencia de picos de impurezas, para los espectros de alta resolución se obtuvieron los ajustes de curva respectivos con picos de: Bi 4f B⁺³ (158.64 eV y 163.95 eV), Bi⁺⁵ (159.73 y 165.04), Fe2p Fe⁺² (710.37 eV y 723.97 eV), Fe⁺³ (711.84 eV y 725.44 eV), O1s (OL 529.90 eV y OH 531.86 eV), se observa una distancia entre el doblete de Fe de 13.6 eV Figura 54 b), típica de óxidos de hierro, se observa el doblete de Bi con distancia de 5.31 eV Figura 54 c), se evidencia que los estados de oxidación predominantes son el Fe⁺³ Bi⁺³ correspondientes al compuesto BiFeO₃, adicionalmente la Figura 54 d), Muestras los enlaces del Oxígeno con Carbono, hidrogeno y la red del compuesto analizado.

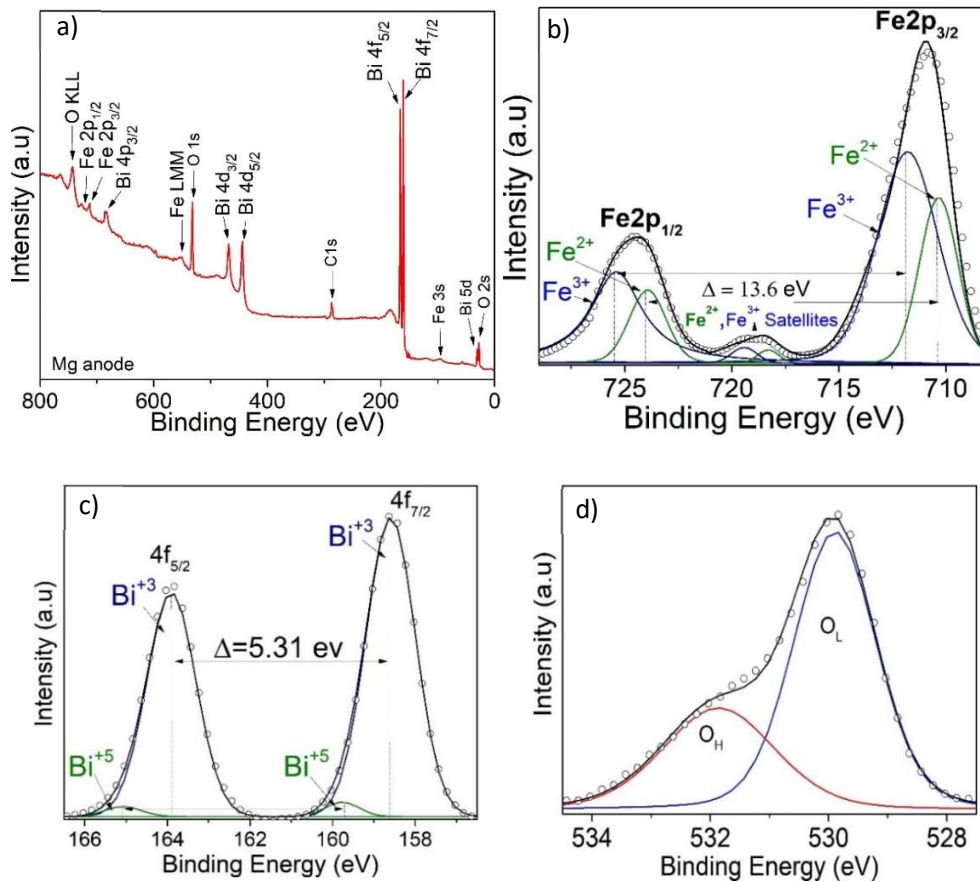


Figura 54. a) Survey, Espectro de alta resolución regiones b) Fe, c) Bi, d) O₂ para Bicapa de BFO/VO₂/Al₂O₃ con BFO de 60 nm

Los resultados obtenidos en los ajustes de curva de XPS, son susceptibles de relacionar con los DRX obtenidos en la sección 4.2.1, en donde para la monocapa de BFO/SrTiO₃ tiene un pico representativo (211) cuya fase predominante concuerda con el Fe⁺³ de mayor proporción del ajuste de curva para la misma monocapa, de igual forma para el VO₂ con dos picos representativos en DRX (110) y (002), la fase predominante es el V⁺⁴ lo cual se ve en el ajuste XPS. Para las bicapas se respeta igualmente tanto para los DRX como los ajustes XPS los estados de oxidación para la fase BiFeO₃, sin embargo, es evidente que pudieran existir pequeñas fases adicionales e impurezas debido al aumento de las proporciones de otras fases en los ajustes de curva para las bicapas.

4.4 Microscopia electrónica de barrido SEM

Se realizó la inspección en un microscopio JEOL Modelo JSM 6490 LV en el modo de electrones secundarios mediante un voltaje de aceleración de 20 kV. Adicionalmente, se efectuaron microanálisis químicos sobre varias áreas de inspección, por medio de la

sonda EDS de Oxford Instrument Modelo INCAPentaFETx3. La sonda EDS tiene una resolución de 137 eV a 5.9 keV. Por su parte el SEM tiene una resolución de 15 nm con un voltaje de aceleración de 1 kV, una distancia de trabajo de 6 mm en el modo de electrones secundarios. Las Figuras 55 y 56 muestran los cortes transversales a una monocapa de VO₂/Al₂O₃ y una bicapa de BFO/VO₂/Al₂O₃, se pueden apreciar los espesores calculados, adicionalmente se observa un crecimiento columnar en todo el espesor de la bicapa, lo que indica continuidad y buen acople entre las capas en contacto.

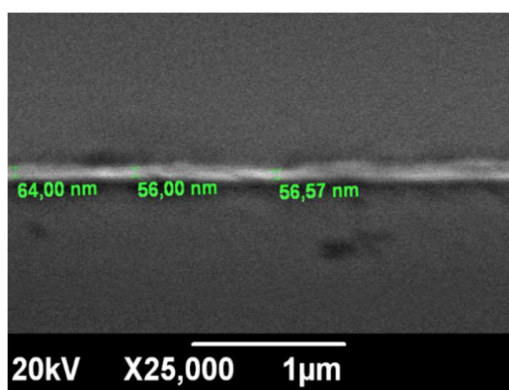


Figura 55. VO₂ monocapa vista transversal SEM

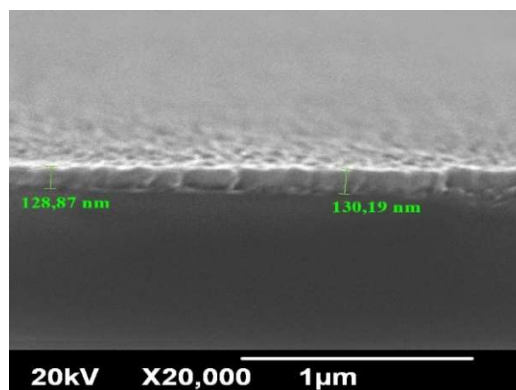


Figura 56. bicapa de BFO/VO₂ Vista transversal SEM

Se realizaron mediciones de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en ingles), Figura 57, 58, 59, con el objetivo de analizar la composición atómica de las películas obtenidas, a continuación, se muestran los resultados para las monocapas de BFO y VO₂ y para la bicapa de 60 nm.

