

# ABSTRACT

The essential aim of this investigation is to survey the magnetoelectric properties of  $BiMnO_3$  (BMO) in epitaxial thin film. We synthesized the perovskite manganite  $BiMnO_3$  (BMO) with a conventional ceramic technique, obtaining a target mixing precursors  $Bi_2O_3$  and  $Mn_2O_3$  stoichiometrically. We deposited thin films of BMO onto (001)-oriented  $SrTiO_3$  (STO) and  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  substrates using the magnetron sputtering r.f. technique. We optimized the deposition parameters; we characterized the thin films structurally, electrically, and magnetically. For structural analysis, we used X-ray diffraction (XRD), (AFM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Sharp and narrow peaks of the STO along with strong reflections stemming from BMO layer close to the substrate peaks, reveal a highly textured growth mode in the X-ray spectra, suggesting good growth along the (a00) orientations. The thin films have a monoclinic-type structure with (111) and (222) orientations on the (100) STO. An AFM survey displays quantitative values of the roughness and grain size about 0.025 and 0.5  $\mu m$ . We made a SEM study. Micrographs of powder samples of BMO present porosity with grain sizes between 1 to 6  $\mu m$ . A thin film deposited onto a  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  is not of good quality. Another film deposited onto a STO (100) is very compact confirming that it is a good quality one. We elaborated an EDS analysis. A powder image indicates a strong Bi peak with the appearance of small Mn and O peaks. Thin film Images of BMO as on  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  as on STO (100) show some differences in the Bi peaks. The XPS study allows us to identify elements like their concentrations, their chemical state, and the composition of surfaces. Typical scans of low resolution and detailed high resolution scans allow us to identify the atomic substances that we expected. Electric, dielectric and ferroelectric measurements of BMO ceramic samples and thin films onto (100)-oriented STO: Nb 0.1% and  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  indicate a high insulating state with a resistance of  $\sim 1.9 \times 10^{11} \Omega$ . We observed two ferromagnetic transitions around

50 and 100 K. We measured capacitance  $C_p$ , dissipation factor ( $\text{Tan}\delta$ ), and conductivity on ceramic samples as function of temperature using ten frequencies between 20 Hz and 1 MHz observing a possible ferroelectric-paraelectric transition around 630 K. We achieved ferroelectric hysteresis loops on bulk samples and on thin films. The saturation polarization  $P_s$ , remnant polarization  $P_r$ , and coercive field  $F_c$  for a ceramic sample measured at 220 and 300 K are  $0.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $0.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 9.5 KV/cm;  $0.23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $0.11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , and 9.2 KV/cm, respectively. Thin films onto (100)-oriented STO: Nb 0.1 % and  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  show the same behavior. Their respective values of  $P_s$ ,  $P_r$  and  $F_c$  measured at 105, 122 and 300 K are:  $1.51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $1.0751 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 2.4 KV/cm;  $2.21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $1.50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 2.2 KV/cm; and  $0.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and 12 KV/cm. We observed M-H hysteresis loops at different temperatures for a polycrystalline sample, the saturation magnetization decreases from 2.8 to  $0.2 \mu_B$  by increasing temperature from 5 to 120 K. We improved magnetic measurements with epitaxial thin films, obtaining a saturation magnetization of  $3.2 \mu_B$  at 5 K. Zero field cooling and field cooling measurements show ferromagnetic transitions at 50 K. We did two theoretical studies using the Density Functional Theory (DFT) to liken to our experimental results analyzing a cubic perovskite structure. One for BMO and another for this composite doped with terbium 50%. We obtained plots of the energy vs. volume, fitting these curves with the Murnaghan's Equation and finding the structural parameters. Values for a primitive cell of BMO: lattice constant = 3.836 Å, 188.6 GPa volume modulus, and  $380.80 \text{ bohr}^3$  volume of the primitive cell. For another composite, they were: lattice constant = 8.482 Å, as well as 118.6 GPa volume modulus. We performed calculations for the density of states and band structures for both composites.

