

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA
COLEGIO DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA MOCHIS

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



“Estudio de propiedades físicas de películas ferroeléctricas BFO-BFN en heteroestructuras sobre AZO depositadas por erosión catódica”

TESIS

que como requisito para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

Presenta:

M.C. Julio Cesar Leal Zayas

Directores de tesis:

Dr. Ramón Álvaro Vargas Ortiz

Dr. José Martín Yáñez Limón



Universidad Autónoma de Sinaloa

Dirección General de Bibliotecas

Repositorio Institucional Buelna

Restricciones de uso



Todo el material contenido en la presente tesis está protegido por la Ley Federal de Derechos de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

Queda prohibido la reproducción parcial o total de esta tesis. El uso de imágenes, tablas, gráficas, texto y demás material que sea objeto de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente correctamente mencionando al o los autores del presente estudio empírico. Cualquier uso distinto, como el lucro, reproducción, edición o modificación sin autorización expresa de quienes gozan de la propiedad intelectual, será perseguido y sancionado por el Instituto Nacional de Derechos de Autor.

Esta obra está bajo una Licencia [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Dirección General de Bibliotecas
Ciudad Universitaria
Av. de las Américas y Blvd.
Universitarios
C.P. 80010 Culiacán Sin. Méx.
Tel (667) 713 78 32 y
(667) 712 50 57
dgbuas@uas.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

Al la Universidad Autónoma de Sinaloa, Facultad de Ingeniería Mochis por el acceso a materiales e infraestructura.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca de doctorado otorgada.

Al Dr. Ramón Álvaro Vargas Ortiz por la confianza, enseñanzas, conocimiento, asesoría académica y sobre todo su amistad y paciencia.

A Dr. José Martín Yáñez Limón y Dr. Rafael Ramírez Bon por abrirnos las puertas en su equipo de trabajo para permitirme realizar mi estancia y caracterización de materiales, la gran atención, asesoría y conocimientos compartidos.

A mis compañeros de posgrado en la facultad de ingeniería Mochis por su amistad: Adrián Bórquez Mendívil, Jesús Mijael Millán Barreras, Silvia Karina Luna Arellanes, Alejandra Yadira Delgado Zavala, Narda Guadalupe Rosas García, Lizbeth Yamileth Pompa Reynaga, Susana Cortez Guerrero, Manuel Alonso Luque Román, Guadalupe Daniel Ávila Rubio, Diana Sánchez Ahumada y Conan Vargas Arana.

A mis compañeros de posgrado en el centro de investigación y estudios avanzados (CINVESTAV-QRO) por su amistad: Karla Mariela Moya Canul, Roberto Silva González, Francisco García Salinas, Eisaken Aviña Padilla y Jesús Iván Peña Flores.

A mis sinodales por sus enseñanzas, conocimiento y aportaciones:

Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez

Dr. Joaquín Flores Valenzuela

Dr. Clemente Guadalupe Alvarado Beltrán

Dra. Blanca Alicia García Grajeda

Dr. Rody Abraham Soto Rojo

A Cinvestav Querétaro y los auxiliares de investigación:

M.C. Rivelino Flores Farías

Q. en A. Martín Adelaido Hernández Landavérde

Agustín Galindo Sifuentes

Ing. Carlos Alberto Ávila Herrera

Joaquín Gerardo Raboño Borbolla

Ing. José Eleazar Urbina Álvarez

IBT. Liliana Naranjo Naranjo

DEDICATORIA

A mi madre Rosa Armida Zayas Yocupicio, que desde mis primeros días de estudio de primaria hasta el último día de doctorado me ha apoyado incondicionalmente, su ejemplo de determinación y resiliencia siempre ha sido un faro que sigo para lograr todos mis objetivos. Todo lo bueno y noble en mi es un reflejo de su esfuerzo indescriptible y una dedicación abrumadora.

Para usted con amor madre.

RESUMEN

En el presente trabajo se crecieron películas delgadas $\text{BiFeO}_3 - \text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BFO-BFN) por erosión catódica sobre ZnO dopado con Al (AZO) y se evaluaron sus propiedades estructurales, ópticas, ferroeléctricas y fotovoltaicas. Los blancos cerámicos fueron fabricados a partir de una ruta de reacción en estado sólido modificada, donde se obtuvieron cerámicas representativas de alta densidad relativa ($\rho > 95\%$), con estructura perovskita de fase romboédrica sin fases secundarias en los patrones de difracción de rayos X, un band gap dentro del rango de luz visible y con un alto valor de polarización remanente ($P_r = 12.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). A partir de los blancos obtenidos, se realizó un estudio con el blanco de BiFeO_3 puro para determinar los parámetros de depósito y tratamiento térmico de películas delgadas y heteroestructuras. Las películas de BFO depositadas en 3 etapas con 4 tiempos de sinterizado diferente poseen una estructura perovskita R3c característica de materiales base BFO, sin embargo, la alta presencia de una fase secundaria ($\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$) presente en todas las muestras tuvo un fuerte impacto en las propiedades estructurales, tamaño de grano, rugosidad y propiedades fotoconductoras. Después de analizar las películas sinterizadas se seleccionó un tiempo de sinterizado fijo. Además, se determinó la necesidad de un flujo de oxígeno durante el sinterizado de la solución sólida BFO-BFN y de heteroestructuras BFO-BFN/AZO. En las películas de la solución sólida BFO-BFN se observó desde una coexistencia de fases hasta una transición de fase completa de romboédrica a cúbica, además de una fase secundaria rica en Bi ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$). La adición de BFN hasta un 30% suprimió por completo la presencia de fases secundarias, redujo el tamaño de grano (108.47 nm a 55.84 nm) y la rugosidad (25.0 nm a 7.76nm), aumentó el espesor (360 nm a 541.11nm), el band gap (2.63 eV a 2.71 eV) y la polarización remanente ($0.13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $1.19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Por último, el efecto fotovoltaico de la solución sólida mejoró debido a depósito en forma de heteroestructura BFO-BFN/AZO en la estequiometría BFO-BFN10. Esto se observa en el aumento de fotocorriente obtenido en películas polarizadas (de BFO-BFN10 = $3.52 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ a BFO-BFN10/AZO = $4.25 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$).

Palabras Clave: BiFeO_3 , solución sólida, cerámicos, películas delgadas, tiempo de sinterizado, band gap, ferroeléctricos, corriente – voltaje, fotovoltaico.

ABSTRACT

In the present work, $\text{BiFeO}_3 - \text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BFO-BFN) thin films were grown by sputtering on Al-doped ZnO (AZO) and their structural, optical, ferroelectric and photovoltaic properties were evaluated. The ceramic targets were fabricated from a modified solid-state reaction route, where representative ceramics of high relative density ($\rho > 95\%$), with a rhombohedral phase perovskite structure without secondary phases in the X-ray diffraction patterns, a band gap within the visible light range and with a high remnant polarization value ($P_r = 12.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) were obtained. From the obtained targets, a study was carried out with the pure BiFeO_3 target to determine the deposition and thermal treatment parameters of thin films and heterostructures. BFO films deposited in 3 steps with 4 different sintering times possess a characteristic R3c perovskite structure of BFO base materials, however, the high presence of a secondary phase ($\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$) present in all samples had a strong impact on the structural properties, grain size, roughness and photoconductive properties. After analyzing the sintered films, a fixed sintering time was selected. Furthermore, the need for an oxygen flow during sintering of the BFO-BFN solid solution and BFO-BFN/AZO heterostructures was determined. In the BFO-BFN solid solution films, a phase coexistence to a complete phase transition from rhombohedral to cubic was observed, in addition to a Bi-rich secondary phase ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$). The addition of BFN up to 30% completely suppressed the presence of secondary phases, reduced the grain size (108.47 nm to 55.84 nm) and roughness (25.0 nm to 7.76 nm), increased the thickness (360 nm to 541.11 nm), band gap (2.63 eV to 2.71 eV) and remnant polarization ($0.13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ to $1.19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Finally, the solid solution photovoltaic effect was enhanced due to deposition in the form of BFO-BFN/AZO heterostructure in the BFO-BFN10 stoichiometry. This is observed in the increase of photocurrent obtained in polarized films (from BFO-BFN10 = $3.52 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ to BFO-BFN10/AZO = $4.25 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$).

Key Words: BiFeO_3 , solid solution, ceramics, thin films, sintering time, band gap, ferroelectrics, current-voltage, photovoltaic.

OBJETIVOS

Objetivo General

Depositar películas delgadas de la solución sólida BFO-BFN en forma de heteroestructuras sobre AZO por erosión catódica y evaluar sus propiedades físicas

Objetivos Específicos

- Fabricar blancos cerámicos de sistemas base BFO dopado con BFN a través de la ruta de reacción en estado sólido para el proceso de erosión catódica.
- Determinar la estructura cristalina de cerámicos en bulto a través de difracción de rayos X (DRX).
- Fabricar películas delgadas base BFO dopado con BFN mediante erosión catódica como método de depósito.
- Determinar la estructura cristalina de películas delgadas base BFO dopado con BFN por DRX.
- Determinar la rugosidad de películas delgadas por microscopía de fuerza atómica.
- Obtener la microestructura y espesor de películas delgadas a través de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Calcular el ancho de banda prohibida de películas delgadas y polvos base BFO dopado con BFN a través de espectroscopía UV-Vis.
- Obtener tamaño de dominios ferroeléctricos de películas delgadas base BFO dopado con BFN a través de microscopía de respuesta piezoeléctrica.
- Evaluar las propiedades ferroeléctricas y eléctricas de películas delgadas base BFO dopado con BFN con diferentes contactos conductores (Au, Pt y Al).
- Estudiar el efecto fotovoltaico de películas delgadas base BFO dopado con BFN con diferentes contactos conductores (Au, Pt y Al).
- Fabricar heteroestructuras base BFO dopado con BFN sobre AZO mediante erosión catódica.

- Evaluar las propiedades ferroeléctricas y eléctricas de heteroestructuras base BFO dopado con BFN sobre AZO con diferentes contactos conductores (Au, Pt y Al).
- Estudiar el efecto fotovoltaico de heteroestructuras base BFO dopado con BFN sobre AZO con diferentes contactos conductores (Au, Pt y Al).

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	24
1.1. Generalidades.....	24
1.2. Antecedentes y estado del arte.....	30
1.3. Planteamiento del problema.....	32
1.4. Hipótesis	32
1.5. Justificación	32
2. ASPECTOS TEÓRICOS	33
2.1. Cerámicas, blancos y películas delgadas	33
2.1.1. Ruta de reacción en estado sólido.....	33
2.1.2. Densidad y método de Arquímedes	35
2.1.3. Depósito de películas por erosión catódica (sputtering)	36
2.1.4. Composición de heteroestructuras	37
2.2. Propiedades de los materiales ferroeléctricos	40
2.2.1. Estructura cristalina	40
2.2.2. Dominios ferroeléctricos.....	44
2.2.3. Propiedades eléctricas.....	48
2.2.4. Propiedades ópticas.....	50
2.2.5. Propiedades fotovoltaicas en bulto	53
2.3. Técnicas de caracterización de materiales ferroeléctricos	55
2.3.1. Difracción de rayos X	55
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	56
2.3.3. Microscopía de fuerza atómica	57
2.3.4. Microscopía de respuesta piezoeléctrica.....	58
2.3.5. Espectroscopía UV-Vis.....	59
2.3.6. Curva de histéresis ferroeléctrica.....	61
2.3.7. Corriente – voltaje (J – V) y efecto fotovoltaico	61
3. METODOLOGÍA	62
3.1. Materiales.....	62

3.2.	Infraestructura y equipo	62
3.2.1.	Infraestructura	62
3.2.2.	Equipo	63
3.3.	Fabricación de muestras cerámicas representativas y blancos cerámicos	64
3.4.	Preparación de cerámicas representativas y blancos cerámicos	67
3.5.	Limpieza de sustratos	68
3.6.	Depósito de películas delgadas	69
3.7.	Depósito de contactos conductores	71
3.8.	Caracterización	72
3.8.1.	Densidad	72
3.8.2.	Difracción de rayos X	73
3.8.3.	Microscopía electrónica de barrido	74
3.8.4.	Microscopía de fuerza atómica y de respuesta piezoeléctrica	75
3.8.5.	Mediciones ferroeléctricas	76
3.8.6.	Mediciones ópticas	77
3.8.7.	Curvas corriente-voltaje	78
3.8.8.	Curvas fotovoltaicas	79
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	80
4.1.	Densidad de cerámicas representativas	80
4.2.	Difracción de rayos X de cerámicas representativas	81
4.3.	Microscopía electrónica de barrido de cerámicas representativas	85
4.4.	Band gap de polvos cerámicos del sistema BFO-BFN	88
4.5.	Curvas de histéresis ferroeléctricas de cerámicas representativas BFO-BFN	89
4.6.	Difracción de rayos X de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos	91
4.7.	Microscopía electrónica de barrido de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos	94
4.8.	Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos	98
4.9.	Microscopía de respuesta piezoeléctrica de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos	99
4.10.	Propiedades ópticas de películas delgadas sinterizadas a diferentes tiempos	101

4.11. Gráficas de corriente – voltaje de películas delgadas sinterizadas a diferentes tiempos	103
4.12. Difracción de rayos X de películas delgadas BFO-BFN	104
4.13. Microscopía electrónica de barrido de películas delgadas BFO-BFN.....	108
4.14. Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas BFO-BFN	111
4.15. Propiedades ópticas de películas delgadas BFO-BFN.....	113
4.16. Gráficas corriente - voltaje de películas delgadas BFO-BFN.....	116
4.17. Curvas de histéresis ferroeléctricas de películas BFO-BFN.....	117
4.18. Difracción de rayos X de heteroestructuras BFO-BFN/AZO.....	118
4.19. Microscopía electrónica de barrido de heteroestructuras BFO-BFN/AZO	119
4.20. Curvas de histéresis ferroeléctricas de heteroestructuras BFO-BFN/AZO	121
4.21. Gráficas de efecto fotovoltaico de películas delgadas de BFO con diferentes contactos.....	122
4.22. Gráficas de efecto fotovoltaico de películas delgadas BFO-BFN	123
4.23. Gráficas de efecto fotovoltaico de heteroestructuras BFO-BFN/AZO.....	124
5. CONCLUSIONES	126
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
7. ANEXOS	140

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Infraestructura utilizada para la fabricación y caracterización de muestras	62
Tabla 4.1 Parámetros estructurales de cerámicas representativas obtenidos por refinamiento Rietveld usando MAUD	85
Tabla 4.2 Parámetros estructurales de películas delgadas BFO obtenidos por refinamiento Rietveld usando MAUD	94
Tabla 4.3 Parámetros estructurales de películas delgadas BFO-BFN obtenidos por refinamiento Rietveld usando MAUD	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura tipo perovskita (a) cúbica y (b) con ion central desplazado.....	26
Figura 1.2 Esquematización de dominios ferroeléctricos y sus componentes.....	27
Figura 1.3 Esquematización del proceso de erosión catódica (sputtering).....	28
Figura 1.4. Heterounión compuesta por semiconductor tipo n y FE.	28
Figura 1.5 Esquematización de (a) unión metalúrgica y (b) sus componentes.....	29
Figura 2.1 Esquema de la ruta de reacción en estado sólido de cerámicas y blancos cerámicos.	35
Figura 2.2 Esquematización del proceso de erosión catódica (sputtering).....	37
Figura 2.3 Esquematización de a) unión metalúrgica formada por la unión de un semiconductor tipo “p” y otro “n” y b) componentes de la región espacio-carga.	38
Figura 2.4 Diagrama de energía de una unión p-n con doblamiento de los niveles de energía en la zona de deflexión.....	39
Figura 2.5 Clasificación de materiales ferroeléctricos por su grupo de simetría.....	41
Figura 2.6 Diagrama de Venn de la clasificación de los materiales dieléctricos.....	43
Figura 2.7 Representación de estructuras cristalinas perovskitas en fase a) cúbica, b) tetragonal y c) romboédrica.	44
Figura 2.8 Esquema de a) celdas unitarias de tipo perovskita con la misma dirección de polarización y b) esquema de dominios ferroeléctricos.....	45
Figura 2.9 Curva de histéresis ferroeléctrica P – E de un material ferroeléctrico.	47
Figura 2.10 Tendencia de forma en la curva de histéresis del BaTiO ₃ a diferentes temperaturas [68].	48
Figura 2.11 Comportamiento de curvas de histéresis en materiales a) no ferroeléctricos, b) con alta contribución de conducción, c) ferroeléctricos no saturados y d) ferroeléctricos ideales.	50

Figura 2.12 Esquema de transición electrónica de un estado E_2 a E_4 debida a la absorción de un fotón incidente.....	51
Figura 2.13 Brecha energética E_g que separa la banda de valencia y la banda de conducción.....	52
Figura 2.14 Efecto de la distorsión Jahn–Teller en los niveles de energía del ion del sitio B de la perovskita.....	53
Figura 2.15 Esquema de a) unión metalúrgica formada por la unión de un semiconductor tipo “p” y otro “n” y b) componentes de la región espacio-carga.....	54
Figura 2.16 Patrón de difracción de rayos X típico de una perovskita romboédrica en el rango de $20^\circ - 80^\circ$ en 2θ	56
Figura 2.17 Microscopía electrónica de barrido de una cerámica perovskita obtenida a 2,000 aumentos.....	57
Figura 2.18 Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas en a) 2D y b) 3D.....	58
Figura 2.19 Microscopía de respuesta piezoeléctrica de una película delgada ferroeléctrica con grabado de dominios.....	59
Figura 2.20 Esquema del efecto de la radiación incidente sobre una muestra sólida y las distintas reflectancias posibles.....	60
Figura 3.1 Blanco (a) y cerámicas (b) del sistema $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ sobre crisoles de alúmina.....	64
Figura 3.2 Diagrama de etapas de ruta de reacción en estado sólido modificada.....	64
Figura 3.3 a) Polvos precursores utilizados y b) imagen representativa del pesaje de polvos.....	65
Figura 3.4 a) Polvos precursores dentro de vial con esferas de zirconia y b) vial asegurado dentro de molino de alta energía.....	66
Figura 3.5 a) Compactación de polvos molidos en dado de 2.5” y b) polvos conformados.....	66

Figura 3.6 Proceso de calcinación y sinterización de blancos cerámicos.....	67
Figura 3.7 a) Imagen de espesor aproximado de cerámicas y b) cerámica con contactos de Ag previo al secado en mufla.	68
Figura 3.8 a) Blanco cerámico desbastado, b) blanco de Cu con pintura de Ag y c) blanco cerámico adherido a blanco de Cu.....	68
Figura 3.9 a) Sustratos sumergidos en solución acuosa y b) sustratos de FTO y vidrio previo al secado en horno.	69
Figura 3.10 a) Blanco colocado dentro de la cámara de depósito y b) sustratos de vidrio asegurados en disco con cinta Kapton.	70
Figura 3.11 a) Plasma de BFO-BFN _x , b) películas delgadas depositadas previo al tratamiento térmico y c) esquema de heteroestructura BFO-BFN/AZO.	71
Figura 3.12 a) Mascaras colocadas sobre películas delgadas y b) contactos conductores de 1000 μm de diámetro sobre película delgada.	72
Figura 3.13 a) Componentes de aparato de medición de densidad de Arquímedes y b) obtención de peso en seco de cerámica representativa.	73
Figura 3.14 Difractómetro de rayos X marca RIGAKU.....	74
Figura 3.15 a) Sputtering de baja potencia utilizado para recubrimientos conductores, b) películas delgadas recubiertas colocadas sobre placa de aluminio y c) microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM.	75
Figura 3.16 Microscopio de fuerza atómica (Nanoscope IV Dimension 3100 de Digital Instruments – Bruker).	76
Figura 3.17 Estación de medición de curvas ferroeléctricas marca Ferroelectric Test Systems Radian Precision LC.....	77
Figura 3.18 a) Equipo de medición UV-Vis Ocean Optics Spectrometer QE65000 y b) espectrómetro UV-Vis Film Tek 3000.	78
Figura 3.19 Analizador de parámetros de semiconductores Agilent 4255C.	78

Figura 3.20 Newport Oriel Sol3A Clase AAA Solar Simulator, Modelo 94043A.	79
Figura 4.1 Densidad relativa de cerámicas representativas de la solución sólida BFO-BFN _x	81
Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X de cerámicas representativas en el rango a) 20° - 80° y b) 30.5° - 33° en 2θ.	83
Figura 4.3 Microscopías electrónicas de barrido con electrones retro-dispersados de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN y sus respectivos histogramas de frecuencia.....	87
Figura 4.4 Tamaño de grano promedio de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN.....	87
Figura 4.5 Graficas de Tauc de polvos cerámicos del sistema BFO-BFN.	89
Figura 4.6 Curvas de histéresis ferroeléctricas de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN.....	91
Figura 4.7 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos en el rango a) 20° - 60° y b) 30° - 34° en 2θ.	93
Figura 4.8 Microscopías electrónicas de barrido superficiales con electrones retro-dispersados de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos y sus respectivos histogramas de frecuencia.....	96
Figura 4.9 Tamaño de grano promedio de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.	96
Figura 4.10 Microscopías electrónicas de barrido transversales con electrones retro-dispersados de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos	97
Figura 4.11 Espesor promedio de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.....	97
Figura 4.12 Representación en 3D de microscopías de fuerza atómica de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.....	98
Figura 4.13 Rugosidad de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos. ..	99

Figura 4.14 Grabado de dominios ferroeléctricos de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.	100
Figura 4.15 Tendencia de $\Delta\theta$ de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.	100
Figura 4.16 Espectros de reflexión – transmisión de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.	102
Figura 4.17 Tendencia de coeficiente de absorción (α) de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.	102
Figura 4.18 Gráficas de T_{auc} de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.	103
Figura 4.19 Gráficas de densidad de corriente - voltaje de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.	104
Figura 4.20 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas BFO-BFN en el rango a) $22^\circ - 60^\circ$ y b) $35.5^\circ - 40.5^\circ$ en 2θ	106
Figura 4.21 Microscopías electrónicas de barrido superficiales con electrones retro-dispersados de películas delgadas de BFO-BFN y sus respectivos histogramas de frecuencia.	109
Figura 4.22 Tamaño de grano promedio de películas delgadas de BFO-BFN.	109
Figura 4.23 Microscopías electrónicas de barrido transversales con electrones retro-dispersados de películas delgadas de BFO-BFN.	110
Figura 4.24 Espesor promedio de películas delgadas de BFO-BFN.	110
Figura 4.25 Microscopías de fuerza atómica 2D de películas delgadas de BFO-BFN.	112
Figura 4.26 Representación en 3D de microscopías de fuerza atómica de películas delgadas de BFO-BFN.	112
Figura 4.27 Rugosidad de películas delgadas de BFO-BFN.	113
Figura 4.28 Espectros de reflexión – transmisión de películas delgadas de -BFN.	115

Figura 4.29 Tendencia de coeficiente de absorción (α) de películas delgadas de BFO-BFN.	115
Figura 4.30 Gráficas de Tauc de películas delgadas de BFO-BFN.....	116
Figura 4.31 Gráficas de densidad de corriente - voltaje de películas delgadas de BFO-BFN.	117
Figura 4.32 Curvas de histéresis ferroeléctricas de películas delgadas de BFO-BFN.	118
Figura 4.33 Patrones de difracción de rayos X de heteroestructuras de BFO-BFN/AZO en el rango $20^\circ - 60^\circ$ en 2θ	119
Figura 4.34 Microscopías electrónicas de barrido transversales con electrones retro- dispersados de heteroestructuras de BFO-BFN/AZO.....	120
Figura 4.35 Espesor promedio de heteroestructuras de BFO-BFN/AZO.....	121
Figura 4.36 Curvas de histéresis ferroeléctricas de heteroestructuras del sistema BFO-BFN sobre AZO.....	122
Figura 4.37 Gráficas fotovoltaicas de películas delgadas de BFO con diferentes contactos superiores.	123
Figura 4.38 Gráficas fotovoltaicas de películas delgadas del sistema BFO-BFN.....	124
Figura 4.39 Gráficas fotovoltaicas de heteroestructuras del sistema BFO-BFN sobre AZO.	125

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Históricamente el progreso de la humanidad ha dependido de la capacidad de satisfacer sus necesidades a través de la habilidad para producir y manipular los materiales necesarios. Con el paso del tiempo se han desarrollado estrategias para cambiar o sintetizar nuevos materiales distintos a los presentes naturalmente con propiedades específicas, entre estos se encuentran las cerámicas y algunos metales, también se determinó que es posible que las propiedades pueden ser modificadas mediante tratamientos térmicos, así como por la adición de otros elementos.

Hace relativamente poco tiempo los científicos e investigadores lograron relacionar los efectos que tienen estos cambios en las propiedades y características estructurales de los materiales, lo que ha permitido modificarlos [1].

Es posible clasificar los materiales de varias formas, una de ellas es describir las cinco categorías en la que están divididos: metales, cerámicos y vidrios, polímeros, compuestos (compositos) y semiconductores [2].

Las cerámicas pueden ser definidas como materiales formados por compuestos inorgánicos no metálicos [3]. Un ejemplo de estas son las porcelanas y los cementos. Además, también existen los cerámicos avanzados o electrocerámicos, los cuales están fabricados a partir de materia prima de alta pureza.

Los electrocerámicos poseen una amplia gama de propiedades (mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas), por lo que pueden ser utilizados en distintas industrias modernas, como la electrónica, telecomunicaciones, almacenamiento y generación de energía [5–7].

El rápido desarrollo de la industria y el incremento de la población alrededor del mundo ha generado un aumento en el consumo de energía, sin embargo la principal fuente de energía usada a nivel mundial es derivada del petróleo así como de otros recursos no renovables,

debido a esto se han buscado fuentes de energía renovable como la eólica, térmica y la solar [8, 9].

Los materiales ferroeléctricos (FE) poseen propiedades únicas y son caracterizados por tener una alta constante dieléctrica, presentar el efecto piezoeléctrico directo e inverso y ser capaces de cambiar la dirección del vector de polarización [10], esto a través de la influencia de un campo eléctrico externo. La señal de corriente en estos materiales es debido a la reorientación de este vector de polarización y esta es inducida en el valor de campo eléctrico denominado como campo eléctrico coercitivo [11].

Lo que permite que estos materiales puedan ser aplicados en dispositivos electrocerámicos actuadores, sensores y en general, todas aquellas áreas de la electrónica y microelectrónica. [12].

Los FE han atraído mucho la atención en décadas recientes debido a sus propiedades excepcionales de convertir un estímulo externo en una respuesta de salida. Los estímulos pueden ser mecánicos, térmicos, eléctricos y ópticos, produciendo como respuesta de salida una diferencia de potencial eléctrico, tales efectos se deben a las propiedades piezoeléctricas, piroeléctrica, ferroeléctrica y fotovoltaicas (efecto fotovoltaico en bulto, EFB), respectivamente [13].

La conversión de energía foto-eléctrica en materiales ferroeléctricos fue descubierta en el titanato de bario (BaTiO_3) y el titanato zirconato de plomo (PZT) [14], la cual ha recibido mucha atención debido a que puede ser usada para la conversión directa de radiación solar en electricidad a través de dicho efecto [13, 14].

Los FE poseen una estructura de tipo perovskita ABO_3 (figura 1.1a) con una fase diferente a la cúbica en un determinado rango de temperatura (figura 1.1b). Las fases no cúbicas son consecuencia del desplazamiento espontáneo del ion central de la celda unitaria promoviendo una polarización de carga dentro de la misma, lo cual genera un momento dipolar eléctrico, \vec{P} , denominado como polarización eléctrica espontánea [12].

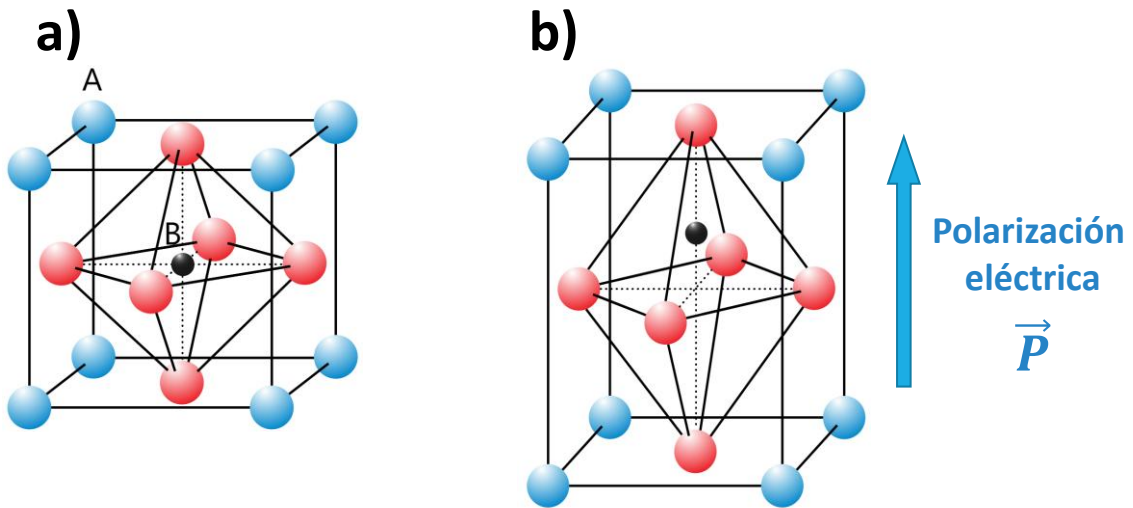


Figura 1.1 Estructura tipo perovskita (a) cúbica y (b) con ion central desplazado.

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por estar constituidos por dominios ferroeléctricos (figura 1.2a). Estos se forman cuando las polarizaciones eléctricas de un determinado número de celdas unitarias están orientadas en una misma dirección (figura 1.2b). Estos dominios son regiones microscópicas dentro del material en donde las celdas unitarias poseen dipolos eléctricos espontáneos en direcciones paralelas sin la influencia de un campo eléctrico externo. Además, estos dominios están separados por paredes de dominio entre ellos, las cuales se forman debido a la diferencia en la dirección de polarización de un dominio a otro [15, 16].

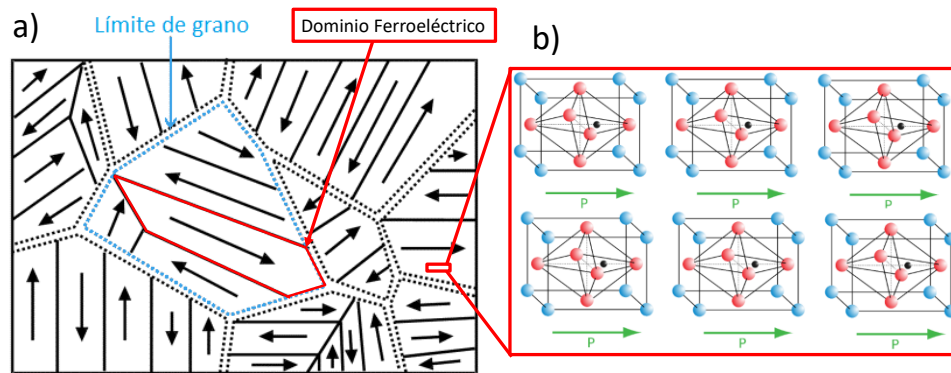


Figura 1.2 Esquemización de dominios ferroeléctricos y sus componentes.

El crecimiento de materiales ferroeléctricos en forma de película delgada presenta numerosas ventajas para su uso en dispositivos, como son el aumento de su polarización remanente y su respuesta fotovoltaica en comparación con cerámicos en bulto [7, 17]. En el estudio de películas delgadas de óxidos es común el uso de técnicas de depósito como la erosión catódica (sputtering) y con pulso laser (PLD por sus siglas en ingles), en ambas técnicas los componentes del material deseado son expulsados desde un blanco hacia un sustrato. En la erosión catódica (figura 1.3), se crea un plasma de argón aplicando un alto voltaje de radio frecuencia (FR sputtering) entre el blanco (material a depositar) y el sustrato (material en el que se deposita). Los iones de argón bombardean el blanco y expulsan átomos de este, los cuales alcanzan el sustrato para condensarse y formar una película. El plasma es asistido por un campo magnético creado por imanes permanentes (RF magnetron sputtering) para hacer la erosión más eficiente [20].

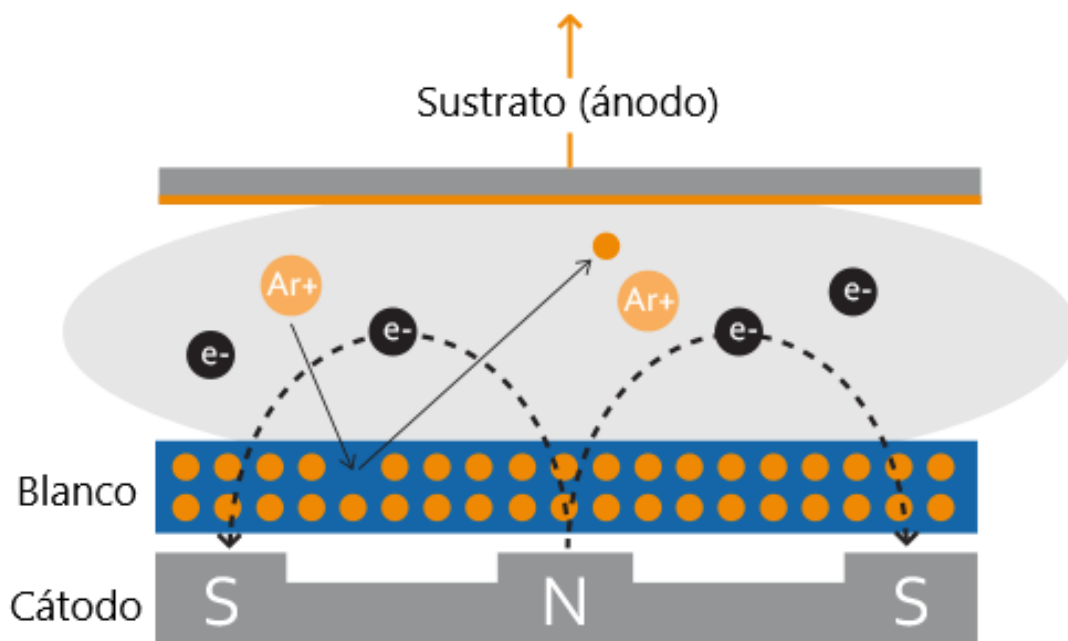


Figura 1.3 Esquematación del proceso de erosión catódica (sputtering).

La energía de banda prohibida (band gap) de semiconductores que componen una unión con valor de band gap igual se denomina “homounión”, y si los valores de band gap son diferentes, tiene lugar una “heterounión”. Cuando un material está compuesto con varias heterouniones se forma una heteroestructura. La figura 1.4 muestra un esquema de una película delgada compuesta con un semiconductor tipo n y un material ferroeléctrico (BiFeO_3) [21].



Figura 1.4. Heterounión compuesta por semiconductor tipo n y FE.

La región en donde un semiconductor tipo “n” y otro tipo “p” se unen es denominada unión metalúrgica (figura 1.5a) o unión p-n. Inicialmente en esta unión existe una gran concentración de electrones y huecos portadores de carga, la mayoría de los electrones del semiconductor tipo “n” comenzarán a difundirse en el semiconductor tipo “p” e inversamente la mayoría de los huecos portadores de carga son difundidos en el tipo “n” (figura 1.5b). La

resultante de las cargas positivas y negativas en las regiones n y p induce un campo eléctrico cerca de la unión y esta es llamada región espacio-carga [21].

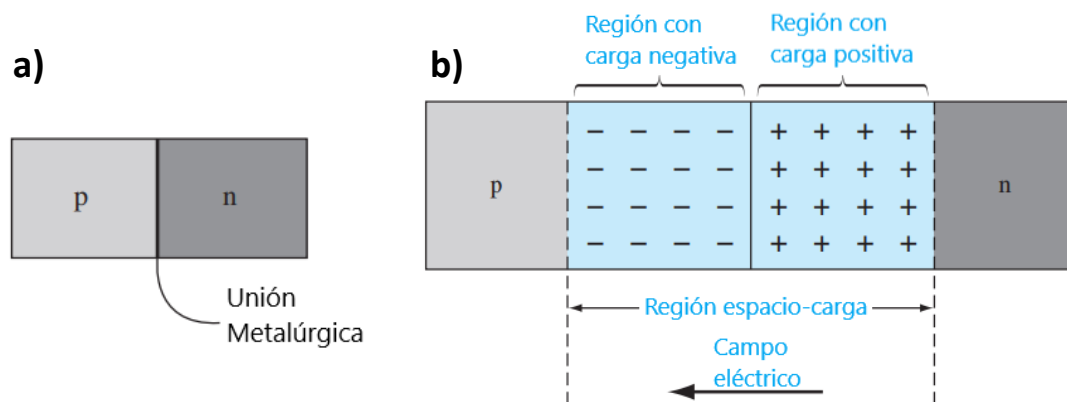


Figura 1.5 Esquematización de (a) unión metálica y (b) sus componentes.

A diferencia de la unión p-n de semiconductores, el efecto fotovoltaico en bulto (BPVE por sus siglas en inglés) que presentan los materiales ferroeléctricos se refiere a la generación de un fotovoltaje debido a la interacción del material homogéneo (no heterouniones) con radiación electromagnética [20–22]. El mecanismo de BPVE es diferente del típico mecanismo fotovoltaico basado en uniones p-n en materiales heterogéneos [23–25].

En el presente estudio se depositaron por erosión catódica películas delgadas base BiFeO_3 (BFO) en solución sólida con el sistema con estructura tipo perovskita $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BFN) a partir de blancos cerámicos fabricados a partir de una ruta de reacción en estado sólido modificada. Se evaluaron las propiedades estructurales, ópticas y ferroeléctricas de cerámicas representativas de los blancos BFO-BFN. El impacto que tiene el tiempo de sinterizado de películas de BiFeO_3 (BFO) en las propiedades físicas, rugosidad, ópticas y de fotocorriente fue analizado. En las películas de la solución sólida BFO-BFN se estudió el efecto que tiene la inclusión de BFN en el sistema en las propiedades estructurales, rugosidad, ópticas, ferroeléctricas, fotocorriente y fotovoltaico. Por último, el efecto fotovoltaico en películas de BFO con diferentes contactos, películas delgadas de la solución sólida BFO-BFN y heteroestructuras compuestas por BFO-BFN sobre ZnO dopado con Al (AZO) fue estudiado a través de graficas corriente – voltaje (J – V) en oscuridad y luz solar.

1.2. Antecedentes y estado del arte

El fenómeno de la ferroelectricidad se descubrió en 1920, cuando Josef Valasek investigaba la piezoelectricidad y las propiedades dieléctricas en la sal de Rochelle [28], posteriormente se determinó que el titanato de bario (BaTiO_3), el cual es un sistema con una estructura tipo perovskita con fase tetragonal también exhibía características ferroeléctricas [29, 30]. Uno de los sistemas ferroeléctricos con estructura tipo perovskita más utilizados en dispositivos electrónicos es el titanato zirconato de plomo, (PbZrTiO_3 o PZT), ya que posee altos valores de polarización remanente, lo cual aumenta la eficiencia de los dispositivos en los que forma parte [29–31], sin embargo este sistema contiene plomo, el cual es contaminante para el medio ambiente, por lo que es necesario explorar alternativas de sistemas ferroeléctricos libres de este elemento. Diversas composiciones de perovskitas ABO_3 libres de plomo han sido exploradas, lo que ha revelado la posibilidad de que materiales con esta estructura puedan ser utilizados en dispositivos electrónicos. El $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ (NBT) es un material que posee propiedades ferroeléctricas y una polarización remanente de $11.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [32], una coexistencia de fases cristalinas romboédrica y tetragonal y puede ser utilizado para almacenar densidad de energía gracias a sus propiedades dieléctricas [33, 34]. La solución sólida de $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ con otro sistema con estructura perovskita como el BaTiO_3 [35] u otros óxidos como el Ta_2O_5 [36] permite modificar sus propiedades eléctricas, revelando la posibilidad de ser utilizado en actuadores electrónicos. El $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ o BCTZ es un material que posee una estructura de tipo perovskita con los sitios A y B ocupados por más de un ion [37], este material posee propiedades electromecánicas interesantes debido al efecto piezoeléctrico común en materiales ferroeléctricos [38]. Un material con estructura ABO_3 con diversas aplicaciones debido a su amplia variedad de propiedades es el $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ [39], esto debido a que es posible mejorar su capacidad de almacenamiento de energía al reorientar sus dominios ferroeléctricos en una dirección determinada [40]. Adicionalmente, este material posee propiedades piezoeléctricas excelentes, convirtiéndolo en un candidato viable para el desarrollo de sensores de presión como en AFM [41]. Sin embargo, este material posee un band gap de 3.14 eV, lo que limita su uso en dispositivos optoelectrónicos [42]. El sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ o BFN posee una constante dieléctrica

muy alta (10^4 - 10^5) por lo que este material puede ser utilizado en circuitos electrónicos [43], sin embargo este sistema posee una estructura perovskita con fase cúbica y no tiene propiedades ferroeléctricas [44]. Por otra parte, el BFO cuenta con un gap en rango de luz visible (2.6 a 2.8 eV) [45–47], una temperatura de Curie de 830 °C [48] y una estructura perovskita con fase romboédrica [48, 49], sin embargo este material en bulto presenta fuga de corriente, lo que impide la reorientación de dominios ferroeléctricos limitando su uso en dispositivos electrónicos [50]. El valor de energía de banda prohibida de los materiales ferroeléctricos puede ser sintonizado a través la combinación de distintos sistemas ferroeléctricos o dopando un sistema ABO_3 con iones en el sitio A y/o sitio B [51]. Un ejemplo de esto de esto fue con la solución sólida del $BiFeO_3$ y el $SrTiO_3$, donde se modificó el valor de banda prohibida de películas delgadas base BFO, ya que esta poseía un valor de 2.37 eV y al dopar esta con un 30% de STO este se vio aumentado, llegando hasta 2.64 eV [52]. Se ha demostrado que es posible reducir la fuga de corriente eléctrica en sistemas base $BiFeO_3$ a través del dopaje de iones en los sitios A o B de la perovskita [52–55], así como con la formación de soluciones sólidas con estructura ABO_3 lo cual ha permitido mejorar las propiedades ferroeléctricas de este sistema [57]. Una de las alternativas comúnmente utilizadas para reducir la fuga de corriente en materiales base BFO es mediante depósito de películas delgadas, ya que cerámicos en bulto de este sistema presentan un fuga de corriente superior a aquella obtenida en películas delgadas [59–62]. Además, el BFO presenta propiedades fotovoltaicas en forma de película delgada [13, 24, 25, 61]. También se ha explorado el efecto que tiene estas heteroestructuras en materiales base $BiFeO_3$, por ejemplo $BiFeO_3/ZnO$ [7, 11], en donde se observó que la interacción ferroeléctrico/semiconductor tipo “n” (n/FE) mejoraba el efecto fotovoltaico de este sistema, así mismo para $BiFeO_3/Y_2O_3$ [26] $Ag_3PO_4/BiFeO_3$ [63], adicionalmente se determinó que es posible mejorar las propiedades fotovoltaicas de películas delgadas base $BiFeO_3$ con heteroestructuras de semiconductores en forma de capas, semiconductor tipo n/ferroeléctrico/semiconductor tipo “p” (n/FE/p) [64].