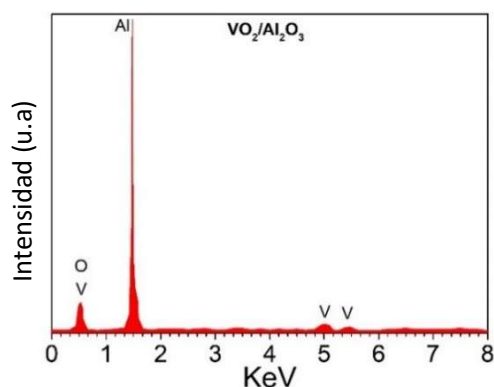


Figura 57. EDS de una sección de la monocapa VO₂/Al₂O₃.

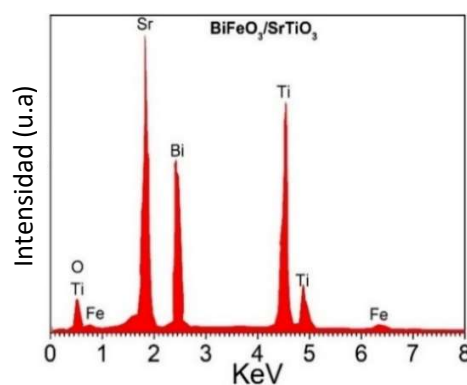


Figura 58. EDS de una sección de la monocapa de BFO/SrTiO₃.

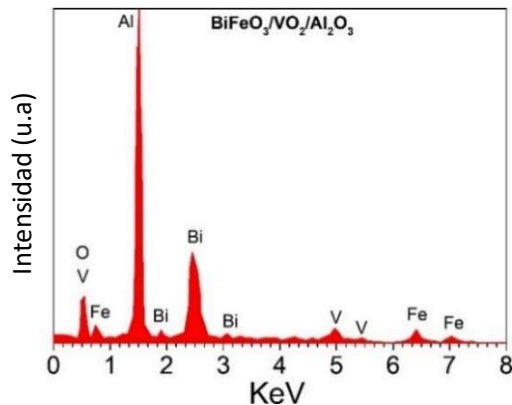


Figura 59. EDS de una sección de bicapa de BFO/VO₂

En la Figuras 57, se evidencia la presencia de los elementos vanadio, aluminio y oxígeno en la superficie de la película, como era de esperarse para la monocapa de VO₂/Al₂O₃, no se observan impurezas. En la Figura 58, se muestran los picos característicos de Bi, Fe, Sr, Ti y O₂, lo cual corresponde fielmente a lo esperado en una monocapa de BFO/SrTiO₃. Por último, en la gráfica EDS para la bicapa BFO/VO₂/Al₂O₃, Figura 59, se registran los elementos esperados Bi, Fe, V, Al y O₂. Con estas medidas se corrobora que la composición atómica es la deseada para la investigación.

4.5 Resistencia Eléctrica

Se presentan en la Figura 77, curvas de resistencia en función de la temperatura R(T) medidas en películas de VO₂/Al₂O₃ crecidas con los parámetros de la Tabla 3, con un espesor constante de 80 nm y variando el tiempo de oxidación posterior al recubrimiento. Estas curvas son típicamente esperadas con una temperatura de transición alrededor de los 340 K. Se comprobó que el tiempo de oxidación que mejor resultado arrojó, fue el de 20 min, Figura 60 en rojo, con este tiempo de oxidación la curva de histéresis R(T) obtenida es más alargada en el eje “Y”, además tiene menor ancho de histéresis, lo que implica un mayor cambio de la resistencia eléctrica en un menor tiempo.

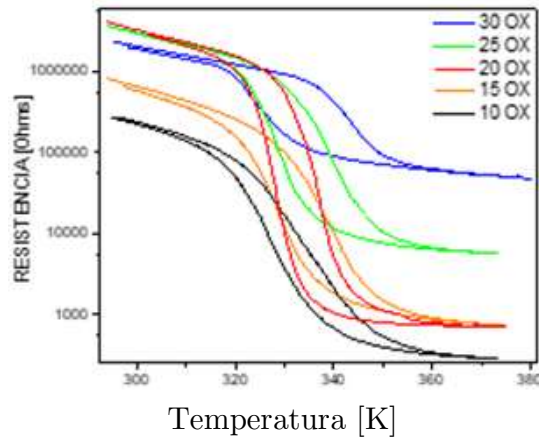


Figura 60. Curva de $R(T)$ $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diferentes tiempos de oxidación

Uno de los mejores indicios del buen acople en las bicapas basadas en BFO y VO_2 , es que estas presentan también unas curvas de histéresis con disminución de varios ordenes de magnitud de resistencia eléctrica en un tiempo bastante corto, ver Figura 61 a), aun así, se presenta un corrimiento hacia la izquierda en la temperatura de transición con respecto a los 340 K del VO_2 , este valor más bajo (alrededor de ~ 325 K) puede ser ocasionado por el aumento de tensión interfacial en el VO_2 , ya que, existen estudios como [96], [100], que nos demuestran que existe una relación entre el aumento de la tensión de la red cristalina en el VO_2 y la disminución de la temperatura crítica, lo que nos corrobora los resultados DRX que muestran tensiones en su red cristalina, esta sería, no solo con el sustrato de Al_2O_3 sino también con la película sobre ella (BFO), esto posiblemente contribuye a aumentar la tensión de la red en el VO_2 y por tanto a disminuir la temperatura de transición.