# RESUMEN

El objetivo central de este trabajo es analizar las propiedades magnetoeléctricas del compuesto monofásico  $BiMnO_3$  (BMO) en forma de película delgada epitaxial. Sintetizamos la perovskita manganita  $BiMnO_3$  (BMO) utilizando un método cerámico convencional y obtuvimos un blanco al mezclar los materiales precursores  $Bi_2O_3$  y  $Mn_2O_3$  estequiométricamente. Depositamos películas delgadas de BMO sobre sustratos orientados (001) de  $SrTiO_3$  (STO) y  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  utilizando la técnica del magnetrón sputtering r.f. Hemos Optimizado los parámetros; Caracterizamos las películas estructural, eléctrica y magnéticamente. Para el análisis estructural, utilizamos difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía de registro electrónica (SEM), espectroscopía de energía dispersada (EDS), y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Picos definidos y delgados de rayos X del sustrato STO junto con reflexiones provenientes de la capa de BMO cercanas a los picos del sustrato, indican un modo de crecimiento altamente texturizado en el espectro de rayos X, presentando un buen crecimiento a lo largo de las orientaciones (a00). Las películas delgadas tienen un tipo de estructura monoclinica con las orientaciones (111) y (222) sobre la (100) de STO. Un análisis de AFM presenta valores cualitativos de la rugosidad y del tamaño de grano alrededor de 0.025 y 0.5  $\mu m$ . Hemos realizado un estudio de SEM. Micrografías de muestras en polvo de BMO presentan porosidad con tamaños de grano de 1 y 6  $\mu m$ . Una película delgada depositada sobre  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  no es de buena calidad. Otra depositada sobre STO (100) es muy compacta confirmando que es de buena calidad. Hemos elaborado un análisis de EDS. Una imagen de una muestra en polvo muestra un pico fuerte de Bi con la aparición de picos pequeños de Mn y O. Imágenes de películas delgadas de BMO tanto en  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  como es STO (100) muestran algunas diferencias en los picos. El estudio de XPS nos permite identificar los elementos como sus concentraciones, su estado químico, y la composición de las superficies. Típicos registros de baja resolución y registros detallados de

alta resolución nos han permitido identificar las sustancias atómicas que esperábamos. Mediciones eléctricas, dieléctricas, y ferroeléctricas de muestras cerámicas de BMO y películas delgadas sobre STO (100): Nb 0.1 % y *Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si* indican un alto estado aislante con una resistencia aproximada de  $1.9 \times 10^{11} \Omega$ . Hemos observado dos transiciones ferromagnéticas alrededor de 50 y 100 K. Hemos Medido la capacitancia  $C_p$ , el factor de disipación ( $\text{Tan}\delta$ ), y la conductividad de muestras cerámicas en función de la temperatura utilizando frecuencias entre 20 Hz y 1MHz observando una posible transición ferroeléctrica-paraeléctrica alrededor de 630 K. Hemos logrado ciclos de histéresis ferroeléctricos en muestras en bloque y en películas delgadas. La polarización de saturación  $P_s$ , polarización remanente  $P_r$  y el campo coercitivo  $F_c$  para una muestra cerámica medida a 220 y 300 K son:  $0.25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $0.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $9.5 \text{KV}/\text{cm}$ ;  $0.23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $0.11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , y  $9.2 \text{KV}/\text{cm}$ , respectivamente. Películas delgadas depositadas sobre (100) STO : Nb 0.1 % y *Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si* muestran el mismo comportamiento. Sus respectivos valores de  $P_s$ ,  $P_r$  y  $F_c$  medidos a 105, 122 y 300 K son:  $1.51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $1.0751 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $2.4 \text{KV}/\text{cm}$ ;  $2.21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $1.50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $2.2 \text{KV}/\text{cm}$ ;  $0.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $12 \text{KV}/\text{cm}$ . Hemos observado ciclos de histéresis M-H a diferentes temperaturas para una muestra policristalina, la magnetización de saturación disminuye de  $2.8$  a  $0.2 \mu_B$  al aumentar la temperatura de 5 a 120 K. Hemos mejorado las medidas magnéticas con películas delgadas epitaxiales, obteniendo una magnetización de saturación de  $3.2 \mu_B$  a 5 K. Mediciones Zero Field Cooling y Field Cooling muestran transiciones ferromagnéticas a 50 K. Hemos hecho dos estudios teóricos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para comparar nuestros resultados experimentales estudiando una estructura perovskita cúbica. Una de BMO y otra de este compuesto dopado con terbio en 50%. Hemos obtenido gráficas de la energía vs. el volumen, ajustando estas curvas con la ecuación de Murnaghan y hallamos los parámetros estructurales. Valores para una celda primitiva: constante de red =  $3.836 \text{ \AA}$ ,  $188.6 \text{ GPa}$  para el módulo de volumen y  $380.80 \text{ bohr}^3$  para el volumen de la celda primitiva. Para

el otro compuesto, los resultados fueron: constante de red = 8.482 Å y 118.6 GPa para el módulo de volumen. Hemos realizado cálculos para la densidad de estados y las estructuras de bandas de ambos compuestos.