1.3. Planteamiento del problema

A pesar de que se ha demostrado que los materiales ferroeléctricos base BiFeO_3 pueden poseer propiedades para su uso en dispositivos electrónicos, presentan desventajas que limitan su potencial, tal como la fuga de corriente y la baja eficiencia en la conversión de energía luminosa a corriente eléctrica ($\approx 2\%$). Estas desventajas son debidas a defectos puntuales (vacancias de oxígeno), lo que ocasiona que materiales base BFO no alcancen una polarización de saturación debido a la fuga de corriente. Esto impide que los dominios ferroeléctricos sean completamente reorientados, lo cual afecta la conversión de estímulos externos (piezoeléctrico, ferroeléctrico, fotovoltaico, etc.) a corriente eléctrica. Se han reportado materiales ferroeléctricos libres de plomo en forma de película delgada, pero actualmente existen muy pocos reportes en donde se estudia el efecto que tiene la formación de este material en heteroestructura con ZnO dopado con Al.

1.4. Hipótesis

Las propiedades fotovoltaicas y ferroeléctricas de la solución sólida BFO-BFN mejorarán cuando sean depositadas como heteroestructuras por erosión catódica sobre AZO.

1.5. Justificación

Una de las opciones más utilizadas para la generación de energía renovable es la por la vía solar, debido a que es renovable comparada a aquella obtenidas de combustibles fósiles, la cual genera riesgos al medio ambiente al ser altamente contaminante. Las celdas solares de materiales con estructura tipo perovskita son capaces de producir una conversión de energía solar a corriente eléctrica a través del efecto fotovoltaico en bulto (BPVE), además de tener la capacidad de trabajar a altas temperaturas con relación a las celdas solares base Si utilizadas comúnmente. La fabricación y estudio de películas delgadas de materiales ferroeléctricos con heteroestructuras sobre AZO aporta conocimientos en cuanto a la opción de nuevos materiales y al mecanismo para la conversión de energía, por lo que estudiar estos aspectos contribuirá a que estos materiales puedan utilizarse como dispositivos electrónicos, sensores de luz y/o celdas fotovoltaicas.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. Cerámicas, blancos y películas delgadas

2.1.1. Ruta de reacción en estado sólido

Los materiales cerámicos son fabricados a elevadas temperaturas y muestran un comportamiento frágil bajo tensión. Debido a ello, procesos ampliamente usados en la síntesis de metales, aleaciones y termoplásticos no pueden ser aplicados en su fabricación [7]. La ruta de reacción en estado sólido (Figura 2.1) es un método convencional que conduce a resultados aceptables en la producción de cerámicos avanzados y blancos para depósito por erosión catódica (sputtering) [65].

Los materiales cerámicos policristalinos generalmente son conformados en formas útiles partiendo de polvos cerámicos. Un “polvo” está compuesto por partículas finas, los cuales son pulverizados mediante molienda o triturado, separación de impurezas o mezclado de polvos diferentes. Es esencial que las partículas de los reactivos entren en contacto directo, esto es facilitado al incrementar el área superficial de los reactivos a través de mezclados y moliendas [4].

El modo de molienda puede ser muy diferente dependiendo del tipo de molino. El término “alta energía” se refiere a la cantidad de energía inducida al material que es procesado, siendo este nivel de energía superior a aquellos provistos por molinos rotacionales convencionales. Los molinos SPEX (manufacturados por la compañía SPEX) fueron originalmente diseñados para la preparación de muestras en polvo para pruebas analíticas, donde los materiales en forma de polvo y esferas como medio de molienda son cargados o introducidos en un vial donde son sellados y colocados en una abrazadera montada sobre un resorte que se balancea hacia adelante y atrás, hacia arriba y abajo, todo proporcionando un movimiento en forma de infinito (∞) [65, 66].

Para la conformación de los polvos mecánicamente procesados a una forma adecuada es común utilizar diferentes técnicas, por ejemplo, la compactación [7]. El prensado en seco es comúnmente utilizado en productos como refractarios estructurales y componentes electrónicos de cerámica, este se puede definir como la compactación y formación uniaxial

simultaneas de un polvo granulado en un molde. Después del prensado las piezas deben ser sometidas a calcinación y/o sinterización para que alcancen las propiedades requeridas de resistencia y microestructura [68].

El calcinado es un tratamiento térmico de alta temperatura aplicado a los polvos conformados con el fin de modificar y formar nuevos enlaces químicos, lo que permite sintetizar un producto [69]. Los parámetros de calcinado deben ser correctamente establecidos para: (a) causar una descomposición suave del reactivo, (b) evitar la fundición y en particular la volatilización de uno o más reactivos y (c) aplicar temperaturas a las cuales los reactivos reaccionan juntos en un periodo de tiempo razonable [66].

Una vez concluido el calcinado se obtienen cerámicos en “verde”. Estos son muy porosos, a pesar de poseer la fase deseada, por lo que un segundo ciclo de molienda y conformación es necesario para aumentar la densidad de las muestras obtenidas.

El sinterizado es el tratamiento térmico de alta temperatura causante que las partículas del polvo se adhieran entre sí para aumentar su densidad por la disminución de la concentración de poros. Cuando los polvos de un material son compactados en una determinada forma, las partículas están en contacto entre ellas en un gran número de sitios, con una cantidad significativa de poros. En orden de disminuir la energía neta del material, los átomos se difunden al punto de estar en contacto, enlazando las partículas hasta que eventualmente ocasionen que los poros disminuyan [7].

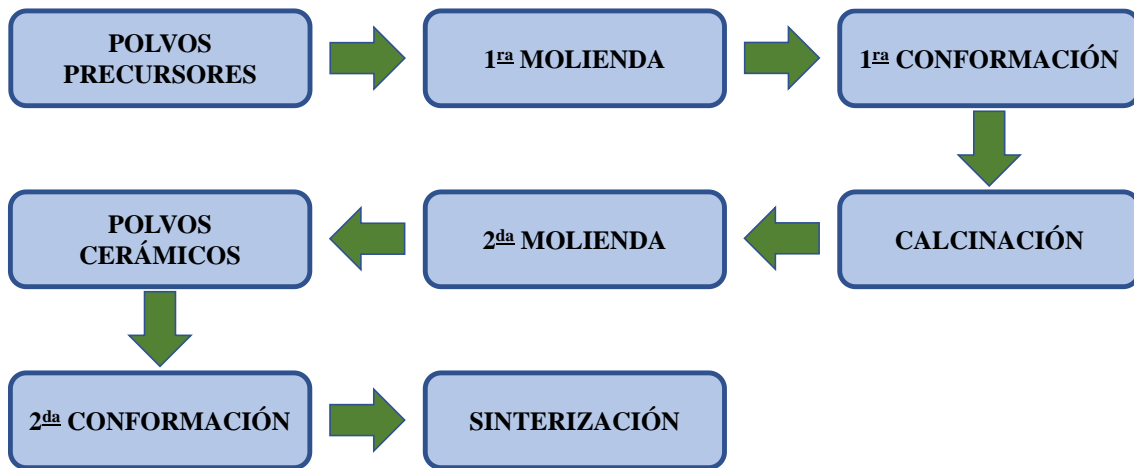


Figura 2.1 Esquema de la ruta de reacción en estado sólido de cerámicas y blancos cerámicos.

2.1.2. Densidad y método de Arquímedes

La densidad es una propiedad de la materia que se utiliza para caracterizar una sustancia, comúnmente representada con la letra griega ρ y se define como la cantidad de masa por unidad de volumen de la sustancia [70]:

$$\rho = \frac{\text{Masa}}{\text{Volumen}} = \frac{m}{V} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Por lo tanto, si se conoce la masa, el valor teórico puede ser obtenido directamente para geometrías simples, sin embargo, este no es el caso para geometrías complejas donde la determinación de volumen no puede ser calculada con la ecuación 2.1, en dichos casos el valor puede ser obtenido usando el principio de Arquímedes.

Este principio establece que la magnitud de la fuerza de empuje sobre un objeto siempre es igual al peso del fluido desplazado por el objeto:

$$E_h = P_f = m_f g = (\rho_f V_f) g \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde E_h es el empuje hidrostático, P_f , m_f , ρ_f , V_f son el peso, masa, densidad y volumen del fluido, respectivamente y g la constante de gravedad.

Además, el peso del objeto mientras está sumergido (P_{sum}) es el peso en seco (P_s) del objeto menos la fuerza de empuje ejercida sobre el:

$$P_{sum} = P_s - E_h \quad \text{Ec. 2.3}$$

Por lo que la fuerza de empuje también puede ser interpretada de la siguiente manera:

$$E_h = P_s - P_{sum} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Al sustituir E_h de la ecuación 2.2 en 2.4 se obtiene:

$$(\rho_f V_f)g = P_s - P_{sum} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Por otro lado, cuando un objeto está completamente sumergido en un fluido, el volumen del objeto (V_o) y el del fluido desplazado es el mismo:

$$V_f = V_o = \frac{m_{sum}}{\rho_{sum}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde m_{sum} y ρ_{sum} corresponden a la masa y la densidad del objeto sumergido.

Sustituyendo V_f de la ecuación 2.6 en 2.5 obtenemos:

$$\left(\rho_f \frac{m_{sum}}{\rho_{sum}}\right)g = P_s - P_{sum} \quad \xrightarrow{\text{Despejando } \rho_{sum}} \quad \rho_{sum} = \frac{m_{sum}g}{P_s - P_{sum}} \rho_f \quad \text{Ec. 2.7}$$

O escrito de otra manera:

$$\rho_{sum} = \frac{P_s}{P_s - P_{sum}} \rho_f \quad \text{Ec. 2.8}$$

2.1.3. Depósito de películas por erosión catódica (sputtering)

El proceso de depósito por vapor físico (PVD por sus siglas en inglés) se lleva a cabo cuando un material es vaporizado de una fuente sólida o líquida de átomos o moléculas, estas son transportadas en la forma de vapor a través del vacío o de un ambiente gaseoso de baja presión (plasma) a un sustrato.

El PVD suele ser utilizado para depositar películas con rangos de espesores de unos pocos nanómetros (nm) a micrómetros (μm) de elementos, aleaciones y compuestos. Las principales categorías de PVD son depósito por vacío (evaporación), por erosión catódica (sputtering), por arco de vapor y revestimiento iónico.

La erosión física está caracterizada por la vaporización física (no térmica) de átomos en una superficie a través de la transferencia de momento de un bombardeo energético de partículas

de tamaño atómico. El depósito por erosión catódica (figura 2.2) puede ser llevado a cabo por este bombardeo energético utilizando iones sobre la superficie sólida (blanco o target) en un vacío utilizando una fuente iónica o un plasma de baja presión, donde las partículas erosionadas sufren pocas o nulas colisiones con la fase gaseosa del plasma en el espacio entre el blanco y el sustrato, donde el plasma es asistido por un campo eléctrico creado por imanes permanentes (RF magnetron sputtering) para hacer la erosión más eficiente [71].

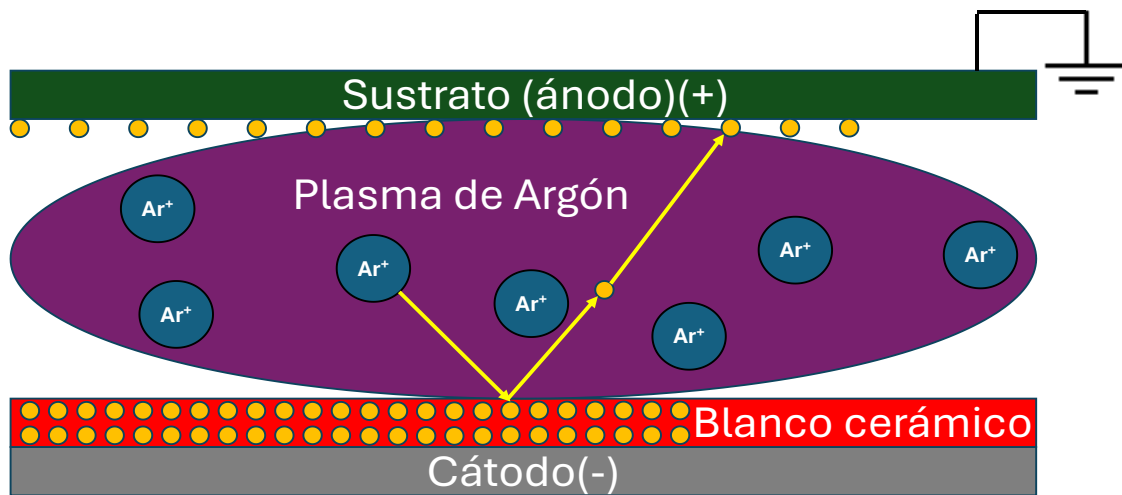


Figura 2.2 Esquemización del proceso de erosión catódica (sputtering).

2.1.4. Composición de heteroestructuras

La mayoría de los dispositivos semiconductores contienen al menos una unión entre un semiconductor tipo “p” y otro tipo “n”. Las características de estos dispositivos semiconductores están relacionadas íntimamente con estas uniones “p-n”, así que es de vital importancia el dedicarle atención a esta unión básica.

La figura 2.3a muestra un esquema de la unión p-n, donde la interfaz entre los semiconductores tipo “p” y “n” es denominada como unión metalúrgica. La concentración de impurezas dopantes en las regiones “p” y “n” en la unión metalúrgica producen un marcado gradiente de electrones (-) y huecos (+). La mayoría de los electrones que inicialmente estaban en el semiconductor tipo “n” serán difundidos hacia el semiconductor

tipo “p”, al mismo tiempo que huecos pertenecientes al semiconductor tipo “p” migrarán a una pequeña región dentro del semiconductor tipo “n”.

Si se asume que no se ejercen fuerzas externas a la unión, este proceso de difusión no puede continuar indefinidamente. Conforme los electrones se difunden desde la región “n”, estos dejan atrás átomos cargados positivamente. De igual manera, cuando los huecos se difunden de la región “p”, átomos cargados negativamente son revelados.

Las cargas netas producto de estas difusiones de electrones y huecos inducen la generación de un campo eléctrico en la región cercana a la unión metalúrgica, con dirección de carga de positiva a negativa, es decir, de la región “n” a la región “p” (Figura 2.3b). Se le denomina “región espacio-carga” a las regiones con carga positiva y negativa, en ella todos los electrones y huecos han intercambiado de lugar con respecto a su posición inicial [21].

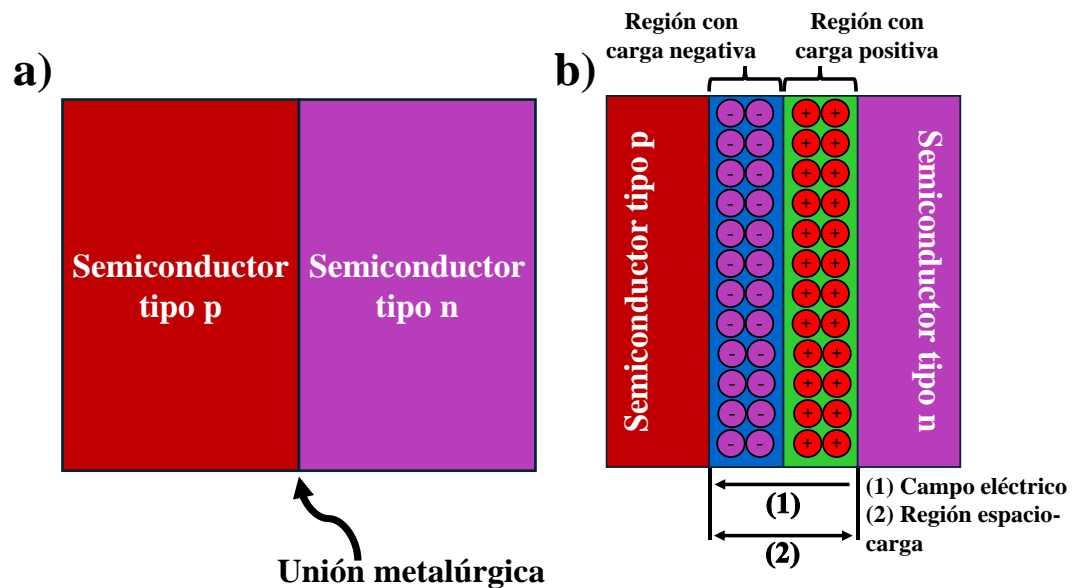


Figura 2.3 Esquematación de a) unión metalúrgica formada por la unión de un semiconductor tipo “p” y otro “n” y b) componentes de la región espacio-carga.

Si se asume que ningún voltaje es aplicado a la unión p-n, entonces la unión se encuentra en equilibrio térmico, es decir, la energía de Fermi es constante a través de todo el sistema. La figura 2.4 muestra el diagrama de energía para una unión p-n en equilibrio térmico.

Las bandas energéticas de conducción y valencia se deben “doblar” conforme se avanza en la región espacio-carga o zona de deflexión, esto debido a que la posición relativa de las bandas de conducción y valencia con respecto a la energía de Fermi cambia entre las regiones “p” y “n”, donde la posición de la energía de Fermi depende del tipo de semiconductor.

En este caso el semiconductor tipo “p” posee un nivel de Fermi (E_F) por debajo del nivel de Fermi ideal (E_{Fi}), esto debido a la existencia de huecos dentro del mismo. Similarmente, el semiconductor tipo “n” posee un nivel de Fermi por encima del ideal debido al exceso de electrones presente en este tipo de semiconductores [70].

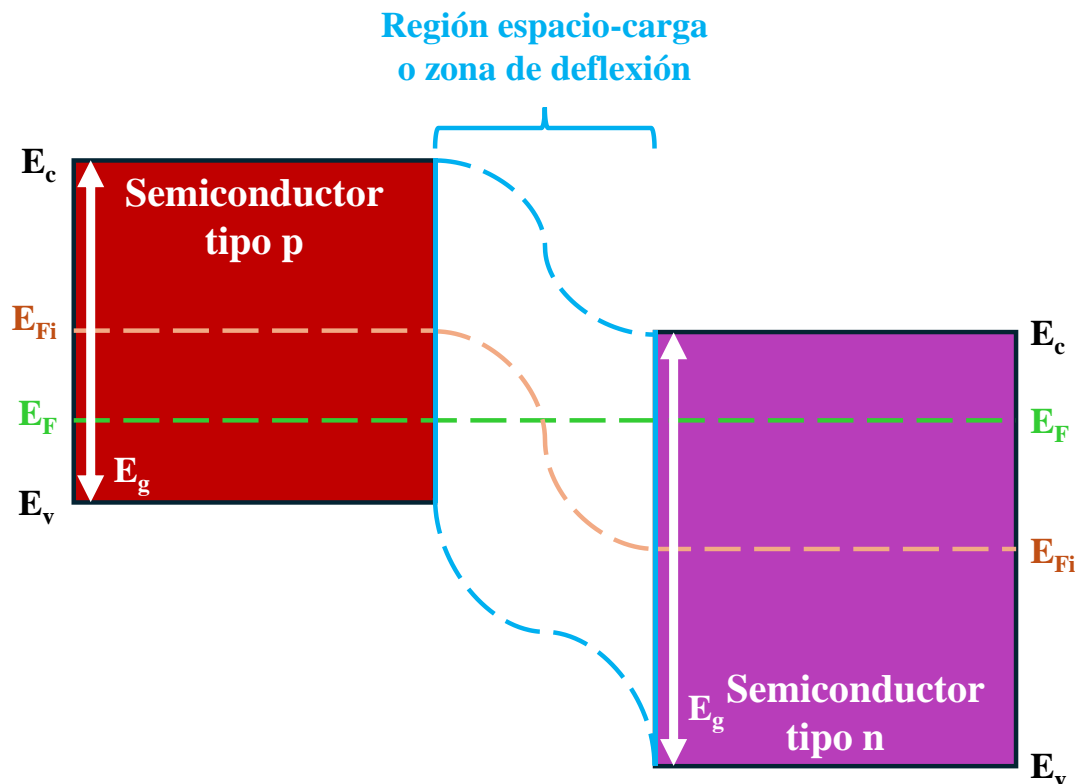


Figura 2.4 Diagrama de energía de una unión p-n con doblamiento de los niveles de energía en la zona de deflexión.

Algunos tipos de heteroestructuras ampliamente estudiadas son aquellas fabricadas a partir de Si, donde la principal estrategia es dopar con los iones correspondientes para obtener semiconductores de tipo “p” o “n” [71–74]. Una de las aplicaciones que tienen las uniones p-n son como componentes en dispositivos fotovoltaicos, donde la longitud de la zona de

deflexión evita la recombinación de electrones fotogenerados, permitiendo una recolección de energía solar eficiente.

2.2. Propiedades de los materiales ferroeléctricos

2.2.1. Estructura cristalina

La estructura de la red descrita por la celda unitaria de Bravais gobierna la simetría del cristal y aunque existen miles de ellos en la naturaleza, todos pueden ser agrupados en 230 tipos de simetría microscópica o grupos espaciales basándose en sus elementos de simetría [76].

Los cristales pueden ser clasificados en 32 grupos espaciales de acuerdo con su simetría cristalográfica como se muestra en la figura 2.5, estos 32 grupos espaciales son subdivisiones de los 7 sistemas cristalinos básicos [2], los cuales son, en orden ascendente de simetría, triclinica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, romboédrica (trigonal), hexagonal y cúbica [10], estos grupos de simetría, a su vez, pueden ser divididos en dos categorías, una en donde las estructuras cristalinas poseen un centro de simetría y otras donde no lo poseen [12].

De los 32 grupos espaciales, 11 poseen un centro de simetría, y estos no presentan momentos dipolares y 21 grupos restantes son no centro-simétricos (una condición necesaria para la existencia de piezoelectricidad) y 20 de estos son piezoeléctricos. Un cristal que no es centro-simétrico posee uno o más ejes cristalográficos únicos [10].

Dentro de estos 20 grupos espaciales que poseen efecto piezoeléctrico, existen 10 grupos que muestran un fenómeno denominado como “polarización espontánea”, estos son denominados como piroeléctricos.

La piroelectricidad es el fenómeno en el cual un material posee dipolos eléctricos en su estructura cristalina, donde un cambio en la temperatura del cristal produce cargas eléctricas en la superficie de este correspondiente al cambio en la dirección de la polarización espontánea. Esta polarización está dada por el valor del momento dipolar por unidad de volumen o por el valor de la carga por unidad de área de la superficie perpendicular al eje de la polarización espontánea y solo aquellos cristales con un único eje polar (10 de los 21

grupos espaciales no centro-simétricos) presentan un vector de polarización espontánea [78, 79].

Entre los cristales piroeléctricos, aquellos cuya polarización espontánea puede ser revertida por un campo eléctrico (sin exceder el límite de ruptura del cristal) se denominan ferroeléctricos. Existe cierta ambigüedad experimental de esta definición al establecer el carácter ferroeléctrico, ya que es necesario aplicar un campo eléctrico a un material piroeléctrico y determinar experimentalmente la inversión o reorientación de polarización [12].

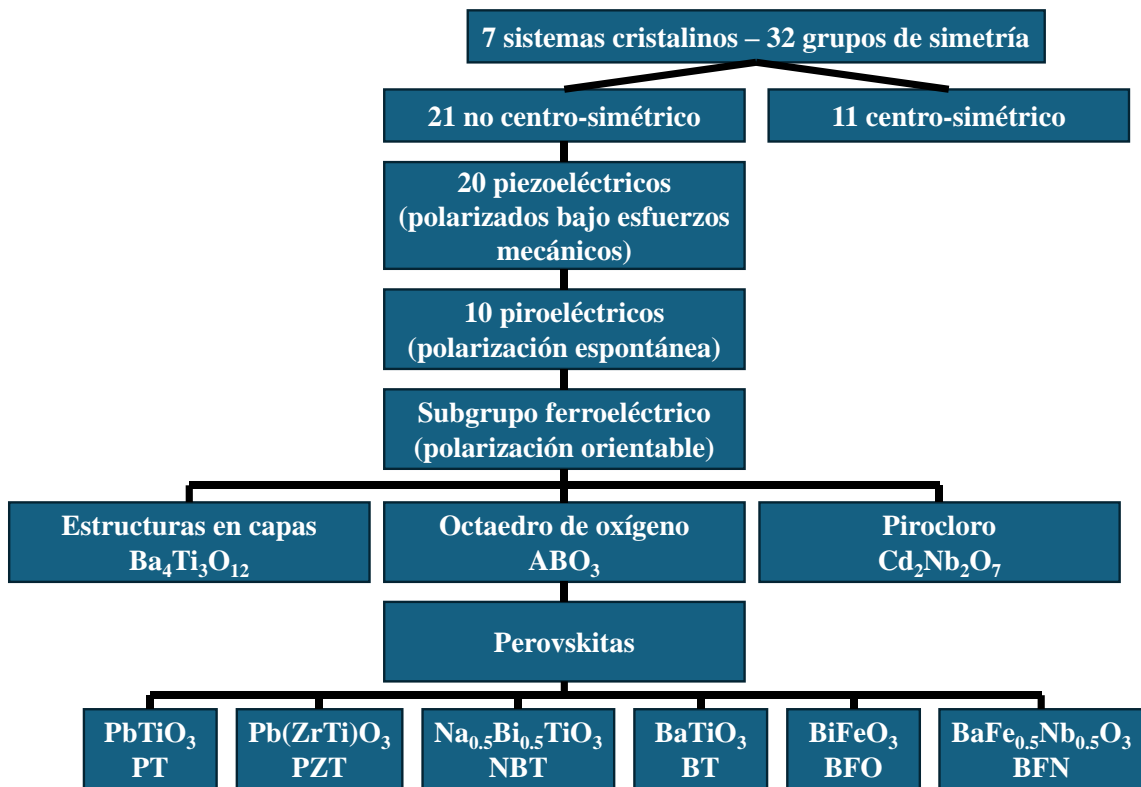


Figura 2.5 Clasificación de materiales ferroeléctricos por su grupo de simetría.

La clasificación de los materiales dieléctricos con aquellos sistemas que poseen propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas puede ser representada de forma simple a través de un diagrama de Venn (figura 2.6).

Todos aquellos materiales que generen un voltaje debido a deformaciones producto de esfuerzos mecánicos son clasificados como materiales piezoeléctricos, es común el uso de

materiales con esta propiedad en sensores de presión de alta precisión, por ejemplo, en microscopios de fuerza atómica [80, 81].

Si un material con propiedades piezoeléctricas posee una polarización espontánea este es clasificado como piroeléctrico, donde debido a la existencia de dipolos en la celda unitaria, los gradientes de temperatura generan una diferencia de potencial en estos materiales. Lo que hace que este tipo de materiales sean utilizados como sensores de temperatura [82, 83].

Por último, si un material dieléctrico, además de poseer propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas, es posible cambiar o reorientar la dirección de polarización a través de la influencia de un campo eléctrico externo es clasificado como ferroeléctrico.

Cuando esta polarización es reorientada las propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas son fuertemente influenciadas. Adicionalmente, cuando estos materiales son polarizados en una dirección específica pueden adquirir una propiedad adicional, el efecto fotovoltaico en bulto.

El efecto fotovoltaico en bulto de los materiales ferroeléctricos es debido a la generación de un campo ferroeléctrico debido a la diferencia de carga superficial producto de la polarización controlada, es decir, en estos materiales no es necesaria la formación de una unión p-n para la foto-generación de electrones [27].

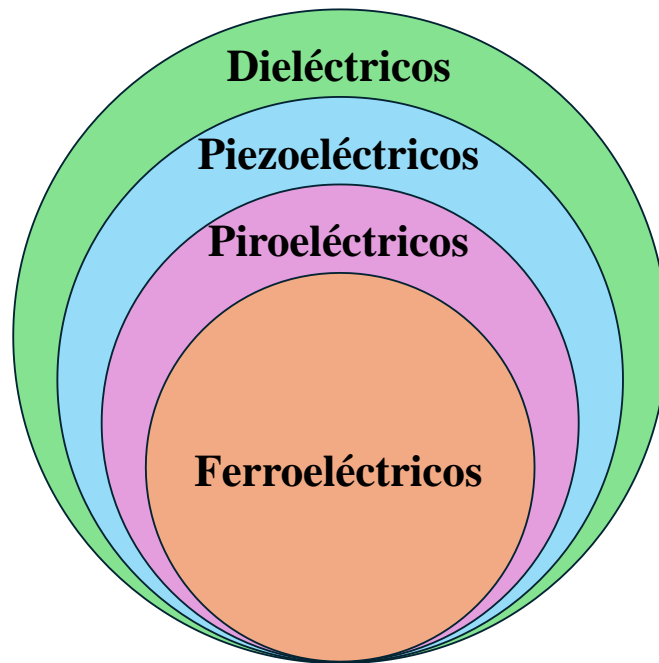


Figura 2.6 Diagrama de Venn de la clasificación de los materiales dieléctricos.

La familia más estudiada de óxidos ferroeléctricos es aquella conocida como perovskitas (mineral perovskita CaTiO_3) de la cual existe una amplia familia con composición ABO_3 como se ilustra en la figura 2.7, donde A y B son cationes. Típicamente, el catión A tendrá un radio iónico alrededor de $1.2 - 1.6 \text{ \AA}$ (similar al radio de los iones de oxígeno) mientras que los cationes del sitio B cuentan con un radio iónico menor que los iones A, alrededor de $0.6 - 0.7 \text{ \AA}$ [83].

Las propiedades físicas de esta familia son extremadamente diversas: dependiendo de su composición y el ordenamiento catiónico, estas pueden tener un comportamiento conductor o aislante [84].

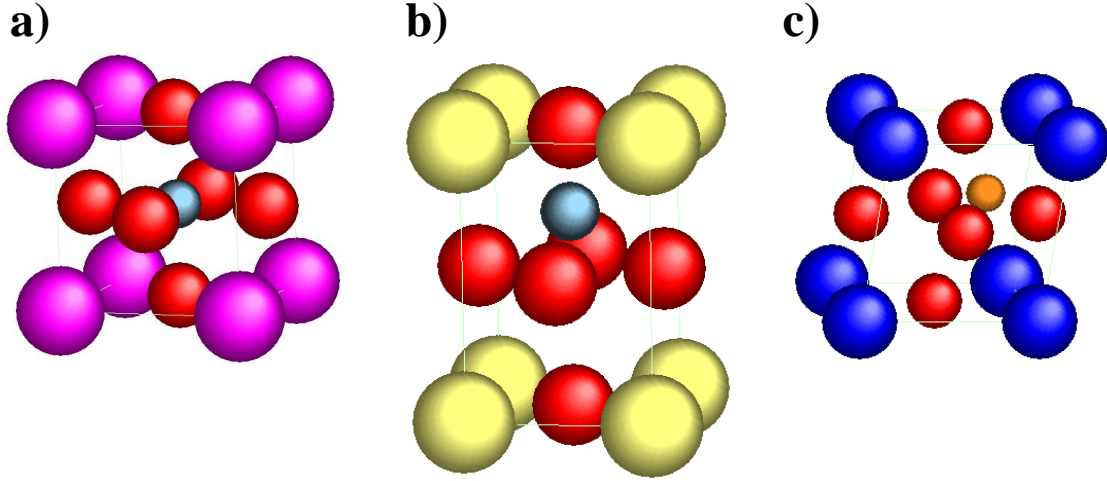


Figura 2.7 Representación de estructuras cristalinas perovskitas en fase a) cúbica, b) tetragonal y c) romboédrica.

El criterio básico para la evaluación de la estabilidad de la estructura cristalina de una perovskita es aquel donde los estados de oxidación de los iones deben de estar en equilibrio, además de que los radios iónicos deben de cumplir los criterios de Goldschmidt, un factor empírico de tolerancia t definido por:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde r_O es el radio iónico del oxígeno, r_A es radio del ión del sitio A y r_B es el del sitio B. La estructura perovskita cúbica ideal, donde los iones estables están en contacto entre ellos, poseerá un valor de $t = 1$, sin embargo, la estructura será estable en un rango de tolerancia de $0.85 < t < 1.05$.

Cuanto más cerca esté el valor de t a la unidad, más probable será que la estructura posea una fase cúbica. Conversamente, aquellas perovskitas que posean valores de $t < 1$ poseen una distorsión estructural, por lo que frecuentemente son ferroeléctricas [83].

2.2.2. Dominios ferroeléctricos

Cuando el valor de t es menor de 1, el catión en el sitio B de la perovskita se desplaza del centro de la celda, provocando un dipolo eléctrico espontáneo [20]. Cuando la polarización

de un grupo de celdas unitarias adyacentes entre ellas está orientada hacia una misma dirección espacial, se forma lo que se denomina dominio ferroeléctrico (figura 2.8a).

Las áreas homogéneas del material con la misma dirección de polarización son denominados como dominios ferroeléctricos, con paredes de dominios existiendo entre las áreas de diferente polarización (figura 2.8b) [10].

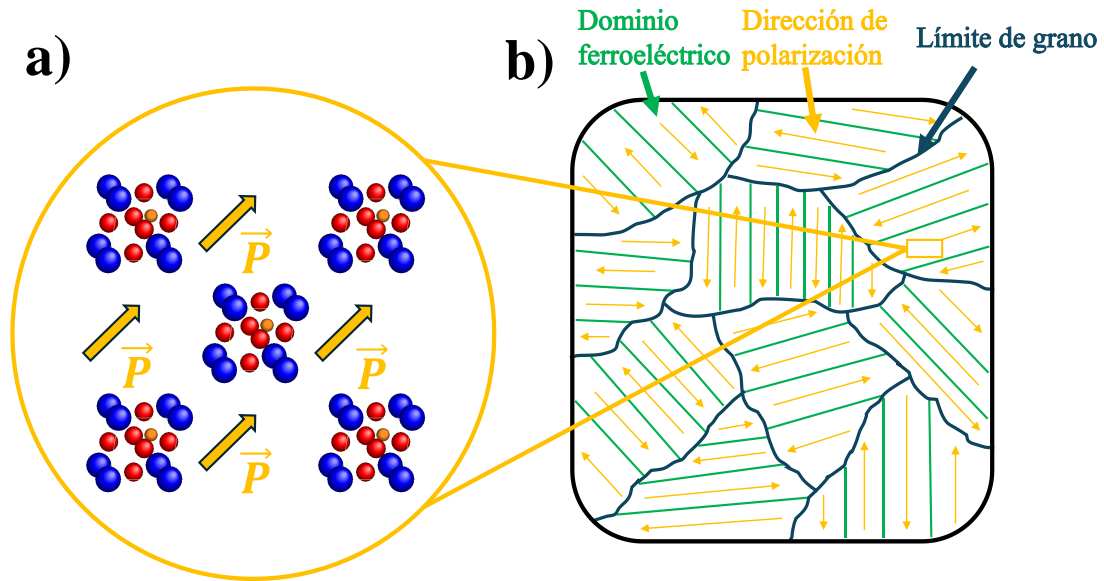


Figura 2.8 Esquema de a) celdas unitarias de tipo perovskita con la misma dirección de polarización y b) esquema de dominios ferroeléctricos.

Los materiales ferroeléctricos son una subclase de cristales piroeléctricos, al igual que estos, los cristales ferroeléctricos poseen una polarización espontánea [18], sin embargo, estos materiales retienen la dirección (orientación) del dipolo eléctrico obtenida del campo eléctrico aun cuando el voltaje aplicado es removido (polarización remanente).

El comportamiento ferroeléctrico es dependiente de la estructura cristalina, ya que el cristal debe de ser no centro-simétrico y debe contener posiciones atómicas alternas u orientaciones moleculares para permitir el cambio del dipolo y la retención de la polarización una vez que el voltaje es removido.

La característica clave de los cristales ferroeléctricos es que la dirección de vector de polarización puede ser revertida a través de la aplicación de un campo eléctrico, produciendo

una curva de histéresis como se ve ilustrada en la figura 2.9, donde E es el campo eléctrico aplicado en unidades como kV/cm y P es la polarización en unidades $\mu C/cm^2$ [69].

Inicialmente, los dominios ferroeléctricos están orientados de manera aleatoria previa a la aplicación de un campo eléctrico externo, es decir $E = 0$, la polarización neta del material es cero ($P = 0$), conforme se aplica un campo eléctrico externo y se aumenta la magnitud de este, el catión en el sitio B es desplazado en la dirección del campo eléctrico, ocasionando que los dominios se empiecen a orientar dentro del material alineándose en dirección al campo eléctrico.

Esto da como resultado un aumento en la polarización debido a que los ejes en donde se encuentra el dipolo eléctrico de las celdas que conforman los dominios empiezan a alinearse. Conforme aumenta la magnitud del campo eléctrico aplicado, la polarización alcanza un valor de saturación (P_{Sat}) cuando todos los dominios están alineados en la misma dirección del campo eléctrico, una vez alcanzado este valor es posible reducir el campo eléctrico hasta cero y muchos de los dominios permanecerán orientados dando lugar a una polarización remanente (P_r).

Cuando el campo eléctrico es revertido, los dominios empiezan a cambiar su orientación en dirección al campo eléctrico y la polarización remanente empieza a disminuir hasta alcanzar una polarización neta igual a cero, esto ocurre en el valor de campo eléctrico, E_c , el cual es llamado campo coercitivo [69].

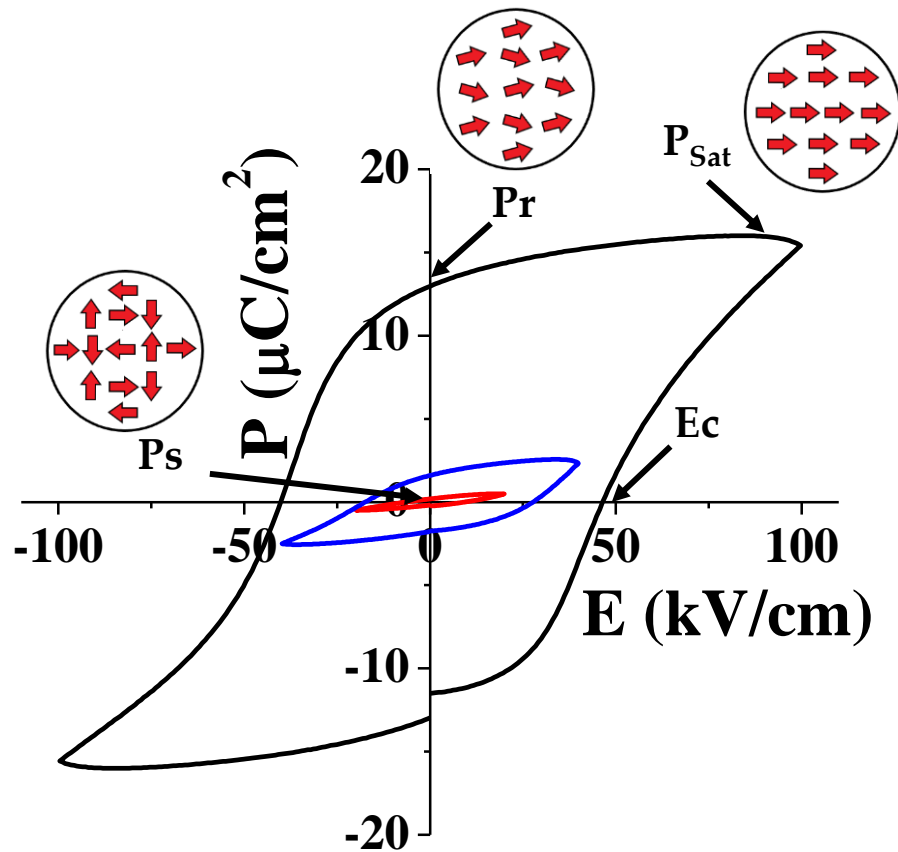


Figura 2.9 Curva de histéresis ferroeléctrica P – E de un material ferroeléctrico.

Para los materiales ferroeléctricos, el estado de polaridad eléctrica solo se presenta en un rango limitado de temperatura. Conforme la temperatura incrementa se alcanza un punto en donde ocurre una transición estructural del estado polar o fase ferroeléctrica a uno no polar o fase no ferroeléctrica, denominada como fase paraeléctrica. En la fase paraeléctrica el material posee una simetría cristalina superior (fase cúbica) [83].

La temperatura de transición de fase de ferroeléctrica a paraeléctrica característica de estos materiales es llamada temperatura de Curie (T_c). Es debido a este aumento de simetría que las propiedades ferroeléctricas desaparecen a temperaturas superiores a la temperatura de Curie, ya que los materiales en fase paraeléctrica tienden a tener fases cúbicas, impidiendo la formación de dipolos eléctricos [18, 76].

La forma de la curva de histéresis de un material ferroeléctrico varía para diferentes valores de temperatura por debajo de su T_c . Por ejemplo, el comportamiento de la curva de histéresis

del sistema BaTiO_3 , el cual tiene una T_c de $120\text{ }^\circ\text{C}$ o $250\text{ }^\circ\text{F}$, es mostrado en la figura 2.10 a temperaturas de a) $30\text{ }^\circ\text{C}$ ($85\text{ }^\circ\text{F}$), b) $90\text{ }^\circ\text{C}$ ($195\text{ }^\circ\text{F}$), c) $120\text{ }^\circ\text{C}$ ($250\text{ }^\circ\text{F}$) y d) $125\text{ }^\circ\text{C}$ ($257\text{ }^\circ\text{F}$), donde se puede observar que la polarización remanente de este material disminuye conforme la temperatura aumenta.

De manera que la característica forma de la curva de histéresis ferroeléctrica se convierte en una gráfica $P - E$ típica de un material dieléctrico no ferroeléctrico, lo que es una clara indicación de una transición de fase de ferroeléctrica a paraeléctrica debido a un cambio estructural [69].

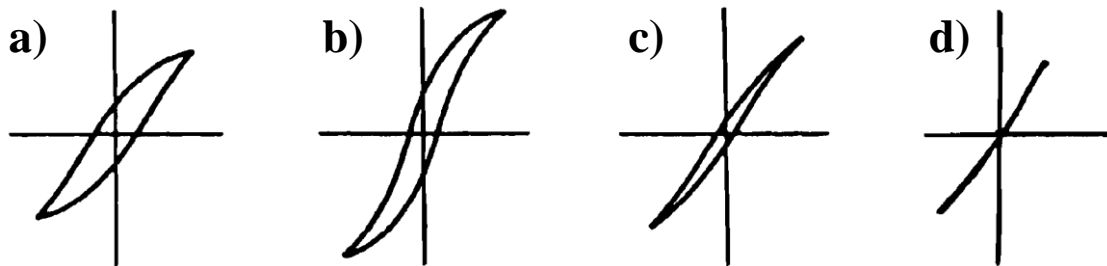


Figura 2.10 Tendencia de forma en la curva de histéresis del BaTiO_3 a diferentes temperaturas [68].

2.2.3. Propiedades eléctricas

La característica más importante de los materiales ferroeléctricos es la capacidad de reorientación de la dirección de dominios ferroeléctricos (magnitud de polarización remanente o P_r) al ser sometidos a un campo eléctrico externo. Sin embargo, la “forma” de la curva de histéresis obtenida experimentalmente es fuertemente influenciada por diversas contribuciones de comportamientos eléctricos del material de estudio.

Las principales contribuciones de las que está compuesta la curva de histéresis de materiales ferroeléctricos sometidos a un campo eléctrico externo son desplazamientos dieléctricos, conductividad eléctrica y la reorientación de dominios ferroeléctricos (figura 2.11).