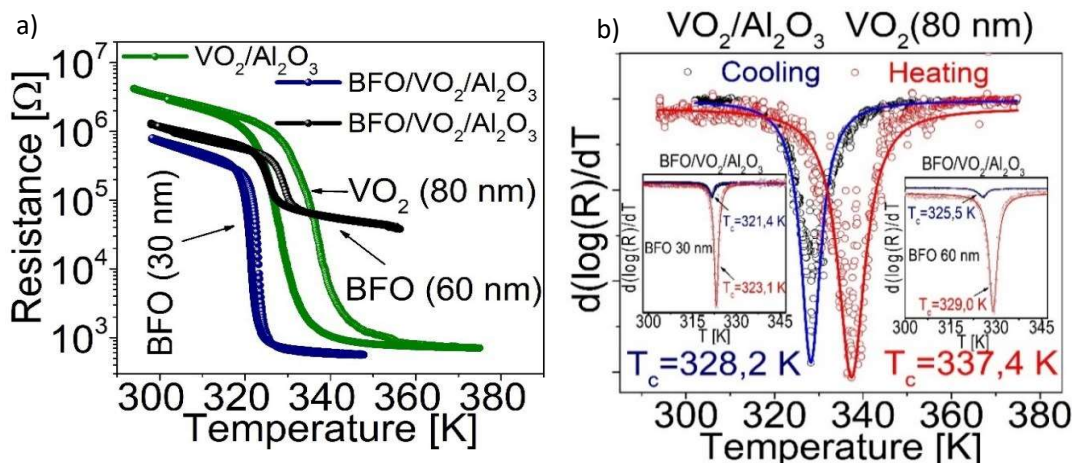


Figura 61. a.) Curvas de resistencia en función de la temperatura para $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (VO_2 80 nm), $\text{BFO}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (BFO 30 nm) and $\text{BFO}/\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (BFO 60 nm), b.) derivada de la resistencia eléctrica como función de la temperatura, para las películas obtenidas.

Las propiedades eléctricas de las heteroestructuras BFO/VO₂/Al₂O₃ se muestran en la Figura 61. Un MIT bien definido con un cambio de resistencia de dos y tres órdenes de magnitud ($\Delta R \sim 100$ y ~ 1000) se puede ver en a) y b) con una T_{MIT} entre ~ 322 y 327 K (ancho de histéresis entre $\Delta H \approx 4K$ y $3K$) para las bicapas de 30 y 60 nm respectivamente. La T_{MIT} se estima mediante promediando la temperatura de enfriamiento T_c con la temperatura de calentamiento T_{ch} de la siguiente manera: $T_{MIT} = (T_{cooling} - T_{heating})/2$. Aquí, T_c enfriamiento – T_c de calentamiento, representan las temperaturas de transición en el centro de la curva derivada ($d[\log(R)]/dT$) durante el procedimiento de enfriamiento y calentamiento, respectivamente (recuadros de la Figura 61 b). La observación de un MIT, que mejora la conductividad del sistema estudiado, confirma la presencia de la fase VO₂(M) en la película inferior. Aquí, cabe señalar que la fase VO₂(B) no exhibe ni MIT ni fenómenos de histéresis térmica [101]. En realidad, la resistencia de VO₂(B) disminuye exponencialmente con el aumento de la temperatura [102]. Llama la atención que el T_{MIT} medido de la película policristalina VO₂ en la heteroestructura es relativamente bajo en comparación con el reportado para cristales individuales o películas delgadas epitaxiales [103]. Este hallazgo, junto con el cambio de resistencia observado de varios órdenes de magnitud, están de acuerdo con los resultados reportados para películas delgadas policristalinas de VO₂[104], [105].

Vale la pena mencionar que el crecimiento de películas delgadas policristalinas de VO₂ con T_{MIT} reducido es tecnológicamente interesante y constituye un tema de investigación actual en física del estado sólido [106]. Aunque el T_{MIT} de la película delgada policristalina VO₂ se puede ajustar de manera efectiva y se han adoptado diversos enfoques para explicar el origen del T_{MIT} reducido, no hay un consenso sobre este asunto. Por lo tanto, el verdadero mecanismo físico detrás de la reducción en el valor de T_{MIT} de las películas delgadas policristalinas VO₂ sigue siendo una pregunta abierta.

A pesar de que comprender la transición de fase en VO₂ en película delgada es un desafío, probablemente esté relacionado con un proceso de distorsión de red. En una imagen simplificada, se ha argumentado que una onda de densidad de carga a lo largo del eje c del rutilo [107], con el vector de onda $2cR$, se forma durante la transición. Como resultado, la celda unitaria a lo largo del eje c se duplica, generando una distorsión periódica de la red en esta dirección [107]. También se ha verificado una ligera rotación de los dímeros con respecto al eje c. En cuanto a la transición de fase de las películas policristalinas de VO₂, es evidente que la transición de fase en este caso

es más fácil que la de los monocristales de VO_2 [97]. La principal característica de las películas policristalinas de VO_2 es la compatibilidad de deformación entre granos orientados de manera diferente. Por lo tanto, es de esperar que los granos orientados a lo largo de direcciones específicas puedan tener distorsiones irregulares de la red.

4.6 Medidas de Corriente Voltaje (Método de las 4 Puntas)

Para terminar con las caracterizaciones realizadas, se decidió estudiar curvas de $I(V)$ para analizar el comportamiento eléctrico de la Bicapa de 30 nm, como una primera aproximación a futuros estudios de estas bicapas en aplicaciones funcionales para dispositivos de almacenamiento de información, como los memresistor. Se eligió la bicapa de 30 nm por ser la que, en porcentaje, vario más sus respuestas eléctricas y magnéticas frente al MIT del VO_2 , por tanto, la película que mayor potencial tiene para trabajar con aplicaciones o prototipos nanotecnológicos.

La figura 62, muestras las curvas $I(V)$ de $\text{BFO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (BFO 30 nm) a) variando el voltaje de 0 V a 200 V con distintas temperaturas y b) a una temperatura de 320 K variando el voltaje de -200V a 200V, aquí se evidencia como la película pasa progresivamente de tener un comportamiento óhmico a temperatura ambiente hasta tener un ciclo de histéresis propio de las memorias resistivas, el cual tiene un ancho máximo aproximado de 20 V y a medida que la temperatura disminuye este ciclo de histéresis se cierra.

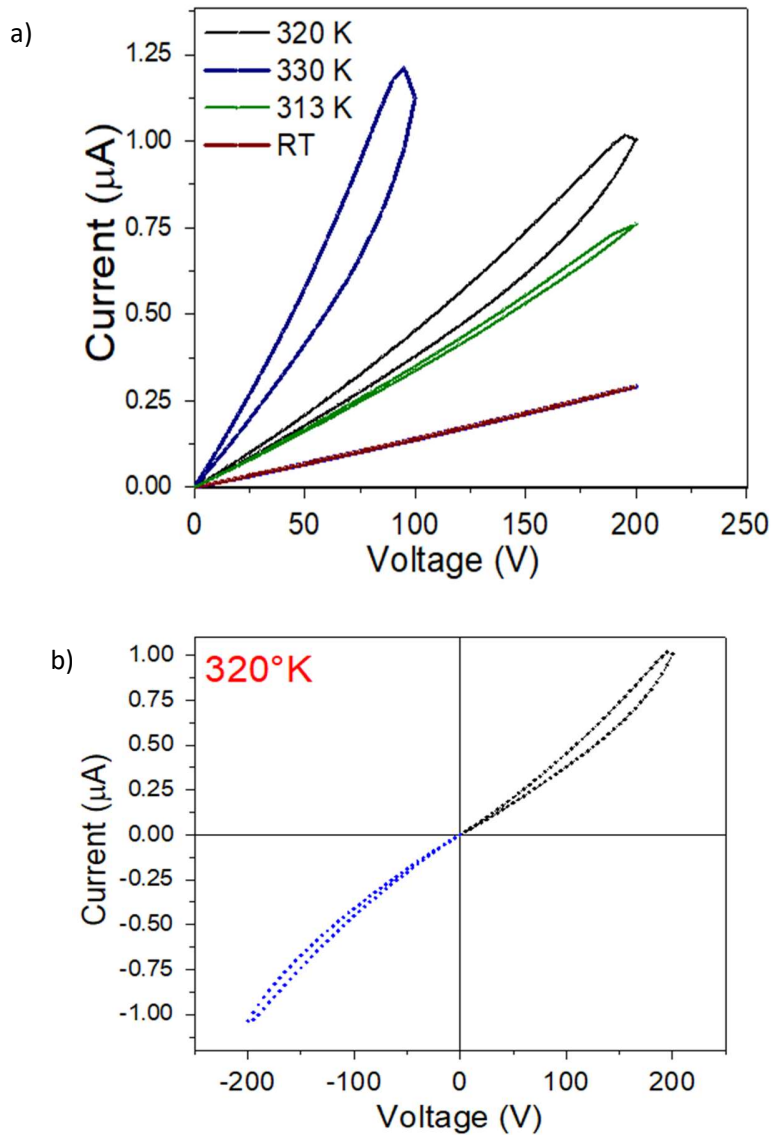


Figura 62. Curvas de $I(V)$ para una bicapa de BFO/VO₂/Al₂O₃ 30 nm, a) con diferentes temperaturas, b) $I(V)$ a 320 K con valores positivos y negativos de voltaje.

Estudiando más a fondo la curva $I(V)$ de la bicapa a 320 K, podemos observar una diferencia en la simetría del ciclo resistivo con voltajes positivos y con voltajes negativos, es decir, el ciclo de voltajes negativos se cierra más, efecto que concuerda con [108], [109], aquí se denota que es un comportamiento típico de estos materiales memresistor, que cambian su respuesta en cada medición.

Por otro lado, estudiar efectos como el acoplamiento magnetoeléctrico y su efecto con curvas $R(T)$, $I(V)$, a distintos campos y con temperaturas antes y después de la transición sería un siguiente paso para el estudio de estas heteroestructuras con mismatch alto y acople FE/AF/MIT, sin embargo, sería un trabajo adicional al presente debido a lo extenso e interesante de la temática.

Por último es importante tener un resumen de resultados obtenidos, tal como se muestra en la tabla 4, aquí se puede comparar y ver más generalmente las características obtenidas en las películas investigadas, con esto se corrobora que es posible influir en las propiedades físicas del BFO al crecerlo sobre VO_2 , se evidencia que este proceso es susceptible de estudios más exhaustivos con el fin de optimizar los valores aquí obtenidos, y potenciar aún más sus efectos, abriendo la puerta a estudiar otras, tales como propiedades magnéticas, eléctricas, entre otras, abriendo la puerta a la generación de nuevo conocimiento.

Tabla 4. Resumen de los resultados obtenidos.

Ficha técnica	Monocapa de VO_2	Monocapa de BFO	Bicapa BFO/ VO_2 (BFO de 30 nm)	Bicapa BFO/ VO_2 BFO de 60 nm)
Temperatura de transición	332.8 [K]	N/A	322.25 [K]	327.25 [K]
Variación de resistencia	4 órdenes de magnitud	N/A	3 órdenes de magnitud	1 orden de magnitud
Rugosidad	0.988 nm	0.569 nm	10.1 nm	16.52 nm
Tamaño de grano	26 nm	20 nm	63 nm	67 nm
Tasa de crecimiento	1.3 nm/min	2.4 nm/min	---	---

Capítulo 5

5. Conclusiones

Se obtuvieron los parámetros de crecimiento para películas basadas en BFO y VO₂, junto con una metodología que permite obtener un buen acoplamiento entre películas y los estados de oxidación deseados de vanadio, hierro y bismuto, esto respaldado por las caracterizaciones de EDS, XPS y DRX.

La tasa de crecimiento de estos materiales en el equipo Sputtering utilizado se determinó por las técnicas de perfilometría, XRR y SEM. Las monocapas BFO y VO₂ se obtuvieron con crecimiento ordenado, buena adherencia (sin delaminación), rugosidad (entre 0,2 y 2,3 nm) y tamaño de grano (entre 20 y 32 nm). Las mediciones de AFM muestran diferencias en la topografía de las monocapas y bicapas individuales, se observó un cambio en el diámetro promedio del grano de 20 nm a 67 nm y un cambio

en la rugosidad de 0,2 nm a casi 16 nm en las bicapas BFO/VO₂. Además, se evidencia un crecimiento ordenado sin grietas (AFM) y columnar continuo (SEM) lo que es evidencia del buen acople entre las capas.

El análisis estructural indicó que tanto las películas de VO₂(M) como las de BFO son policristalinas. La temperatura de transición de fase de las bicapas estuvo entre los 322 y 327 K. El cambio de resistencia para las bicapas fue de máximo tres órdenes de magnitud. Debido a la naturaleza policristalina de las películas de VO₂, se argumentó que un proceso de deformación entre granos con diferentes orientaciones es un mecanismo físico plausible detrás de la transición de fase observada en estas películas delgadas.

El espesor de la capa superior de BFO en este nuevo tipo de heteroestructura, juega un papel muy importante, ya que permite que la MIT del VO₂ modifique las propiedades eléctricas en las bicapas obtenidas.

Se presenta un sistema funcional de bicapas BFO/VO₂/Al₂O₃ que permite el control de las propiedades eléctricas por medio de la temperatura y el espesor de BFO, este sistema correlaciona bidireccionalmente propiedades como el voltaje, temperatura y parámetros de red, lo que es prometedor para el estudio de heteroestructuras cuya base sea el acoplamiento MIT-Multiferroico.