La figura 2.11a muestra el comportamiento de una curva de histéresis altamente dieléctrico, pero no ferroeléctrico. En esta es posible observar que la polarización obtenida mediante la aplicación del campo eléctrico externo aumenta con la magnitud del campo eléctrico. Sin embargo, esta se pierde cuando este deja de aplicarse. Esto es común en una gran cantidad

de materiales aislantes, donde la polarización alcanzada no indica la reorientación de dominios ferroeléctricos, si no una polarización inducida que no es posible retener una vez la fuente de esta es removida.

En algunos casos, la forma de la curva de histéresis de materiales ferroeléctricos puede estar fuertemente influenciada por contribuciones de conductividad (figura 2.11b), donde la forma aparente es de una elipse. Sin embargo, en este tipo de gráfica la señal de polarización observada es principalmente debido a conducción eléctrica producto de defectos puntuales como las vacancias de oxígeno, lo cual genera los portadores de carga responsables de la fuerte contribución conductora.

Para el análisis de materiales ferroeléctricos es importante tener una consideración adicional cuando solo se considera la contribución de la reorientación de dominios ferroeléctricos en la forma de la curva de histéresis, la reorientación parcial de polarización.

La figura 2.11c muestra tal caso, donde se puede observar que aparentemente no hay contribución de reorientación de polarización en el valor de polarización remanente, sino que esta se asemeja a una curva de histéresis de un material dieléctrico no ferroeléctrico (figura 2.11a).

Sin embargo, la obtención de curvas de histéresis con esta forma no es evidencia determinante de la obtención de materiales no ferroeléctricos, sino que la principal razón de la forma de la gráfica puede ser a que el material no se sometió a un campo eléctrico de magnitud suficiente para provocar una reorientación de dominios, es decir, el material puede ser muy “duro” de polarizar. A este tipo de materiales se les denomina como “no saturados”.

Por último, la figura 2.11d muestra un material ferroeléctrico saturado, donde la principal contribución a la forma de la curva de histéresis es debido a la reorientación de dominios ferroeléctricos hasta alcanzar la polarización de saturación [85].

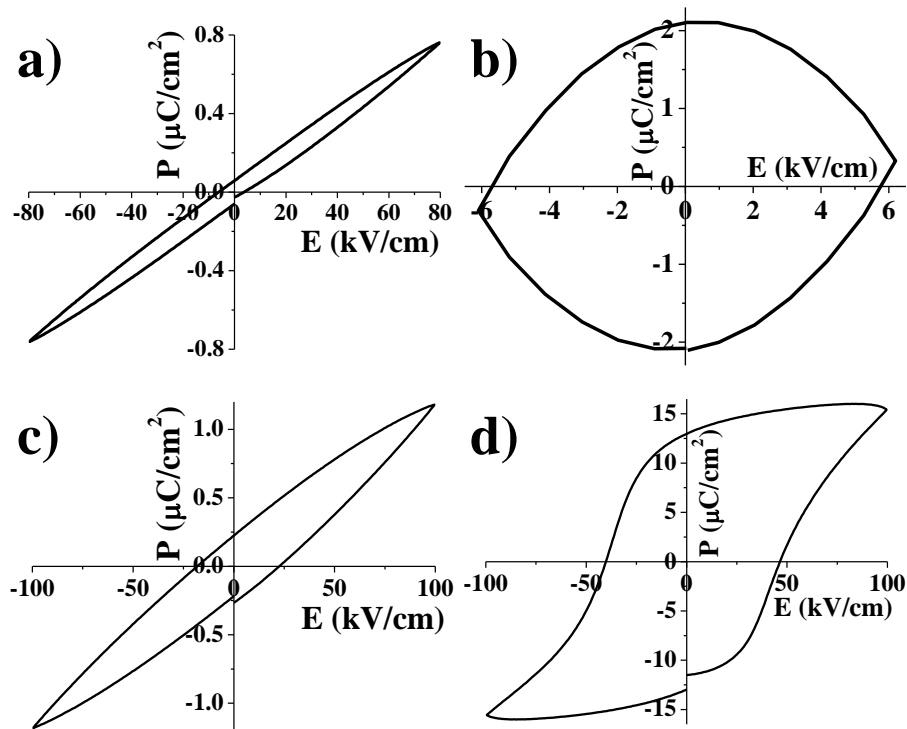


Figura 2.11 Comportamiento de curvas de histéresis en materiales a) no ferroeléctricos, b) con alta contribución de conducción, c) ferroeléctricos no saturados y d) ferroeléctricos ideales.

2.2.4. Propiedades ópticas

La absorción y emisión de radiación electromagnética puede estar involucrada de una transición electrónica de un estado a otro, por ejemplo, considere un átomo aislado, el diagrama de energías del electrón está representado en la figura 2.12, un electrón puede ser excitado desde un estado de energía ocupado E_2 hacia un estado vacío y de mayor energía E_4 por la absorción de un fotón de energía, donde el cambio en energía experimentada por el electrón, ΔE , depende de la frecuencia “ f ” de la radiación como sigue:

$$\Delta E = hf \quad \text{Ec. 2.10}$$

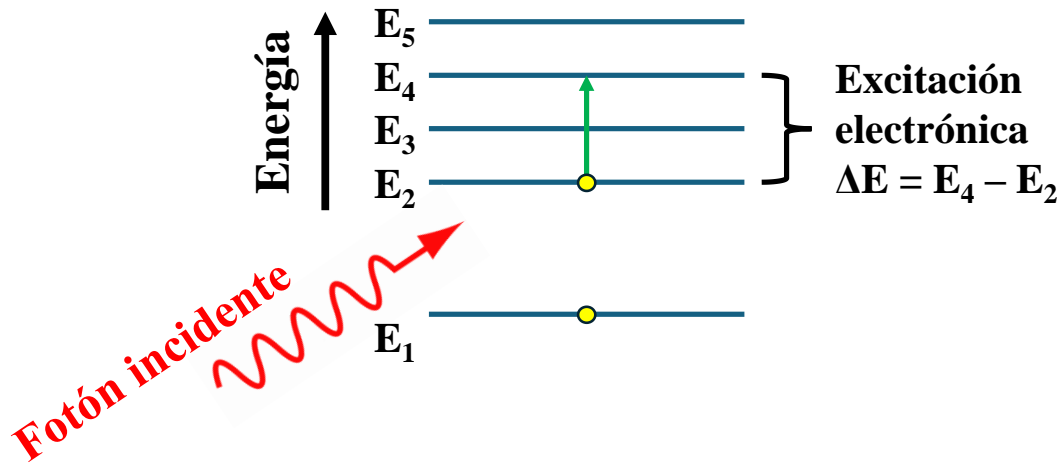


Figura 2.12 Esquema de transición electrónica de un estado E_2 a E_4 debida a la absorción de un fotón incidente.

Donde, h es la constante de Planck. Debido a que los estados de energía del átomo son discretos, solo valores específicos de ΔE existen entre los niveles de energía; así solo los fotones de frecuencias correspondientes a ΔE del átomo pueden ser absorbidos por transiciones electrónicas. Además, toda la energía de los fotones es absorbida en cada excitación.

Un electrón estimulado no puede permanecer en un estado excitado indefinidamente; después de un corto periodo de tiempo cae o desciende de vuelta a su estado basal o nivel no excitado emitiendo radiación electromagnética. Las características ópticas de los materiales sólidos que corresponden a la absorción o emisión de radiación electromagnética son explicados en términos de la estructura de banda electrónica del material [79, 80].

La banda de menor energía llenas se denomina banda de valencia, y la banda superior vacía banda de conducción (figura 2.13). En materiales semiconductores existe una brecha de energía prohibida. La diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es comúnmente denominada como brecha energética o energía de banda prohibida (E_g o band gap) [87].

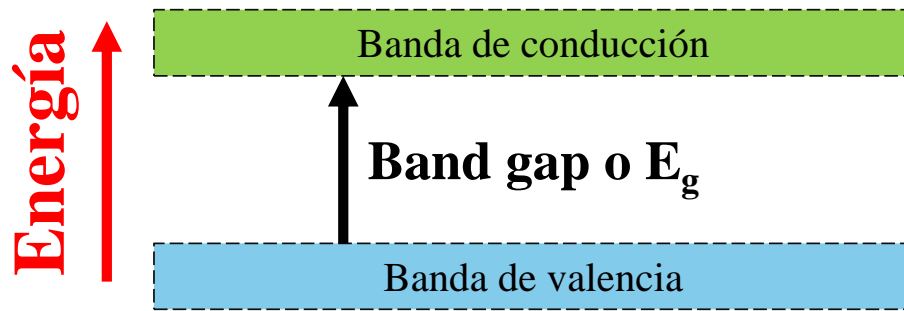


Figura 2.13 Brecha energética E_g que separa la banda de valencia y la banda de conducción.

Las transiciones electrónicas en materiales con estructura de tipo perovskita ABO_3 son explicadas utilizando el teorema Jahn–Teller, el cual aplica para todas las moléculas no lineales. El teorema de Jahn–Teller describe que una molécula con una configuración atómica simétrica y un estado electrónico fundamental degenerado es inestable y se distorsionará de manera tal que se elimine la degeneración electrónica.

Con respecto a las estructuras de perovskita, el teorema de Jahn-Teller se aplica a los cationes del sitio B de metales de transición coordinados octaédricamente. Implica que las perovskitas que contienen iones con ciertas configuraciones de electrones “ d ” (los llamados iones de Jahn-Teller) tendrán una estabilidad mejorada cuando se encuentren en un entorno octaédrico distorsionado en comparación con uno no distorsionado.

La distorsión puede tomar la forma de un alargamiento de cada octaedro a lo largo de uno de sus ejes de simetría de tétrada cuádruple, dando un poliedro de coordinación con cuatro enlaces B – O más cortos y dos enlaces B – O más largos o al revés, con cuatro enlaces B – O más largos y dos enlaces B – O más cortos, dando lugar a un octaedro comprimido (figura 2.14).

El estado fundamental degenerado se produce de la siguiente manera: en un octaedro ideal, los niveles de energía del electrón d se dividen en dos grupos: un par triplemente degenerado de menor energía, denominado t_{2g} , compuesto de los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} y un par doblemente degenerado superior etiquetado e_g compuesto por el par de orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} .

Una elongación o compresión del octaedro eliminará la degeneración mediante una división adicional de ambos grupos t_{2g} y e_g . El cambio en el grupo t_{2g} es bastante pequeño y no es de gran importancia para las perovskitas. Sin embargo, la separación del grupo e_g es importante y conduce a una distorsión octaédrica. No es posible determinar a partir de estas descripciones cualitativas si la distorsión favorecida será la elongación o la compresión octaédrica, pero la más común en las perovskitas es, con diferencia, una elongación del octaedro [88].

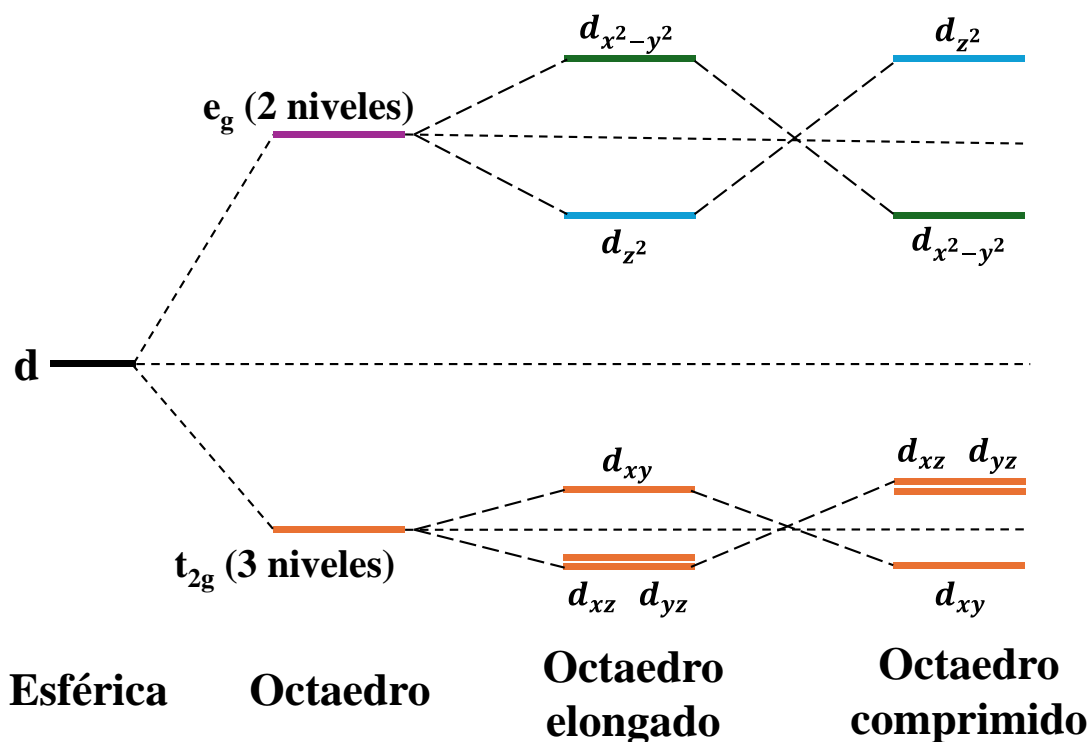


Figura 2.14 Efecto de la distorsión Jahn–Teller en los niveles de energía del ion del sitio B de la perovskita.

2.2.5. Propiedades fotovoltaicas en bulto

La aplicación de las uniones p-n no está limitada a la unión de dos semiconductores, sino que hay una gran variedad de heteroestructuras que pueden ser diseñadas para maximizar la utilidad de la zona de deflexión. Debido a la capacidad de generar un campo eléctrico interno

producto de la retención de polarización, los materiales ferroeléctricos poseen una propiedad denominada como efecto fotovoltaico en bulto (BPVE, por sus siglas en inglés).

Por ejemplo, hay reportes de heteroestructuras formadas por varias capas de materiales con estructura perovskita, como BaTiO_3 y BiFeO_3 (figura 2.15a), donde la polarización espontánea característica en estos sistemas aumentó la foto-generación de electrones en el rango de luz visible [82–84].

Otro ejemplo de heteroestructuras diseñadas con perovskitas en la de BiFeO_3 crecida con ZnO (figura 2.15b), donde la capacidad de reorientación de dominios ferroeléctricos permitió diseñar en mayo medida la zona de deflexión, donde el ancho de esta es afectado por la dirección de polarización. Además, dado que el BiFeO_3 posee un band gap dentro del rango de luz visible, permite una recolección de energía solar eficiente comparado con heteroestructuras fabricadas con otras perovskitas [7, 63, 85–87].

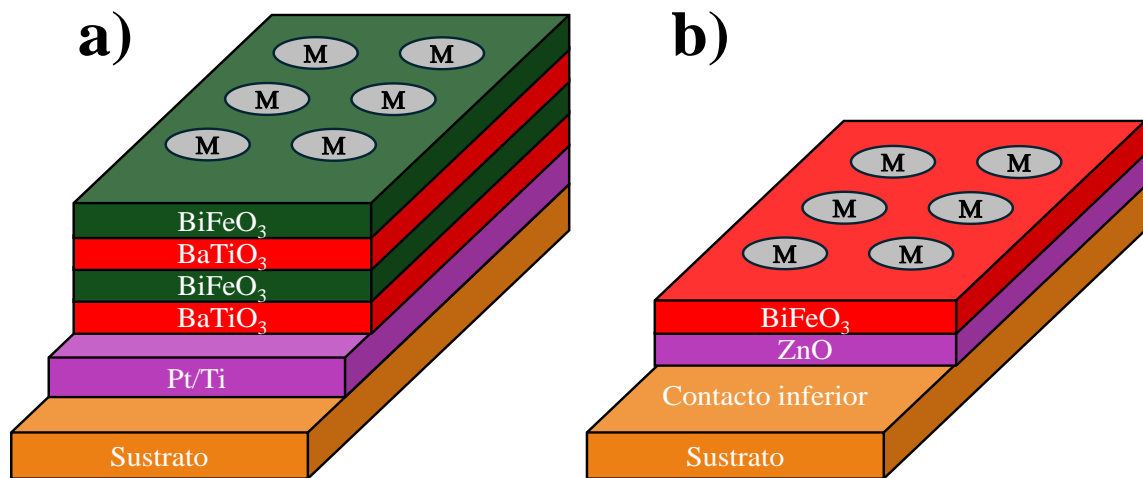


Figura 2.15 Esquema de a) unión metalúrgica formada por la unión de un semiconductor tipo “p” y otro “n” y b) componentes de la región espacio-carga.

2.3. Técnicas de caracterización de materiales ferroeléctricos

2.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente aplicada en todo tipo de materiales cristalinos. A través de esta es posible obtener una gran cantidad de información del material de estudio, desde estructura cristalina, fases, parámetros de red, etc. En materiales donde se espera obtener una estructura de tipo perovskita es común la caracterización por difracción de rayos X en el rango de $20^\circ - 80^\circ$ en 2θ (figura 2.16).

Los patrones obtenidos en este rango son suficientes para la correcta indexación de picos observados con cartas cristalográficas correspondientes a la perovskita. Adicionalmente, se puede determinar de forma cualitativa la fase de simetría que poseen las muestras al observar por cuantos planos está compuesto el pico de difracción.

Por ejemplo, perovskitas que posean fases de menor simetría como la del BiFeO_3 mostrarán picos de difracción compuestos por 2 o 3 planos, indicando que en un rango pequeño de difracción es posible obtener señal de más de un pico debido a la fase romboédrica de menor simetría característica de este sistema [95].

Una técnica complementaria de la difracción de rayos X es el refinamiento Rietveld. A través de este es posible determinar de forma cuantitativa diversos aspectos del material, como los parámetros de red. Adicionalmente, el refinamiento Rietveld permite la cuantificación de porcentaje de fases dentro de un mismo material.

Por ejemplo, en materiales con estructura del tipo perovskita es común la presencia de más de una fase cristalina. Este fenómeno se denomina límite de fase morfotrópico (MPB por sus siglas en inglés). El PZT posee las fases tetragonal y romboédrica coexistiendo en la red cristalina y el refinamiento Rietveld permite hacer una aproximación de la proporción en peso de cada fase, lo que aumenta la capacidad de diseño de materiales ferroeléctricos.

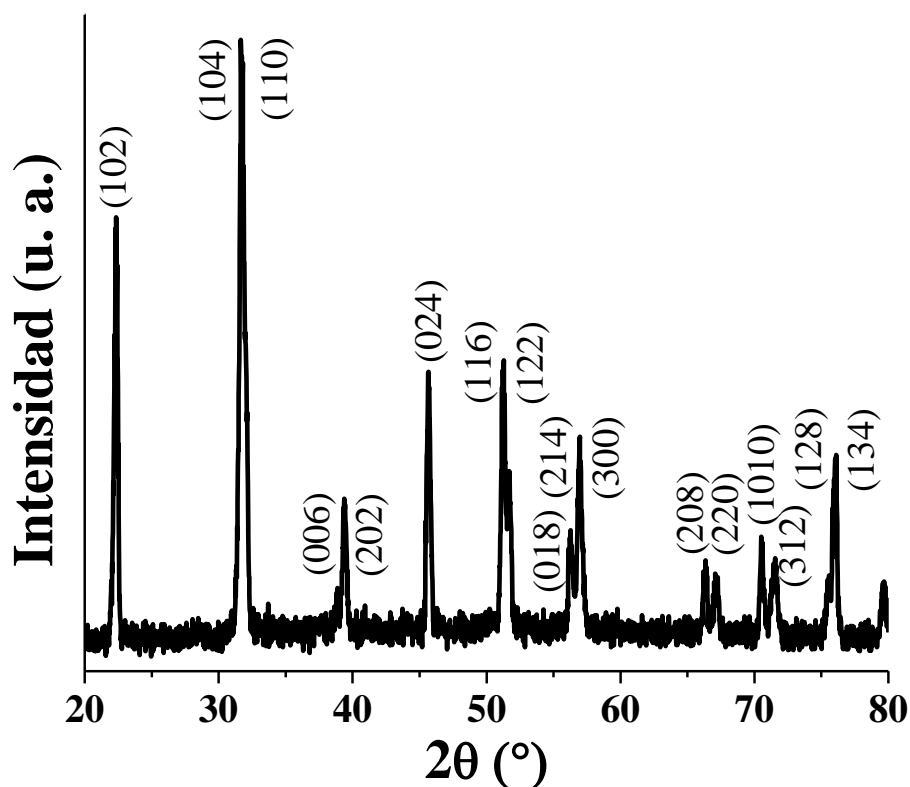


Figura 2.16 Patrón de difracción de rayos X típico de una perovskita romboédrica en el rango de 20° - 80° en 2θ .

2.3.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica permite el análisis de la microestructura granular de cerámicas en bulto y películas delgadas, así como observar la presencia de poros y fases secundarias (figura 2.17).

El tamaño de grano tiene un fuerte impacto en las propiedades ferroeléctricas de materiales con estructura tipo perovskita, ya que la reducción de este es evidencia cualitativa de la supresión de vacancias de oxígenos común en materiales ferroeléctricos.

Adicionalmente, en materiales donde la formación de fases secundarias es común, como el BiFeO_3 con sus fases secundarias ricas en Fe ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) y Bi ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$), es posible explicar parte del comportamiento eléctrico respaldando el argumento de que parte de la conducción se produce en los límites de grano donde se forman estas fases secundarias.

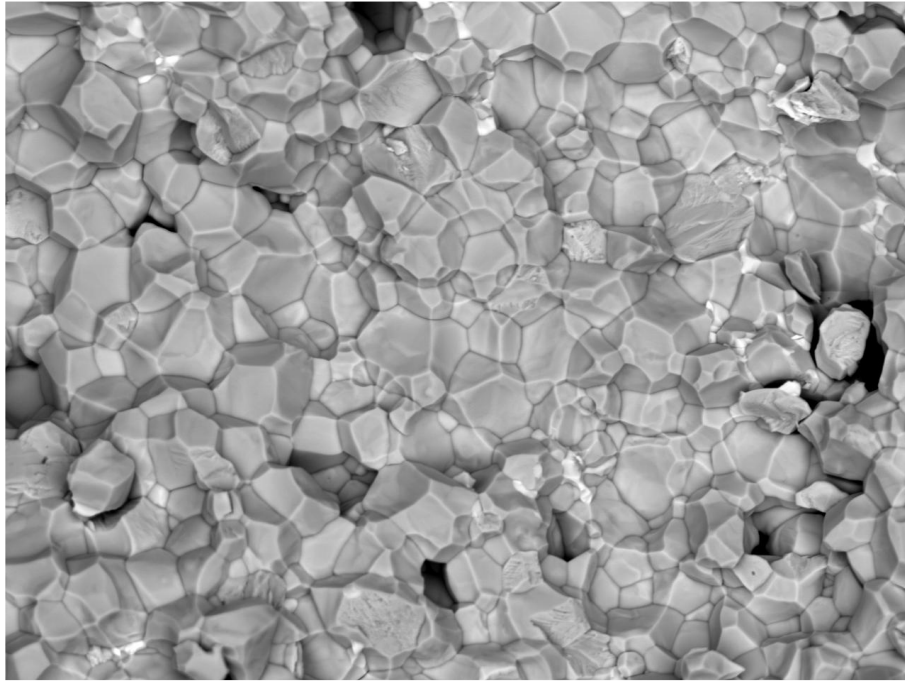


Figura 2.17 Microscopía electrónica de barrido de una cerámica perovskita obtenida a 2,000 aumentos.

2.3.3. Microscopía de fuerza atómica

Cuando se sintetizan materiales ferroeléctricos en su forma de película delgada ya sea por sol-gel o algún método de depósito físico, es importante tener en consideración la rugosidad de la muestra. La técnica de caracterización utilizada para obtener este dato es la microscopía de fuerza atómica con imágenes en 2D y representaciones en 3D de las mismas (figura 2.18).

La rugosidad tiene un impacto importante en películas delgadas donde serán evaluadas propiedades de carácter eléctrico, como las curvas de histéresis ferroeléctricas, las curvas de corriente voltaje y pruebas fotovoltaicas. Esto debido a que cuanto menor sea el valor de rugosidad, el campo eléctrico aplicado puede considerarse uniforme en toda el área de los contactos superior e inferior.

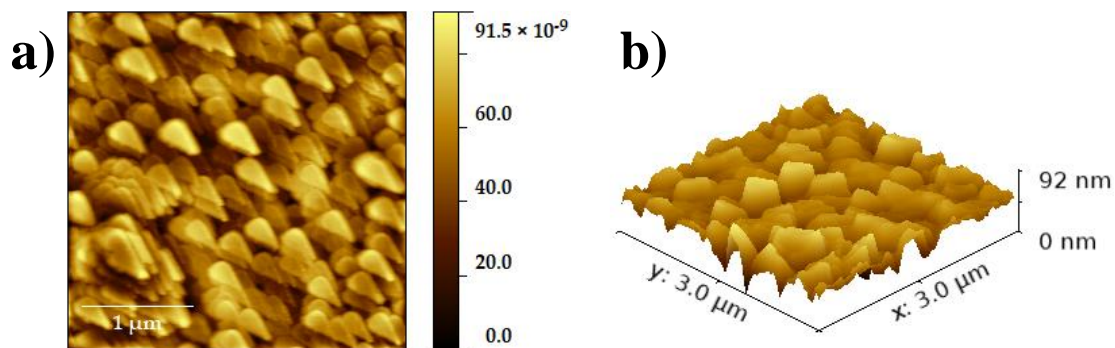


Figura 2.18 Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas en a) 2D y b) 3D.

2.3.4. Microscopía de respuesta piezoeléctrica

En la microscopía de respuesta piezoeléctrica es posible observar de forma semi-cualitativa el comportamiento de dominios en materiales ferroeléctricos (figura 2.19). Esta técnica usa un principio similar a la microscopía de fuerza atómica. Sin embargo, en las micrografías no se obtienen datos de la topografía de la muestra, sino que es posible obtener micrografías de fase fuera de plano a partir de la carga superficial.

La información de dominios ferroeléctricos es obtenida a partir de la utilización de una punta conductora sobre la superficie de la película delgada. Además, al aplicarle voltaje a esta punta conductora es posible la reorientación de dominios ferroeléctricos, incluso de lograr un “grabado” de dominios.

El grabado de dominios consiste en la aplicación de un voltaje positivo en un área determinada y, posteriormente, aplicarle un voltaje negativo de la misma magnitud en un área menor. Esto para generar un contraste de fase debido a la diferencia de carga superficial producto de la reorientación de polarización de los dominios ferroeléctricos.

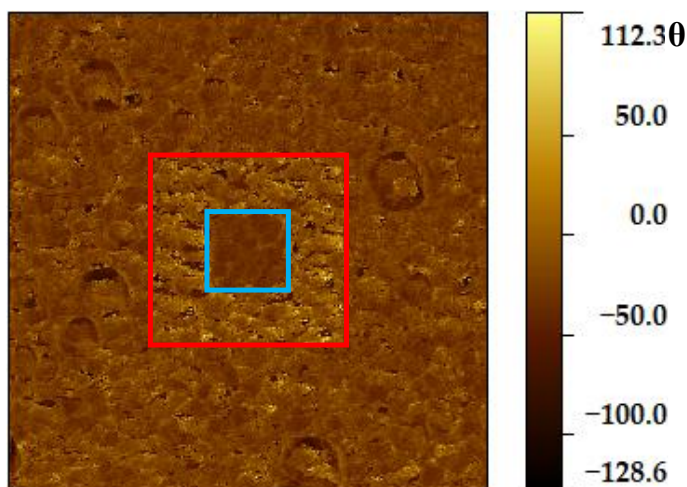


Figura 2.19 Microscopía de respuesta piezoeléctrica de una película delgada ferroeléctrica con grabado de dominios.

2.3.5. Espectroscopía UV-Vis

Cuando la radiación electromagnética (I) es dirigida hacia la superficie de un sólido en forma de polvo, dos tipos de reflectancia ocurren, la especular (S) y la difusa (D), como se muestra en la figura 2.20. La primera es la radiación directa de la superficie de los polvos y de acuerdo con la ley de reflectancia de Snell; el ángulo de incidencia es el mismo que el de la reflexión.

La reflectancia difusa (D) es la radiación que penetra en el polvo y sufre una dispersión (ocurren muchas reflexiones, refracciones y difracciones en todas las direcciones) y absorciones dependientes de la longitud de onda dentro del material, donde una parte de esta radiación es reflejada desde la muestra sólida en todas las direcciones [96].

La medición de reflectancia difusa a través del uso de un espectrómetro UV-Vis es un método usual para determinar las propiedades ópticas de materiales en polvos [97], la idea original de usar los espectros de D de estructuras semiconductoras para calcular el band gap fue propuesta por la teoría de Kubelka-Munk en 1931 [98], [99].

La ecuación de Kubelka-Munk para cualquier longitud de onda es la siguiente:

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad \text{Ec. 2.11}$$

Donde R_∞ es la reflectancia difusa experimental y $F(R_\infty)$ es llamada la función de Kubelka-Munk, la cual es proporcional al coeficiente de absorción α .

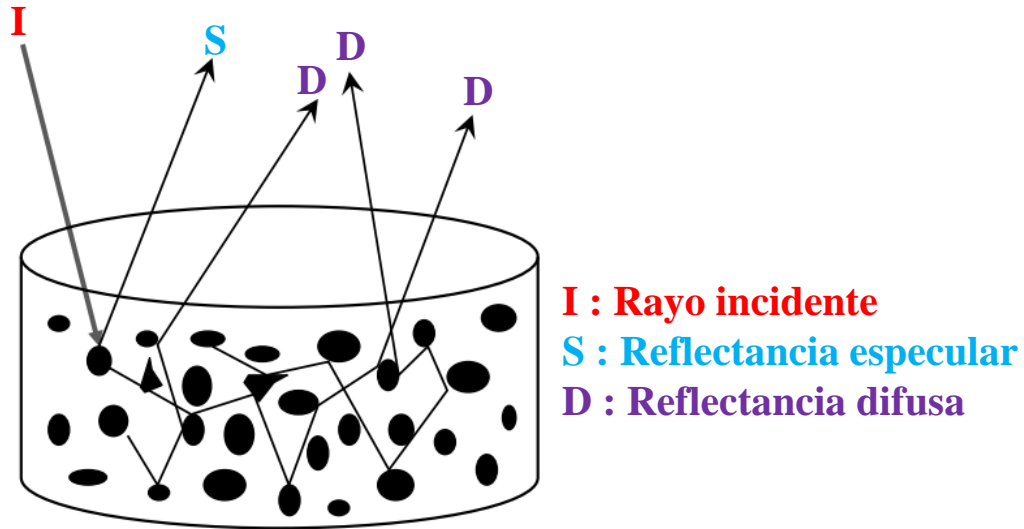


Figura 2.20 Esquema del efecto de la radiación incidente sobre una muestra sólida y las distintas reflectancias posibles.

En lo referente a la caracterización de propiedades ópticas la espectroscopia de elipsometría permite la obtención de espectros de reflexión y de transmisión óptica. Estos proporcionan información de en qué rango de luz la película delgada absorbe radiación electromagnética.

Uno de los métodos utilizados para obtener el coeficiente de absorción α a partir de los espectros de reflexión – transmisión de una película fuertemente absorbente para una longitud de onda λ determinada es utilizando la siguiente ecuación [100]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad \text{Ec. 2.12}$$

Donde d es el espesor de la película delgada en cm, R es la reflexión y T la transmisión para cada valor de longitud de onda λ .

El band gap y el coeficiente de absorción están relacionados a través de la conocida relación de Tauc [94, 95]. La relación de Tauc para un band gap directo está dado por la siguiente ecuación:

$$\alpha h f = A(h f - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.13}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, f es la frecuencia de la luz, A es la constante de proporcionalidad y E_g es la energía de banda prohibida.

2.3.6. Curva de histéresis ferroeléctrica

Las mediciones de curvas de histéresis ferroeléctricas permiten determinar la efectividad de un material ferroeléctrico para retener la polarización obtenida a través de la aplicación de un campo eléctrico externo. Debido al riesgo de falla dieléctrica al momento de ejercer campos eléctricos en las muestras, es recomendado llevar a cabo esta medición haciendo 2 tipos de barridos de forma simultánea.

El primero es un barrido de frecuencia de medición, debido a que el voltaje inicial puede ser bajo y pueden realizarse medidas en un rango de frecuencias de 1 Hz a 2 kHz sin riesgo de la generación de un arco dieléctrico de conducción.

El otro es un barrido de voltaje, iniciando desde voltajes pequeños como 100 V hasta 4,000 V para muestras cerámicas en bulto y de 0.1 V a 9.0 V para películas delgadas. La diferencia entre los voltajes recomendados es debido a la diferencia de espesor entre cerámicas representativas y películas delgadas, lo que tiene un fuerte impacto en la magnitud del campo eléctrico aplicado.

2.3.7. Corriente – voltaje (J – V) y efecto fotovoltaico

A simple vista las mediciones de corriente – voltaje y las evaluaciones de efecto fotovoltaico pueden confundirse ya que en ambas se mide la densidad de corriente en un rango de voltaje aplicado, sin embargo, este no es el caso.

En las mediciones de corriente – voltaje películas delgadas no polarizadas son evaluadas en oscuridad, luz blanca y luz ultravioleta para observar el efecto que tiene la incidencia de diferentes longitudes de onda en la fotocorriente del material. Por otro lado, en las mediciones fotovoltaicas se evalúa el comportamiento de la corriente en películas delgadas polarizadas en oscuridad y luz solar. Esto para determinar si las películas delgadas y heteroestructuras poseen el efecto fotovoltaico en bulto, así como el aumento de la densidad de corriente fotogenerada debido a la inclusión del semiconductor tipo “n” (AZO).

3. METODOLOGÍA

3.1. Materiales

Para la fabricación de blancos cerámicos se utilizaron polvos de óxidos precursores marca Sigma Aldrich, los cuales consisten en bismuto (Bi_2O_3), hierro (Fe_2O_3), bario (BaCO_3) y niobio (Nb_2O_5) con grados de pureza superiores al 99%, vial de Nylamid, esferas de zirconia de 10 mm de diámetro, dado de acero inoxidable de 2.5 pulgadas y 1 cm diámetro interior y crisoles de alúmina. Para el depósito de películas delgadas por erosión catódica se utilizaron los blancos cerámicos de la solución sólida $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BFO-BFN x) con valores de $x = 0.0, 0.10, 0.20$ y 0.30 etiquetado con BFO-BFN0, BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30, respectivamente. Lijas para el desbaste de blancos cerámicos. Blancos de cobre (Cu) y pintura de plata para la adhesión de blancos BFO-BFN x con blancos de Cu Portaobjetos de vidrio pulidos de 2.65 x 7.62 cm con espesor de 1 mm y óxido de estaño dopado con flúor (FTO) sobre vidrio fueron utilizados como sustratos. Un blanco de óxido de zinc dopado con aluminio previamente fabricado por sol-gel (AZO) fue utilizado para el depósito de la capa semiconductor tipo “n” con etiquetas BFO-BFN0/AZO, BFO-BFN10/AZO, BFO-BFN20/AZO y BFO-BFN30/AZO. Para el depósito de contactos conductores por erosión catódica blancos metálicos de Ag, Al, Au y Pt fueron utilizados.

3.2. Infraestructura y equipo

3.2.1. Infraestructura

Tabla 3.1 Infraestructura utilizada para la fabricación y caracterización de muestras		
UAS-FIM	CINVESTAV-QRO	CNYN
Fabricación de blancos cerámicos BFO-BFN	Depósito y caracterización de películas delgadas y heteroestructuras	Caracterización de propiedades fotovoltaicas de películas delgadas y heteroestructuras

3.2.2. Equipo

Equipo menor

- Bolas de zirconia estabilizadas con Itria de 10 mm de diámetro como medio de molienda.
- Contenedores de polvos (viales de Nylamid).
- Dado de acero D2 de 2 ½ in de diámetro interior para conformación de blancos.
- Crisoles de alúmina (Al_2O_3) para la calcinación y sinterización de las cerámicas.
- Pinzas y espátulas de acero inoxidable.
- Molino de alta energía marca Spex8000.
- Balanza analítica de alta precisión OHUAS modelo PA124C sensibilidad 0.0001g.
- Prensa hidráulica uniaxial (50 toneladas) tipo porter.
- Horno eléctrico de alta temperatura MTI modelo KSL-1500X.
- Horno de alta temperatura marca MTI modelo DTF-1200X con flujo de oxígeno.
- Mufla de laboratorio 1390 °C marca Lindberg.
- Horno de vacío 15 – 210 °C marca Shel Lab
- Baño de ultrasonido digital de 6 litros marca Scientz.

Equipo mayor

- Difractómetro RIGAKU Dmax 2100, 30 kV, 16 mA, fuente de cobre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$) y Co ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$).
- Microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM.
- Estación de medición de curvas ferroeléctricas marca Ferroelectric Test Systems Radian Precision LC.
- Equipo de medición UV-Vis Ocean Optics Spectrometer QE65000.
- Espectrómetro UV-Vis Film Tek 3000.
- Estación de depósito por erosión catódica modelo V3 marca Intercovamex.
- Microscopio de Fuerza Atómica (Nanoscope IV Dimension 3100 de Digital Instruments - Bruker).
- Microscopio de Fuerza Atómica con punta conductora de piezorespuesta para PFM.

- Equipo para medir curvas de corriente vs voltaje ($I - V$) con una lámpara de iluminación UV o visible Keithley.
- Newport Oriel Sol3A Clase AAA Solar Simulator, Modelo 94043A.

3.3. Fabricación de muestras cerámicas representativas y blancos cerámicos

Los blancos cerámicos (Figura 3.1) fueron fabricados a través de una ruta de reacción en estado sólido modificada, la cual está dividida en las siguientes 4 etapas (Figura 3.2) [7]:

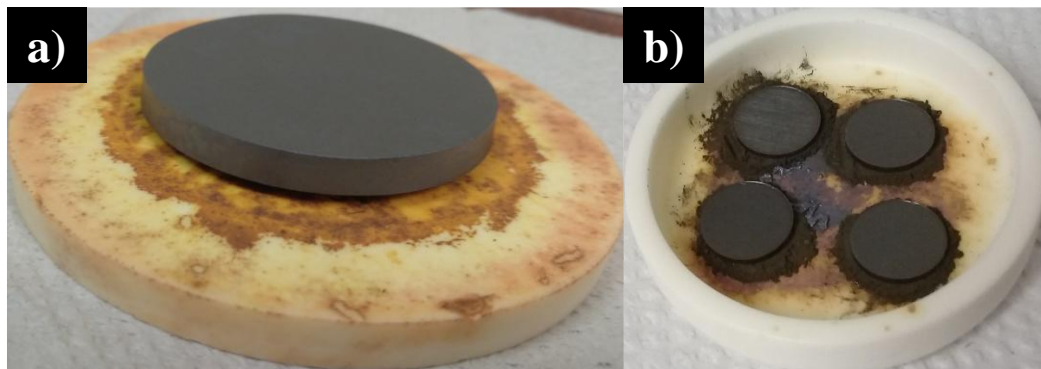


Figura 3.1 Blanco (a) y cerámicas (b) del sistema $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ sobre crisoles de alúmina.

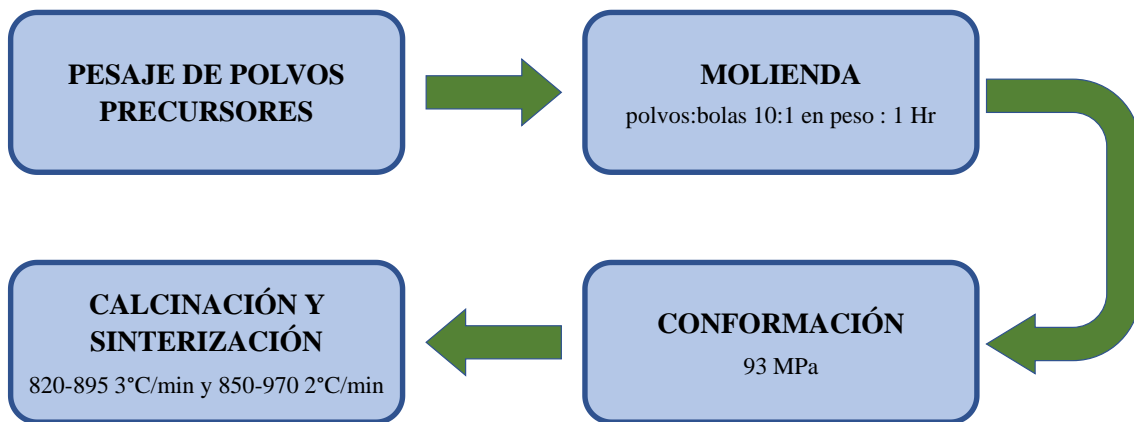
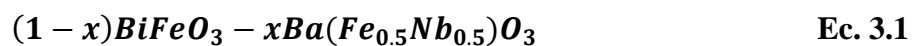


Figura 3.2 Diagrama de etapas de ruta de reacción en estado sólido modificada.

Pesaje de polvos precursores: En esta etapa se realiza el pesaje de óxidos precursores (Figura 3.3), los cuales consisten en Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , BaCO_3 y Nb_2O_5 . Una balanza de alta

precisión fue utilizada para obtener las cantidades estequiométricas de material según las ecuaciones 5.1.



Con valores de $x = 0, 0.1, 0.2$ y 0.3 y etiquetado BFO-BFN0, BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30, respectivamente, indicando la cantidad de $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ en la solución sólida.

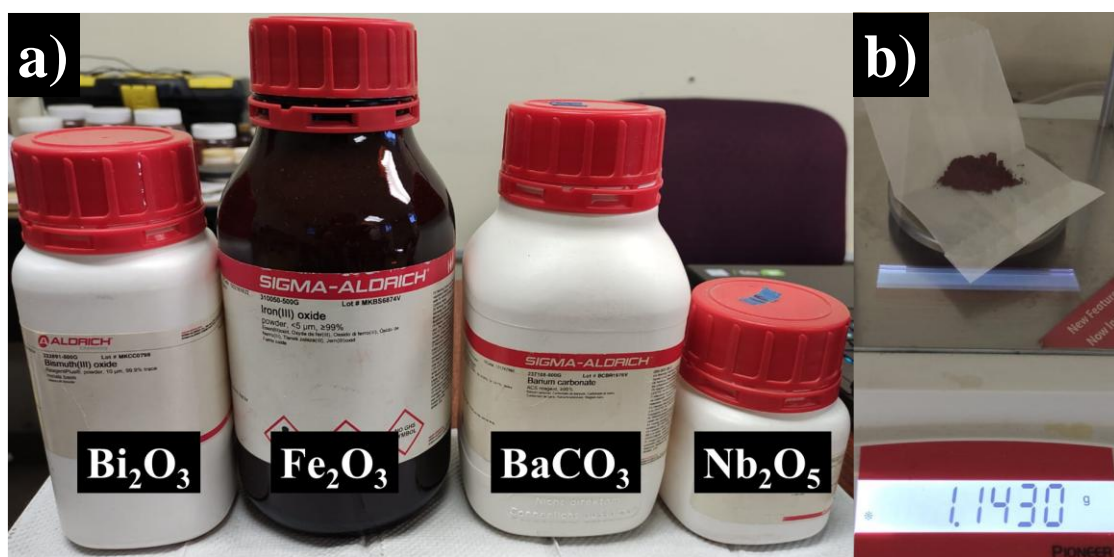


Figura 3.3 a) Polvos precursores utilizados y b) imagen representativa del pesaje de polvos.