Aunque es necesaria más investigación, los resultados obtenidos sugieren que la heteroestructura estudiada podría representar un sistema flexible y funcional con un gran potencial académico y tecnológico que va más allá del conocimiento actual.

5.1 Pasantía internacional

Se realizó una pasantía de 6 meses, entre las fechas ----- en el laboratorio de nano superficies, de la universidad de Chile, en Santiago de Chile, bajo la dirección del Dr. Víctor M. Fuenzalida.

5.2 Generación de nuevo conocimiento

Artículos científicos:

[1] J. Martínez, E. Mosquera-Vargas, V. Fuenzalida, M. Flores, G. Bolaños, and J. Diosa, "Surface and Electrical Characterization of Bilayers Based on BiFeO₃ and VO₂," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 15, p. 2578, Jul. 2022, doi: 10.3390/nano12152578.

[2] J. Martinez *et al.*, "General aspects of the physical behavior of polycrystalline BiFeO₃/VO₂ bilayers grown on sapphire substrates," *Appl. Phys. A*, vol. 128, no. 8, p. 720, Aug. 2022, doi: 10.1007/s00339-022-05798-1.

5.3 Apropiación social del conocimiento

Trabajos Presentados En Congresos Nacionales E Internacionales:

1. Certificado de presentación de póster en el "2020 Express Conference on the Physics of Materials and Their Applications in Energy Harvesting", "Growth and characterization of bilayers based on BiFeO₃ and VO₂", evento online realizado del 17 al 19 de Agosto del 2020.
2. Certificado de Ponencia oral en el XXVIII International Materials Research Congress Cancun," Study of the structural compatibility and the interface between bilayers based on BiFeO₃ and VO₂", México, agosto 18 al 23, 2019.
3. Certificado de presentación de póster en el XXVII Congreso Nacional De Física, "Crecimiento de películas delgadas BiFeO₃ por la técnica de sputtering", Cartagena del 3 al 6 de octubre de 2017.
4. Certificado de presentación de Póster en el V congreso de Ingeniería Física. Medellín-Colombia, "Magnetorresistencia en películas de BiFeO₃ por SOLGEL", 26 al 30 de septiembre de 2016.

6. Referencias

- [1] J. A. Saucedo, "Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos," *Revista de la Escuela de Física*, vol. 2, no. 1, pp. 11–37, Sep. 2019, doi: 10.5377/ref.v2i1.8291.
- [2] R. Ramesh and N. A. Spaldin, "Multiferroics: progress and prospects in thin films," *Nature Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 21–29, Jan. 2007, doi: 10.1038/nmat1805.
- [3] J. Ordoñez, "Caracterización magnetoeléctrica en películas delgadas de BiFeO₃," Tesis pregrado, Universidad del Valle, Cali, 2009.

- [4] J. M. Caicedo, J. A. Zapata, M. E. Gómez, and P. Prieto, "Magnetoelectric coefficient in BiFeO₃ compounds," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, p. 07E306, Apr. 2008, doi: 10.1063/1.2839276.
- [5] R. Patel and P. S. Sawadh, "Capitalizing multiferroic properties of BiFeO₃ for spintronics," *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP)*, vol. 7, no. 1, pp. 31–35, 2015, doi: 10.9790/4861-07113135.
- [6] J. B. Neaton, C. Ederer, U. v. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, "First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃," *Physical Review B*, vol. 71, no. 1, p. 014113, Jan. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.014113.
- [7] M. Kumar and K. L. Yadav, "Magnetic field induced phase transition in multiferroic BiFe_{1-x}Ti_xO₃ ceramics prepared by rapid liquid phase sintering," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 11, p. 112911, Sep. 2007, doi: 10.1063/1.2784179.
- [8] F. Zavaliche *et al.*, "Multiferroic BiFeO₃ films: domain structure and polarization dynamics," *Phase Transitions*, vol. 79, no. 12, pp. 991–1017, Dec. 2006, doi: 10.1080/01411590601067144.
- [9] A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, "Phase transitions in multiferroic BiFeO₃ crystals, thin-layers, and ceramics: enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail,'" *Phase Transitions*, vol. 79, no. 12, pp. 1019–1042, Dec. 2006, doi: 10.1080/01411590601067235.
- [10] R. J. Suess *et al.*, "Ultrafast Phase Transition Dynamics in Strained Vanadium Dioxide Films," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 4, no. 22, p. 1700810, Nov. 2017, doi: 10.1002/admi.201700810.
- [11] J. Narayan and V. M. Bhosle, "Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 10, p. 103524, Nov. 2006, doi: 10.1063/1.2384798.
- [12] H. A. Basantani *et al.*, "Enhanced electrical and noise properties of nanocomposite vanadium oxide thin films by reactive pulsed-dc magnetron sputtering," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 26, p. 262108, Jun. 2012, doi: 10.1063/1.4731240.
- [13] W. Eerenstein, F. D. Morrison, J. Dho, M. G. Blamire, J. F. Scott, and N. D. Mathur, "Comment on 'Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures,'" *Science*, vol. 307, no. 5713, pp. 1203–1203, Feb. 2005, doi: 10.1126/science.1105422.
- [14] B.D. Cullity and C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed. New Jersey: IEEE Press, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009.

- [15] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, Aug. 2006, doi: 10.1038/nature05023.
- [16] H. Schmid, "Multi-ferroic magnetoelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, Jan. 1994, doi: 10.1080/00150199408245120.
- [17] A. N. Kalinkin and V. M. Skorikov, "BiFeO₃ films and single crystals as a promising inorganic material for spintronics," *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 11, pp. 1794–1809, Nov. 2010, doi: 10.1134/S0036023610110173.
- [18] H. Bea *et al.*, "Integration of Multiferroic BiFeO₃ Thin Films into Heterostructures for Spintronics," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 44, no. 7, pp. 1941–1945, Jul. 2008, doi: 10.1109/TMAG.2008.924540.
- [19] T. Saerbeck *et al.*, "Coupling of magnetism and structural phase transitions by interfacial strain," *J Mater Res*, vol. 29, no. 20, pp. 2353–2365, Oct. 2014, doi: 10.1557/jmr.2014.253.
- [20] F. Yang, N. Kemik, M. D. Biegalski, H. M. Christen, E. Arenholz, and Y. Takamura, "Strain engineering to control the magnetic and magnetotransport properties of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 9, p. 092503, Aug. 2010, doi: 10.1063/1.3484147.
- [21] J. T. Heron *et al.*, "Electric-Field-Induced Magnetization Reversal in a Ferromagnet-Multiferroic Heterostructure," *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 21, p. 217202, Nov. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.217202.
- [22] J. de la Venta, S. Wang, J. G. Ramirez, and I. K. Schuller, "Control of magnetism across metal to insulator transitions," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 12, p. 122404, Mar. 2013, doi: 10.1063/1.4798293.
- [23] David. J. Sellmyer and R. Skomski, *Advanced Magnetic Nanostructures*, 1st ed. Boston, MA: Springer US, 2006. doi: 10.1007/b101199.
- [24] S. Chikazumi, S. H. Charap, and J. Wiley & sons, *Physics of Magnetism*, 99th ed., vol. 27. Michigan: Wiley Series on the Science and Technology of Materials, 1964 doi: 10.1103/PhysRevB.90.184108.
- [25] N. A. Spaldin and M. Fiebig, "The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics," *Science*, vol. 309, no. 5733, pp. 391–392, Jul. 2005, doi: 10.1126/science.1113357.
- [26] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, and R. Ramesh, "Multiferroics: Past, present, and future," *Physics Today*, vol. 63, no. 10, pp. 38–43, Oct. 2010, doi: 10.1063/1.3502547.

- [27] M. Elena Fuentes-montero *et al.*, “Nueva ruta para la obtención de multiferroicos magnetoeléctricos monofásicos,” *Tecnociencia Chihuahua*, vol. 1, no. 2, 2007.
- [28] M. M. Vopson, “Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 40, no. 4, pp. 223–250, Jul. 2015, doi: 10.1080/10408436.2014.992584.
- [29] F. S. Galasso, *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, vol. 1969. International Series of Monographs in Solid State Physics, 2013.
- [30] A. Navrotsky and D. J. Weidner, *Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science*. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 1989. doi: 10.1029/GM045.
- [31] P. Kayser González, “Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura,” Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2014.
- [32] C. M. Fernández-Posada *et al.*, “A novel perovskite oxide chemically designed to show multiferroic phase boundary with room-temperature magnetoelectricity,” *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, p. 12772, Nov. 2016, doi: 10.1038/ncomms12772.
- [33] J. de la Venta, S. Wang, T. Saerbeck, J. G. Ramírez, I. Valmianski, and I. K. Schuller, “Coercivity enhancement in V_2O_3 /Ni bilayers driven by nanoscale phase coexistence,” *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 6, p. 062410, Feb. 2014, doi: 10.1063/1.4865587.
- [34] J. de la Venta, S. Wang, J. G. Ramirez, and I. K. Schuller, “Control of magnetism across metal to insulator transitions,” *Appl Phys Lett*, vol. 102, no. 12, p. 122404, Mar. 2013, doi: 10.1063/1.4798293.
- [35] A. Cardona Rodríguez *et al.*, “Resistive switching in multiferroic BiFeO₃ films: Ferroelectricity versus vacancy migration,” *Solid State Communications*, vol. 288, pp. 38–42, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.ssc.2018.11.005.
- [36] M. Graf, M. Sepiarsky, S. Tinte, and M. G. Stachiotti, “Phase transitions and antiferroelectricity in BiFeO₃ from atomic-level simulations,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 18, p. 184108, Nov. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.184108.
- [37] P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, and M. Szymanski, “Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO₃,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, no. 10, pp. 1931–1940, Apr. 1980, doi: 10.1088/0022-3719/13/10/012.
- [38] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, “The atomic structure of BiFeO₃,” *Solid State Communications*, vol. 7, no. 9, pp. 701–704, May 1969, doi: 10.1016/0038-1098(69)90597-3.

- [39] J.-G. Park, M. D. Le, J. Jeong, and S. Lee, "Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO₃," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, no. 43, p. 433202, Oct. 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/43/433202.
- [40] S. v Khikhlovskiy, G. Blake, and S. VVKhikhlovskiy, "The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO₃)-a candidate multiferroic material in nanoscience," 2010.
- [41] A. Palewicz, I. Sosnowska, R. Przeniosło, and A. W. Hewat, "BiFeO₃ Crystal Structure at Low Temperatures," *Acta Physica Polonica A*, vol. 117, no. 2, pp. 296–301, Feb. 2010, doi: 10.12693/APhysPolA.117.296.
- [42] R. Palai *et al.*, "β phase and γ-β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃," *Physical Review B*, vol. 77, no. 1, p. 014110, Jan. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.014110.
- [43] T.-H. Yang, S. Nori, H. Zhou, and J. Narayan, "Defect-mediated room temperature ferromagnetism in vanadium dioxide thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 10, p. 102506, Sep. 2009, doi: 10.1063/1.3224202.
- [44] T. Peterseim, M. Dressel, M. Dietrich, and A. Polity, "Optical properties of VO₂ films at the phase transition: Influence of substrate and electronic correlations," *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 7, p. 075102, Aug. 2016, doi: 10.1063/1.4961406.
- [45] K. Okimura and J. Sakai, "Changes in Lattice Parameters of VO₂ Films Grown on *c*-Plane Al₂O₃ Substrates across Metal–Insulator Transition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 4, p. 045504, Apr. 2009, doi: 10.1143/JJAP.48.045504.
- [46] Ch. Leroux, G. Nihoul, and G. van Tendeloo, "From VO₂(B) to VO₂(R): theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy," *Phys Rev B*, vol. 57, no. 9, pp. 5111–5121, Mar. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.5111.
- [47] M. B. Sahana, G. N. Subbanna, and S. A. Shivashankar, "Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of VO₂ deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 11, pp. 6495–6504, Dec. 2002, doi: 10.1063/1.1518148.
- [48] F. J. Morin, "Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature," *Physical Review Letters*, vol. 3, no. 1, pp. 34–36, Jul. 1959, doi: 10.1103/PhysRevLett.3.34.
- [49] Y. Zhang, "VO₂(B) conversion to VO₂(A) and VO₂(M) and their oxidation resistance and optical switching properties," *Materials Science-Poland*, vol. 34, no. 1, pp. 169–176, Mar. 2016, doi: 10.1515/msp-2016-0023.