Molienda. Esta molienda tiene como fin homogenizar y reducir el tamaño de partícula de polvos, para que la reacción durante el proceso de calcinación sea más eficiente (Figura 3.4). Una vez obtenidas las cantidades estequiométricas de polvos precursores, estos fueron introducidos junto con esferas de zirconia de 10 mm de diámetro a un vial de Nylamid (bolas: polvo, 10:1 en peso), el cual fue colocado en un molino de alta energía durante 1 hora.

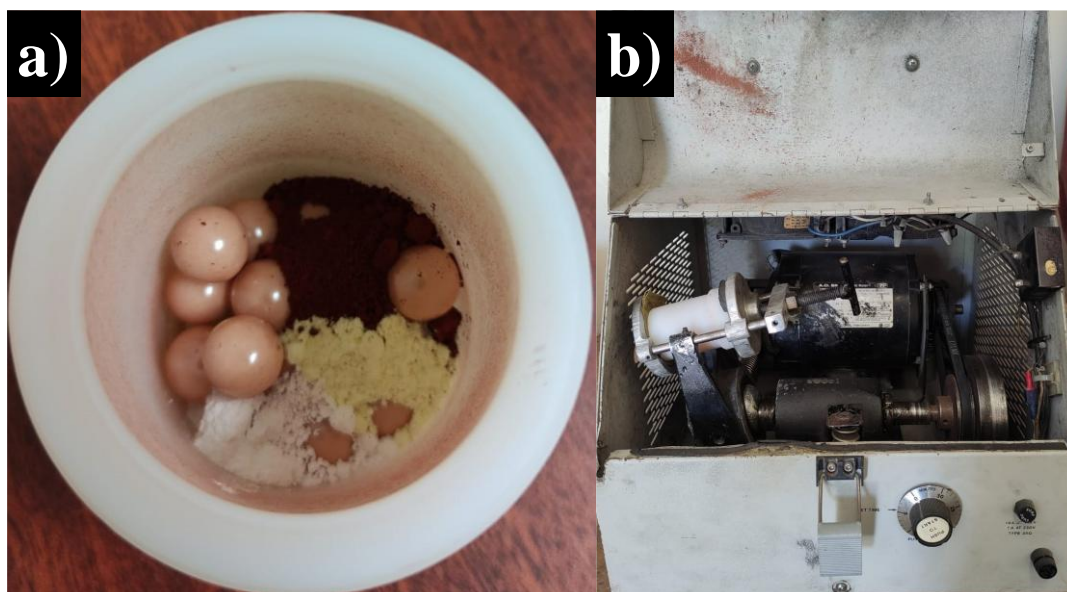


Figura 3.4 a) Polvos precursores dentro de vial con esferas de zirconia y b) vial asegurado dentro de molino de alta energía.

Conformación. Esta etapa se realiza para que los polvos y el crisol no estén en contacto directo durante la calcinación, ya que estos pueden reaccionar (Figura 3.5). Una vez concluida la molienda, los polvos molidos fueron conformados en un dado de acero inoxidable a 93 MPa.



Figura 3.5 a) Compactación de polvos molidos en dado de 2.5" y b) polvos conformados.

Calcinación y sinterización. En la calcinación ocurre la reacción de los polvos precursores y se forma el sistema BFO-BFN. Los polvos conformados en forma de disco fueron colocados en un crisol de alúmina y posteriormente introducidos en un horno eléctrico de alta temperatura para un tratamiento térmico a una temperatura de 820 °C – 895 °C dependiendo de la cantidad de BFN durante 90 min con una rampa de 3 °C/min. Adicionalmente, la temperatura se elevó a 850 °C – 970 °C dependiendo de la cantidad de BFN durante 90 min con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, esto con el fin de aumentar la densidad de los blancos cerámicos (Figura 3.6).

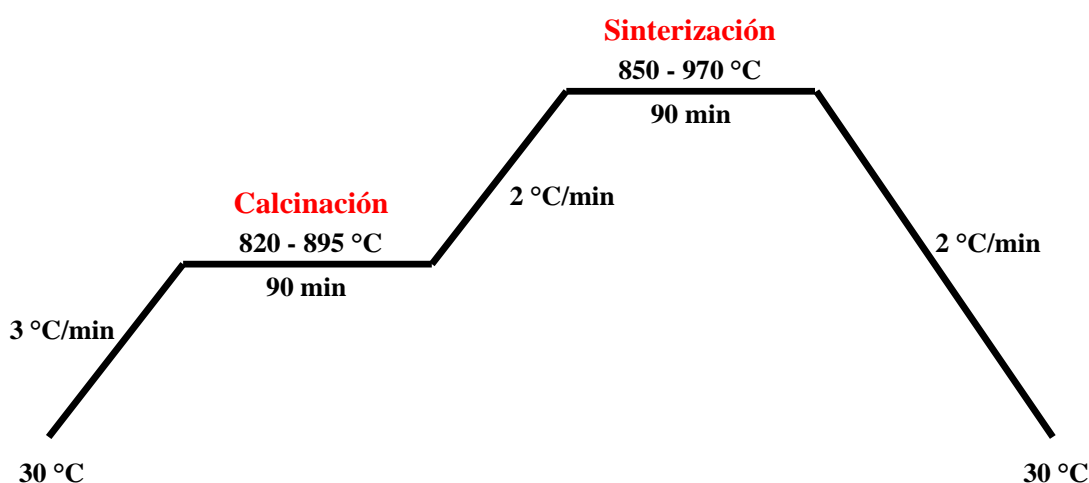


Figura 3.6 Proceso de calcinación y sinterización de blancos cerámicos.

3.4. Preparación de cerámicas representativas y blancos cerámicos

Una vez sinterizados los blancos cerámicos y cerámicas representativas, estas fueron preparadas para las caracterizaciones y técnicas a las que fueron sometidas. El espesor de las cerámicas representativas fue homogenizado utilizando lijas de distintos grados (#300 a #1000) hasta alcanzar 400 μm en todas las muestras (Figura 3.7a), posteriormente contactos de pintura de plata fueron colocados en ambas caras de la muestra utilizando la brocha proporcionada en el recipiente de pintura y dichos contactos fueron secados en una mufla en condiciones atmosféricas a 400 °C durante 1 hora (Figura 3.7b).

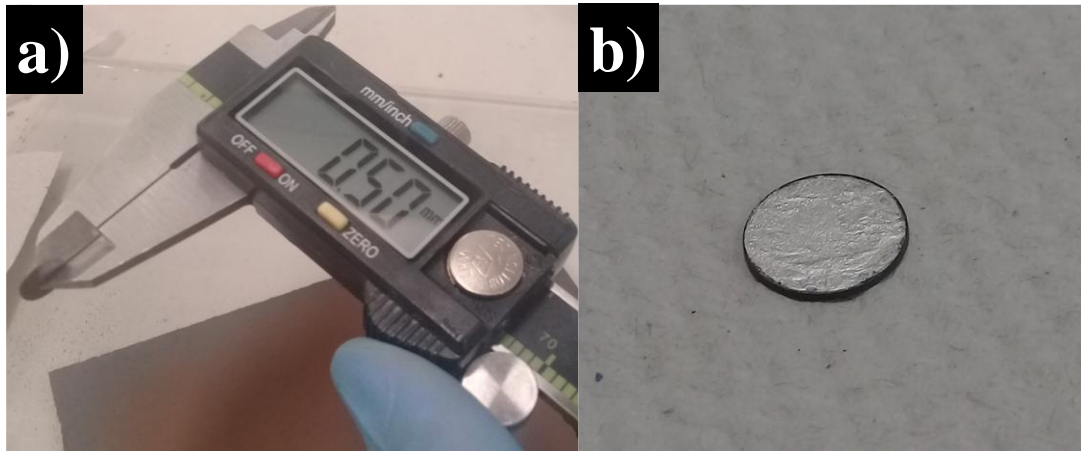


Figura 3.7 a) Imagen de espesor aproximado de cerámicas y b) cerámica con contactos de Ag previo al secado en mufla.

Los blancos cerámicos fueron desbastados en ambas caras para mitigar ligeras deformaciones producto de la sinterización. De igual manera, la superficie lateral fue desbastada hasta que todos los blancos cerámicos tuvieran un diámetro de 2.0” (Figura 3.8a). Posterior al desbaste, los blancos fueron adheridos a blancos de Cu de 2” con pintura de plata (Figura 3.8b y 3.8c).

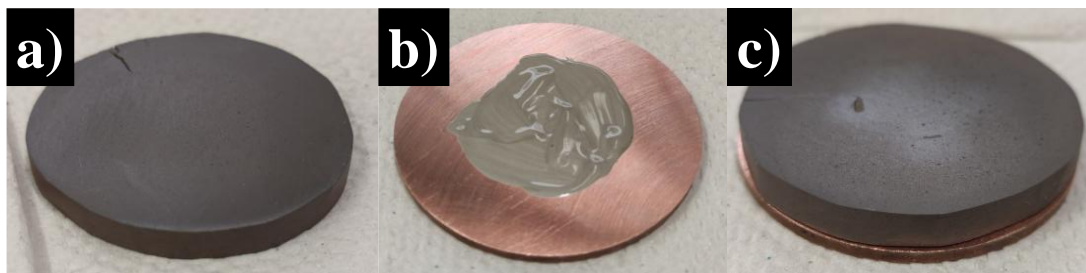


Figura 3.8 a) Blanco cerámico desbastado, b) blanco de Cu con pintura de Ag y c) blanco cerámico adherido a blanco de Cu.

3.5. Limpieza de sustratos

Los sustratos utilizados en el depósito de películas delgadas fueron sometidos a limpieza ultrasónica para eliminar impurezas o contaminación presente en la superficie. Este lavado consistió en sumergir los sustratos de FTO y vidrio en agua destilada durante 30 minutos. Posteriormente, un segundo ciclo de limpieza de 30 minutos en una solución 1:1 de etanol:acetona fue realizado (Figura 3.9a). Una vez concluido el lavado ultrasónico con

etanol:acetona los sustratos fueron secados en un horno de vacío a 80 °C durante 10 minutos (Figura 3.9b).

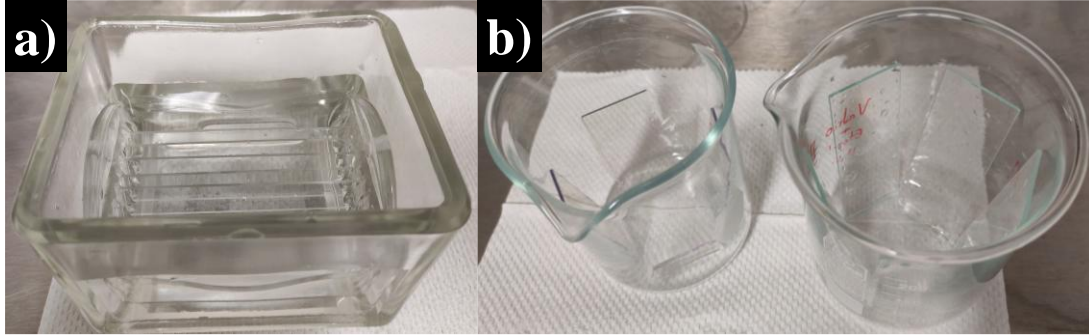


Figura 3.9 a) Sustratos sumergidos en solución acuosa y b) sustratos de FTO y vidrio previo al secado en horno.

3.6. Depósito de películas delgadas

Una vez limpias las superficies de depósito, el proceso de depósito por erosión catódica de radio frecuencia (RF = 13.56 MHz) fue iniciado. Los blancos cerámicos y sustratos fueron introducidos en la cámara de vacío del equipo (Figura 3.10). Los sustratos fueron colocados en orden discontinuo (esto para evitar depósitos indeseados debido a la dispersión de partículas) y asegurados con cinta térmica Kapton.

Posteriormente, la cámara de depósito es cerrada y el proceso de vacío en dos etapas es iniciado. Primero, un pre-vacío con una bomba mecánica es generado hasta alcanzar valores cercanos a 2.0×10^{-3} Torr. Cuando se alcanza 2.0×10^{-3} Torr de vacío, una bomba difusora es encendida para alcanzar un alto vacío del orden de 2.0×10^{-5} Torr.

Es necesario alcanzar estos valores de vacío con el fin de retirar todas las partículas atmosféricas dentro de la cámara de depósito, esto para evitar la formación de impurezas al iniciar la erosión catódica.

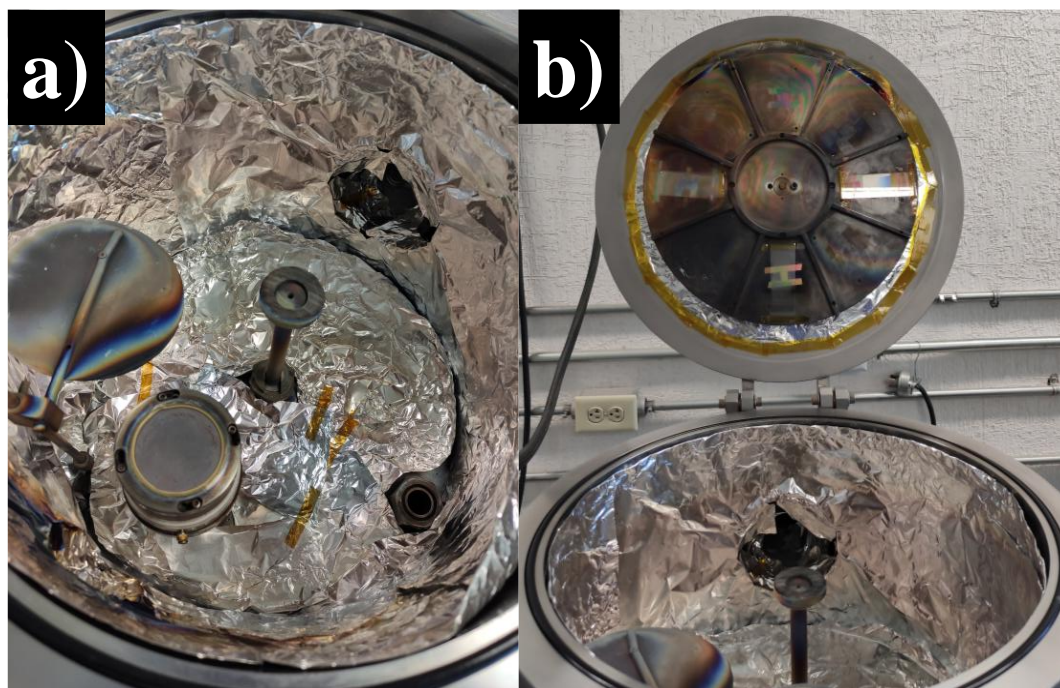


Figura 3.10 a) Blanco colocado dentro de la cámara de depósito y b) sustratos de vidrio asegurados en disco con cinta Kapton.

Ya que las condiciones de vacío fueron obtenidas, la cámara de depósito es llenada con un flujo de Ar de 40 sccm (centímetros cúbicos estándar por segundo). Para determinar las condiciones de depósito adecuadas para las películas base BFO (número de capas, tiempo y potencia de depósito), se depositaron películas de BFO-BFN0 sobre vidrio y FTO.

Las películas fueron depositadas en 3 capas a 50 W de potencia de trabajo (figura 3.11a). El tiempo de depósito de la primera, segunda y tercera capa fue de 10, 30 y 50 minutos, respectivamente (figura 3.11b).

Estas fueron sinterizadas a 550 °C en condiciones atmosféricas después de cada capa depositada. El tiempo de sinterizado para cada muestra fue de 15, 30, 45 y 60 minutos y etiquetado de BFO15, BFO30, BFO45 y BFO60, respectivamente.

Una vez analizados los resultados obtenidos, se determinó que las películas sinterizadas durante 30 minutos poseían las propiedades estructurales y el espesor adecuadas. Para mitigar las fugas de corriente observados en las películas, se optó por hacer el sinterizado con flujo

de oxígeno para mitigar las vacancias de oxígeno comunes en materiales base BiFeO_3 . Además, se decidió aumentar la potencia de trabajo de 50W a 100W para aumentar la tasa de depósito. Por último, el número de capas fue disminuido de 3 a 2 capas.

Por lo que las películas del sistema BFO-BFN_x fueron depositadas con los siguientes parámetros de depósito; flujo de Ar = 40 sccm, potencia de depósito = 100W, número de capas = 2, tiempo de depósito = 10 minutos en la primer capa y 30 minutos en la segunda capa, temperatura de sinterizado = 550 °C, tiempo de sinterizado = 30 minutos, condición de sinterizado = flujo de O₂.

En la fabricación de heteroestructuras FE/n un blanco de óxido de zinc dopado con 1% de Al (AZO) obtenido a partir de nanopartículas sintetizadas por sol-gel fue utilizado (figura 3.11c). Las condiciones de fabricación del blanco de AZO son descritas en un trabajo anterior [103]. Los parámetros de depósito de la capa de AZO fueron los siguientes: flujo de Ar = 40 sccm, potencia de depósito = 100W, número de capas = 1, tiempo de depósito = 15 minutos.

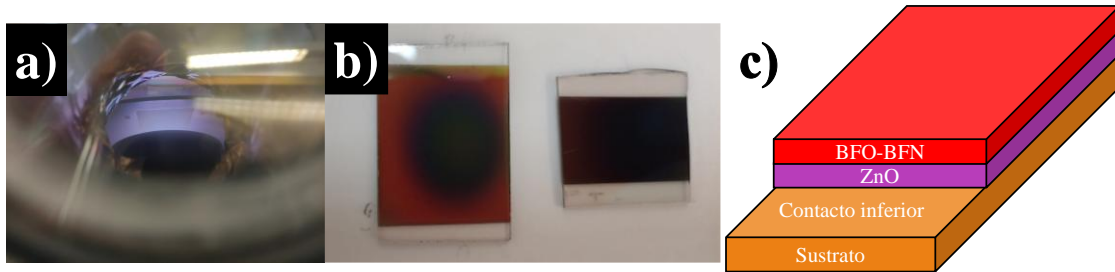


Figura 3.11 a) Plasma de BFO-BFN_x, b) películas delgadas depositadas previo al tratamiento térmico y c) esquema de heteroestructura BFO-BFN/AZO.

3.7. Depósito de contactos conductores

Contactos conductores de diferentes metales fueron depositados por DC sputtering (20 kHz) sobre películas delgadas base BiFeO_3 . Previo al depósito, mascarar con orificios de 1000 μm de diámetro fueron colocadas sobre las películas utilizando cinta térmica tipo Kapton (Figura 3.12a). Esto para asegurar un depósito de contactos controlado, permitiendo obtener una superficie con contactos uniformes y conservar área de material para observar el comportamiento fotovoltaico del mismo (Figura 3.12b).

Las condiciones de depósito para cada contacto fueron las siguientes:

Contactos de plata (Ag): Tiempo de depósito = 2 minutos, flujo de Ar = 180 sccm, potencia de depósito = 100 W y presión de trabajo = 2.2×10^{-3} Torr.

Contactos de aluminio (Al): Tiempo de depósito = 5 minutos, flujo de Ar = 180 sccm, potencia de depósito = 100 W y presión de trabajo = 2.2×10^{-3} Torr.

Contactos de oro (Au): Tiempo de depósito = 2.5 minutos, flujo de Ar = 180 sccm, potencia de depósito = 50 W y presión de trabajo = 2.2×10^{-3} Torr.

Contactos de platino (Pt): Tiempo de depósito = 4 minutos, flujo de Ar = 180 sccm, potencia de depósito = 50 W y presión de trabajo = 2.2×10^{-3} Torr.

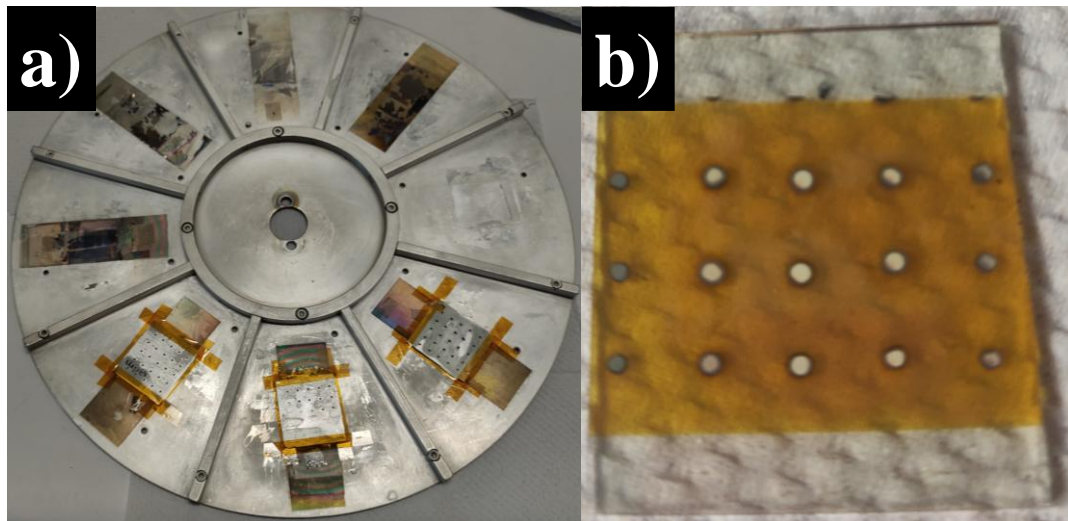


Figura 3.12 a) Mascaras colocadas sobre películas delgadas y b) contactos conductores de $1000 \mu\text{m}$ de diámetro sobre película delgada.

3.8. Caracterización

3.8.1. Densidad

Para la obtención de densidad relativa de cerámicas representativas se utilizó un aparato de medición de densidades a partir del principio de Arquímedes (Figura 3.13a). A través de ella, fue posible obtener el peso en “seco” y “sumergido” de las cerámicas representativas (Figura 3.13b). La medición fue llevada a cabo en temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C} - 27.5 \text{ }^\circ\text{C}$).



Figura 3.13 a) Componentes de aparato de medición de densidad de Arquímedes y b) obtención de peso en seco de cerámica representativa.

3.8.2. Difracción de rayos X

Las cerámicas representativas fueron analizadas en un rango de $20^\circ - 80^\circ$ en 2θ con un paso de 0.02° y un tiempo de integración de 0.6 segundos a temperatura ambiente con una fuente de CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en un difractómetro de rayos X marca RIGAKU (Figura 3.14). La estructura cristalina de películas delgadas BFO-BFN fue determinada analizando patrones de DRX en un rango de $20^\circ - 80^\circ$ en 2θ con un paso de 0.02° y un tiempo de integración de 0.4 segundos a temperatura ambiente con una fuente de Co ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) en el mismo difractómetro.



Figura 3.14 Difractómetro de rayos X marca RIGAKU.

3.8.3. Microscopia electrónica de barrido

Previo a la caracterización, todas las muestras fueron recubiertas con una combinación de Au-Pd o grafito utilizando un sputtering de baja potencia y vacío (Figura 3.15a). Esto para obtener mejorar la conductividad de las muestras al ser sometidas al haz de electrones y mejorar la calidad de imágenes (Figura 3.15b). Una vez se obtienen las muestras a analizar recubiertas, estas son introducidas en el microscopio electrónico de barrido (Figura 3.15c).

Para la obtención de microscopias superficiales las cerámicas representativas fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) a 15.0 kV de potencia a 2000, 2500 y 5500 aumentos con un haz de electrones retro-dispersados. Las películas delgadas BFO-BFN0 sinterizadas durante 15, 30, 45 y 60 minutos fueron analizadas con una potencia de 2.0 kV con aumentos de 10000, 25000, 50000 y 75000. La microestructura superficial de películas delgadas BFO-BFN fue evaluada a 1.5 kV a 10000, 25000, 50000 y 75000 aumentos.

Por último, para determinar el espesor de películas delgadas, imágenes de la sección transversal de todas las películas delgadas fueron obtenidas de 10.0 kV a 15.0 kV con aumentos de 25000, 30000, 40000 y 50000.

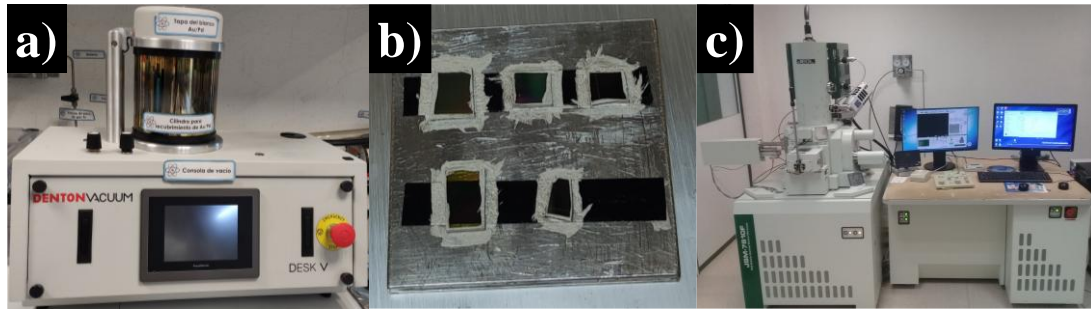


Figura 3.15 a) Sputtering de baja potencia utilizado para recubrimientos conductores, b) películas delgadas recubiertas colocadas sobre placa de aluminio y c) microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM.

3.8.4. Microscopía de fuerza atómica y de respuesta piezoeléctrica

Las micrografías de fuerza atómica fueron llevadas a cabo en un microscopio de fuerza atómica (Nanoscope IV Dimension 3100 de Digital Instruments – Bruker) a temperatura ambiente (figura 3.16). Estas fueron de $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ y $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$.

La rugosidad y las imágenes en 3D se obtuvieron a partir de áreas de $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ y $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$. Para obtener el grabado ferroeléctrico de películas delgadas se colocó una punta conductora en el AFM y posteriormente un voltaje de $+9\ \text{V}$ fue aplicado en un área de $3 \times 3\ \mu\text{m}$ y $-9\ \text{V}$ en un área de $1 \times 1\ \mu\text{m}$ para obtener un contraste de carga superficial.

El contraste en forma de grabado cuadrado, fueron observados en imágenes de $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$. La tendencia de $\Delta\theta$ fue obtenida a partir de perfiles transversales obtenidos a partir de la diferencia de carga observada en las imágenes utilizando el software Gwyddion.



Figura 3.16 Microscopio de fuerza atómica (Nanoscope IV Dimension 3100 de Digital Instruments – Bruker).

3.8.5. Mediciones ferroeléctricas

Las propiedades ferroeléctricas de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN se obtuvieron en una estación de medición de curvas ferroeléctricas marca Ferroelectric Test Systems Radian Precision LC (figura 3.17) a temperatura ambiente en un rango de campo eléctrico de 2.5 a 100 kV/cm a frecuencias de 1 kHz, 10 Hz, 2 Hz y 1 Hz. Las curvas de histéresis ferroeléctricas de películas delgadas del sistema BFO-BFN fueron obtenidas a temperatura ambiente en un rango de campo eléctrico de 6 a 135 kV/cm a 2 kHz de frecuencia y las gráficas correspondientes a las heteroestructuras BFO-BFN/AZO se obtuvieron a temperatura ambiente en un rango de campo eléctrico de 15 a 200 kV/cm a 2 kHz de frecuencia.

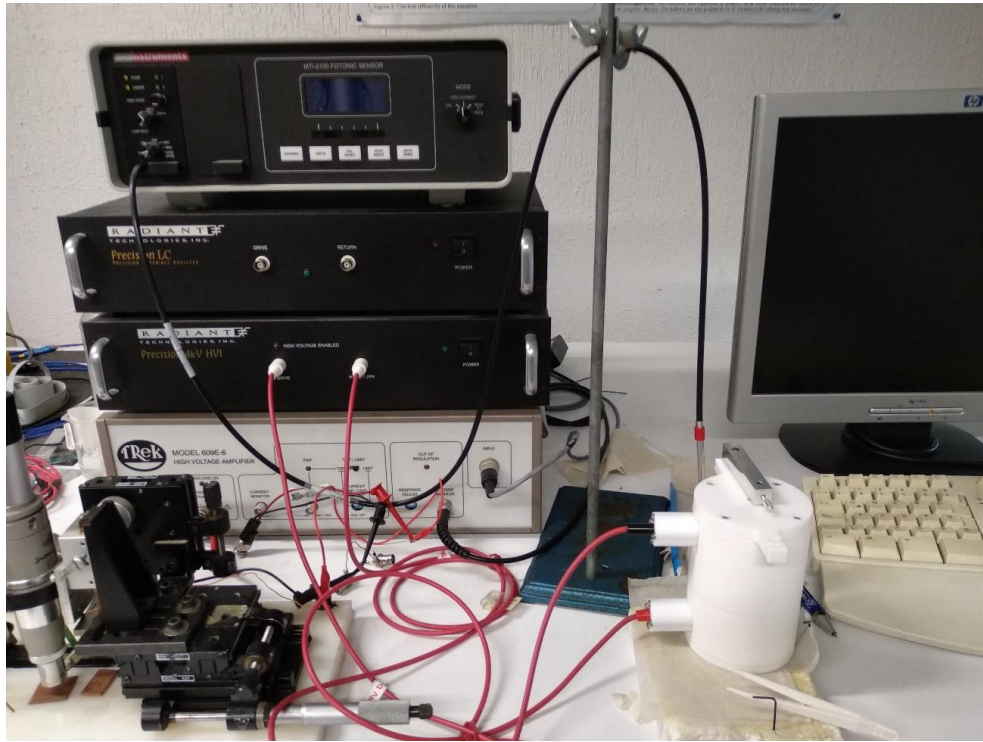


Figura 3.17 Estación de medición de curvas ferroeléctricas marca Ferroelectric Test Systems Radian Precision LC.

3.8.6. Mediciones ópticas

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en un equipo de medición UV-Vis Ocean Optics Spectrometer QE65000 (figura 3.18a), irradiando los polvos en un rango de longitud de onda de 200 a 1000 nm, para posteriormente utilizar el método de Kubelka-Munk y obtener las gráficas de Tauc y los valores de band gap.

El band gap de las películas delgadas fue determinado a partir de espectros de reflexión – transmisión obtenidos por elipsometría en un espectrómetro UV-Vis Film Tek 3000 (figura 3.18b) en el rango de longitud de onda 240 – 1600 nm. A partir de estos datos se utilizó una fórmula modificada de la ley de Beer – Lambert, la cual relaciona la reflexión, transmisión y el espesor de un material para la obtención del coeficiente de absorción y posteriormente las gráficas de Tauc.

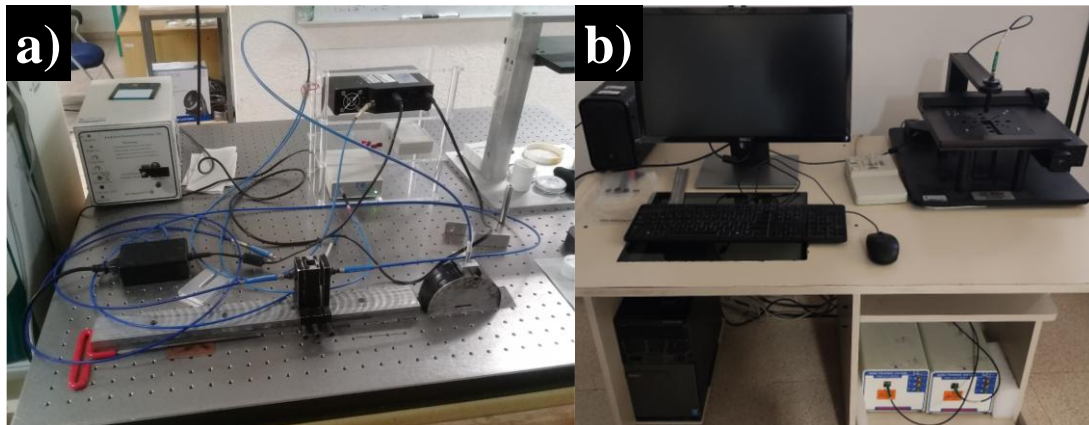


Figura 3.18 a) Equipo de medición UV-Vis Ocean Optics Spectrometer QE65000 y b) espectrómetro UV-Vis Film Tek 3000.

3.8.7. Curvas corriente-voltaje

Se utilizó un analizador de parámetros de semiconductores Agilent 4255C (figura 3.19) para medir las curvas de corriente vs voltaje ($J - V$) en condiciones de oscuridad e iluminación, con lámpara UV (365 nm) y lámpara LED de iluminación visible (420 – 700 nm) incidiendo sobre las películas delgadas en un rango de ± 1 .



Figura 3.19 Analizador de parámetros de semiconductores Agilent 4255C.

3.8.8. Curvas fotovoltaicas

Las curvas I – V fueron obtenidas utilizando una estación de medición de propiedades fotovoltaicas Newport Oriel Sol3A Clase AAA Solar Simulator, Modelo 94043^a (figura 3.20) a temperatura ambiente en películas delgadas de BFO con diferentes contactos superiores, la solución sólida BFO-BFN y heteroestructuras BFO-BFN/AZO. Una vez obtenidos los datos de corriente, se dividieron entre el área de contactos para obtener la densidad de corriente (J).

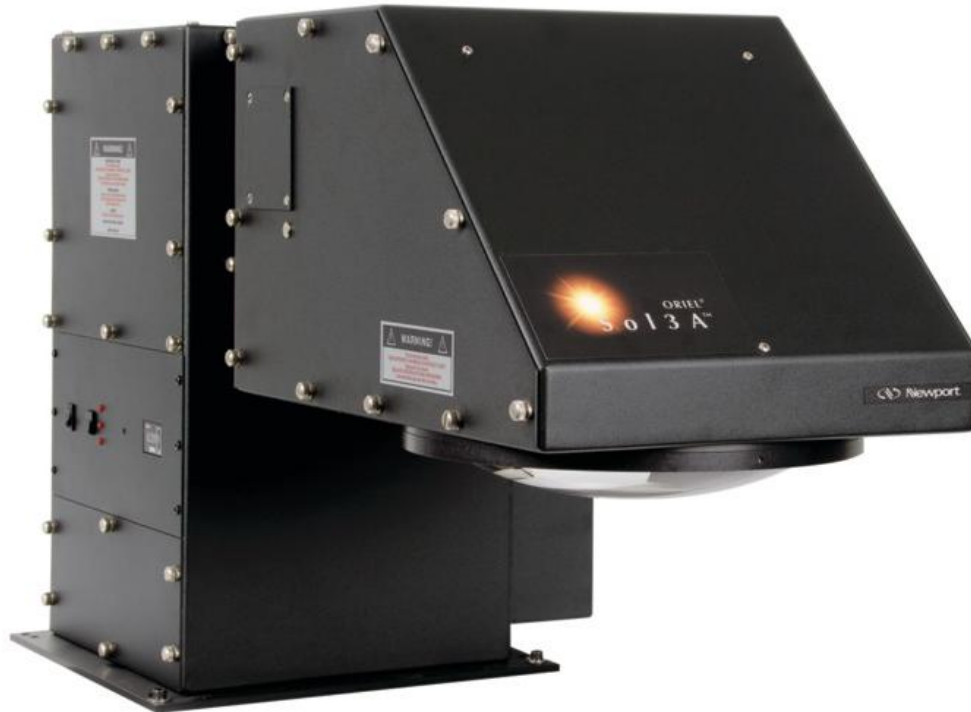


Figura 3.20 Newport Oriel Sol3A Clase AAA Solar Simulator, Modelo 94043A.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Densidad de cerámicas representativas

En la figura 4.1 se muestran los valores de densidad relativa obtenidos de cerámicas representativas del sistema $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BFO-BFN x) con valores de x de 0, 0.10, 0.20 y 0.30 y etiquetados BFO-BFN0, BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30, respectivamente. El promedio de densidad real obtenido por inmersión de Arquímedes dividido por la densidad teórica calculada a partir de la masa de los componentes atómicos y de la estructura esperada del material fueron utilizadas para calcular la densidad relativa de todas las estequiometrias. Las densidades relativas fueron 92.8%, 96.08%, 99.99% y 96.57% para las muestras BFO-BFN0, BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30, respectivamente. Esto coincide con la obtenida por Lin *et al* [104] para este el sistema BiFeO_3 . En general, se observa que la densidad de todas las muestras analizadas se mantiene por arriba del 90%. Además, la adición de BFN en la solución sólida promueve el aumento en la densificación del material de 92.8% hasta llegar a un máximo de 99.99%, indicando que los parámetros utilizados para la fabricación de cerámicas de este sistema asegurando la obtención de monolitos compactos con muy poca porosidad.

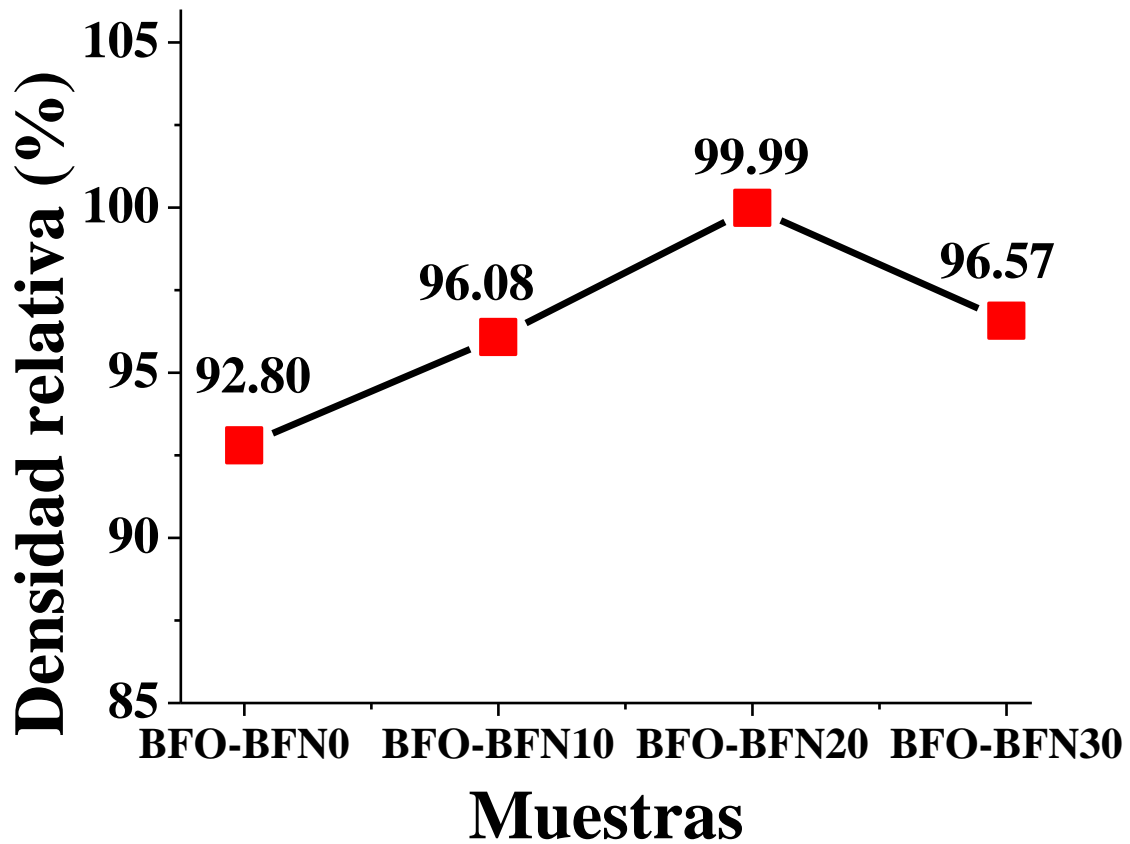


Figura 4.1 Densidad relativa de cerámicas representativas de la solución sólida BFO-BFNx.

4.2. Difracción de rayos X de cerámicas representativas

En la figura 4.2 se muestran los patrones de difracción obtenidos a temperatura ambiente de las cerámicas representativas de los blancos de sputtering. Todos los picos observados en los patrones fueron coincidentes en gran medida con la carta cristalográfica PDF #71-2494 correspondiente a la ferrita de bismuto (BiFeO_3) con estructura tipo perovskita ABO_3 y fase romboédrica ($R3c$) [48]. En la figura 4.2a los patrones de difracción en un rango de $20^\circ - 80^\circ$ son mostrados. Es posible observar claramente que conforme aumenta la cantidad de BFN en la solución sólida una orientación cristalina preferencial es observada en los planos (104) y (110). Esto queda en evidencia al observar la intensidad relativa entre el pico correspondiente a estos planos y el resto de los picos conforme se avanza de la muestra BFO-BFN0 hasta BFO-BFN30. Algunos ejemplos de reducción de intensidad son los de los picos correspondientes a los planos (012), (024), (018) y (300). Por otro lado, la orientación

crystalina preferencial es tan intensa que aquellos picos donde su ángulo de difracción en 2θ es superior a los 60° pierden tanta intensidad que no es posible observarlos con claridad. En la figura 4.2b se muestra una ampliación del pico principal localizado en el rango $30.5^\circ - 33^\circ$ en 2θ de todas las cerámicas representativas, el cual está compuesto por los planos (104) y (110). Un claro desplazamiento del pico principal hacia ángulos menores es observado con la adición de BFN, lo que es evidencia clara de que los iones de Ba y Nb forman una solución sólida con el BFO. La inclusión de iones de mayor tamaño en el sistema promueve un aumento en la distancia interplanar de la solución sólida, por lo que el desplazamiento del pico principal puede ser explicado con la ley de Bragg, el cual describe que la posición del pico en el patrón de difracción es inversamente proporcional a la distancia interplanar [105]. Además, se puede observar un cambio en la forma característica de este pico, el cual está compuesto por la difracción de 2 planos. En BFO-BFN0 se puede distinguir claramente los planos (104) y (110), sin embargo, para BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30 se observa que al aumentar la cantidad de BFN en el sistema la posición en 2θ de estos planos se acerca entre si hasta el punto en el que no es distinguible la aportación del plano (110) en la forma del pico principal. De tal manera que debido a la aparente simetría de este pico es seguro asumir de forma cualitativa que la fase romboédrica característica del BFO es sustituida parcial o totalmente por una fase tetragonal o incluso pseudo cúbica, lo que en materiales base perovskita suele denominarse coexistencia de fases [107, 108].