- [50] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, "X-ray diffraction study of metallic VO₂," *Physical Review B*, vol. 10, no. 2, pp. 490–495, Jul. 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.10.490.
- [51] W.-K. Hong, S. Cha, J. I. Sohn, and J. M. Kim, "Metal-Insulator Phase Transition in Quasi-One-Dimensional VO₂ Structures," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, pp. 1–15, 2015, doi: 10.1155/2015/538954.
- [52] Y. Slimani *et al.*, "Study of tungsten oxide effect on the performance of BaTiO₃ ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 14, pp. 13509–13518, Jul. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01718-x.
- [53] Y. Slimani *et al.*, "Investigation of structural, morphological, optical, magnetic and dielectric properties of (1-x)BaTiO₃/xSr_{0.92}Ca_{0.04}Mg_{0.04}Fe₁₂O₁₉ composites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 510, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166933.
- [54] Y. Slimani *et al.*, "Calcination effect on the magneto-optical properties of vanadium substituted NiFe₂O₄ nanoferrites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01243-x.
- [55] Y. Slimani *et al.*, "Role of WO₃ nanoparticles in electrical and dielectric properties of BaTiO₃-SrTiO₃ ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 10, pp. 7786–7797, May 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03317-7.
- [56] Y. Slimani *et al.*, "(BaTiO₃)_{1-x} + (Co_{0.5}Ni_{0.5}Nb_{0.06}Fe_{1.94}O₄)_x nanocomposites: Structure, morphology, magnetic and dielectric properties," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 104, no. 11, pp. 5648–5658, Nov. 2021, doi: 10.1111/jace.17931.
- [57] A. D. Korkmaz *et al.*, "Microstructural, Optical, and Magnetic Properties of Vanadium-Substituted Nickel Spinel Nanoferrites," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 32, no. 4, pp. 1057–1065, Apr. 2019, doi: 10.1007/s10948-018-4793-6.
- [58] Y. Slimani *et al.*, "Study on the addition of SiO₂ nanowires to BaTiO₃: Structure, morphology, electrical and dielectric properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 156, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110183.
- [59] M. A. Almessiere, Y. Slimani, H. Güngüneş, H. S. el Sayed, and A. Baykal, "AC susceptibility and hyperfine interactions of vanadium substituted barium nanohexaferrites," *Ceramics International*, vol. 44, no. 15, pp. 17749–17758, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.242.
- [60] T. M. Alfareed *et al.*, "Structure, magnetoelectric, and anticancer activities of core-shell Co_{0.8}Mn_{0.2}R_{0.02}Fe_{1.98}O₄/BaTiO₃ nanocomposites (R = Ce, Eu, Tb, Tm, or Gd)," *Ceramics*

- International*, vol. 48, no. 10, pp. 14640–14651, May 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.358.
- [61] C. A. Narváez, C. F. Villaquirán Raigoza, and A. P. González Nieva, “Modificación de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas del BiFeO₃ por la incorporación de Ba y Nb,” *Química Nova*, Nov. 2016, doi: 10.21577/0100-4042.20160185.
- [62] K. Chakrabarti, B. Sarkar, V. D. Ashok, S. S. Chaudhuri, and S. K. De, “Enhanced magnetic and dielectric behavior in Co doped BiFeO₃ nanoparticles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 381, pp. 271–277, May 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.12.085.
- [63] Q. Li *et al.*, “Influence of Vanadium Substitution on Phase Structure, Magnetic and Dielectric Properties of BiFeO₃Ceramics,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 5–10, Mar. 2018, doi: 10.4283/JMAG.2018.23.1.005.
- [64] M. Yadav *et al.*, “Crystal structure refinement, dielectric and magnetic properties of A-site and B-site co-substituted Bi_{0.90}Nd_{0.10}Fe_{1-x}Ti_xO₃ (x=0.00, 0.02, 0.05 & 0.07) ceramics,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 750, pp. 848–856, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.042.
- [65] S. M. Wu *et al.*, “Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 9, pp. 756–761, Sep. 2010, doi: 10.1038/nmat2803.
- [66] M. Ramirez, “Ferromagnetismo y ferroelectricidad en heteroestructuras multiferroicas de BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si(100),” Tesis Doctoral, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, 2017.
- [67] C. Domínguez, J. E. Ordoñez, M. E. Gómez, and W. Lopera, “Study of exchange bias effect in bilayers based on La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ and BiFeO₃,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 480, p. 012029, Apr. 2014, doi: 10.1088/1742-6596/480/1/012029.
- [68] C. Dominguez Ordoñez, “Crecimiento Y Caracterizacion De Bicapas Basadas En BiFeO₃ Y La₂/3Sr₁3MnO₃,” Tesis Maestria en Física, Universidad del Valle, Santiago de Cali, 2016.
- [69] J. Wang *et al.*, “Temperature dependence of exchange bias in NiFe₂O₄/BiFeO₃ bilayers,” *Applied Surface Science*, vol. 517, no. December 2019, p. 146165, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146165.
- [70] C. lu Chang, W. Wang, D. Lv, R. ze Geng, J. cheng Liu, and H. Huang, “Dielectric properties of an antiferroelectric/ferroelectric BiFeO₃/Co bilayer structure,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 14, pp. 22907–22918, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.064.
- [71] D. Li *et al.*, “Magnetization and Resistance Switchings Induced by Electric Field in Epitaxial Mn:ZnO/BiFeO₃ Multiferroic Heterostructures at Room Temperature,” *ACS Applied*

- Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 6, pp. 3977–3984, Feb. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b11265.
- [72] J. E. Ordoñez, M. E. Gomez, W. Lopera, and P. Prieto, “Enhanced electric and magnetic properties in LCMO/BTO bilayer deposited by Pulsed Laser Deposition,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 480, p. 012031, Apr. 2014, doi: 10.1088/1742-6596/480/1/012031.
- [73] J. E. Ordonez, M. E. Gomez, W. Lopera, and P. Prieto, “Ferroelectric/Ferromagnetic Bilayers Based on Oxide Materials by Pulsed-Laser Deposition,” *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, no. 8, pp. 4586–4589, Aug. 2013, doi: 10.1109/TMAG.2013.2260732.
- [74] P. Zheng *et al.*, “Photo-induced negative differential resistance in a resistive switching memory device based on BiFeO₃/ZnO heterojunctions,” *Applied Materials Today*, vol. 14, pp. 21–28, 2019, doi: 10.1016/j.apmt.2018.11.007.
- [75] L. Bégon-Lours *et al.*, “High-Temperature-Superconducting Weak Link Defined by the Ferroelectric Field Effect,” *Physical Review Applied*, vol. 7, no. 6, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1103/PhysRevApplied.7.064015.
- [76] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak, and F. Tsui, “Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO₃ substrate,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 22, pp. 3547–3549, Nov. 2000, doi: 10.1063/1.1328762.
- [77] N. v. Burbure, P. A. Salvador, and G. S. Rohrer, “Orientation and Phase Relationships between Titania Films and Polycrystalline BaTiO₃ Substrates as Determined by Electron Backscatter Diffraction Mapping,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 9, pp. 2530–2533, Jun. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03878.x.
- [78] H.-J. Feng, “Photovoltaic and magnetic properties of BiFeO₃/TiO₂ heterostructures under epitaxial strain and an electric field,” *Mater Chem Phys*, vol. 153, pp. 405–409, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.034.
- [79] A. Sarkar, G. G. Khan, A. Chaudhuri, A. Das, and K. Mandal, “Multifunctional BiFeO₃/TiO₂ nano-heterostructure: Photo-ferroelectricity, rectifying transport, and nonvolatile resistive switching property,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 3, p. 033112, Jan. 2016, doi: 10.1063/1.4940118.
- [80] Y. Zhang, A. M. Schultz, L. Li, H. Chien, P. A. Salvador, and G. S. Rohrer, “Combinatorial substrate epitaxy: A high-throughput method for determining phase and orientation relationships and its application to BiFeO₃/TiO₂ heterostructures,” *Acta Materialia*, vol. 60, no. 19, pp. 6486–6493, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.07.060.

- [81] Mi. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. New Jersey: John Wiley & Sons, INC Publication, 2005.
- [82] J. A. Jativa Herrera, “Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ sobre sustratos de SrTiO_3 por la Técnica Magnetrón Sputtering,” Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia, Bogota, 2014. [Online]. Available: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/21653>
- [83] Davidsbn, “Sputter deposition,” https://Inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Sputter_deposition, 2015.
- [84] P. D. Davidse, “Theory and practice of RF sputtering,” *Vacuum*, vol. 17, no. 3, pp. 139–145, Mar. 1967, doi: 10.1016/0042-207X(67)93142-9.
- [85] M. Elena Pina, “Procesos de imanación en sistemas magnéticos con anisotropía de canje,” Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, 2004. [Online]. Available: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/4588/1/T26134.pdf>
- [86] K. Han *et al.*, “Enhanced metal-insulator transition in freestanding VO_2 down to 5 nm thickness.”
- [87] C. Kang *et al.*, “Enhanced thermochromic properties of vanadium dioxide (VO_2)/glass heterostructure by inserting a Zr-based thin film metallic glasses ($\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$) buffer layer,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 8, no. 10, Sep. 2018, doi: 10.3390/app8101751.
- [88] Y.-H. Wu *et al.*, “Development of a combined XRF/XPS surface-analysis system for the surface-layer quantification of 28Si spheres,” *ACTA IMEKO*, vol. 10, no. 1, p. 290, Mar. 2021, doi: 10.21014/acta_imeko.v10i1.877.
- [89] Profcontrol, “Oxford INCA Energy 350 EDX EDS System INCA PentaFET-x3 Si(Li) Detector + Computer,” <https://profcontrol.de/Oxford-INCA-Energy-350-EDX-EDS-System-INCAPentaFET-x3-SiLi-Detector-Computer>, 2022.
- [90] ROBERT SUM and PIETERVAN SCHENDEL, *Easy scan DFM*. Switzerland, 2003.
- [91] J. Goldstein *et al.*, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis,” *Geological Magazine*, vol. 140, no. 6, pp. 728–729, Nov. 2003, doi: 10.1017/S0016756803238838.
- [92] Malvern Panalytical Ltd, “Reflectometría de rayos X (XRR),” *Spectris company*, 2023. <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/xray-analysis/xray-scattering/x-ray-reflectometry>
- [93] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc , 2005.

- [94] Q. Xu, Y. Sheng, X. Xue, X. Yuan, Z. Wen, and J. Du, "Exchange bias in BiFeO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ bilayers," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 8S3, p. 08NM01, Aug. 2014, doi: 10.7567/JJAP.53.08NM01.
- [95] L. Eckertová, "Mechanism of Film Formation," in *Physics of Thin Films*, Boston, MA: Springer US, 1977, pp. 72–114. doi: 10.1007/978-1-4615-7589-4_4.
- [96] C. Chen *et al.*, "Influence of defects on structural and electrical properties of VO₂ thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 2, p. 023707, Jul. 2011, doi: 10.1063/1.3609084.
- [97] T. Lin, L. Wang, X. Wang, Y. Zhang, and Y. Yu, "Influence of lattice distortion on phase transition properties of polycrystalline VO₂ thin film," *Applied Surface Science*, vol. 379, pp. 179–185, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.007.
- [98] P. A. Cox, "The Electronic Structure of Transition Metal Oxides and Chalcogenides," 1996, pp. 255–270. doi: 10.1007/978-1-4613-1149-2_15.
- [99] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [100] V. Théry *et al.*, "Role of thermal strain in the metal-insulator and structural phase transition of epitaxial VO₂ films," *Physical Review B*, vol. 93, no. 18, p. 184106, May 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.184106.
- [101] Ch. Leroux, G. Nihoul, and G. van Tendeloo, "From VO₂(B) to VO₂(R) : Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy," *Physical Review B*, vol. 57, no. 9, pp. 5111–5121, Mar. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.5111.
- [102] Z. Ding, Y. Cui, D. Wan, H. Luo, and Y. Gao, "High-performance thermal sensitive VO₂ (B) thin films prepared by sputtering with TiO₂ (A) buffer layer and first-principles calculations study," *RSC Advances*, vol. 7, no. 47, pp. 29496–29504, 2017, doi: 10.1039/C7RA03239K.
- [103] Y. K. Dou *et al.*, "Oxidizing annealing effects on VO₂ films with different microstructures," *Applied Surface Science*, vol. 345, pp. 232–237, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.03.044.
- [104] D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J. C. Kieffer, and M. A. el Khakani, "Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 5, p. 051910, Aug. 2005, doi: 10.1063/1.2001139.

- [105] C. Ba, S. T. Bah, M. D'Auteuil, P. v. Ashrit, and R. Vallée, "Fabrication of High-Quality VO₂ Thin Films by Ion-Assisted Dual ac Magnetron Sputtering," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 23, pp. 12520–12525, Dec. 2013, doi: 10.1021/am403807u.
- [106] F. H. Chen *et al.*, "Control of the Metal–Insulator Transition in VO₂ Epitaxial Film by Modifying Carrier Density," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 6875–6881, Apr. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b00540.
- [107] V. R. Morrison *et al.*, "A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO₂ revealed by ultrafast electron diffraction," *Science*, vol. 346, no. 6208, pp. 445–448, Oct. 2014, doi: 10.1126/science.1253779.
- [108] Z. Hu *et al.*, "Ferroelectric memristor based on Pt/BiFeO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterostructure," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 10, p. 102901, Mar. 2013, doi: 10.1063/1.4795145.
- [109] H. Sun *et al.*, "BiFeO₃ -Based Flexible Ferroelectric Memristors for Neuromorphic Pattern Recognition," *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 1081–1089, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsaelm.0c00094.