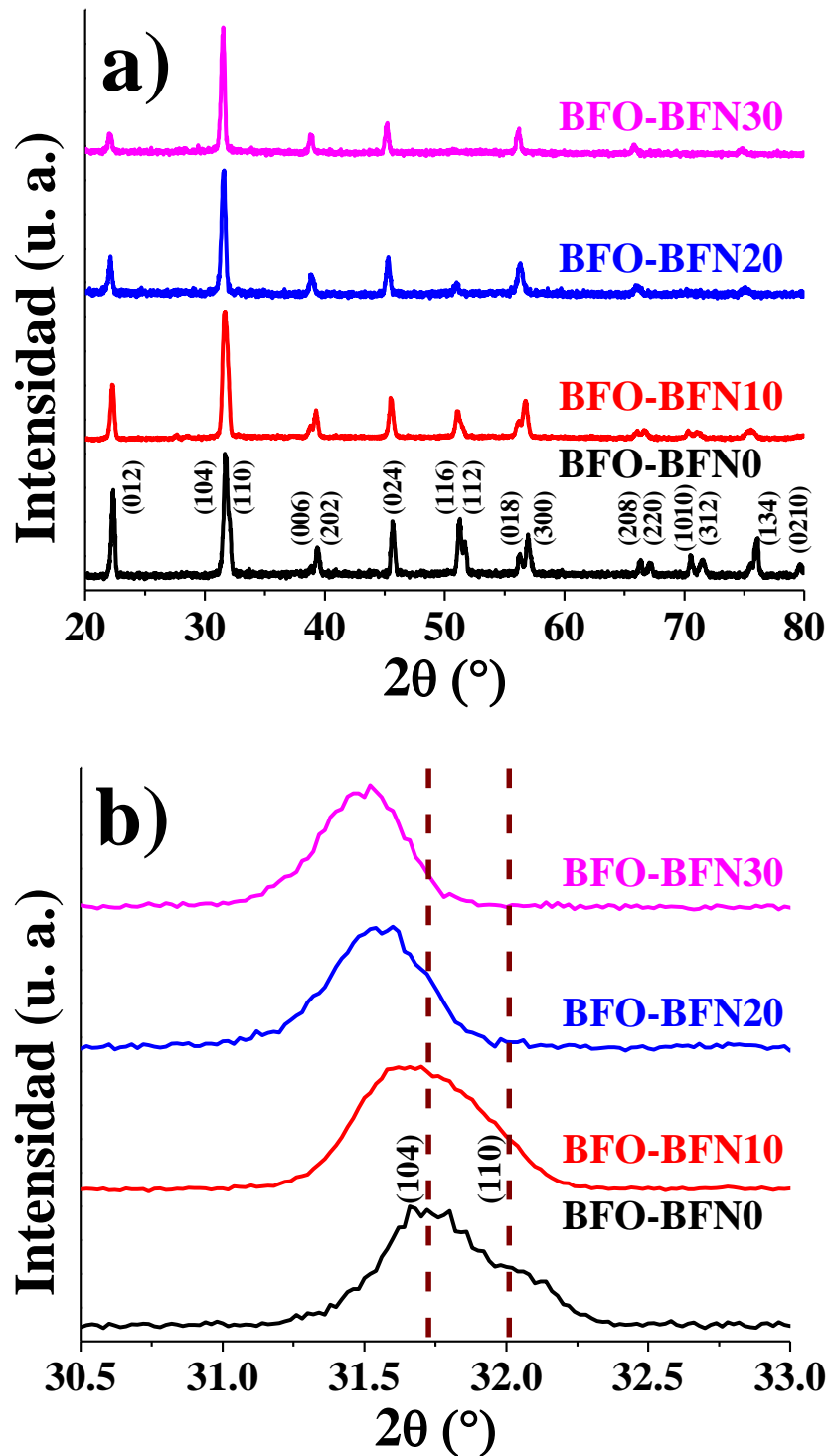


Figura 4.2 Patrones de difracción de rayos X de cerámicas representativas en el rango a) 20° - 80° y b) 30.5° - 33° en 2θ .

Adicional a la interpretación cualitativa de los patrones de difracción de cerámicas representativas, se realizó un análisis cuantitativo de los parámetros estructurales a través de refinamientos Rietveld utilizando el software MAUD (Tabla 4.1). Estos revelaron lo mencionado en la discusión de los patrones de difracción como el aumento en la distancia interplanar observado en el incremento en los parámetros de red “a” y “c” para las fases romboédrica y tetragonal conforme aumenta la cantidad de BFN en la solución sólida y una coexistencia de fases cristalinas desde la muestra BFO-BFN0. Se determinó que el porcentaje de fases en BFO-BFN0 fue de 64.88% de fase romboédrica (R3c) y 35.12% de fase tetragonal (P4mm). La coexistencia de diferentes fases cristalinas es beneficiosa en perovskitas, ya que mejoran el comportamiento anisotrópico característico de estos materiales [101, 102]. En la muestra BFO-BFN10 aumentó la fase P4mm (47.95%) con respecto a la R3c (52.05%), lo que demuestra que la inclusión de BFN en el sistema promueve un cambio de fase en la solución sólida. Por otro lado, en la cerámica BFO-BFN20 solo fue detectada la presencia de la fase tetragonal (P4mm), lo que indica que para esta concentración de BFN en el sistema (20%) la fase romboédrica R3c ya no es estable, por lo que la estructura está compuesta únicamente por la fase tetragonal [111, 112]. Por último, en la muestra BFO-BFN30 se observa que está compuesta principalmente por la fase P4mm (98.84%) con una discreta presencia de fase cúbica $Pm\bar{3}m$ (1.16%). Todo esto demuestra determinadamente que la formación de la solución sólida BFO-BFN_x tiene fuertes impactos en los parámetros estructurales como los parámetros de red, coexistencia de fases cristalinas y estabilidad de fase.

Tabla 4.1 Parámetros estructurales de cerámicas representativas obtenidos por refinamiento Rietveld usando MAUD				
	BFO-BFN0	BFO-BFN10	BFO-BFN20	BFO-BFN30
R3c	64.88%	52.05%	0.00%	0.00%
a (Å)	5.5777	5.6076	-----	-----
c (Å)	13.8781	13.9248	-----	-----
CZ (nm)	71.5908	84.2628	-----	-----
P4mm	35.12%	47.95%	100.00%	98.84%
a (Å)	3.9730	3.9832	3.9950	4.0092
c (Å)	3.9522	4.0155	3.9972	4.0078
CZ (nm)	239.8994	406.4717	59.2634	66.9886
BFN	-----	-----	-----	1.16%
a (Å)	-----	-----	-----	3.8504
CZ (nm)	-----	-----	-----	100.0043
Rwp	11.539	6.334	12.167	10.601
Rexp	6.329	4.986	9.704	7.739
Σ	1.823	1.443	1.371	1.370

4.3. Microscopía electrónica de barrido de cerámicas representativas

La figura 4.3 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de la superficie de fractura de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN. En ellas es posible observar la formación de granos poliédricos bien definidos, donde la adición de BFN en la solución sólida tiene 2 efectos claros en la morfología de las muestras. El primero es la aparición de una segunda fase secundaria en los límites de grano de algunas zonas en las muestras BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30. Aunque esta fase secundaria no fue observada en los patrones de difracción de rayos X, es común la presencia de fases secundarias ricas en Bi en cerámicas sintetizadas a través de la ruta de reacción en estado sólido [48, 105]. El segundo efecto que tuvo el BFN en el sistema fue el cambio en el tamaño de grano, donde el comportamiento discontinuo observado en el tamaño

de grano promedio (figura 4.4) puede ser explicado con los resultados obtenidos por Rietveld. La reducción de tamaño de grano promedio observado de BFO-BFN0 a BFO-BFN10 (4.03 μm a 1.48 μm) es debido a la supresión de vacancias de oxígeno comunes en el BiFeO_3 por la sustitución parcial de los iones de Fe^{3+} por iones de Nb^{3+} , lo que aumenta la estabilidad de carga en el sitio B de la perovskita, lo que evita la formación de vacancias de oxígenos [114]. Además, la microestructura también es afectada por la composición de fases cristalinas en materiales con estructura del tipo perovskita. Esta característica permite relacionar el comportamiento de las muestras BFO-BFN20 y BFO-BFN30, las cuales poseen un tamaño de grano promedio de 5.17 μm a 4.79 μm , respectivamente. El aumento de tamaño de grano es debido a que en esta muestra no se detectó una coexistencia de fases cristalinas como en el resto de las cerámicas, estando compuesta únicamente por una fase tetragonal ($P4mm$), lo que permitió que el crecimiento de grano fuera ininterrumpido. Por otro lado, en la cerámica BFO-BFN30 se detectó una disminución de tamaño de grano promedio en comparación con la muestra BFO-BFN20. Esto nuevamente puede ser debido a que en esta cerámica existe una coexistencia de fases cristalinas entre la tetragonal y cúbica ($Pm\bar{3}m$). Por lo que queda claro que la adición de BFN al sistema BFO, así como la presencia de más de una fase cristalina en la solución sólida tiene un fuerte impacto en la composición de fases presentes en las cerámicas (como se observa en la aparición de la fase rica en Bi) así como en el tamaño de grano promedio.

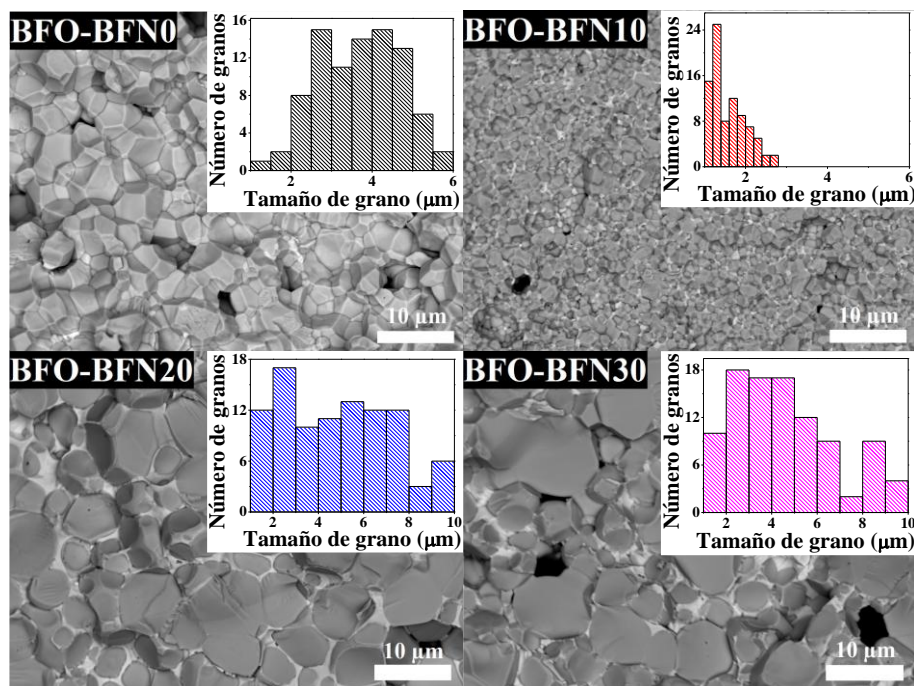


Figura 4.3 Microscopías electrónicas de barrido con electrones retro-dispersados de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN y sus respectivos histogramas de frecuencia.

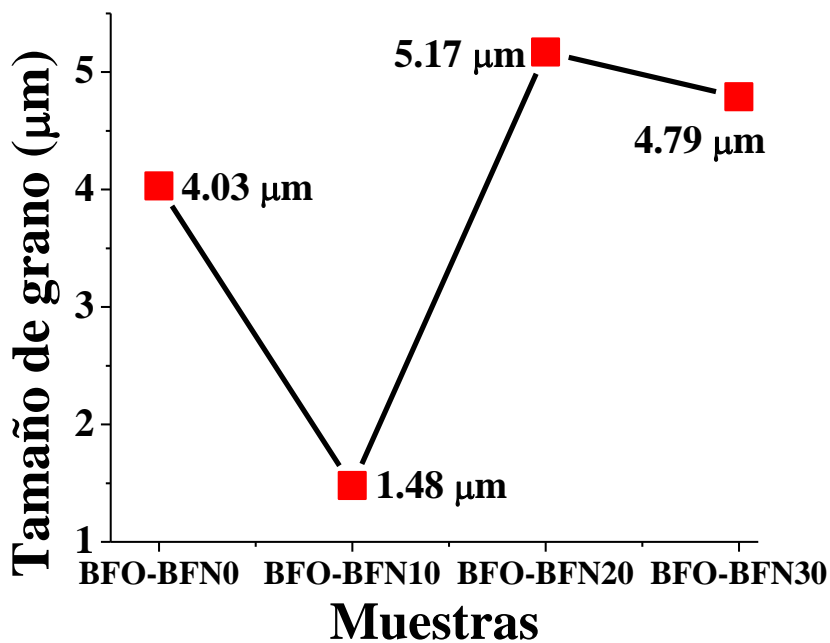


Figura 4.4 Tamaño de grano promedio de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN.

4.4. Band gap de polvos cerámicos del sistema BFO-BFN

El comportamiento del band gap en polvos cerámicos del sistema BFO-BFN puede analizarse a través de las gráficas de Tauc mostradas en la figura 4.5. En todas las muestras se observa que el band gap se encuentra en el rango de luz visible, entre 1.99 eV y 2.05 eV. Los cambios discretos en este valor pueden ser explicado por la distorsión del octaedro Jahn-Teller en el sitio B de la perovskita [115]. De acuerdo con lo observado en los refinamientos Rietveld, ocurre un aumento en los parámetros de red “a” y “c” de BFO-BFN0 a BFO-BFN10, por lo que el aumento de 2.00 eV a 2.05 eV es debido a la elongación debido al aumento de la distancia interplanar [116]. Sin embargo, en BFO-BFN20 el band gap disminuye en relación con BFO-BFN0 y BFO-BFN10, esto debido a la transición de fase ocurrida en esta muestra, lo que tuvo un impacto directo en la distorsión de los orbitales atómicos del ion del sitio B, reduciendo así el band gap. Por último, el band gap de BFO-BFN30 aumentó a 2.05 eV nuevamente debido al aumento de parámetros de red observado en los refinamientos Rietveld.

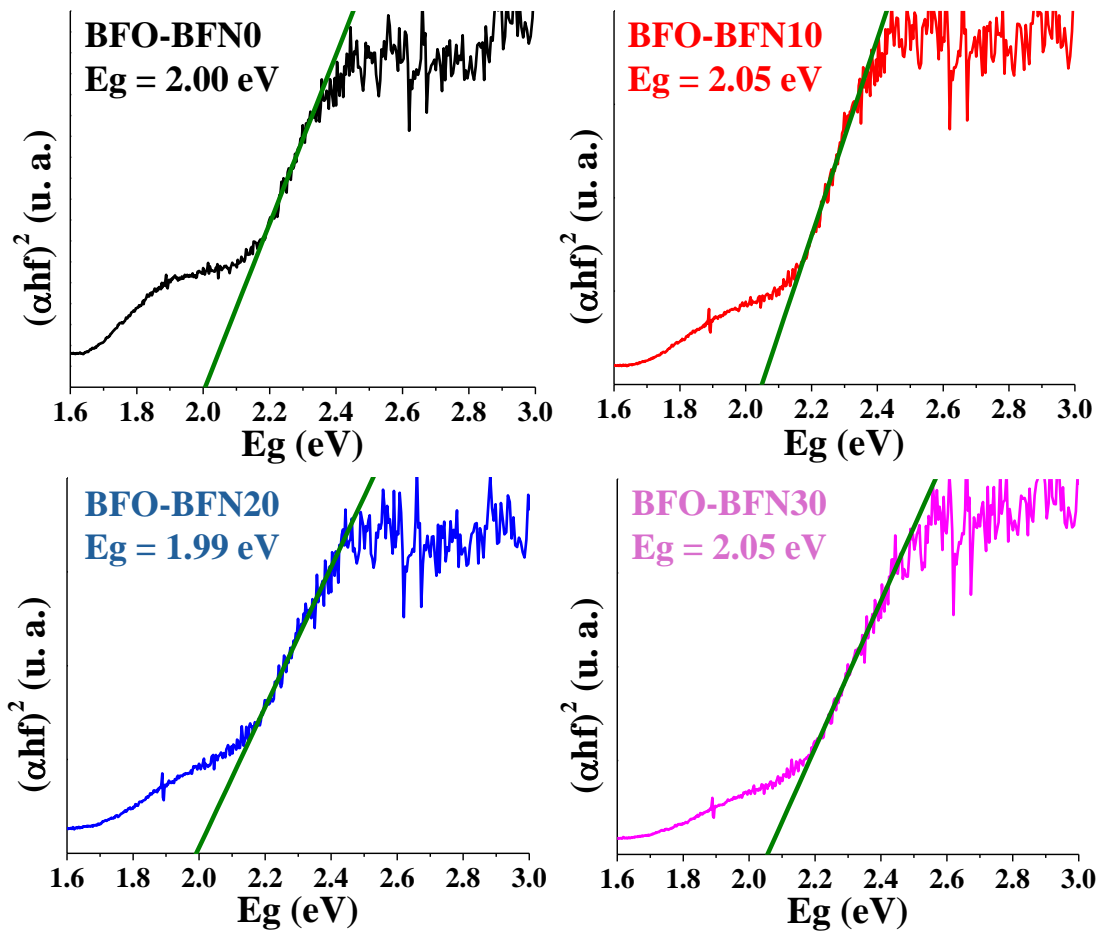


Figura 4.5 Graficas de Tauc de polvos cerámicos del sistema BFO-BFN.

4.5. Curvas de histéresis ferroeléctricas de cerámicas representativas BFO-BFN

La figura 4.6 muestra las curvas de histéresis ferroeléctricas de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN medidas a temperatura ambiente en un rango de -100 kV/cm a 100 kV/cm de campo eléctrico y $1 \text{ Hz} - 10 \text{ Hz}$ de frecuencia. En ellas se puede observar el fuerte impacto que tienen distintos factores en la polarización remanente de la solución sólida, como la coexistencia de fases cristalinas, la presencia de fases secundarias en los límites de grano y la transición de fase de romboédrica ($R3c$) a tetragonal ($P4mm$). En la muestra BFO-BFN0 se obtuvo un excelente comportamiento ferroeléctrico, donde se logró una saturación de polarización con pocas pérdidas por fuga de corriente. Adicionalmente, se obtuvo una polarización remanente de $12.97 \mu\text{C/cm}^2$, lo cual es muy difícil de lograr en cerámicas de

BiFeO₃ sintetizadas por la ruta de reacción en estado sólido [117, 118] o por otro método como el sol-gel [119]. Por lo que la proporción en la coexistencia de fases y la ausencia de fases secundarias en esta muestra permitió una eficaz reorientación de dominios ferroeléctricos. En la cerámica BFO-BFN10 se observó una clara disminución en la polarización remanente ($Pr = 0.22 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), a pesar de que esta muestra también una coexistencia de fases cristalinas similar a la observada en BFO-BFN0. Esto se debe a que la adición de un segundo sistema de perovskita como el BFN pudo aumentar la “dureza” a ser polarizado del material. Es decir, al disminuir tanto el tamaño de grano y vacancias de oxígeno el material no es polarizado con la misma facilidad que la muestra BFO-BFN0, por lo que la dirección de polarización de los dominios ferroeléctricos que componen BFO-BFN10 no son es reorientada completamente, por lo que la forma y comportamiento de la curva de histéresis de esta cerámica corresponde a la de un material ferroeléctrico no saturado [85]. En la muestra BFO-BFN20 se observa un aumento en la polarización remanente a $15.26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, sin embargo, este no es debido a una correcta reorientación en la dirección de polarización de los dominios ferroeléctricos, si no que de acuerdo con la forma observada de la curva de histéresis este sea debido a un aumento en la conductividad de la muestra. En las imágenes de SEM de esta muestra se observó una gran presencia de fase secundaria rica en Bi ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$), la cual es más conductora que la fase correspondiente a la matriz [120]. Por último, en la cerámica BFO-BFN30 se observa que el comportamiento conductor disminuye comparado con BFO-BFN20, esto debido a que en esta muestra la presencia de la fase secundaria y el tamaño de grano promedio es menor, lo cual permite una reorientación de dominios ferroeléctricos con mayor facilidad alcanzando un valor de polarización remanente de $5.43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esto es un fenómeno común en materiales ferroeléctricos dopados o en solución sólida, donde la disminución del tamaño de grano promueve una disminución en la fuga de corriente y, en consecuencia, aumenta la polarización remanente del material [121].

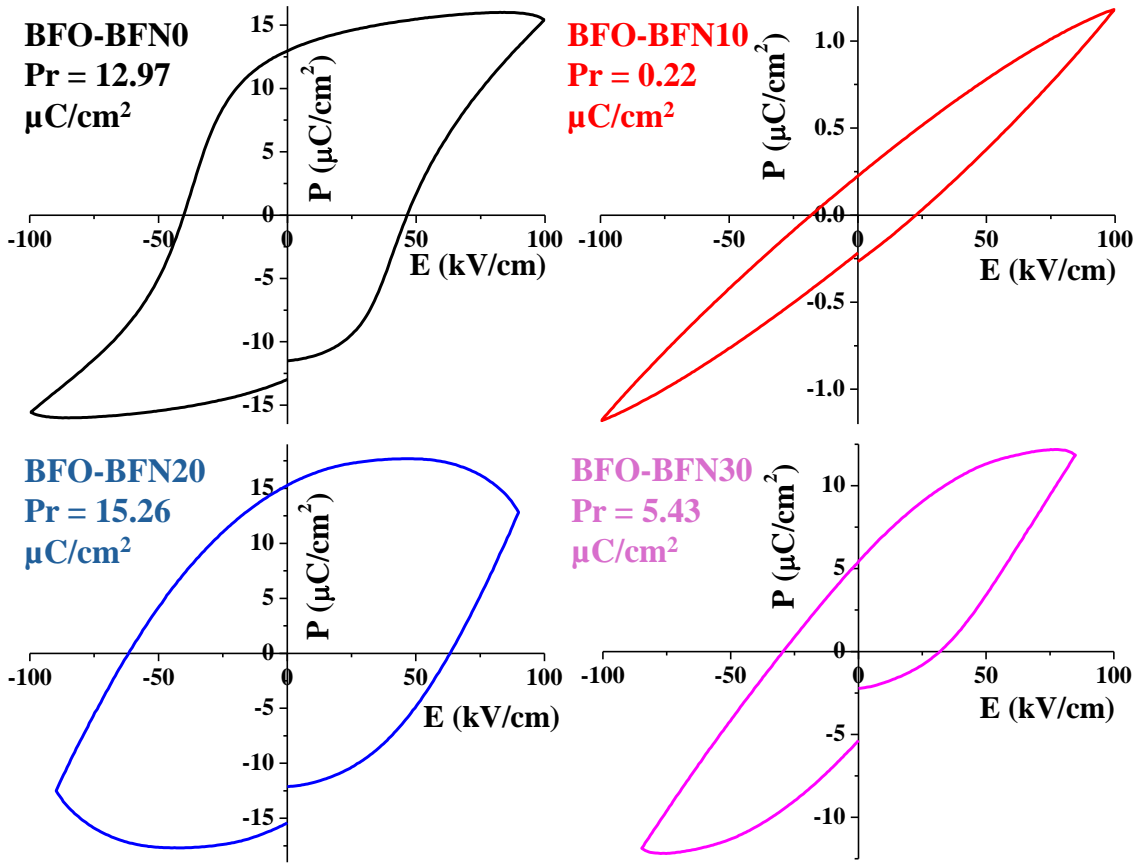


Figura 4.6 Curvas de histéresis ferroeléctricas de cerámicas representativas del sistema BFO-BFN.

4.6. Difracción de rayos X de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos

En la figura 4.7a se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas depositadas a temperatura ambiente por sputtering de BiFeO_3 sobre vidrio a diferentes temperaturas de sinterización ex situ, las cuales fueron a 15, 30, 45 y 60 minutos con etiquetado BFO/glass15, BFO/glass30, BFO/glass45 y BFO/glass60, respectivamente. En estos resultados podemos apreciar que los picos principales de todos los patrones de difracción coinciden con la carta cristalográfica PDF#86-1518, correspondiente a la estructura tipo perovskita ABO_3 de ferrita de bismuto (BiFeO_3) con fase romboédrica, indicando que se obtuvieron películas delgadas con dicha estructura cristalina [51, 62, 114]. Adicionalmente, se puede observar un pico correspondiente al óxido de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$) alrededor de 29° en 2θ (+), esta impureza ha sido reportada anteriormente [112, 115–118].

Por lo tanto, los parámetros utilizados en la técnica de sputtering para el crecimiento de películas delgadas de BiFeO_3 cristalinas son adecuados con tratamientos térmicos a partir de $550\text{ }^\circ\text{C}$, en donde esta temperatura de sinterización ex situ es similar con la que se realizaron películas delgadas en algunos reportes [54, 56, 119, 120]. Es importante mencionar que se busca estructura cristalina tipo perovskita ABO_3 con fase diferente a la cúbica, ya que esto, nos asegura que nuestro material posee dominios ferroeléctricos, los cuales pueden ser orientados mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. En la figura 4.7b se muestra una ampliación de la figura 4.7a en el rango 2θ de $30\text{--}34^\circ$, esto con el fin de analizar el efecto que tiene el tiempo de sinterización en la fase cristalina de este sistema. En esta figura se observa que, en lo general, no ocurren cambios en la forma o la posición del pico principal (planos (1 0 4) y (1 1 0)) del BiFeO_3 , por lo que es posible asumir de forma cualitativa que, de existir cambios o distorsiones en los parámetros de red o fase cristalina debido al tiempo de sinterizado de películas delgadas, estos no son significativos.

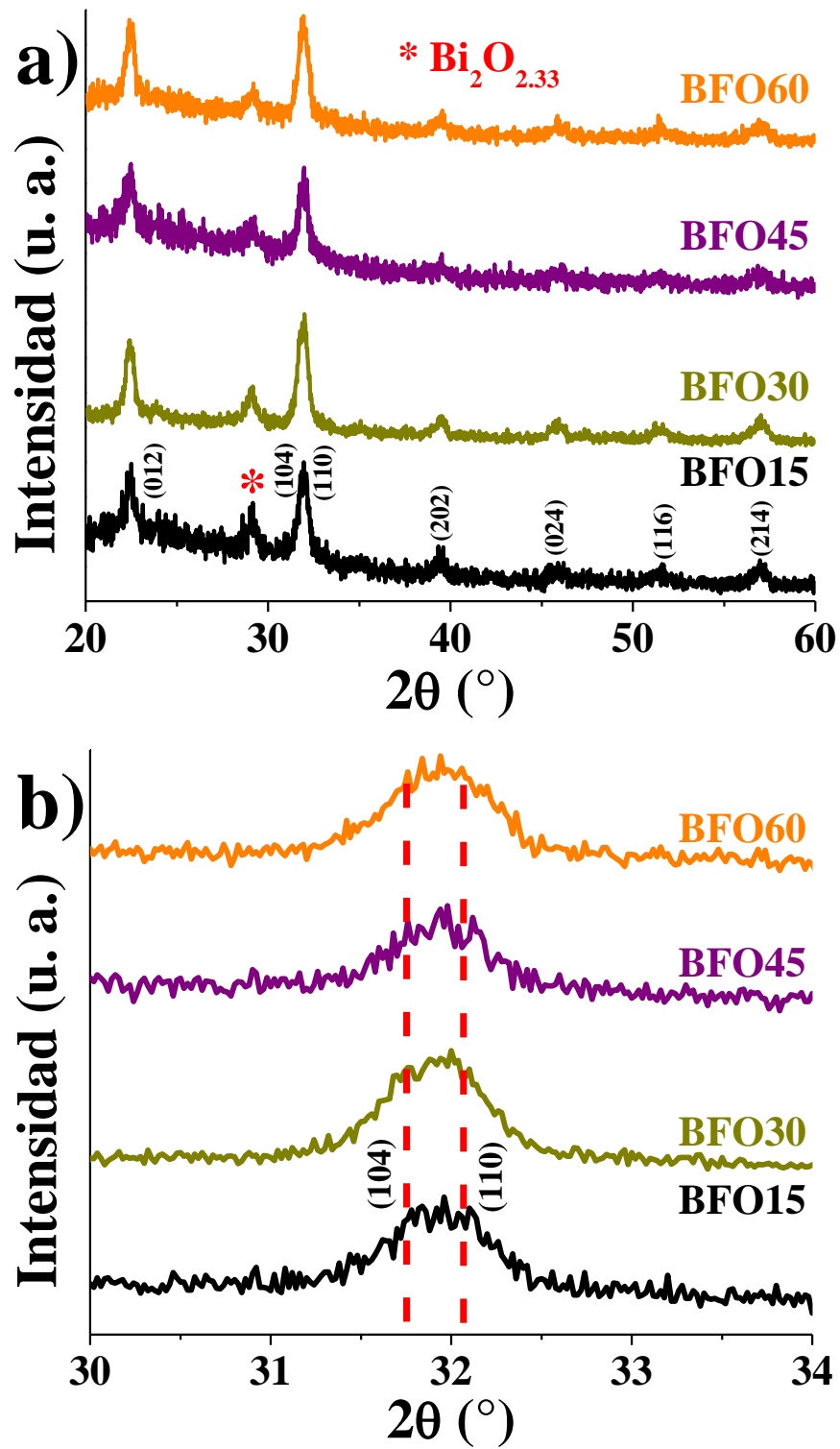


Figura 4.7 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos en el rango a) 20° - 60° y b) 30° - 34° en 2θ .

Los parámetros de red se determinaron mediante refinamiento de Rietveld utilizando el software MAUD (Tabla 4.2), revelando un cambio sutil en los parámetros de red “a” y “c”. el parámetro “a” aumentó de 5.5846 Å a 5.6102 Å, mientras que el parámetro “c” disminuyó de 13.8247 Å a 13.7382 Å conforme el tiempo de sinterizado aumentó de 15 a 60 minutos. Se cuantificó el porcentaje de la fase secundaria Bi₂O_{2.33}. Estos resultados indican que las muestras sinterizadas durante 30 y 60 minutos tienen la menor cantidad de esta fase (23,2% en cada muestra). La presencia de fases secundarias influye en el crecimiento cristal de las películas basadas en BFO [121, 122], como se observa en el tamaño de cristal (CZ) de las muestras BFO15 y BFO45, que tienen 14.17 nm y 14.10 nm, respectivamente. El tamaño de cristal en estas muestras se atribuye a la alta concentración de la fase de óxido de bismuto, que supera el 30%. Las películas BFO30 y BFO60 exhiben picos de difracción de mayor intensidad que las muestras BFO15 y BFO45, con tamaños de cristal de 11.87 nm y 11.85 nm, respectivamente.

Tabla 4.2 Parámetros estructurales de películas delgadas BFO obtenidos por refinamiento Rietveld usando MAUD				
Muestras	BFO15	BFO30	BFO45	BFO60
R3c (%)	66.65	76.81	50.40	76.83
a (Å)	5.5846	5.5855	5.5972	5.6102
c (Å)	13.8247	13.8510	13.7558	13.7382
CZ (nm)	14.1700	11.8700	14.1000	11.8500
Bi ₂ O _{2.33} (%)	33.3	23.2	49.6	23.2
a (Å)	3.8475	3.8436	3.8577	3.8301
c (Å)	35.6233	35.8184	36.5993	35.8702
CZ (nm)	10.6600	12.4300	12.4600	10.1800

4.7. Microscopía electrónica de barrido de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos

Las micrografías de superficie (75000 X) de películas delgadas de BFO a diferentes tiempos de sinterización (Figura 4.8) muestran la morfología granular en cada muestra. Se observan

películas delgadas densas, con granos bien definidos y sin grietas superficiales. La morfología cambia con el tiempo de sinterización para cada muestra. El tamaño de grano promedio de la matriz (Figura 4.9) es 96.01 nm, 92.54 nm, 63.82 nm y 85.55 nm para BFO15, BFO30, BFO45 y BFO60, respectivamente. Se observó una tendencia de reducción del tamaño de grano para todas las películas, con una caída notable en BFO45. Además, en todas las películas, los granos más grandes y con un tono más brillante corresponden a aglomeraciones de óxido de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$), lo que confirma los resultados obtenidos a partir de los patrones de rayos X y el análisis de Rietveld. La presencia de fases secundarias puede influir en la supresión del crecimiento de grano en materiales ferroeléctricos [101, 123]. En nuestro caso, la presencia de una fase rica en bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$) provoca una reducción del tamaño de grano. La muestra con mayor proporción de la fase secundaria presenta el tamaño de grano más pequeño (BFO45). Adicionalmente, el espesor de cada película delgada fue obtenido utilizando micrografías SEM transversales (Figura 4.10). A partir de los datos obtenidos fue posible obtener el espesor promedio (Figura 4.11), donde es posible observar una tendencia de disminución de espesor conforme el tiempo de sinterizado aumenta. Esto es debido a la densificación de las películas producto de la difusión atómica consecuencia del aumento de tiempo de sinterizado.

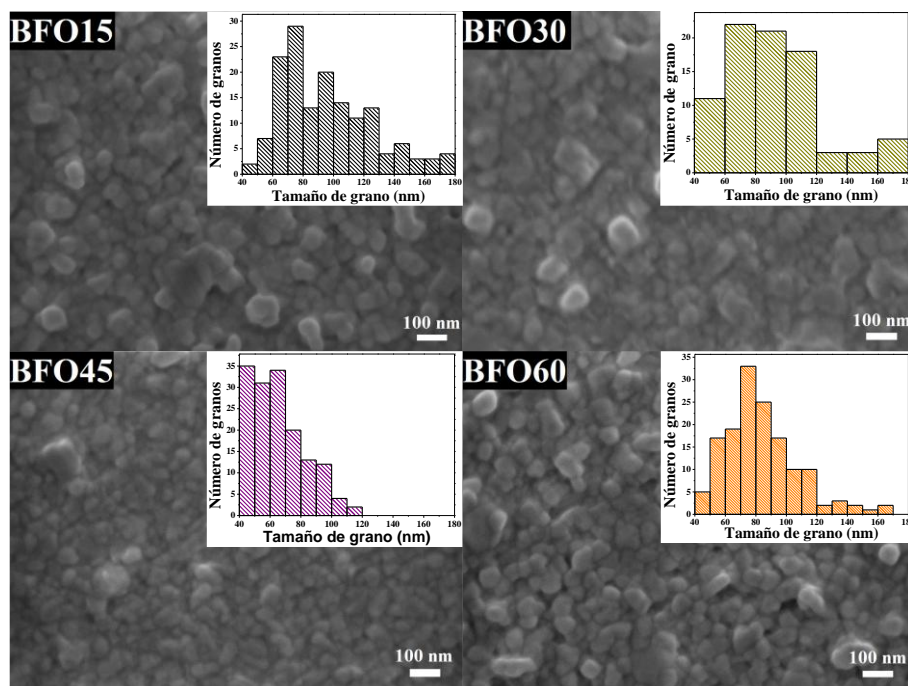


Figura 4.8 Microscopías electrónicas de barrido superficiales con electrones retro-dispersados de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos y sus respectivos histogramas de frecuencia.

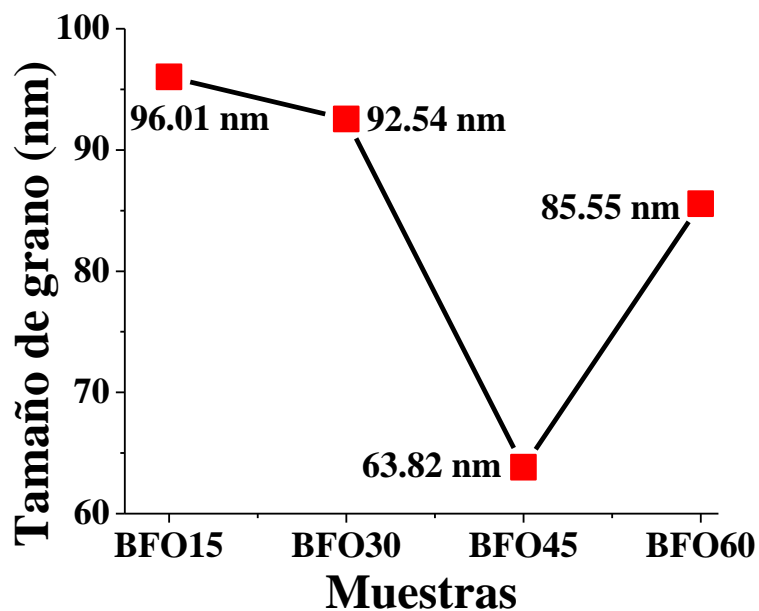


Figura 4.9 Tamaño de grano promedio de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

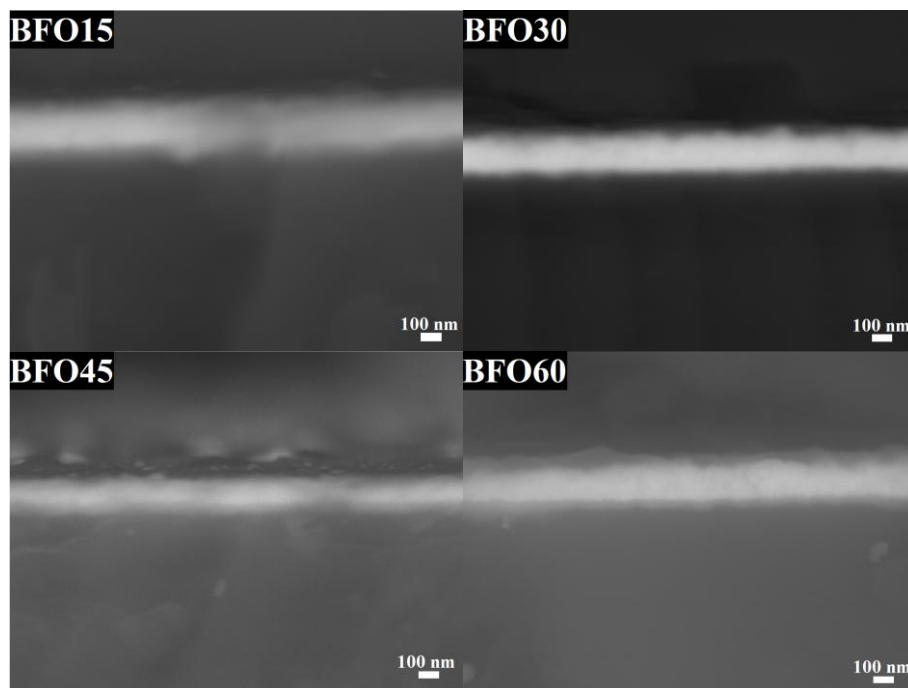


Figura 4.10 Microscopías electrónicas de barrido transversales con electrones retro-dispersados de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos

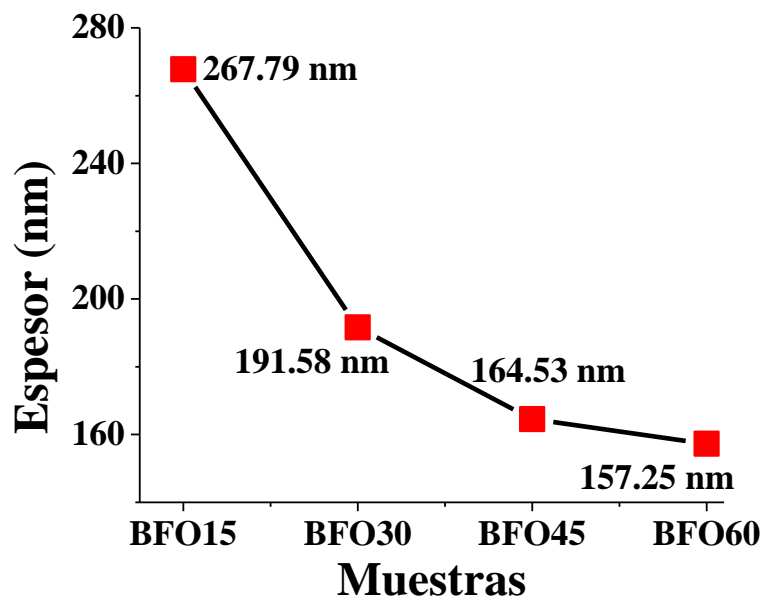


Figura 4.11 Espesor promedio de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

4.8. Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica de películas delgadas de BFO a diferentes tiempos de sinterización muestran la topografía de cada muestra (Figura 4.12). La rugosidad cambia con el tiempo de sinterización sin seguir una tendencia clara: 29.3 nm, 20.3 nm, 25.7 nm y 20.8 nm para BFO15, BFO30, BFO45 y BFO60, respectivamente. Se observa crecimiento columnar de algunos granos en todas las películas, lo cual es común en películas delgadas de BiFeO_3 crecidas por erosión catódica por RF [124–128], lo que impacta significativamente en la rugosidad de las películas delgadas depositadas por esta técnica. Se ha reportado que la deposición de óxido de bismuto (Bi_2O_3) por erosión catódica por RF puede adquirir la textura de nanotubos, por lo que la alta concentración de esta fase secundaria puede promover el crecimiento columnar [137], lo que causa una diferencia en el tamaño granular debido a la presencia de diferentes fases. Estos resultados explican el comportamiento de rugosidad observado (Figura 4.13), ya que las películas con mayor concentración de fase de óxido de bismuto (BFO15 y BFO45) tienen una mayor concentración de columnas por unidad de área que aquellas con menor concentración de esta fase (BFO30 y BFO60).

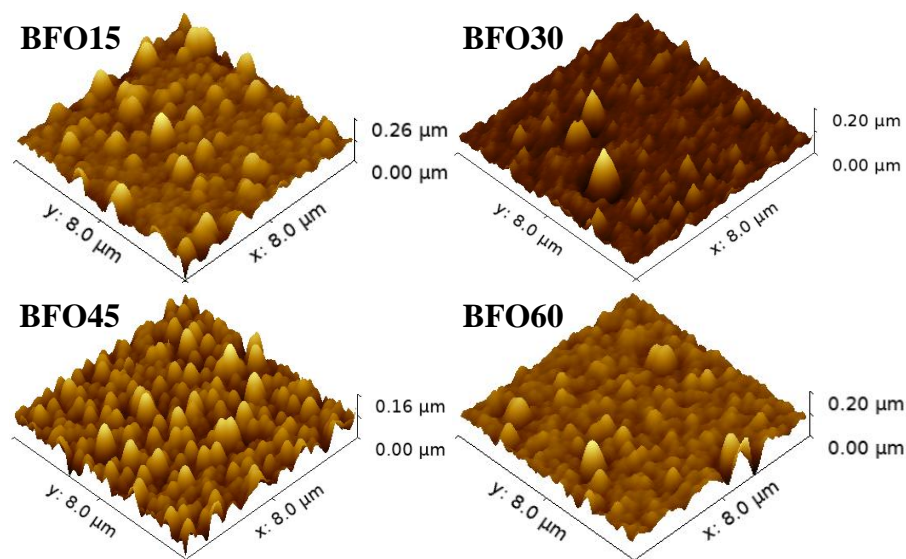


Figura 4.12 Representación en 3D de microscopías de fuerza atómica de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

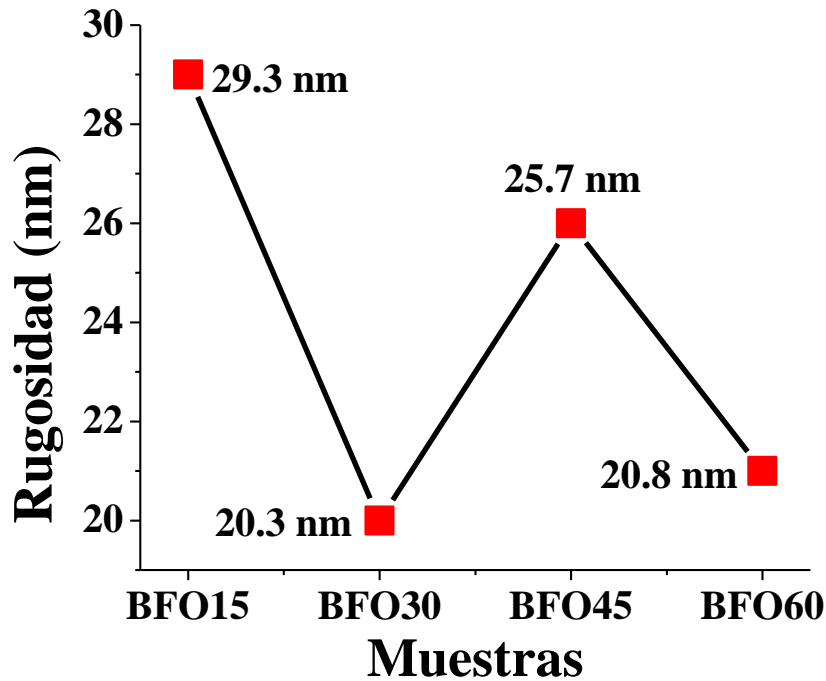


Figura 4.13 Rugosidad de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

4.9. Microscopía de respuesta piezoeléctrica de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos

La estructura de dominios ferroeléctricos se estudió mediante microscopía de respuesta piezoeléctrica (PFM), donde se obtuvieron micrografías de fase fuera del plano (Figura 4.14). La reorientación de los dominios ferroeléctricos en todas las muestras del sistema BiFeO_3 sinterizadas a diferentes tiempos fue observada en la diferencia de contraste debido a los cambios en la dirección del vector de polarización [130–132]. La inversión de la polarización del dominio ferroeléctrico se logró aplicando un voltaje de ± 9 V a áreas de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. La reorientación de dominios fue más pronunciada en la muestra BFO15 en comparación con las otras películas (Figura 4.15). Lo anterior se determinó con base en el $\Delta\theta$ (Figura 4.15 inset, programa Gwyddion V. 2.36) entre las regiones polarizadas a +9 V y -9 V, que es significativamente mayor en esta película. Sin embargo, la pobre definición de esta película es una clara indicación de que a pesar de mostrar un $\Delta\theta$ superior al resto de muestras, esta película posee una gran cantidad de fugas de corriente, por lo que sería difícil de polarizar a mayor escala. Todas las muestras exhiben la característica ferroeléctrica de

reorientación del dominio, donde $\Delta\theta$ está fuertemente influenciada por el tiempo de sinterización.

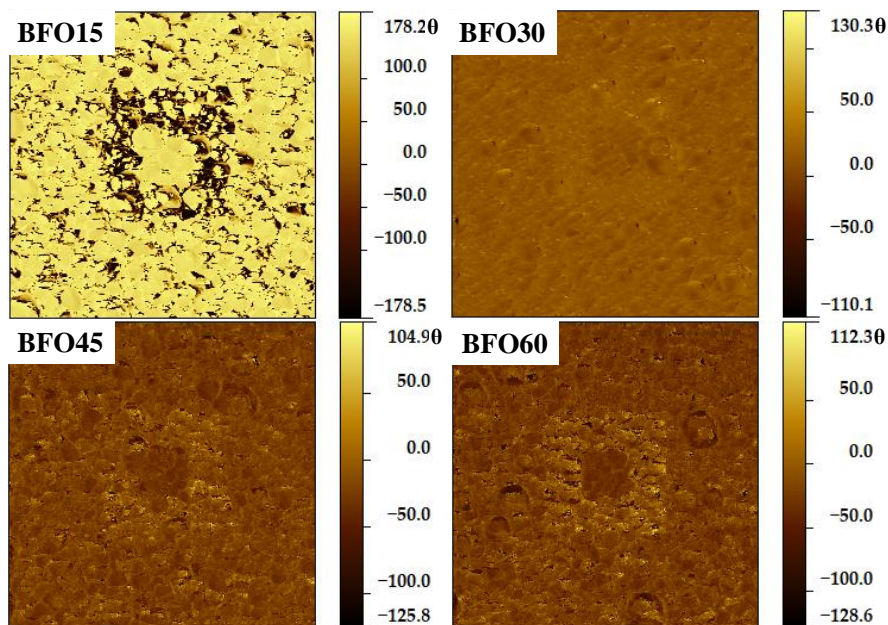


Figura 4.14 Grabado de dominios ferroeléctricos de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

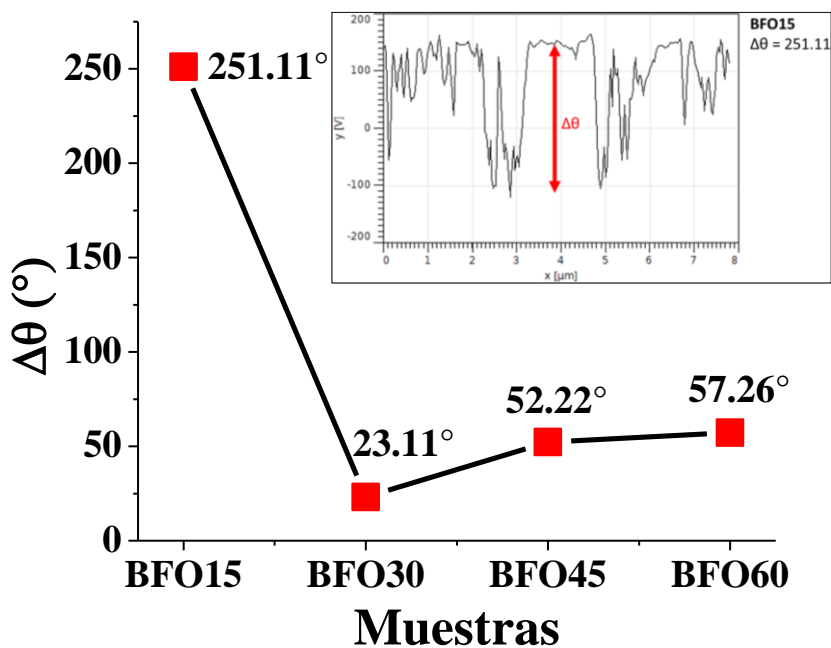


Figura 4.15 Tendencia de $\Delta\theta$ de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

4.10. Propiedades ópticas de películas delgadas sinterizadas a diferentes tiempos

En la figura 4.16 se muestran los espectros de transmisión y reflexión óptica de películas delgadas de BiFeO_3 sinterizadas durante 15, 30, 45 y 60 min. Existe una baja transmitancia en la región cercana al ultravioleta del espectro. En el rango espectral de 420 nm a 600 nm, se observa un aumento sostenido en la transmitancia en todas las muestras, siendo esto evidencia de que todas las películas delgadas poseen un band gap dentro del rango de luz visible. La transmitancia de la película BFO60 tiene un aumento lineal entre 550 nm y 780 nm, alcanzando valores cercanos al 85% en la región cercana al infrarrojo. Por lo que queda evidenciado que la transmitancia aumenta con el tiempo de sinterización.

El análisis del espectro del coeficiente de absorción de las películas revela la contribución de diferentes procesos de absorción. La figura 4.17 muestra una fuerte absorción en la región ultravioleta del espectro como resultado de las excitaciones a través de la brecha de banda fundamental. El valor del coeficiente de absorción aumenta con el tiempo de sinterización y la disminución del espesor. La región de 550 – 850 nm es el área transparente de las películas independientemente de su espesor. El coeficiente de absorción de las películas delgadas se calculó asumiendo que el índice de refracción del sustrato n_s es tal que $1.5 \leq n_s \leq 1.7$, y la película es fuertemente absorbente [100], $\alpha(\lambda)$ se determina mediante la ecuación 2.11:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R(\lambda)}{T(\lambda)} \right) \quad \text{Ec. 2.12}$$

donde $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ son la transmitancia y reflectancia para una longitud de onda dada λ y d es el espesor de la película.

El análisis del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón en el borde de absorción fundamental permite determinar el intervalo de banda óptica y el tipo de transición electrónica. El intervalo de banda óptica de las muestras E_g se estimó utilizando el método Tauc para las transiciones directas permitidas [141]. La Figura 4.18 muestra que el valor de band gap para todas las muestras fue entre 2.74 eV – 2.75 eV. Todas las películas tienen un band gap dentro del espectro visible, donde las ligeras variaciones se pueden explicar por

cambios estructurales discretos determinados por el refinamiento de Rietveld. Por lo tanto, causando distorsiones de tipo Jahn-Teller en el octaedro Fe–O.

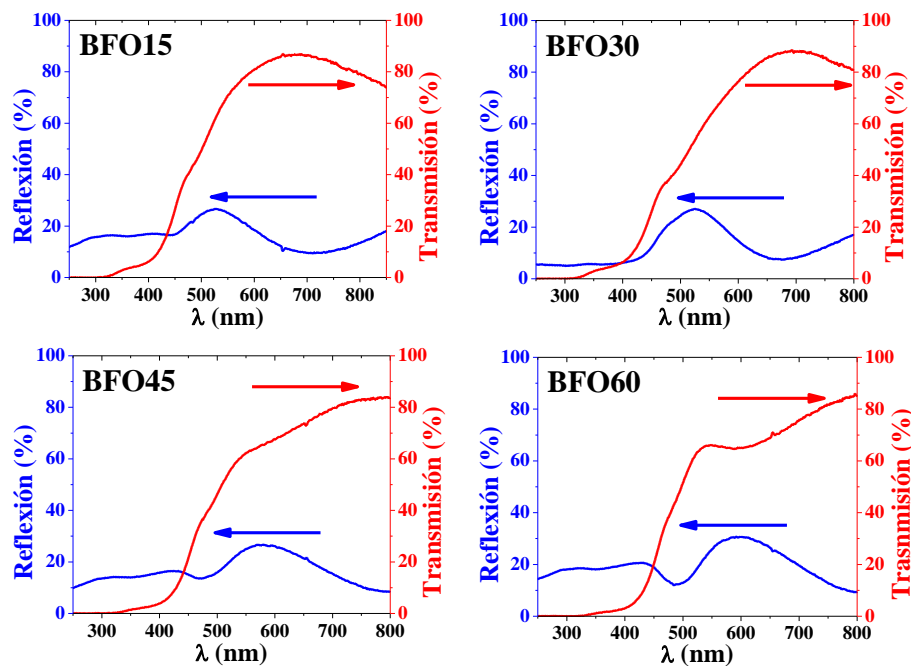


Figura 4.16 Espectros de reflexión – transmisión de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

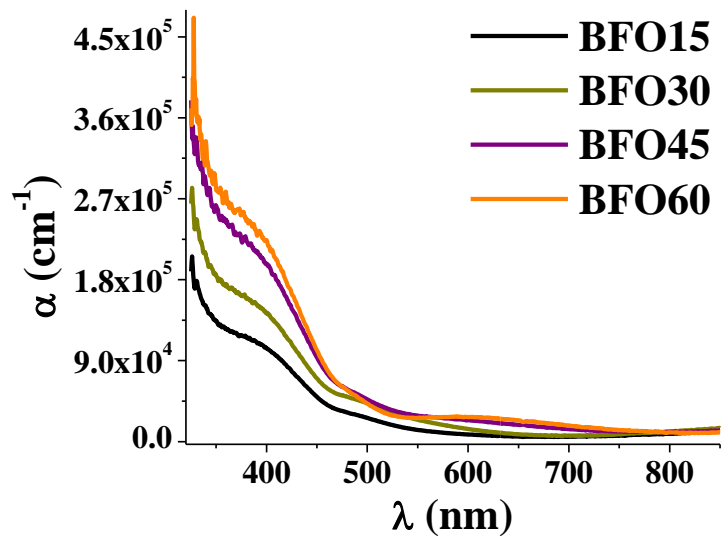


Figura 4.17 Tendencia de coeficiente de absorción (α) de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

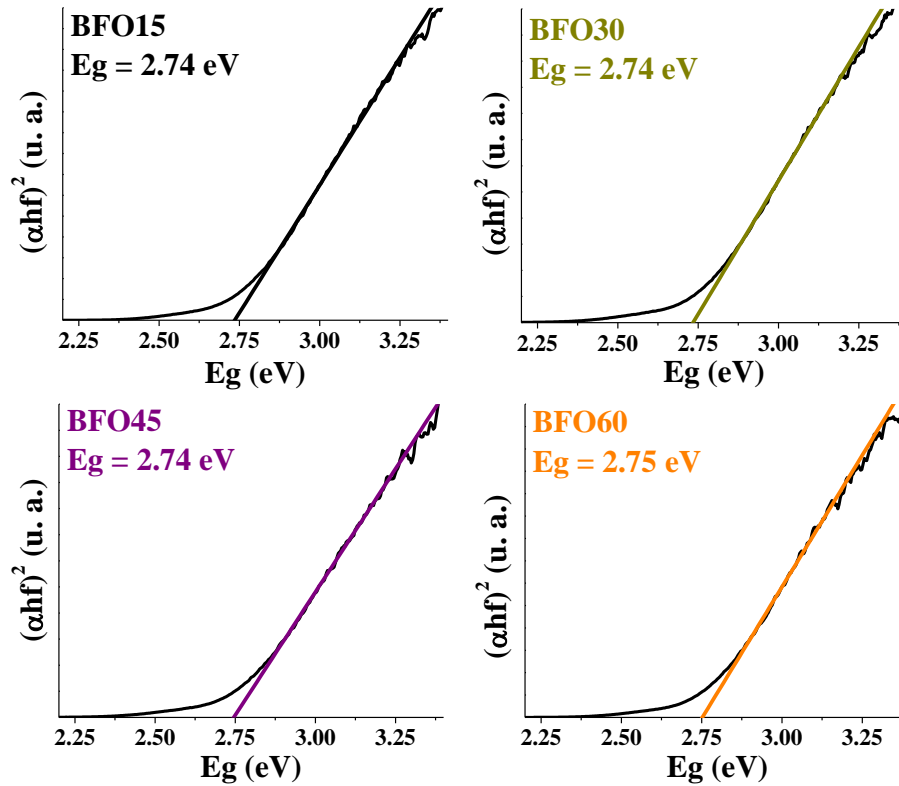


Figura 4.18 Gráficas de Tauc de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

4.11. Gráficas de corriente – voltaje de películas delgadas sinterizadas a diferentes tiempos

La figura 4.19 muestra los gráficos de densidad de corriente (J) – voltaje (V) a temperatura ambiente de películas delgadas de BFO sinterizadas a 550 °C durante 15, 30, 45 y 60 minutos (BFO15, BFO30, BFO45 y BFO60, respectivamente). Se observa el efecto del tiempo de sinterización, así como la presencia de la fase $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$. La presencia de fases secundarias da lugar a una alta concentración de vacantes de oxígeno, lo que favorece la conducción iónica [142]. En las muestras BFO15, BFO30 y BFO60 se observa que la conductividad se reduce. Además, se obtuvo un efecto tipo diodo debido a la barrera Schottky formada en la interfaz de la película de BFO y el sustrato de FTO, siendo este un comportamiento común en películas delgadas basadas en BiFeO_3 [143, 144]. La densidad de corriente (J) disminuye a medida que aumenta el tiempo de sinterización, como se ve para la muestra BFO15 a 1 V (0.1 A/cm^2) y BFO60 a 1 V ($2.02 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$). También se muestra en la figura 4.19 el

comportamiento de la corriente sin iluminación (Dark o D), luz visible (Vis) y luz visible más luz ultravioleta (Vis+UV) utilizando dos lámparas de todas las películas de BFO. Todas las muestras exhiben un comportamiento fotoconductor cuando se someten a ambos tipos de luz (Vis y Vis+UV). Esto se debe a la generación de portadores de carga inducidos por la iluminación con una energía mayor que la banda prohibida del material. La generación de portadores de carga a través de la excitación con luz es posible en películas de base BFO y, por lo tanto, la inducción de fotocorriente [145]. Todo esto es evidencia de que el tiempo de sinterización tiene grandes efectos sobre las propiedades eléctricas y de fotocorriente de las películas delgadas de BFO.

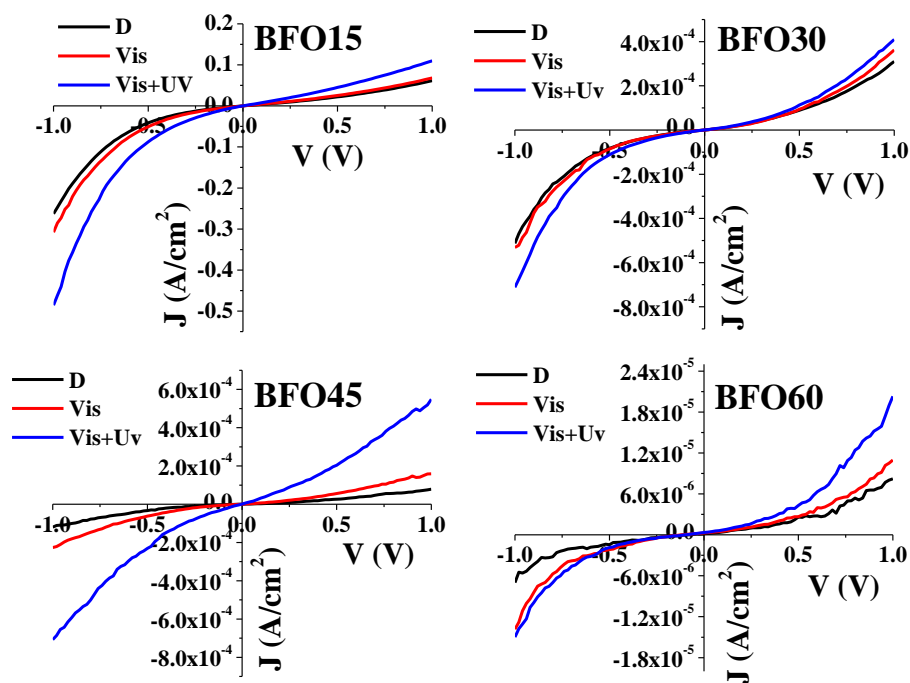


Figura 4.19 Gráficas de densidad de corriente - voltaje de películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos.

4.12. Difracción de rayos X de películas delgadas BFO-BFN

En la figura 4.20a se muestran los patrones de difracción de rayos X de películas delgadas del sistema BFO-BFN en un rango $22^\circ - 60^\circ$ en 2θ obtenidos a temperatura ambiente. En estos se observa que todos los picos coinciden con los de la carta cristalográfica 86-1518, correspondiente a BiFeO_3 con estructura perovskita y fase romboédrica [146]. En las

películas BFO-BFN0, BFO-BFN10 y BFO-BFN20 aparecen algunos picos de difracción correspondientes a una fase secundaria rica en bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$), la presencia de fases secundarias en común en la síntesis de este material [52, 120]. Sin embargo, la película BFO-BFN30 no se observan picos pertenecientes a esta fase secundaria, por lo que la adición de BFN en la solución sólida suprime la formación de fases parasíticas a partir de un 30% de BFN. Formar soluciones sólidas base BiFeO_3 con otras perovskitas ABO_3 evita la formación de fases secundarias [147]. La figura 4.20b muestra una ampliación en 2θ de 35.5° a 40.5° de los patrones de difracción. Se observa que el pico principal de la película BFO-BFN0 localizado entre 36.5° y 38° coincide con los planos (104) y (110) de la carta cristalográfica PDF #86-1518, por lo tanto, esta muestra posee una estructura tipo perovskita con fase romboédrica. Sin embargo, para las muestras BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30 ocurren 2 fenómenos. El primero es un desplazamiento del pico principal hacia ángulos menores, lo cual indica un aumento en la distancia interplanar en la red de perovskitas [148], indicando la formación exitosa de una solución sólida entre el BiFeO_3 y el $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$. El segundo es el cambio de forma del pico principal, el cual evoluciona de un pico doble, típico de una fase de menor simetría como la romboédrica, a uno sencillo, común en fases de mayor simetría como la tetragonal o la cúbica. Lo anterior es evidencia de la coexistencia de fases cristalinas, este fenómeno es común en sistemas binarios de soluciones sólidas o dopajes de la combinación de sistemas tipo ABO_3 [149]. En ocasiones, la coexistencia de fases promueve un mejor comportamiento ferroeléctrico en varios sistemas tipo perovskita, como lo es el PZT [150] y la solución sólida $\text{BiFeO}_3 - \text{BaTiO}_3$ [110].

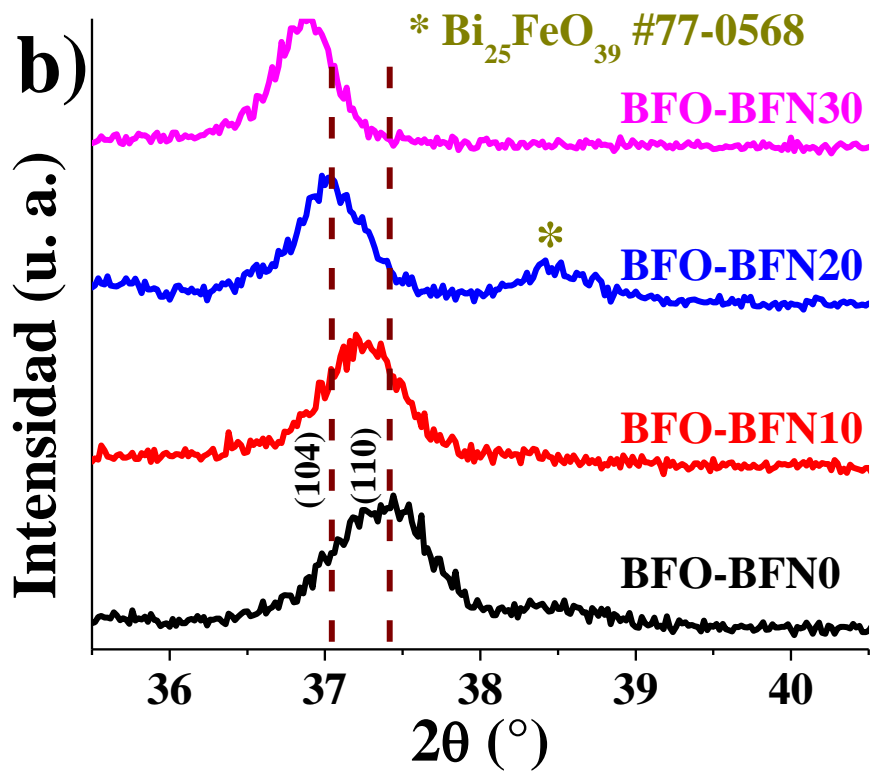
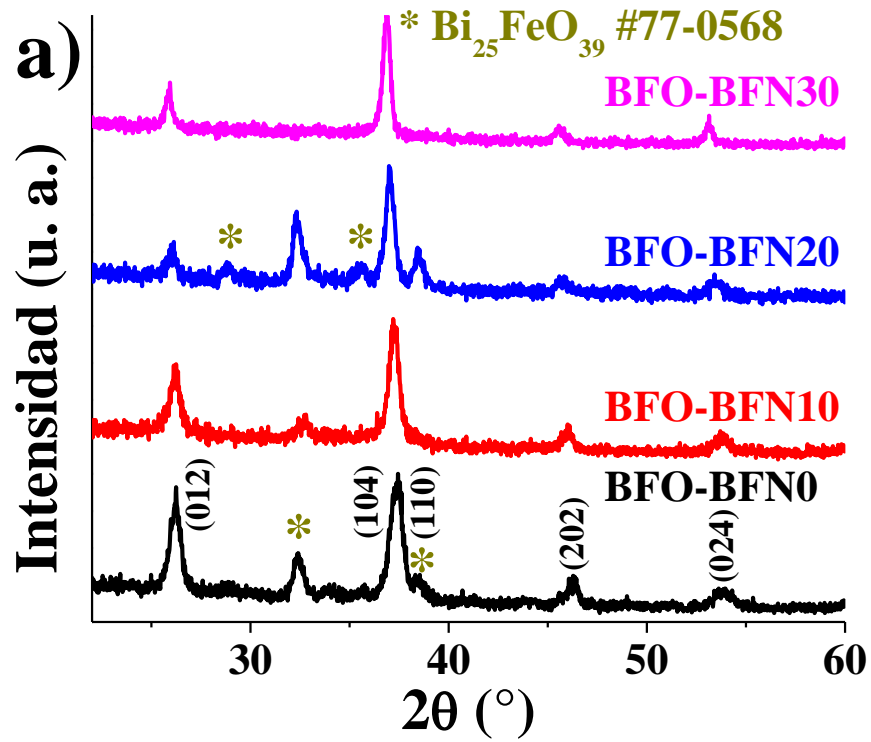


Figura 4.20 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas BFO-BFN en el rango a) 22° - 60° y b) 35.5° - 40.5° en 2θ .

A través de refinamientos de Rietveld utilizando el software MAUD el efecto de la inclusión del BFN en los parámetros de red de BFO para todas las muestras fue cuantificado (tabla 4.3). En las muestras BFO-BFN0, BFO-BFN10 y BFO-BFN20 se observó la presencia de la fase secundaria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, común en la síntesis de sistemas cristalinos base BFO [28, 29]. En la película BFO-BFN30 se identificó que esta fase secundaria se ve suprimida casi en su totalidad, lo que indica que la inclusión de BFN en el BFO en esta cantidad proporciona la estabilidad de fases necesaria para evitar la formación de fases secundarias. También se cuantificaron los cambios ocurridos en los parámetros de red del BFO en solución sólida con el BFN, donde se puede observar un aumento en los parámetros “a” (5.5898 Å a 5.6778 Å) y “c” (13.7985 Å a 13.8542 Å) de la fase $R\bar{3}c$ correspondiente al BFO, así como un incremento en la proporción de fase $Pm\bar{3}m$ (27.61 % a 78.61 %) la cual corresponde a la fase cúbica del $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ o BFN. Esto es evidencia inequívoca de una coexistencia de fases cristalinas, común en soluciones sólidas de sistemas con estructura del tipo perovskita, denominado como límite de fase morfotrópico (MPB, por sus siglas en inglés) [153].

Tabla 4.3 Parámetros estructurales de películas delgadas BFO-BFN obtenidos por refinamiento Rietveld usando MAUD

Parámetros	BFO-BFN0	BFO-BFN10	BFO-BFN20	BFO-BFN30
BiFeO_3 (%)	83.42	70.16	19.07	20.74
a (Å)	5.5898	5.6369	5.6527	5.6778
c (Å)	13.7985	13.8460	13.8642	13.8542
CZ (nm)	31.9377	23.7949	35.1122	68.5304
$\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (%)	---	27.61	46.41	78.61
a (Å)	---	4.4319	4.0048	4.0176
CZ (nm)	---	94.5839	96.8009	35.9243
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (%)	16.58	2.24	34.52	0.65
Rwp	13.2402	14.7240	13.6170	13.6080
Rexp	8.1207	8.4220	8.0537	8.2270
Σ	1.6304	1.7483	1.6908	1.6541

4.13. Microscopía electrónica de barrido de películas delgadas BFO-BFN

La superficie morfológica de películas delgadas del sistema BFO–BFN se muestran en la figura 4.21. En ellas se puede apreciar granos definidos sin ningún tipo de grieta debido al proceso de depósito en 2 etapas [154]. Lo anterior es muy importante, debido a que una superficie con grietas puede producir una corriente entre los electrodos superior e inferior del dispositivo. El tamaño de grano promedio de cada película (figura 4.22) disminuye con el incremento de la cantidad BFN en la solución sólida (BFO–BFN0 = 108.47 nm, BFO–BFN10 = 94.82 nm, BFO–BFN20 = 96.89 nm y BFO–BFN30 = 55.84 nm). La reducción del tamaño de grano es debido a la sustitución iónica en la red de perovskitas del BFO, a la inhibición de crecimiento del cristal [154, 155] y a la supresión de vacancias de oxígeno [147]. Debido a esta disminución de tamaño de grano las películas se densifican, esto sumado a la supresión de vacancias de oxígeno puede favorecer las propiedades ferroeléctricas de las películas disminuyendo la densidad de corriente de fuga [149]. Adicionalmente, el espesor de cada película delgada de la solución sólida fue obtenido utilizando micrografías SEM transversales (Figura 4.23). A partir de los datos obtenidos fue posible obtener el espesor promedio (Figura 4.24), donde es posible observar el efecto que tiene la adición de BFN en la tasa de depósito de las películas delgadas. Los espesores fueron de 360.63nm, 307.45 nm, 474.30 nm y 541.11 nm para BFO-BFN0, BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30, respectivamente. Se puede ver que a excepción de BFO-BFN10, la tasa de depósito aumento conforme la cantidad de BFN en la solución sólida, provocando un aumento en el espesor de las películas BFO-BFN20 y BFO-BFN30.

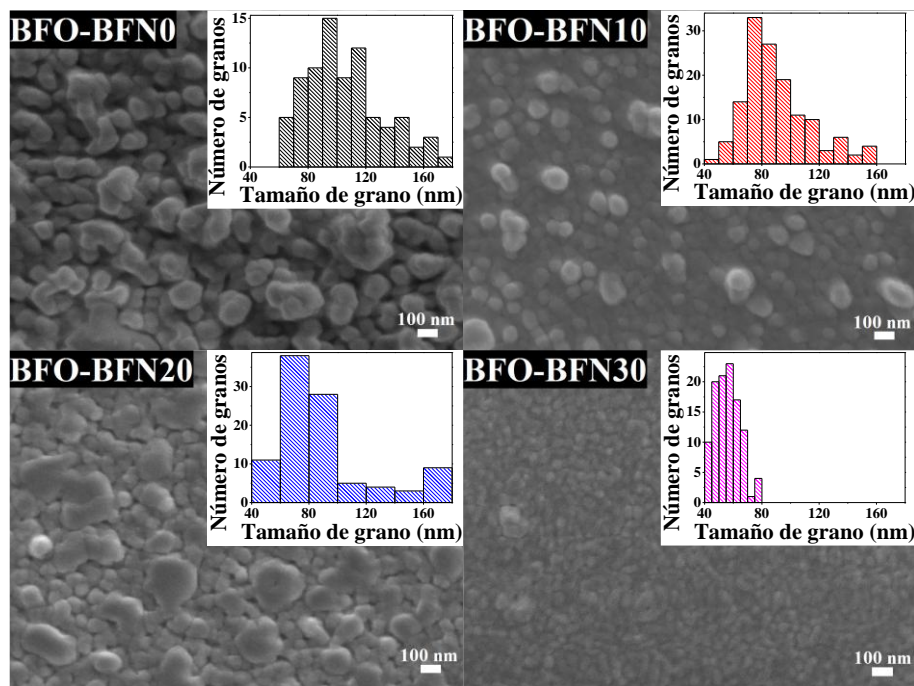


Figura 4.21 Microscopías electrónicas de barrido superficiales con electrones retro-dispersados de películas delgadas de BFO-BFN y sus respectivos histogramas de frecuencia.

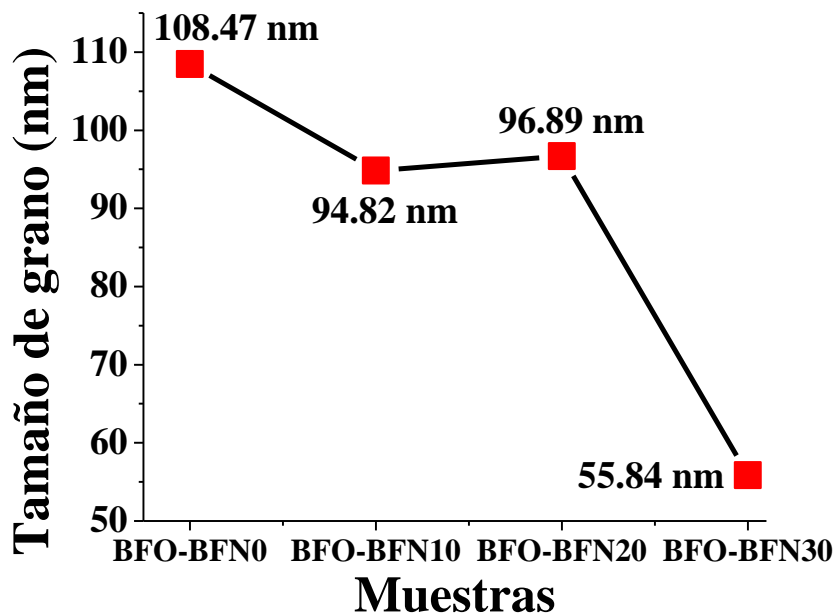


Figura 4.22 Tamaño de grano promedio de películas delgadas de BFO-BFN.

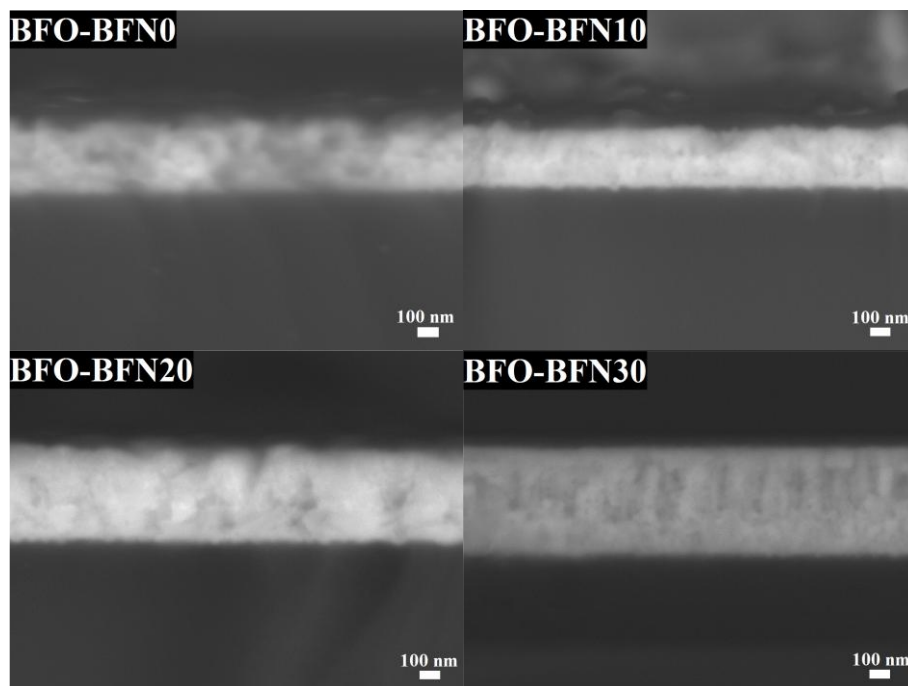


Figura 4.23 Microscopías electrónicas de barrido transversales con electrones retro-dispersados de películas delgadas de BFO-BFN.

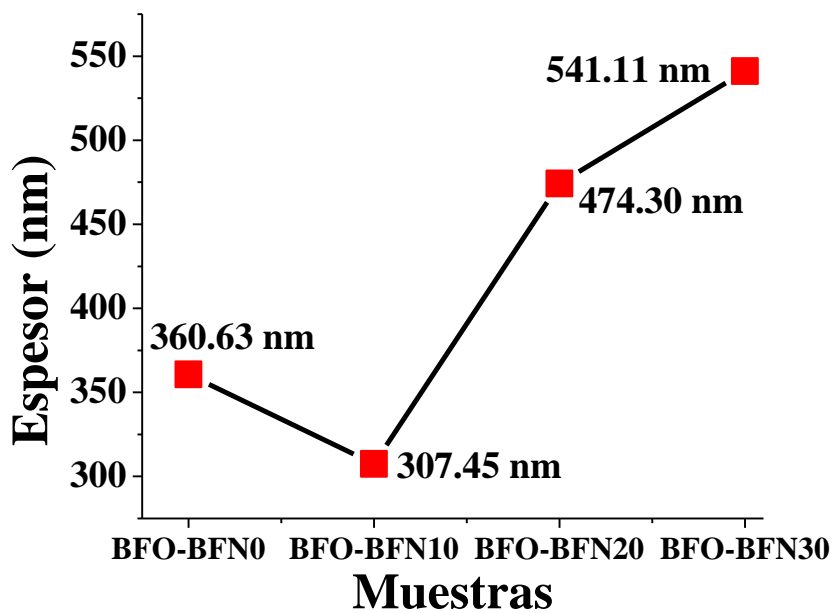


Figura 4.24 Espesor promedio de películas delgadas de BFO-BFN.

4.14. Microscopía de fuerza atómica de películas delgadas BFO-BFN

Para evaluar el efecto del dopaje en la morfología de películas delgadas de BFO-BFN, se realizaron micrografías de fuerza atómica en 2D (figura 4.25) y 3D (figura 4.26). En la figura 4.25 se observa una disminución de tamaño de grano. Esto puede deberse a la inclusión de iones correspondientes al BFN en la red cristalina del BFO, lo cual puede ocasionar una reducción en la vacancias de oxígeno comunes en este sistema, provocando una supresión en el crecimiento de grano [147]. Adicionalmente se observa un incremento de granos por unidad de área, siendo esto evidencia de una mejor densificación del material debido a la adición del BFN, corroborando las densidades obtenidas en cerámicas representativas de esta solución sólida, donde se pudo apreciar que las muestras de BFO sin ninguna cantidad de BFN poseían menor densidad relativa comparadas con las muestras en solución sólida. En las imágenes tridimensionales en una región de $3 \times 3 \mu\text{m}$ mostradas en la figura 4.26 se puede observar el efecto de la inclusión del BFN en el BFO en la rugosidad de películas delgadas. Para la muestra BFO-BFN0, siendo esta la muestra de BFO sin BFN, se identificó el crecimiento de algunas columnas de este material, lo cual afectó la rugosidad obtenida, siendo de 25.0 nm para esta muestra. Sin embargo, para las películas BFO-BFN10, BFO-BFN20 y BFO-BFN30 se observó que a través de la solución sólida de estos dos sistemas fue posible la supresión del crecimiento de estas columnas, ya que a partir de la adición del BFN en el BFO se obtuvo una tendencia de disminución de rugosidad en las muestras conforme se aumentaba la cantidad de BFN (figura 4.27). El valor de rugosidad de cada película con contenido de BFN son; BFO-BFN10 = 9.74 nm, BFO-BFN20 = 9.25 nm y BFO-BFN30 = 7.76 nm. Esta disminución de la rugosidad es común en el dopaje de sistema base BFO, ya sea en el sitio A o B de la perovskita [157].

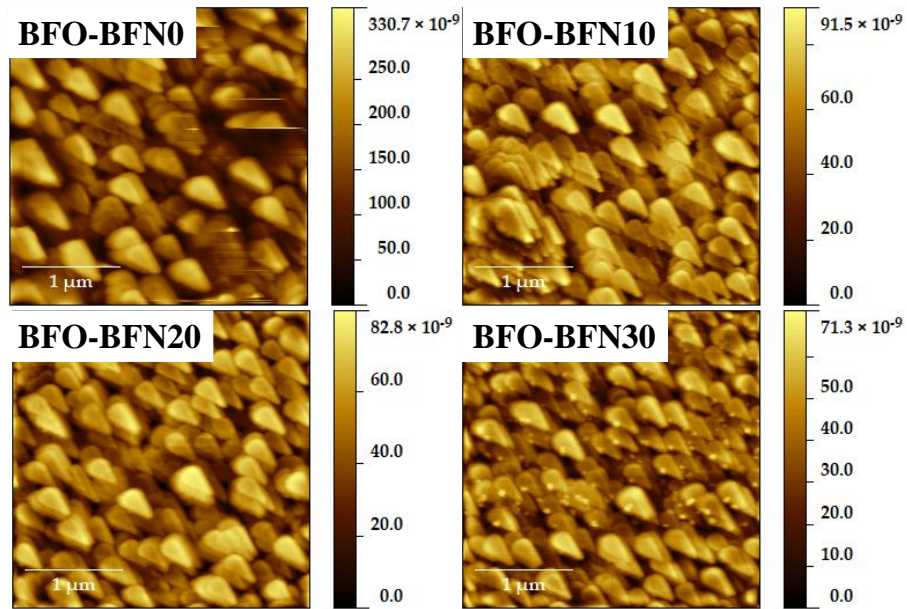


Figura 4.25 Microscopías de fuerza atómica 2D de películas delgadas de BFO-BFN.

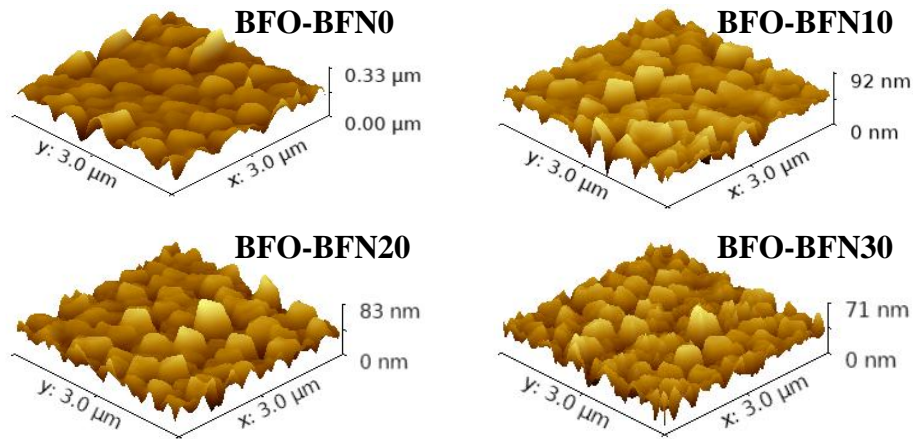


Figura 4.26 Representación en 3D de microscopías de fuerza atómica de películas delgadas de BFO-BFN.

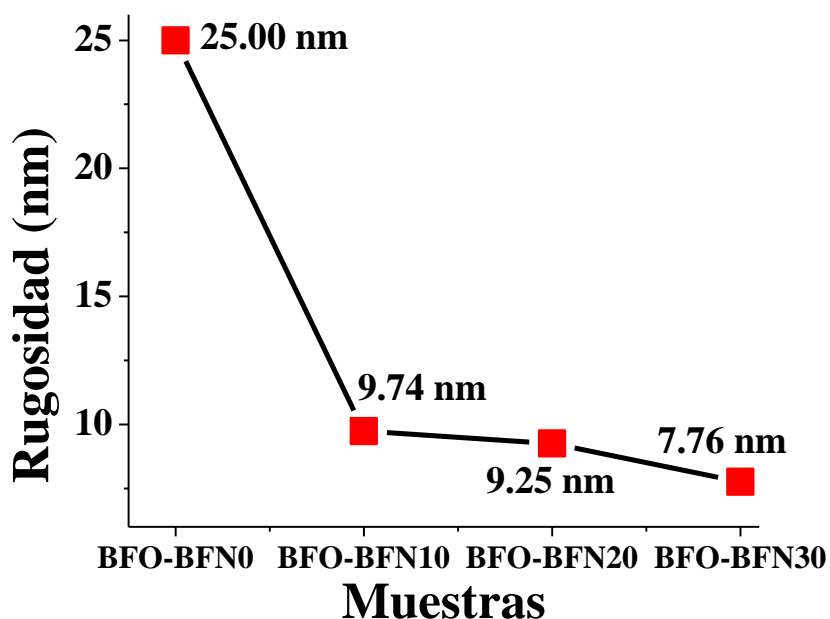


Figura 4.27 Rugosidad de películas delgadas de BFO-BFN.

4.15. Propiedades ópticas de películas delgadas BFO-BFN

La figura 4.28 muestra los espectros de transmisión y reflexión óptica de películas delgadas de la solución sólida BFO-BFN. Similar a lo observado en las películas delgadas de BFO sinterizadas a diferentes tiempos, una baja transmitancia en la región cercana al ultravioleta del espectro es observada. En el rango espectral de 400 nm a 600 nm, se observa un aumento sostenido en la transmitancia en todas las muestras, siendo esto evidencia de que todas las películas delgadas de la solución sólida poseen un band gap dentro del rango de luz visible. Además, se observa un cambio en la pendiente de la transmisión con la adición de BFN en la solución sólida, lo que es una indicación de un cambio en el band gap producto de las distorsiones estructurales determinadas en refinamientos Rietveld de estas muestras. Por lo que es claro que la transmitancia es afectada por la inclusión y aumento de BFN en la solución sólida. El análisis del espectro del coeficiente de absorción de las películas revela la contribución de diferentes procesos de absorción. La figura 4.29 muestra una fuerte absorción en la región ultravioleta del espectro como resultado de las excitaciones a través de la brecha de banda fundamental. El valor del coeficiente de absorción disminuye con la cantidad de BFN y aumento del espesor. La región de 600 – 900 nm es el área transparente de las películas

independientemente de su espesor. El coeficiente de absorción de las películas delgadas se calculó asumiendo que el índice de refracción del sustrato n_s es tal que $1.5 \leq n_s \leq 1.7$, y la película es fuertemente absorbente [100], $\alpha(\lambda)$ se determina mediante la ecuación 2.11:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R(\lambda)}{T(\lambda)} \right) \quad \text{Ec 2.12}$$

donde $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ son la transmitancia y reflectancia para una longitud de onda dada λ y d es el espesor de la película. La figura 4.30 muestra las gráficas de $T\alpha d$ correspondientes a las películas delgadas de BFO-BFN obtenidas a partir de los espectros de reflexión – transmisión medidos a temperatura ambiente. El band gap de cada película delgada es obtenido a través de la prolongación de la sección lineal de estas gráficas. Se observa que para todas las muestras se obtuvieron valores de band gap dentro del rango de luz visible del espectro electromagnético. Para BFO-BFN0 posee una brecha energética de 2.63 eV y esta va en aumento conforme se incrementa la cantidad de BFN en la solución sólida, hasta llegar a 2.71 eV para BFO-BFN30. Esto puede ser explicado con el aumento en los parámetros de red observados en los resultados anteriores, ya que al aumentar estas propiedades el octaedro del sitio B de la perovskita se distorsiona y esto a su vez, provoca un ensanchamiento de la brecha energética debido a distorsiones estructurales tipo Jahn-Teller [66].

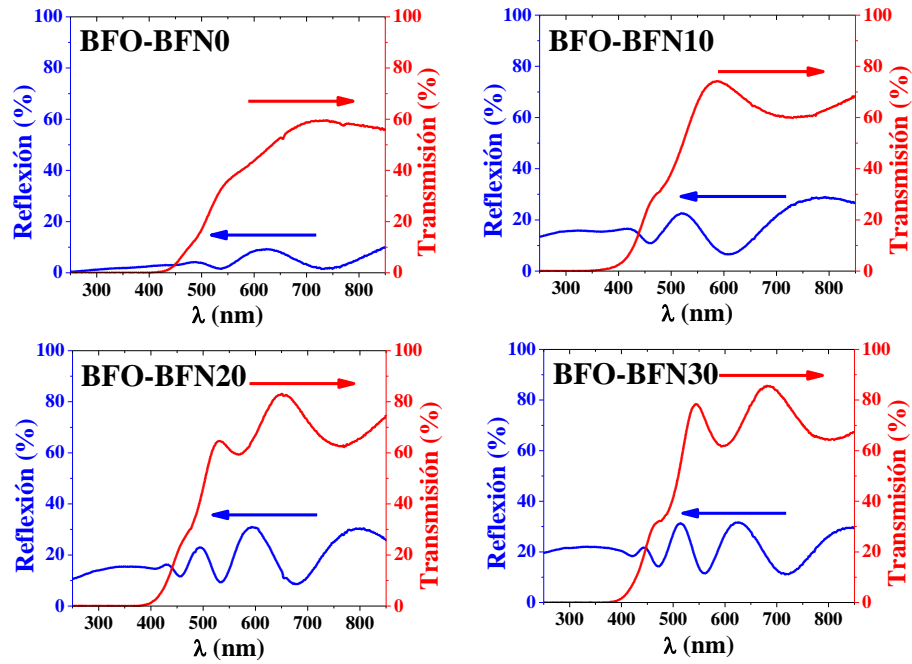


Figura 4.28 Espectros de reflexión – transmisión de películas delgadas de -BFN.

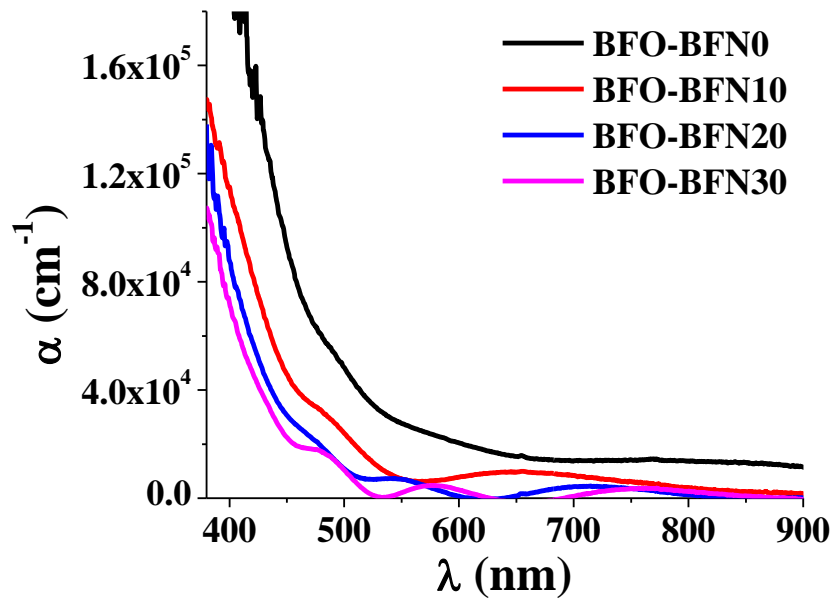


Figura 4.29 Tendencia de coeficiente de absorción (α) de películas delgadas de BFO-BFN.

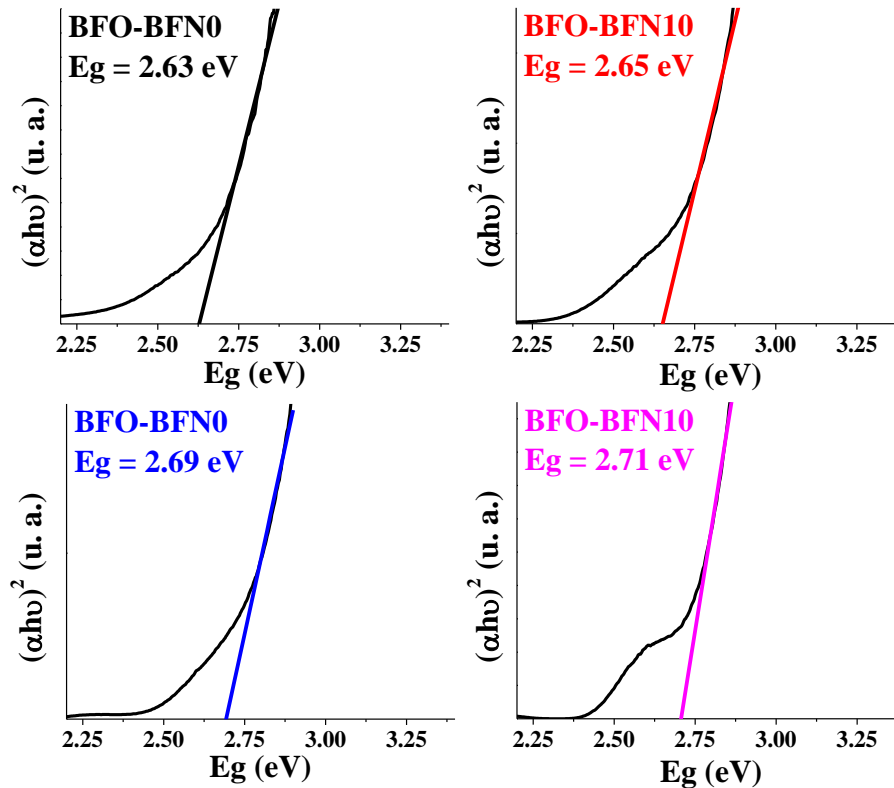


Figura 4.30 Gráficas de Tauc de películas delgadas de BFO-BFN.

4.16. Gráficas corriente - voltaje de películas delgadas BFO-BFN

La figura 4.31 muestra las gráficas de corriente – voltaje ($I - V$) de películas delgadas de BFO-BFN sin iluminación (SL) y con iluminación (CL). Para la muestra BFO-BFN0 se puede observar una clara foto-respuesta al ver un contraste de la corriente detectada cuando la película es evaluada SL y CL. Las muestras BFO-BFN10 y BFO-BFN20 poseen un comportamiento tipo diodo, ya que tanto CL como SL, la corriente solo fluye en una dirección, lo que puede ser favorable en la elaboración de dispositivos electrónicos al impedir la recombinación de electrones [26]. Por último, la muestra BFO-BFN30 muestra un comportamiento fotovoltaico, esto es la presencia de corriente eléctrica en ausencia de un voltaje externo debido a la polarización del material. Sin embargo, debido a que esta muestra aún no ha sido sometida a polarización a través de la aplicación de un voltaje externo, este efecto fotovoltaico es atribuido a la polarización espontánea característica de los materiales ferroeléctricos [158].

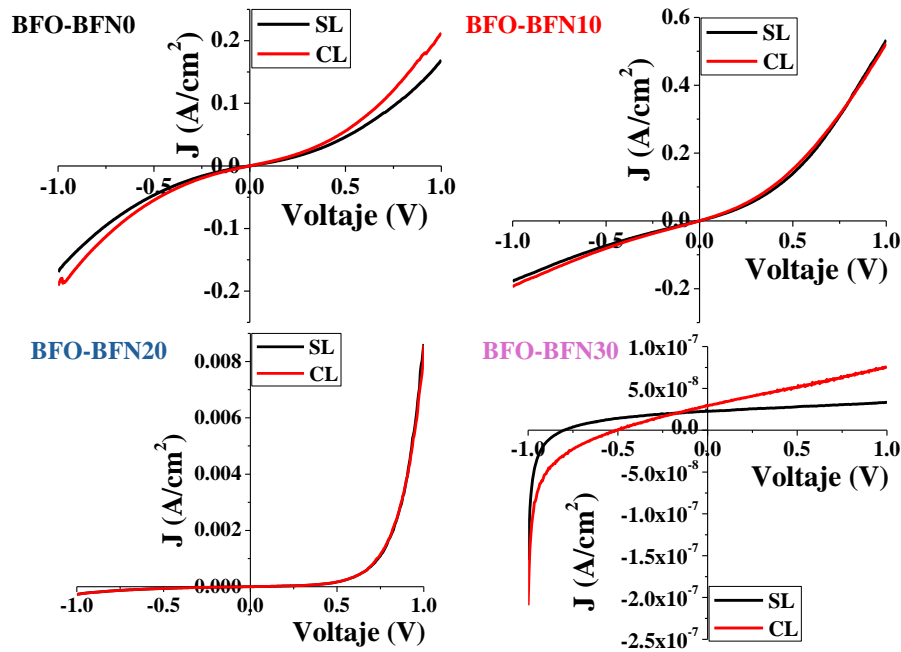


Figura 4.31 Gráficas de densidad de corriente - voltaje de películas delgadas de BFO-BFN.

4.17. Curvas de histéresis ferroeléctricas de películas BFO-BFN

La figura 4.32 muestra las curvas de histéresis ferroeléctricas ($E - P$) de películas delgadas del sistema BFO-BFN depositadas por erosión catódica sobre FTO. En ellas se observa el comportamiento de las películas al ser sometidas a un campo eléctrico externo, donde se obtuvieron diversos comportamientos. Para las muestras BFO-BFN0, BFO-BFN20 y BFO-BFN30 se observa un comportamiento ferroeléctrico no saturado. En BFO-BFN0 es debido a la corriente de fuga común en materiales de BFO [56], esta fuga de corriente impide la correcta reorientación de dominios ferroeléctricos. En BFO-BFN10 se observó un marcado aumento en la polarización remanente (P_r) con respecto a BFO-BFN0 (de $0.13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $2.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Sin embargo, esto es debido a una mayor contribución de conductividad, no a una correcta reorientación de dominios ferroeléctricos. En BFO-BFN20 y BFO-BFN30 no se observan contribuciones por fuga de corriente ni conductividad, si no que los materiales se comportan como aislantes con cierta capacidad de polarización debido a la reorientación de dominios ferroeléctricos, donde la P_r aumenta con el incremento de BFN en la solución sólida, con valores de $0.41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $1.91 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para BFO-BFN20 y BFO-BFN30, respectivamente.

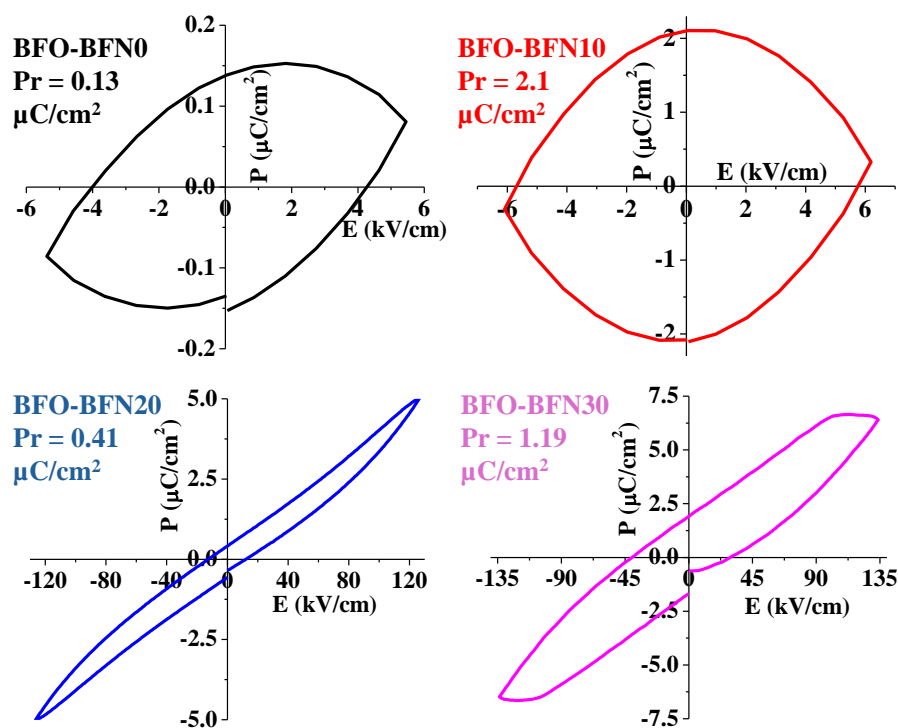


Figura 4.32 Curvas de histéresis ferroeléctricas de películas delgadas de BFO-BFN.

4.18. Difracción de rayos X de heteroestructuras BFO-BFN/AZO

En la figura 4.33 se muestran los patrones de difracción de rayos X de heteroestructuras BFO-BFN sobre AZO en el rango de 20° a 60° en 2θ . Los planos indexados corresponden a la carta cristalográfica PDF #86-1518, correspondiente a la estructura tipo perovskita del BiFeO_3 con fase romboédrica [118]. Conforme la cantidad de BFN aumenta en la solución sólida, un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos menores es observado. Esto indica un aumento en los parámetros de red debido a la diferencia de radios iónicos correspondientes a los iones de la celda unitaria [26, 27]. En los mismo se observa la presencia de una fase secundaria rica en bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ PDF #77-0568) indicada con “+” en las muestras BFO-BFN0/AZO, BFO-BFN10/AZO y BFO-BFN20/AZO. La presencia de esta fase disminuye conforme aumenta la cantidad de BFN en la solución sólida hasta ser imperceptible en la muestra BFO-BFN30/AZO. Esto indica que la adición del BFN en el sistema cristalino promueve la supresión de formación de fases secundarias comunes en la síntesis de materiales base BFO [160]. Adicionalmente, la presencia de un pico

correspondiente al AZO (PDF #89-0510) es observado en todas las muestras indicada con “*”. Esto indica que este material semiconductor no formó una solución sólida con el material ferroeléctrico después de ser sometido a tratamientos térmicos, por lo tanto, el AZO puede funcionar como capa semiconductor tipo “n” en la heteroestructura.

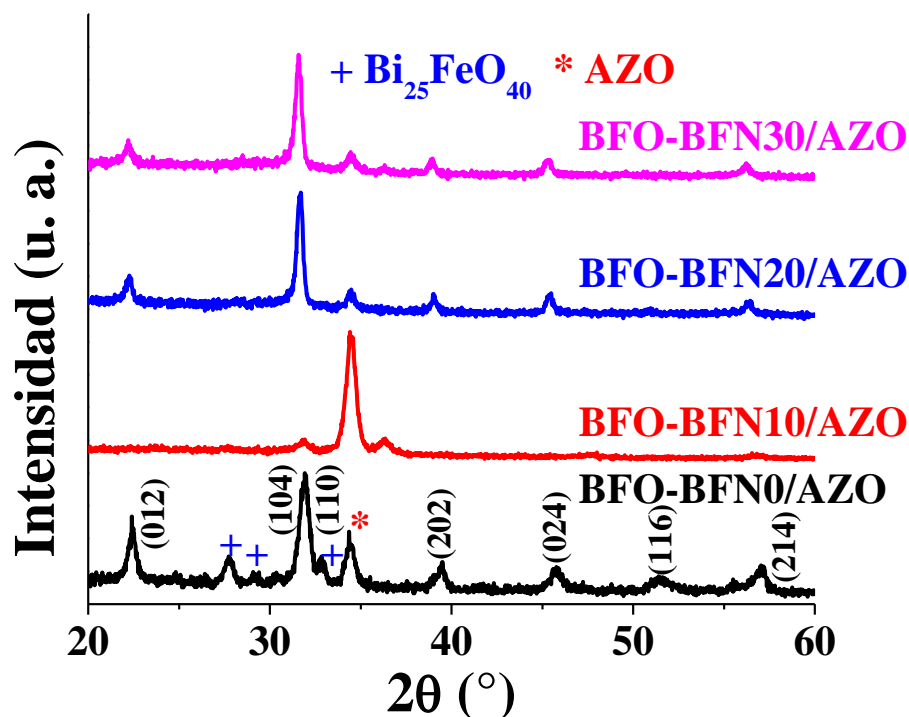


Figura 4.33 Patrones de difracción de rayos X de heteroestructuras de BFO-BFN/AZO en el rango 20° - 60° en 2θ.

4.19. Microscopía electrónica de barrido de heteroestructuras BFO-BFN/AZO

La figura 4.34 muestra las micrográficas electrónicas de barrido (SEM) transversales de heteroestructuras BFO-BFN depositadas sobre AZO. En ellas se puede observar claramente el espesor de las películas delgadas BFO-BFN y la capa semiconductor de AZO. La composición de heteroestructuras a través de diferencias en contraste fue determinada y no se observó evidencia de difusión entre películas delgadas [28, 29]. El espesor obtenido para cada película BFO-BFN (figura 4.35) fue el siguiente: BFO-BFN0 = 375.8 nm, BFO-BFN10 = 97.59 nm, BFO-BFN20 = 402.43 nm y BFO-BFN30 = 556.03 nm. Para todas las películas

el espesor de la capa semiconductora AZO fue de 360 nm. En general, la clara definición en contraste en la interfaz de la película de perovskita (ferroeléctrico) y el semiconductor puede dar lugar a una región de espacio-carga característica de uniones p-n que puede producir un efecto fotovoltaico clásico, además de un efecto fotovoltaico en bulto, este último correspondiente a la capa de perovskitas ferroeléctricas polarizadas.

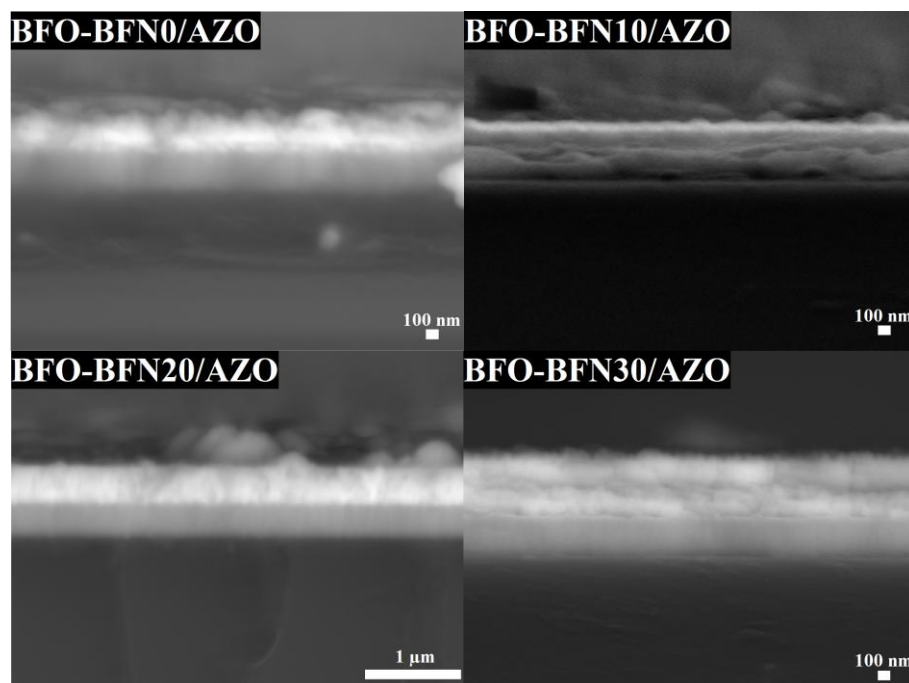


Figura 4.34 Microscopías electrónicas de barrido transversales con electrones retro-dispersados de heteroestructuras de BFO-BFN/AZO.

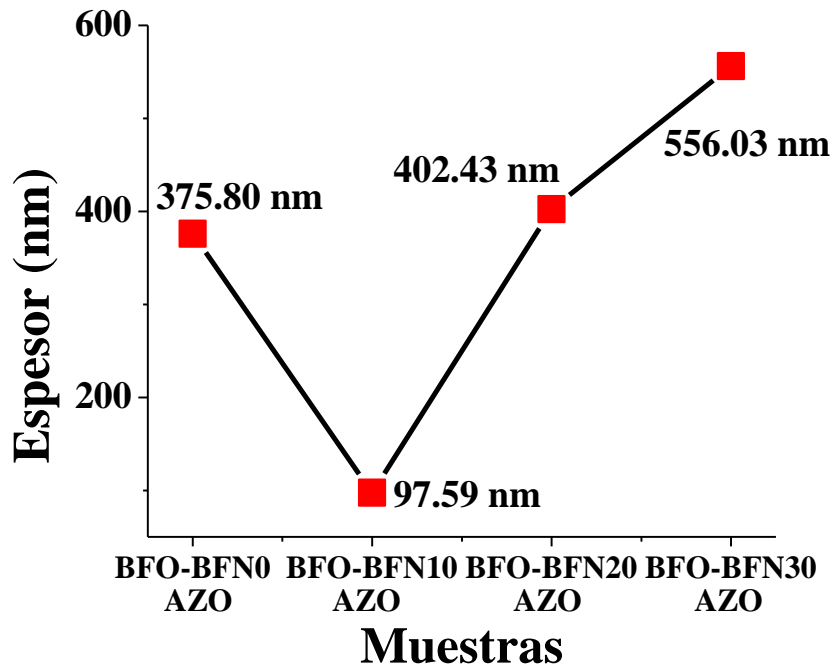


Figura 4.35 Espesor promedio de heteroestructuras de BFO-BFN/AZO.

4.20. Curvas de histéresis ferroeléctricas de heteroestructuras BFO-BFN/AZO

La figura 4.36 muestra las curvas de histéresis ferroeléctricas de heteroestructuras BFO-BFN/AZO con contactos de Ag depositados sobre la capa de BFO-BFN y FTO como contacto inferior del AZO. En estas se puede observar la influencia que tiene campo eléctrico externo en la polarización del material. El valor de polarización remanente de cada película fue: BFO-BFN0/AZO = $0.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, BFO-BFN10/AZO = $0.71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, BFO-BFN20/AZO = $0.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y BFO-BFN30/AZO = $1.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. En lo general, se puede observar una tendencia de aumento en la polarización remanente conforme aumenta la cantidad de BFN en la solución sólida BFO-BFN, a excepción de la heteroestructura BFO-BFN20/AZO. El aumento de este valor es debido a la supresión de fuga de corriente, siendo esto un fenómeno ampliamente reportado en materiales base BFO dopados con iones [30, 31] o en solución sólida con otros sistemas de perovskitas [32, 33]. Adicionalmente, se observa el efecto que tiene la capa de AZO y la diferencia de contactos superiores e inferiores. Esto se aprecia en la baja de simetría de las curvas debido a la diferencia de cargas superficiales medidas

($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) por la estación, donde dicha diferencia es provocada por la diferencia de interfaz y tipo de contacto. Ya que en la parte superior de la muestra se compone por una interfaz de Ag con la solución sólida de perovskitas (BFO-BFN) y la inferior está compuesta por una interfaz del semiconductor tipo “n” (AZO) y FTO.

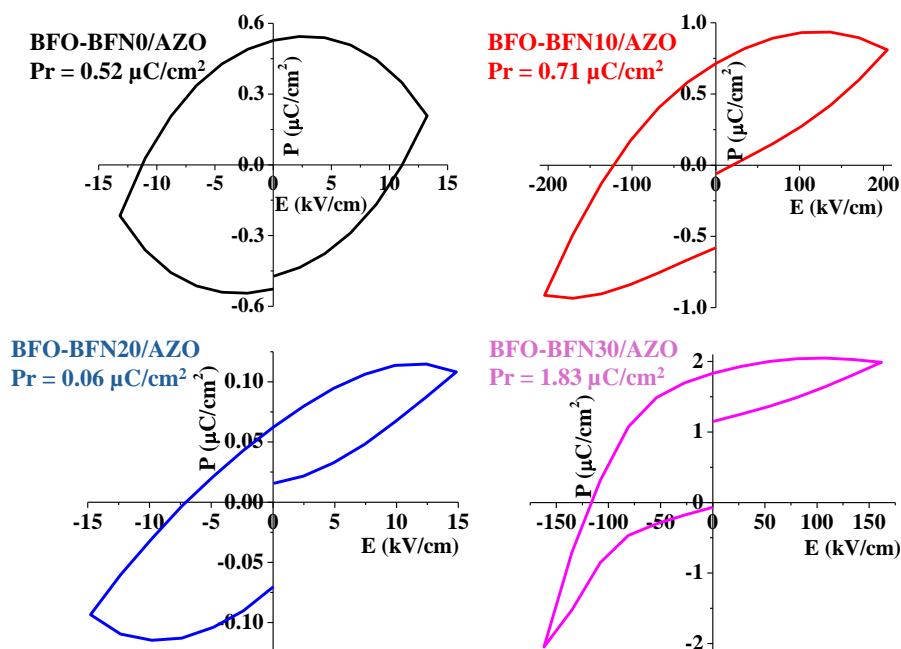


Figura 4.36 Curvas de histéresis ferroeléctricas de heteroestructuras del sistema BFO-BFN sobre AZO.

4.21. Gráficas de efecto fotovoltaico de películas delgadas de BFO con diferentes contactos

La figura 4.37 muestra las gráficas J – V de películas delgadas de BFO con contactos de Al, Au y Pt con etiquetas de BFO-Al, BFO-Au y BFO-Pt, respectivamente. En estas se observa el comportamiento de la corriente de las muestras polarizadas al ser sometidas a un voltaje externo en oscuridad (línea negra) y lámpara de luz solar (línea roja). En general se observa que la densidad de corriente de la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto son afectados por el material del contacto conductor. La corriente de corto circuito es mucho menor para aquellas películas con contactos de Al (alrededor de $6.0 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$) comparadas con las muestras con contactos de Au ($\approx 3.0 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$) y Pt ($\approx 5.0 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$). Con lo que se puede determinar el fuerte impacto que tiene las diferentes funciones de trabajo de estos

metales (Al = 4.28 V, Au = 5.1 V y Pt = 5.65 V) [21] en la unión metal-semiconductor formada por los contactos y el BFO, el cual tiene un comportamiento de semiconductor tipo “p”.

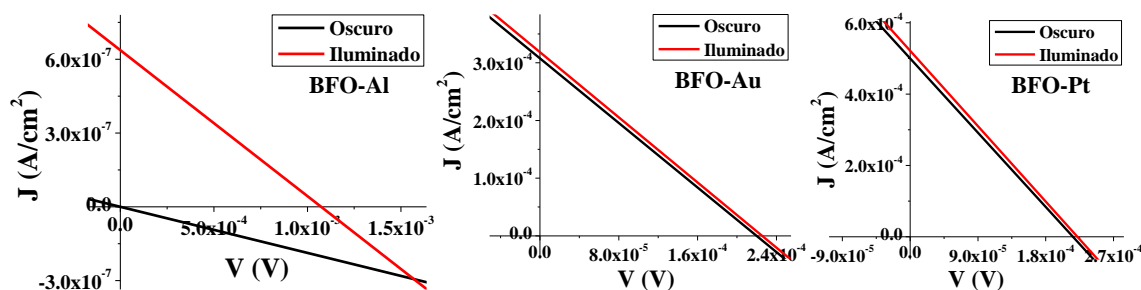


Figura 4.37 Gráficas fotovoltaicas de películas delgadas de BFO con diferentes contactos superiores.

4.22. Gráficas de efecto fotovoltaico de películas delgadas BFO-BFN

La figura 4.38 muestra las gráficas J – V de películas delgadas de la solución sólida BFO-BFN con contactos de Ag. En estas se observa el comportamiento de la corriente de las muestras polarizadas al ser sometidas a un voltaje externo en oscuridad (línea negra) y lámpara de luz solar (línea roja). Se observa que la luz incidente en las películas produce un claro efecto fotovoltaico en las muestras BFO-BFN0, BFO-BFN10 y BFO-BFN20, como se puede ver en la corriente de corto circuito de en cada película (BFO-BFN0 = 1.16×10^{-4} A/cm², BFO-BFN10 = 3.52×10^{-5} A/cm² y BFO-BFN20 = 6.66×10^{-4} A/cm²). Este comportamiento sigue la misma tendencia observada para estas películas en los resultados de DRX y espesor de las muestras. Los análisis Rietveld de las películas delgadas revelaron que el porcentaje de fase secundarias es menor en la muestra BFO-BFN10. De igual manera, la película con el menor espesor observado por imágenes de SEM fue la película con un 10% de BFN en la solución sólida. Por lo que es seguro asumir que estos fueron factores relevantes en el efecto fotovoltaico de estas muestras [166]. Por otro lado, en la muestra con mayor cantidad de BFN (BFO-BFN30) no fue observado un efecto fotovoltaico o de foto-respuesta. En ciertos casos, el dopaje o solución sólida de materiales base BFO promueve la formación de vacancias de oxígeno a partir de cierta cantidad de sustitución iónica [157, 158], por lo

que el comportamiento observado en esta muestra puede deberse a un exceso de vacancias de oxígeno.

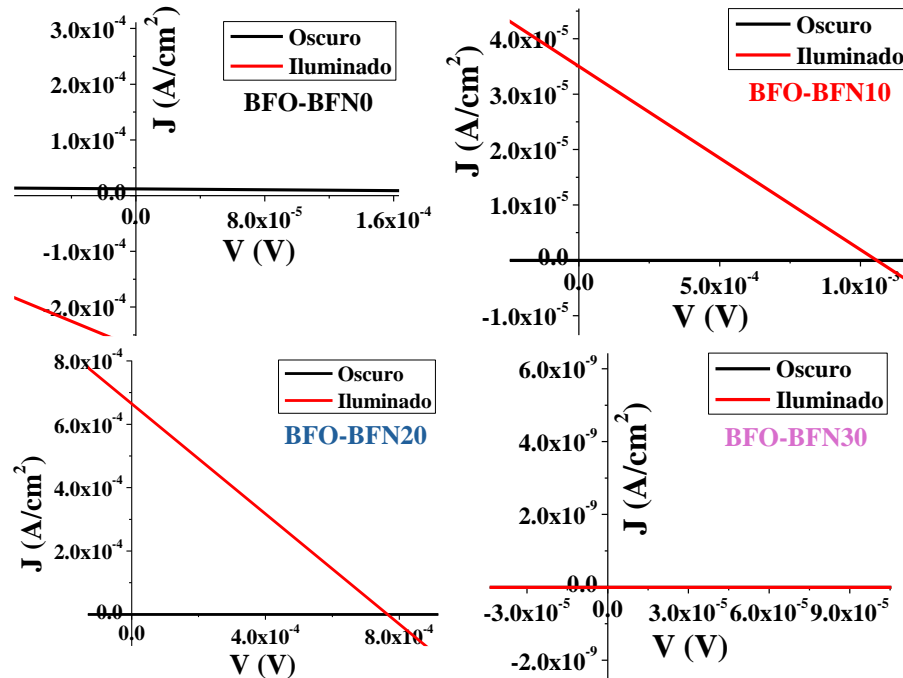


Figura 4.38 Gráficas fotovoltaicas de películas delgadas del sistema BFO-BFN.

4.23. Gráficas de efecto fotovoltaico de heteroestructuras BFO-BFN/AZO

La figura 4.39 muestra las gráficas J – V de heteroestructuras BFO-BFN/AZO con contactos de Pt. En estas se observa el comportamiento de la corriente de las muestras polarizadas al ser sometidas a un voltaje externo en oscuridad (línea negra) y lampara de luz solar (línea roja). Las muestras BFO-BFN0/AZO y BFO-BFN20/AZO presentan un comportamiento similar entre ellas y la muestra BFO-Pt analizada en el apartado 4.21. En ambos casos se observa una foto-respuesta con un valor de corriente de corto circuito bajo iluminación muy cercano al oscuro. Sin embargo, este se reduce en un orden de intensidad. En la muestra BFO-BFN10/AZO se observa un muy notable aumento de corriente de corto circuito en comparación a la muestra BFO-BFN10 analizada en la sección 4.22, donde se discutió el comportamiento fotovoltaico de la solución sólida BFO-BFN. Esto es una evidencia clara de que la adición de la capa de semiconductor de AZO aumentó la eficiencia fotovoltaica de la

muestra en más de un orden (de BFO-BFN10 = 3.52×10^{-5} A/cm² a BFO-BFN10/AZO = 4.25×10^{-4} A/cm²). El aumento de corriente fotovoltaica debido a la formación de heteroestructuras de BFO sobre ZnO es común, ya que esta mejora la generación de portadores de carga en la zona de deflexión [7, 159, 160]. En la muestra BFO-BFN30/AZO se observa un comportamiento similar a lo observado en la sección 4.22, donde se analizó la muestra BFO-BFN30 con contactos de Ag. Por lo que el comportamiento en esta muestra puede ser explicado a la presencia de vacancia de oxígeno que se determinó en la muestra con un 30% de BFN en dicha muestra.

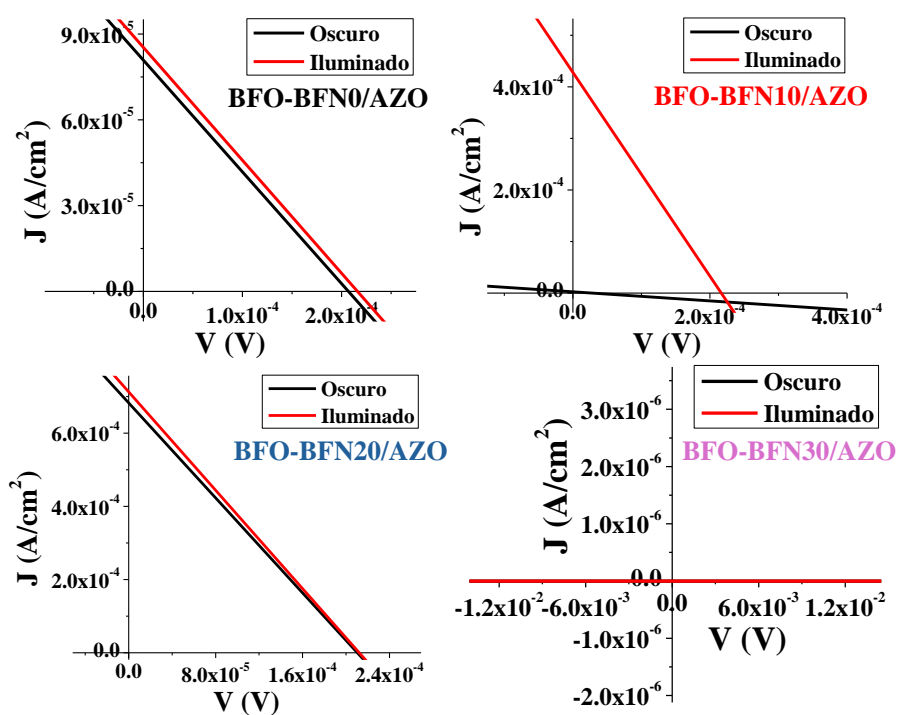


Figura 4.39 Gráficas fotovoltaicas de heteroestructuras del sistema BFO-BFN sobre AZO.

5. CONCLUSIONES

La obtención de cerámicas representativas y blancos cerámicos utilizando una ruta de reacción en estado sólida modificada fue exitosa. Se obtuvieron cerámicas de alta densidad relativa ($\rho > 95\%$), con estructura perovskita de fase romboédrica sin fases secundarias en los patrones de difracción de rayos X, donde las distorsiones estructurales observados provocaron cambios en band gap y la coexistencia de fases mejoró la polarización remanente ($Pr = 12.97 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). El estudio del tiempo de sinterizado permite determinar los parámetros de depósito y tratamiento térmico adecuado para la obtención de películas delgadas cristalina base BFO con baja rugosidad (20.3 nm) y propiedades fotoconductoras. La aplicación de un flujo de oxígeno durante el sinterizado permite suprimir el crecimiento de la fase conductora $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$, así como la presencia de vacancia de oxígenos en películas delgadas de la solución BFO-BFN y heteroestructuras BFO-BFN/AZO. La adición de BFN en el sistema BFO promueve la coexistencia de fases cristalinas hasta alcanzar una transición completa (de romboédrica a cúbica), así como la supresión de la fase rica en Bi ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$). Lo cual aumentó el espesor (360 nm a 541.11 nm), el band gap (de 2.63 eV a 2.71 eV) y la polarización remanente ($0.13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $1.19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) y disminuyó la rugosidad (25.0 nm a 7.76 nm) y el tamaño de grano (108.47 nm a 55.84 nm). El efecto fotovoltaico de la solución sólida mejoró debido a depósito en forma de heteroestructura BFO-BFN/AZO en la estequiometría BFO-BFN10 en más de un orden. Esto se observa en el aumento de fotocorriente obtenida en películas polarizadas (de BFO-BFN10 = $3.52 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ a BFO-BFN10/AZO = $4.25 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$).

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. D. Callister, “*Ciencia e Ingeniería de los Materiales*”. 1st ed. Reverté, S.A.
- [2] J. F. Shackelford, “*Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*”. 6th ed. PEARSON - Prentice Hall, 2005.
- [3] W. D. Kingery, “*Introduction to Ceramics*”. 2nd ed. Wiley, 1975.
- [4] D. R. Askeland and P. P. Phulé, “*Ciencia e ingeniería de los materiales*”. 4th ed., vol. 4ta Edició. Thomson, 2004.
- [5] J. E. Leal-Perez, G. Herrera-Perez, G. V. Umoh, and A. Hurtado-Macias, “Band gap, complex dielectric function, and optical properties of Sb-doped lead-free KNN piezo-ceramics analyzed by VEELS-TEM”. *Mater. Chem. Phys.*, vol. 284, p. 126033, May 2022.
- [6] J. E. Leal-Perez *et al.*, “Cole-Cole analysis and optoelectronic properties, using VEELS, of KNNS ferroelectric ceramics”. *Mater. Today Commun.*, vol. 33, p. 104781, Dec. 2022.
- [7] D. R. Askeland, “*The Science and Engineering of Materials*”. 6th ed. CENGAGE Learning, 2010.
- [8] Y. Ji, T. Gao, Z. L. Wang, and Y. Yang, “Configuration design of BiFeO₃ photovoltaic devices for self-powered electronic watch”. *Nano Energy*, vol. 64, no. June, p. 103909, 2019.
- [9] Z. Fan, K. Yao, and J. Wang, “Photovoltaic effect in an indium-tin-oxide/ZnO/BiFeO₃/Pt heterostructure”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 16, 2014.
- [10] H. H. Gene, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 4, pp. 797–818, 2004.
- [11] J. Valasek, M. G. Cain, J. Tesař, and M. van Veghel, “*Characterisation of Ferroelectric Bulk Materials and Thin Films*”. 2nd ed. Springer, 2014.
- [12] K. Uchino, “*Ferroelectric Devices*”, 2nd ed., vol. 13, no. 9. Taylor & Francis Group, 2009.
- [13] Y. Zhang *et al.*, “Enhanced Photovoltaic Performances of La-Doped Bismuth Ferrite/Zinc Oxide Heterojunction by Coupling Piezo-Phototronic Effect and Ferroelectricity”. *ACS Nano*, vol. 14, no. 8, pp. 10723–10732, 2020.
- [14] P. S. Brody, “High voltage photovoltaic effect in barium titanate and lead titanate-lead zirconate ceramics”. *J. Solid State Chem.*, vol. 12, no. 3–4, pp. 193–200, 1975.
- [15] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong, “Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO₃”. *Science (80-.)*, vol. 324, no. April, pp. 63–67, 2009.
- [16] P. Wurfel and I. P. Batra, “Depolarization-Field-Induced Instability in Thin Ferroelectric Film-Experiment and Theory”. *Phys. Rev.*, vol. 8, no. 11, 1973.

- [17] V. Y. Topolov, “*Heterogeneous Ferroelectric Solid Solutions*”. 2nd ed. Springer, 2018.
- [18] R. Hull, R. M. Osgood, J. J. Parisi, and H. Warlimont, “*Multifunctional polycrystalline ferroelectric Materials*”. *Processing and properties.*, vol. 140. 2011.
- [19] J. Wang *et al.*, “Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures”. *Science (80-.)*, vol. 299, no. 5613, pp. 1719–1722, 2003.
- [20] J. Guyonnet, “*Ferroelectric Domain Walls*”. 2014. doi: 10.1007/978-3-319-05750-7.
- [21] N. Donald A., “*Semiconductor Physics and Devices, Basic Principles*”. 4th ed. Mc Graw Hill, 2011.
- [22] W. T. H. Koch, R. Munser, W. Ruppel, and P. Wurfel, “Bulk photovoltaic effect in BaTiO₃”. *Solid State Commun.*, vol. 17, pp. 847–850, 1975.
- [23] A. Zenkevich, Y. Matveyev, K. Maksimova, R. Gaynutdinov, A. Tolstikhina, and V. Fridkin, “Giant bulk photovoltaic effect in thin ferroelectric BaTiO₃ films”. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 16, pp. 1–5, 2014.
- [24] M. M. Yang, Z. D. Luo, D. J. Kim, and M. Alexe, “Bulk photovoltaic effect in monodomain BiFeO₃ thin films”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 18, 2017.
- [25] W. Ji, K. Yao, and Y. C. Liang, “Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO₃ thin films”. *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 15, pp. 1763–1766, 2010.
- [26] H. Mai *et al.*, “Photovoltaic Effect of a Ferroelectric-Luminescent Heterostructure under Infrared Light Illumination”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 35, pp. 29786–29794, 2018.
- [27] M. Wang *et al.*, “Polarization-enhanced bulk photovoltaic effect of BiFeO₃ epitaxial film under standard solar illumination”. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 384, no. 32, p. 126831, 2020.
- [28] G. Busch, “Early history of ferroelectricity”. *Ferroelectrics*, vol. 74, no. 1, pp. 267–284, 1987.
- [29] A. de Bretteville, “Oscillograph Study of Dielectric Properties of Barium Titanate”. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 11, pp. 303–307, 1946.
- [30] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley, and L. Tisza, “High dielectric constant ceramics”. *Ind. Eng. Chem.*, vol. 38, no. 11, pp. 1097–1109, 1946.
- [31] R. Mayén-Mondragón *et al.*, “Characterization of lead zirconate titanate (53/47) films fabricated by a simplified sol-gel acetic-acid route”. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 6, pp. 1981–1988, 2013.
- [32] Z. H. Zhou, J. M. Xue, W. Z. Li, J. Wang, H. Zhu, and J. M. Miao, “Ferroelectric and electrical behavior of (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ thin films”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 5, pp. 804–806, 2004.
- [33] C. S. Devi, G. S. Kumar, and G. Prasad, “Control of ferroelectric phase transition in

- nano particulate NBT – BT based ceramics”. *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 178, no. 5, pp. 283–292, 2013.
- [34] K. M. Moya-Canul and J. M. Yañez-Limon, “Study of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ system doped with La^{3+} obtained by acetic acid route in sol-gel process”. *Rev. Mex. Ing. Química*, vol. 19, no. 1, pp. 335–343, 2020.
- [35] M. Chandrasekhar and P. Kumar, “Synthesis and characterizations of BNT-BT and BNT-BT-KNN ceramics for actuator and energy storage applications”. *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 4, pp. 5574–5580, 2015.
- [36] J. Han, J. Yin, and J. Wu, “BNT-based ferroelectric ceramics: Electrical properties modification by Ta_2O_5 oxide addition”. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 1, pp. 412–422, 2020.
- [37] C. Bantignies *et al.*, “High-Frequency Linear Array (20 MHz) Based on Lead-Free BCTZ Crystal”. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 71, no. 1, pp. 27–37, 2024.
- [38] A. Cristina, A. Reyes-montero, B. Carreño-jim, M. Acuautla, and L. Pardo, “Ferroelectric, Dielectric and Electromechanical Performance of $\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ Ceramics with an Enhanced Curie Temperature”. *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 6, p. 2268, 2023.
- [39] L. Wu, Y. Huan, X. Wang, C. Li, Y. Luo, and T. Wei, “A combinatorial improvement strategy to enhance the energy storage performances of the KNN-based ferroelectric ceramic capacitors”. *J. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 33, pp. 15876–15888, 2022.
- [40] Y. Huan *et al.*, “Optimizing energy harvesting performance by tailoring ferroelectric/relaxor behavior in KNN-based piezoceramics”. *J. Adv. Ceram.*, vol. 11, no. 6, pp. 935–944, 2022.
- [41] Y. Huan, L. Wu, L. Xu, P. Li, and T. Wei, “Superior energy-storage density and ultrahigh efficiency in KNN-based ferroelectric ceramics via high-entropy design”. *J. Mater.*, vol. 11, no. 1, p. 100862, 2025.
- [42] L. Hou, C. Li, X. Wang, X. Wang, T. Wang, and Y. Huan, “Superior energy storage efficiency through tailoring relaxor behavior and band energy gap in KNN-based ferroelectric ceramic capacitors”. *J. Adv. Dielectr.*, vol. 13, no. 1, p. 2242001, 2023.
- [43] S. Ke, H. Huang, H. Fan, H. L. W. Chan, and L. M. Zhou, “Colossal dielectric response in barium iron niobate ceramics obtained by different precursors”. *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 4, pp. 1059–1062, 2008.
- [44] Z. Wang, C. Wang, M. Fang, Y. Wen, and H. Li, “Preparation and Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Ceramics with Core/shell Structure”. *IEEE*, pp. 116–119, 2015.
- [45] J. F. Ihlefeld *et al.*, “Optical band gap of BiFeO_3 grown by molecular-beam epitaxy”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, pp. 2006–2009, 2008.

- [46] Y. Xu and M. Shen, “Structure and optical properties of nanocrystalline BiFeO₃ films prepared by chemical solution deposition”. *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 20, pp. 3600–3602, 2008.
- [47] S. J. Clark and J. Robertson, “Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic BiFeO₃”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 13, pp. 1–4, 2007.
- [48] M. M. Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, and S. V. Suryanarayana, “Ferroelectricity in a pure BiFeO₃ ceramic”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 19, pp. 2764–2766, 2000.
- [49] K. M. Moya-Canul, F. J. Flores-Ruiz, J. C. Leal-Zayas, R. Silva-González, S. A. Tomás, and J. M. Yañez-Limón, “Influence of nickel incorporation and thermal treatment under atmospheric conditions and controlled oxygen flow on the ferroelectric and electrical properties of BiFeO₃ thin films obtained by sol-gel”. *J. Alloys Compd.*, vol. 1010, p. 178015, 2025.
- [50] V. Raghavendra Reddy, D. Kothari, S. Kumar Upadhyay, A. Gupta, N. Chauhan, and A. M. Awasthi, “Reduced leakage current of multiferroic BiFeO₃ ceramics with microwave synthesis”. *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4247–4250, 2014.
- [51] A. K. Vishwakarma, P. Tripathi, A. Srivastava, A. S. K. Sinha, and O. N. Srivastava, “Band gap engineering of Gd and Co doped BiFeO₃ and their application in hydrogen production through photoelectrochemical route”. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 36, pp. 22677–22686, 2017.
- [52] X. Wu, L. Yao, S. Yang, and Y. Zhang, “Enhanced ferroelectricity and band gap engineering of (1-x)BiFeO₃-xSrTiO₃ thin films”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 83, no. 3, pp. 653–659, 2017.
- [53] M. H. Lee *et al.*, “Improvement of the ferroelectric and the leakage current properties with Mn doping in BiFeO₃ thin films”. *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 57, no. 61, pp. 1901–1904, 2010.
- [54] W. Xing, Y. Ma, Z. Ma, Y. Bai, J. Chen, and S. Zhao, “Improved ferroelectric and leakage current properties of Er-doped BiFeO₃ thin films derived from structural transformation”. *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 8, 2014.
- [55] A. Bai, S. Zhao, and J. Chen, “Improved ferroelectric and leakage properties of Ce doped in BiFeO₃ thin films”. *J. Nanomater.*, vol. 2014, no. 3, 2014.
- [56] W. Sun, Z. Zhou, J. Luo, K. Wang, and J. F. Li, “Leakage current characteristics and Sm/Ti doping effect in BiFeO₃ thin films on silicon wafers”. *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 6, pp. 0–8, 2017.
- [57] C. H. Yang, H. T. Wu, F. Yang, and G. D. Hu, “Non-lead Ce: Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BiFeO₃ solid solution thin film with significantly reduced leakage current and large polarization”. *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4753–4757, 2014.
- [58] S. K. Singh, H. Ishiwara, and K. Maruyama, “Enhanced polarization and reduced leakage current in BiFeO₃ thin films fabricated by chemical solution deposition”. *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 6, pp. 1–6, 2006.

- [59] A. Z. Simões, A. H. M. Gonzalez, L. S. Cavalcante, C. S. Riccardi, E. Longo, and J. A. Varela, “Ferroelectric characteristics of BiFeO₃ thin films prepared via a simple chemical solution deposition”. *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 7, pp. 1–6, 2007.
- [60] G. D. Hu, S. H. Fan, C. H. Yang, and W. B. Wu, “Low leakage current and enhanced ferroelectric properties of Ti and Zn codoped BiFeO₃ thin film”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 19, pp. 90–93, 2008.
- [61] S. S. Arafat and S. Ibrahim, “Study of the Structural and Electrical Properties of Cr-Doped BiFeO₃ Ceramic”. *Mater. Sci. Appl.*, vol. 08, no. 10, pp. 716–725, 2017.
- [62] O. Ceballos-Sanchez *et al.*, “Study of BiFeO₃ thin film obtained by a simple chemical method for the heterojunction-type solar cell design”. *J. Alloys Compd.*, vol. 832, p. 154923, 2020.
- [63] L. Di, H. Yang, T. Xian, and X. Chen, “Facile Synthesis and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of Novel p-Ag₃PO₄/n-BiFeO₃ Heterojunction Composites for Dye Degradation”. *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018.
- [64] S. Chatterjee, A. Bera, and A. J. Pal, “p-i-n heterojunctions with BiFeO₃ perovskite nanoparticles and p-and n-type oxides: Photovoltaic properties”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 22, pp. 20479–20486, 2014.
- [65] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, and L. Fuentes, “BiFeO₃: A review on synthesis, doping and crystal structure”. *Integr. Ferroelectr.*, vol. 126, no. 1, pp. 47–59, 2011.
- [66] A. R. West, “*Solid State Chemistry*”. 2nd ed. Wiley, 2014.
- [67] P. Granger and V. I. Parvulescu, “*Perovskites and Related Mixed Oxides*”. 2016. doi: 10.1002/9783527686605.
- [68] W. F. Smith, “*Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*”. 4th ed. Mc Graw Hill, 2006.
- [69] D. W. Richerson, “*Modern Ceramic Engineering*”. 2nd ed.
- [70] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, and C. J. Murphy, “*Química : La ciencia central*”. 11th ed. 2009.
- [71] D. M. Mattox, “*Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*”. 2nd ed. 2009.
- [72] D. Yang, F. Wang, Y. Ren, Y. Zuo, Y. Peng, and S. Zhou, “A Large Magnetoresistance Effect in p-n Junction Devices by the Space-Charge Effect”. *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 23, pp. 2918–2923, 2013.
- [73] T. Wang *et al.*, “Angular dependence of the magnetoresistance effect in a silicon based p-n junction device”. *Nanoscale*, vol. 6, no. 8, pp. 3978–3983, 2014.
- [74] E. C. Garnett and P. Yang, “Silicon nanowire radial p-n junction solar cells”. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 29, pp. 9224–9225, 2008, doi: 10.1021/ja8032907.
- [75] Y. Jung, X. Li, N. K. Rajan, A. D. Taylor, and M. A. Reed, “Record high efficiency

- single-walled carbon nanotube/silicon p - n junction solar cells”. *Nano Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 95–99, 2013.
- [76] A. Safari, R. K. Panda, and V. F. Janas, “Ferroelectricity: Materials, characteristics & applications”. *Key Eng. Mater.*, vol. 124, no. 122–124, pp. 35–70, 1996.
- [77] G. V. Umoh *et al.*, “Complex dielectric function, Cole-Cole, and optical properties evaluation in BiMnO₃ thin-films by Valence Electron Energy Loss Spectrometry (VEELS) analysis”. *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 15, pp. 22182–22187, Aug. 2022.
- [78] J. E. Leal-Perez *et al.*, “Piezoelectric and nanomechanical properties of lead-free K_{0.1}Na_{0.9}Nb_{0.97}Sb_{0.03}O₃ (KNNS) thin films grown by radio frequency sputtering”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 43, no. 16, pp. 7431–7439, Dec. 2023.
- [79] J. E. Leal-Perez *et al.*, “Structural, nanomechanical, and piezoelectric properties of lead-free orthorhombic and tetragonal K_{0.35}Na_{0.65}Nb_{0.97}Sb_{0.03}O₃ piezo-ceramics”. *Phys. B Condens. Matter*, vol. 669, p. 415341, Nov. 2023.
- [80] G. Resendiz-Hernandez, J. E. Leal-Perez, R. Herrera-Basurto, F. E. Mercader-Trejo, O. Auciello, and A. Hurtado-Macias, “Structural properties, bandgap, and complex dielectric function in Bi₂Te₃ thermoelectric by Valence Electron Energy Loss Spectroscopy (VEELS) analysis”. *J. Alloys Compd.*, vol. 965, p. 171420, Nov. 2023.
- [81] G. V. Umoh *et al.*, “Nanomechanical-ferroelastics behavior, and the low-temperature ferroelectric manifestation of BiMnO₃ thin films”. *Phys. Scr.*, vol. 99, no. 3, p. 035962, Mar. 2024.
- [82] J. E. Leal-Perez, I. Jarquín-Rodríguez, R. Herrera-Basurto, F. Mercader-Trejo, O. Auciello, and A. Hurtado-Macias, “Optoelectronic properties and complex dielectric function in multiferroics BiFeO₃ nano-rods: Evaluation by Valence-EELS analysis”. *J. Alloys Compd.*, vol. 1011, p. 178094, Jan. 2025.
- [83] S. Kasap and P. Capper, “*Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*”. 2nd ed. Springer, 2017.
- [84] Karin M. Rabe ; Charleshn ; Jean-Marc Triscone, “*Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective*”. Springer, 2007.
- [85] H. Yan *et al.*, “The Contribution of Electrical Conductivity, Dielectric Permittivity and Domain Switching in Ferroelectric Hysteresis Loops”. *J. Adv. Dielectr.*, vol. 01, no. 01, pp. 107–118, 2011.
- [86] W. D. Callister, “*Materials science and engineering: An introduction*”. 8th ed., vol. 1, no. 1. Wiley, 2010.
- [87] R. A. Serway, “*Fisica para ciencias e ingenieria con Fisica Moderna*”. 7th ed. CENGAGE Learning, 2009.
- [88] R. J. D. Tilley, “*Perovskites: Structure-Property Relationships*”. 1st ed. Wiley, 2016.
- [89] S. Sharma, M. Tomar, A. Kumar, N. K. Puri, and V. Gupta, “Enhanced ferroelectric photovoltaic response of BiFeO₃/BaTiO₃ multilayered structure”. *J. Appl. Phys.*,

vol. 118, no. 7, 2015.

- [90] S. Sharma, M. Tomar, A. Kumar, N. K. Puri, and V. Gupta, “Photovoltaic effect in BiFeO₃/BaTiO₃ multilayer structure fabricated by chemical solution deposition technique”. *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 93, pp. 63–67, 2016.
- [91] F. Zhang *et al.*, “Ferroelectric polarization enhancement of photovoltaic effects in BaTiO₃/BiFeO₃/TiO₂ heterostructure by introducing double-functional layers”. *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3178–3182, 2017.
- [92] J. Wu and J. Wang, “Diodelike and resistive hysteresis behavior of heterolayered BiFeO₃/ZnO ferroelectric thin films”. *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 9, pp. 1–7, 2010.
- [93] P. Zheng *et al.*, “Photo-induced negative differential resistance in a resistive switching memory device based on BiFeO₃/ZnO heterojunctions”. *Appl. Mater. Today*, vol. 14, no. March, pp. 21–28, 2019.
- [94] Y. Zhang *et al.*, “Enhanced photovoltaic-pyroelectric coupled effect of BiFeO₃/Au/ZnO heterostructures”. *Nano Energy*, vol. 85, no. December 2020, p. 105968, 2021.
- [95] C. Gumiel and D. G. Calatayud, “Thin film processing of multiferroic BiFeO₃: From sophistication to simplicity. A review”. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 61, no. 6, pp. 708–732, 2021.
- [96] S. S. Abdullahi, S. Güner, Y. Koseoglu, I. Murtala, B. I. Adamu, and M. I. Abdulhamid, “Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory”. *J. Niger. Assoc. Math. Phys.*, vol. 35, pp. 241–246, 2016.
- [97] A. B. Murphy, “Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 14, pp. 1326–1337, 2007.
- [98] U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of unsupported nanostructures”. *Rev. Mex. Física*, vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.
- [99] Kubelka and Munk, “The Kubelka-Munk Theory of Reflectance”. *Zeit. Für Tekn. Phys.*, vol. 12, 1931.
- [100] W. Q. Hong, “Extraction of extinction coefficient of weak absorbing thin films from special absorption”. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 22, no. May 1988, pp. 1384–1385, 1989.
- [101] Shimadzu, “Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra”. *Spectrom. Anal. No. A428*, pp. 2–3, 1800.
- [102] G. P. Joshi, N. S. Saxena, R. Mangal, A. Mishra, and T. P. Sharma, “Band gap determination of Ni-Zn ferrites”. *Bull. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 4, pp. 387–389, 2003.
- [103] F. García-Salinas, A. Vázquez-Durán, and J. M. Yáñez-Limón, “Comparative study

- of Al-doped ZnO films deposited by sol–gel and by sputtering using a sintered target from ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel”. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 62, no. 2, pp. 134–144, 2023.
- [104] F. Lin *et al.*, “Effect of La/Cr codoping on structural transformation, leakage, dielectric and magnetic properties of BiFeO₃ ceramics”. *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 12, pp. 7118–7129, 2017.
- [105] H. Ke *et al.*, “Electric/magnetic behaviors of Nd/Ti co-doped BiFeO₃ ceramics with morphotropic phase boundary”. *Scr. Mater.*, vol. 164, no. February, pp. 6–11, 2019.
- [106] X. X. Shi, X. Q. Liu, and X. M. Chen, “Structure evolution and piezoelectric properties across the morphotropic phase boundary of Sm-substituted BiFeO₃ ceramics,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 6, 2016.
- [107] D. Wang, A. Khesro, S. Murakami, A. Feteira, Q. Zhao, and I. M. Reaney, “Temperature dependent, large electromechanical strain in Nd-doped BiFeO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 4, pp. 1857–1860, 2017.
- [108] K. Aishwarya and R. Navamathavan, “Effect of grain size and orthorhombic phase of La doped BiFeO₃ on thermoelectric properties”. *J. Alloys Compd.*, vol. 947, p. 169452, 2023.
- [109] M. Wang, A. Xie, J. Fu, and R. Zuo, “Energy storage properties under moderate electric fields in BiFeO₃-based lead-free relaxor ferroelectric ceramics”. *Chem. Eng. J.*, vol. 440, no. February, p. 135789, 2022.
- [110] H. Zhang, W. Jo, K. Wang, and K. G. Webber, “Compositional dependence of dielectric and ferroelectric properties in BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions”. *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4759–4765, 2014.
- [111] T. H. Wang *et al.*, “Phase transition and ferroelectric properties of xBiFeO₃-(1-x) BaTiO₃ ceramics”. *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3 SUPPL., pp. 240–243, 2011.
- [112] S. M. Selbach, M. A. Einarsrud, and T. Grande, “On the thermodynamic stability of BiFeO₃”. *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 169–173, 2009.
- [113] M. Valant, A. K. Axelsson, and N. Alford, “Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃”. *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 22, pp. 5431–5436, 2007.
- [114] Z. Chaodan *et al.*, “Processing and ferroelectric properties of Ti-doped BiFeO₃ ceramics”. *Integr. Ferroelectr.*, vol. 94, no. 1, pp. 31–36, 2007.
- [115] S. P. Balmuchu and P. Dobbidi, “The effect of La doping on multiferroic BiFeO₃ ceramic through structural, dielectric, magnetic, ferroelectric, and optical studies”. *Phys. B Condens. Matter*, vol. 638, no. January, 2022.
- [116] J. N. B. Sales *et al.*, “Structural, optical, and magnetic evaluation of Co-, Ni-, and Mn-modified multiferroic BiFeO₃ ceramics”. *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 17, pp. 24564–24573, 2021.

- [117] B. Panda, P. Sahu, R. Naresh, and P. Choudhary, “Comparative studies of electrical , dielectric , ferroelectric , and magnetic properties of two BiFeO₃ -based ceramics : (BiCa)(FeTi₂)O₈ and (BiSr)(FeTi₂)O₈”. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 565, no. August 2022, p. 170223, 2023.
- [118] P. Bai, Y. Zeng, J. Han, Y. Wei, and M. Li, “Influence of Al doping on structural, dielectric, and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics”. *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 6, pp. 7730–7735, 2019.
- [119] S. Ma *et al.*, “Discovery of a novel visible-light-active photodetector based on bismuth ferrite: constructing and optimizing the Cr-doped-BiFeO₃/NiO thin film heterostructure”. *Mater. Today Chem.*, vol. 27, p. 101309, 2023.
- [120] R. R. Awasthi, K. Asokan, and B. Das, “Effect of molar concentration on structural, magnetic domain and optical properties of BiFeO₃ thin films”. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 125, no. 5, pp. 1–14, 2019.
- [121] Z. Liu *et al.*, “Ultrahigh Polarization Response along Large Energy Storage Properties in BiFeO₃-BaTiO₃-Based Relaxor Ferroelectric Ceramics under Low Electric Field”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 48, pp. 53690–53701, 2022.
- [122] Z. Chai *et al.*, “Ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films by Sr/Gd/Mn/Co multi-doping”. *J. Alloys Compd.*, vol. 746, pp. 677–687, 2018.
- [123] P. Reddy Vanga, R. V. Mangalaraja, and M. Ashok, “Structural, magnetic and photocatalytic properties of La and alkaline co-doped BiFeO₃ nanoparticles”. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, pp. 796–802, 2015.
- [124] N. Siadou, I. Panagiotopoulos, N. Kourkoumelis, T. Bakas, K. Brintakis, and A. Lappas, “Electric and magnetic properties of sputter deposited BiFeO₃ films”. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, no. i, 2013.
- [125] C. C. Lee and J. M. Wu, “Effect of film thickness on interface and electric properties of BiFeO₃ thin films”. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 17, pp. 7069–7073, 2007.
- [126] H. Béa *et al.*, “Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 7, p. 072508, 2005.
- [127] Y. Shirahata and T. Oku, “Characterization and photovoltaic properties of BiFeO₃ thin films”. *Coatings*, vol. 6, no. 4, 2016.
- [128] W. Liu, G. Tan, X. Xue, G. Dong, H. Ren, and A. Xia, “Phase transition and enhanced multiferroic properties of (Sm, Mn and Cr) co-doped BiFeO₃ thin films”. *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8 PART A, pp. 12179–12185, 2014.
- [129] C. Casut, I. Malaescu, C. N. Marin, and M. Miclau, “The Effect of Bi₂O₃ and Fe₂O₃ Impurity Phases in BiFeO₃ Perovskite Materials on Some Electrical Properties in the Low-Frequency Field”. *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 14, p. 4764, 2022.
- [130] Z. Li *et al.*, “Gd-doped BiFeO₃ crystalline nanofibers for efficient rhodamine B in wastewater removal under simulated sunlight”. *J. Alloys Compd.*, vol. 968, no. June,

- p. 171863, 2023.
- [131] Irzaman *et al.*, “Surface roughness and grain size characterization of annealing temperature effect for growth gallium and tantalum doped Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin film”. *Atom Indones.*, vol. 35, no. 1, pp. 57–67, 2009.
- [132] Y. T. Liu, S. Y. Chen, and H. Y. Lee, “Characteristics of highly orientated BiFeO₃ thin films on a LaNiO₃-coated Si substrate by RF sputtering”. *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 24, pp. 7412–7415, 2010.
- [133] C. Ostos, O. Raymond, N. Suarez-Almodovar, D. Bueno-Baqués, L. Mestres, and J. M. Siqueiros, “Highly textured Sr, Nb co-doped BiFeO₃ thin films grown on SrRuO₃/Si substrates by rf-sputtering”. *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, p. 024114, 2011.
- [134] A. Iljinas and V. Stankus, “Structural and ferroelectric properties of bismuth ferrite thin films deposited by direct current reactive magnetron sputtering”. *Thin Solid Films*, vol. 601, pp. 106–110, 2016.
- [135] M. Aramaki, K. Kariya, T. Yoshimura, S. Murakami, and N. Fujimura, “Thickness dependence of piezoelectric properties of BiFeO₃ films fabricated using rf magnetron sputtering system”. *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 10S, p. 10TA16, 2016.
- [136] H. Zhu, C. Liu, J. Liu, H. Cheng, and J. Ouyang, “Crystalline texture analyses of sputtered BiFeO₃ thick films on Si with a large polarization”. *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 3, pp. 3254–3260, 2022.
- [137] B. Sirota, J. Reyes-Cuellar, P. Kohli, L. Wang, M. E. McCarroll, and S. M. Aouadi, “Bismuth oxide photocatalytic nanostructures produced by magnetron sputtering deposition”. *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 19, pp. 6118–6123, 2012.
- [138] J. J. Enriquez-Flores, C. I. Gervacio-Arciniega, F. J. Flores-Ruiz, D. Cardona, E. Camps, J. Muñoz-Saldaña, and F. J. Espinoza-Beltrán, “Piezoresponse Force Microscopy Studies of pc-BiFeO₃ Thin Films Produced by the Simultaneous Laser Ablation of Bi and FeO₃”. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 1477, pp. 61–66, 2012.
- [139] M. P. Cruz *et al.*, “Piezoelectric and ferroelectric response enhancement in multiferroic YCrO₃ films by reduction in thickness”. *Mater. Lett.*, vol. 114, pp. 148–151, 2014.
- [140] X. Qiao *et al.*, “Robust in-plane polarization switching in epitaxial BiFeO₃ films”. *J. Alloys Compd.*, vol. 852, p. 156988, 2021.
- [141] X. L. Liang and J. Q. Dai, “Prominent ferroelectric properties in Mn-doped BiFeO₃ spin-coated thin films”. *J. Alloys Compd.*, vol. 886, p. 161168, 2021.
- [142] K. Laurent, G. Y. Wang, S. Tusseau-Nenez, and Y. Leprince-Wang, “Structure and conductivity studies of electrodeposited δ-Bi₂O₃”. *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 33–34, pp. 1735–1739, 2008.
- [143] D. Lee *et al.*, “Polarity control of carrier injection at ferroelectric/metal interfaces for electrically switchable diode and photovoltaic effects”. *Phys. Rev. B - Condens.*

- Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 12, p. 125305, 2011.
- [144] J. M. Luo, S. H. Chen, S. L. Bu, and J. P. Wen, “Resistive switching and Schottky diode-like behaviors in Pt/BiFeO₃/ITO devices”. *J. Alloys Compd.*, vol. 601, pp. 100–103, 2014.
- [145] B. Liu, Z. Peng, J. Ma, J. Wang, Q. Zhao, and Y. Wang, “Enhanced photovoltaic effect of polycrystalline BiFeO₃ film”. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 210, no. 4, pp. 819–822, 2013.
- [146] H. Liu *et al.*, “Crystalline Phases and Ferroelectric Properties of Sputtered BiFeO₃ Thin Films Cooled in Pure O₂ and Mixed Ar/O₂ Atmospheres”. *J. Electron. Mater.*, vol. 51, no. 1, pp. 295–303, 2022, doi: 10.1007/s11664-021-09288-7.
- [147] J. H. Cho *et al.*, “Structural, dielectric and leakage current behaviors of Ti-substituted BiFeO₃ ceramics”. *Ferroelectrics*, vol. 410, no. 1, pp. 16–21, 2011.
- [148] J. H. Zhu, J. Q. Dai, J. W. Xu, and X. Y. Li, “Effect of Zn and Ti Co-doping on structure and electrical properties of BiFeO₃ ceramics”. *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 8, pp. 9215–9220, 2018.
- [149] X. L. Liang, J. Q. Dai, and G. dong Zhang, “Great ferroelectric properties and narrow bandgaps of BiFeO₃ thin films by (Mg, Mn) modifying”. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 586, no. January, p. 152751, 2022.
- [150] S. E. Park and T. R. Shrout, “Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals”. *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 1804–1811, 1997.
- [151] S. X. Huo, S. L. Yuan, Y. Qiu, Z. Z. Ma, and C. H. Wang, “Crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃-Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ solid solution ceramics prepared by Pechini method”. *Mater. Lett.*, vol. 68, pp. 8–10, 2012.
- [152] S. K. Singh, H. Ishiwara, K. Sato, and K. Maruyama, “Microstructure and frequency dependent electrical properties of Mn-substituted BiFeO₃ thin films”. *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 9, pp. 1–6, 2007.
- [153] S. M. Gupta, J.-F. Li, and D. Viehland, “Coexistence of Relaxor and Normal Ferroelectric Phases in Morphotropic Phase Boundary Compositions of Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate”. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 3, pp. 557–564, 2005.
- [154] O. García-Zaldívar, M. C. Rodríguez-Aranda, S. Díaz-Castañón, F. Calderón-Piñar, F. J. Flores-Ruiz, and J. M. Yáñez-Limón, “Influence of deposition procedure on the properties of multiferroic BiFeO₃-based thin films deposited by radio frequency sputtering”. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 12, p. 0, 2018.
- [155] Z. Chai *et al.*, “Structural transition, defect complexes and improved ferroelectric behaviors of Bi_{0.88}Sr_{0.03}Gd_{0.09}Fe_{0.94}Mn_{0.04}Co_{0.02}O₃/Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ bilayer thin films”. *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 13, pp. 15770–15777, 2018.
- [156] A. T. Ravichandran, J. Srinivas, A. Manikandan, and A. Baykal, “Enhanced

- Magneto - optical and Antibacterial Studies of Bi_{1-x}Mg_xFeO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.15)) Nanoparticles”. *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 78, no. 8, pp. 917–920, 2018.
- [157] A. S. Priya, D. Geetha, J. M. Siqueiros, and Ștefan Țălu, “Tunable Optical and Multiferroic Properties of Zirconium and Dysprosium Substituted Bismuth Ferrite Thin Films”. *Molecules*, vol. 27, no. 21, pp. 1–12, 2022.
- [158] Z. Li *et al.*, “Photovoltaic effect induced by self-polarization in BiFeO₃ films”. *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 17, pp. 9411–9418, 2021.
- [159] X. Y. Li, J. Q. Dai, T. F. Cao, and X. W. Wang, “Structure and physical properties of (Zn, Ti) co-doped BiFeO₃ ceramics prepared using three different processes”. *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 4, pp. 5015–5022, 2019.
- [160] Z. Hu *et al.*, “Structural transition and multiferroic properties of Eu-doped BiFeO₃ thin films”. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 9, pp. 2743–2747, 2010.
- [161] J. N. Ding, M. J. Chen, J. H. Qiu, and N. Y. Yuan, “Photovoltaic properties of ferroelectric solar cells based on polycrystalline BiFeO₃ films sputtered on indium tin oxide substrates”. *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, vol. 58, no. 3, pp. 1–6, 2015.
- [162] Z. Ali, A. Atta, Y. Abbas, K. Sedeek, A. Adam, and E. Abdeltwab, “Multiferroic BiFeO₃ thin films: Structural and magnetic characterization”. *Thin Solid Films*, vol. 577, no. February, pp. 124–127, 2015.
- [163] Arti, S. Kumar, P. Kumar, R. Walia, and V. Verma, “Improved ferroelectric, magnetic and photovoltaic properties of Pr doped multiferroic bismuth ferrites for photovoltaic application”. *Results Phys.*, vol. 14, no. June, p. 102403, 2019.
- [164] P. P. Biswas, S. Pal, V. Subramanian, and P. Murugavel, “Large photovoltaic response in rare-earth doped BiFeO₃ polycrystalline thin films near morphotropic phase boundary composition”. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, no. 17, 2019.
- [165] S. Sharma, H. A. Reshi, J. M. Siqueiros, and O. Raymond Herrera, “Stability of rhombohedral structure and improved dielectric and ferroelectric properties of Ba, Na, Ti doped BiFeO₃ solid solutions”. *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 2, pp. 1805–1813, 2022.
- [166] P. Machado *et al.*, “Interface Engineering in All-Oxide Photovoltaic Devices Based on Photoferroelectric BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ Thin Films”. *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 6, pp. 8251–8259, 2024.
- [167] S. Yang, G. Ma, L. Xu, C. Deng, and X. Wang, “Improved ferroelectric properties and band-gap tuning in BiFeO₃ films: Via substitution of Mn”. *RSC Adv.*, vol. 9, no. 50, pp. 29238–29245, 2019.
- [168] J. Lv and H. Ning, “Photovoltaic Effect of La and Mn Co-Doped BiFeO₃ Heterostructure with Charge Transport Layers”. *Materials (Basel)*, vol. 17, no. 9, 2024.
- [169] H. J. Feng *et al.*, “The origin of enhanced optical absorption of the BiFeO₃/ZnO

- heterojunction in the visible and terahertz regions”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 40, pp. 26930–26936, 2015.
- [170] E. Karamian and S. Sharifnia, “Enhanced visible light photocatalytic activity of BiFeO₃-ZnO p-n heterojunction for CO₂ reduction”. *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 238–239, pp. 142–148, 2018.

7. ANEXOS



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.



CAPITULO ESTUDIANTIL
UJAT
SMM

El Capítulo Estudiantil UJAT-SMMater otorga la presente:

CONSTANCIA

A: Julio Cesar Leal Zayas

Por haber asistido al curso: Difracción de Rayos X y Refinamiento Rietveld, en marco de las actividades del Capítulo Estudiantil UJAT-SMMater, que se llevó a cabo del 19 de abril al 03 de mayo del 2021, con una duración de 25 horas.

Jalpa de Méndez a 06 de mayo 2021



Cristian Jesús López Hernández
Presidente del Capítulo Estudiantil
UJAT-SMMater



Cindy Guadalupe Díaz Hernández
Vicepresidenta del Capítulo
Estudiantil UJAT-SMMater



SOCIEDAD MEXICANA
DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA
DE SUPERFICIES Y MATERIALES

The Conference Organizing Committee certifies that:

Julio Cesar Leal Zayas, Ramón Álvaro Vargas Ortiz

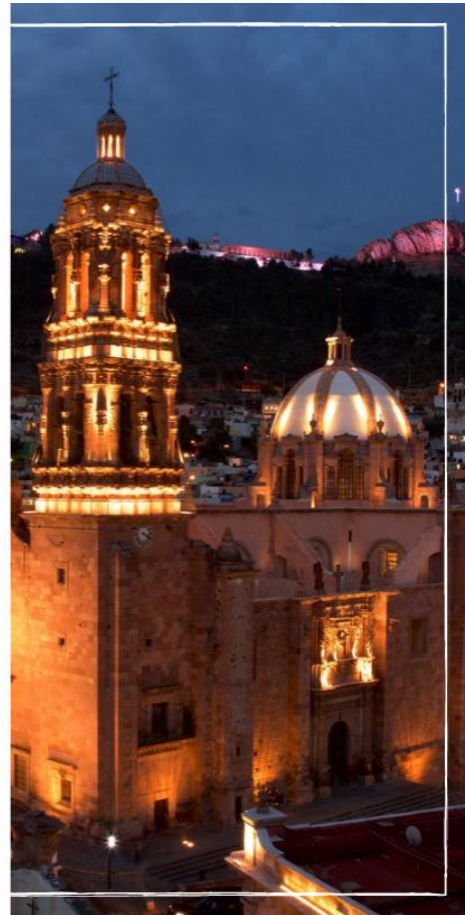
Presented the following poster contribution:

***"Effect of co-doping on structural, optical and ferroelectrics
properties in lead-free perovskites"***

At the XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum.
The present certificated is issued on October 26th 2021.

Emmanuel Haro Poniatowski
SMCTSM-PRESIDENT

Zacatecas, Zac
October 17th to 21st, 2021/Virtual Event





UAS
CON VISIÓN DE
FUTURO
2025



**JORNADA UNIVERSITARIA DEL
CONOCIMIENTO**
UAS - 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

A TRAVÉS DE LA
**DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y
POSGRADO**
OTORGA LA PRESENTE

Constancia

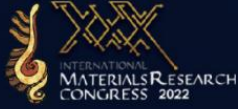
A: M.C. JULIO CESAR LEAL ZAYAS, DR. RAMÓN ÁLVARO VARGAS
ORTIZ Y DR. JOSÉ MARTIN YÁÑEZ LIMÓN

Por su destacada participación con la presentación del cartel titulado
"FABRICACIÓN DE CERÁMICOS DE BiFeO_3 CO-DOPADOS CON Ti-Zn
MEDIANTE RUTA CONVENCIONAL PARA LA EVALUACIÓN DE SUS
PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y FERROELÉCTRICAS" en el marco de la
Jornada Universitaria del Conocimiento UAS 2021, llevada a cabo del
27 de Octubre al 19 de Noviembre de 2021.

"Sursum Versus"

DR. MARIO NIEVES SOTO
DIRECTOR GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

1867



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Julio Cesar Leal Zayas

in the

**XXX International Materials Research Congress
& International Conference on Advanced Materials**

held in Cancun, Mexico
from August 14th to 19th, 2022

Patricia del C. Zambrano Robledo
SMMater President



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.



Latin Chem

This is to certify that

**Julio Cesar Leal-Zayas, José Martín Yáñez-Limón, Jorge Luis Almaral-Sánchez, Ramón
Álvaro Vargas-Ortiz**

participated in the #LatinXChem Twitter Conference 2023 on October 16 and 17, with the poster entitled:

***Synthesis and characterization of BiFeO₃-based ceramics co-doped with
Ti-Zn ions***



Gabriel Merino

On behalf of the
#LatinXChem Organizing Committee



Ana García

On behalf of the
#LatinXChemInOrg category



UAS
CON VISIÓN DE
FUTURO
2025

JORNADA UNIVERSITARIA DEL
CONOCIMIENTO
UAS - 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

A TRAVÉS DE LA
**DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y
POSGRADO**
OTORGA LA PRESENTE

Constancia

Dr. Ramón Álvaro Vargas Ortiz, Dr. Joaquín Flores
Valenzuela, Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez y MC. Julio
Cesar Leal Zayas

A: _____

Por su destacada participación como expositor del cartel de investigación
titulado "Fabricación y Caracterización de Cerámicas Base BiFeO₃ Co-
dopadas con iones de Ti-Zn" en el marco de la Jornada Universitaria del
Conocimiento UAS 2022, llevada a cabo del 27 de Octubre al 19 de
Noviembre de 2022.

"Sursum Versus"

DR. MARIO NIEVES SOTO
DIRECTOR GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO





Saber UH
2023
Comisión Científica Internacional
Universidad de La Habana



Simposio Internacional de Ciencia de los Materiales



El Comité Organizador de la Convención Científica Internacional
de la Universidad de La Habana 2023 otorga el presente:

CERTIFICADO DE PRESENTACIÓN ORAL

Al trabajo: Effect of sintering time on structural and photo-response properties of
bifeo3 thin films obtained by sputtering technique

De los autores: Julio Cesar Leal Zayas, José Martín Yáñez Limón, Ramón Álvaro

Vargas Ortiz, Roberto Silva González

Dado el 30 de Mes de Mayo 2023, en La Habana, Cuba

Dr. Carlos Ricardo Millán Piza
Director del INRE



Dr. Sandy García Zaldívar
Presidente del COMITE CIENTIFICO



UAS
CON VISIÓN DE
FUTURO
2025



JORNADA UNIVERSITARIA DEL
CONOCIMIENTO
UAS - 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

A TRAVÉS DE LA

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

OTORGA LA PRESENTE

CONSTANCIA

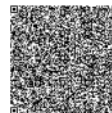
JULIO CESAR LEAL ZAYAS, JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ
LIMÓN y RAMÓN ALVARO VARGAS ORTIZ

A: _____

Por su destacada participación como expositor del cartel de investigación titulado "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE BIFE03 DEPOSITADAS POR EROSIÓN CATÓDICAS SINTERIZADAS EX-SITU EN DIFERENTES TIEMPOS." en el marco de la Jornada Universitaria del Conocimiento UAS 2023, llevada a cabo del 16 de Octubre al 19 de Noviembre de 2023.

"Sursum Versus"

DR. MARIO NIEVES SOTO
DIRECTOR GENERAL INVESTIGACIÓN Y POSGRADO





"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

A través de la
Facultad Interdisciplinaria de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física
campus Hermosillo

A:

**Leal Zayas Julio Cesar, Yáñez Limón José Martín, Almaral Sánchez Jorge Luis, Flores
Valenzuela Joaquín, Leal Pérez Jesús Eduardo, Vargas Ortiz Ramón Álvaro**

Por haber presentado el poster:

**OPTICAL, FERROELECTRIC AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF SPUTTERED BiFeO₃ THIN FILMS
SINTERED EX-SITU AT DIFFERENT TIMES**

en la **XXVI Reunión Universitaria de Investigación en Materiales RUIM 2023**, realizada los días 8, 9 y
10 de noviembre de 2023.

Hermosillo, Sonora a 8 de noviembre de 2023

Dr. Juan Pablo Soto Barrera
Coordinador General de la Facultad
Interdisciplinaria de Ciencias Exactas y Naturales

Dr. Rafael García Gutiérrez
Presidente del Comité Organizador
Departamento de Investigación en Física





REUNIÓN
INTERINSTITUCIONAL
PARA LA DIVULGACIÓN DE LA CIENCIA EN MATERIALES
2 0 2 4

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

A TRAVÉS DE LA

FACULTAD DE INGENIERÍA MOCHIS

OTORGA LA PRESENTE

Constancia

A: JULIO CESAR LEAL ZAYAS, JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN, JORGE LUIS ALMARAL SÁNCHEZ, JOAQUÍN FLORES VALENZUELA, BLANCA ALICIA GARCÍA GRAJEDA, RAMON ALVARO VARGAS ORTIZ

POR SU DESTACADA PARTICIPACIÓN COMO EXPOSITOR DEL CARTEL DE INVESTIGACIÓN TITULADO "PROPIEDADES FÍSICAS Y ÓPTICAS DE CERÁMICAS DE BIFEO₃ CO-DOPADOS CON TI-ZN", EN EL MARCO DE LA REUNIÓN INTERINSTITUCIONAL PARA LA DIVULGACIÓN DE LA CIENCIA EN MATERIALES 2024, CELEBRADA DEL 20 AL 22 DE MARZO DE 2024.

ATENTAMENTE
"SURSUM VERSUS"

LOS MOCHIS, SINALOA, MÉXICO; A 22 DE MARZO DE 2024.

DR. RODY ABRAHAM SOTO ROJO
DIRECTOR



DR. JESÚS ADRIÁN BALDENE BRO LÓPEZ
COORDINADOR DE POSGRADO



INSTITUCIONES PARTICIPANTES

Latin Chem

This is to certify that

Julio Cesar Leal-Zayas, José Martin Yáñez-Limón, Jorge Luis Almaral-Sánchez, Joaquín Flores-Valenzuela, Ramón Álvaro Vargas-Ortiz

participated in the #LatinXChem Conference 2024 on October 14 and 15,
with the poster # NanoMat130 entitled:

**STRUCTURAL, MORPHOLOGY AND OPTICAL STUDY OF BiFeO_3 – $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$
THIN FILMS**



Gabriel Merino
on behalf of the
#LatinXChem Organizing Committee



Carolina Hernández
on behalf of the
#LatinXChemNanoMat Category



Otorga la presente

CONSTANCIA

A: LEAL ZAYAS JULIO CÉSAR

ENERGÍA SOLAR, ENERGÍA SIN LÍMITES

XLVIII SEMANA NACIONAL DE
ENERGÍA SOLAR

DEL 7 AL 11 DE OCTUBRE 2024 • LOS MOCHIS, SINALOA

POR SU VALIOSA PARTICIPACIÓN
COMO **ASISTENTE** EN LA
**XLVIII SEMANA NACIONAL DE
ENERGÍA SOLAR**

Dr. Rafael García Gutiérrez
Presidente XXII Consejo Directivo ANES
Octubre 2024



Otorga la presente

CONSTANCIA

A: JULIO C. LEAL ZAYAS

ENERGÍA SOLAR, ENERGÍA SIN LÍMITES

XLVIII SEMANA NACIONAL DE
ENERGÍA SOLAR

DEL 7 AL 11 DE OCTUBRE 2024 • LOS MOCHIS, SINALOA

POR SU PARTICIPACIÓN COMO PONENTE EN LA
XLVIII SEMANA NACIONAL DE ENERGÍA SOLAR
CON EL ARTICULO:
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS BASE BIFE03 DEPOSITADAS POR EROSIÓN
CATÓDICA Y SU POTENCIAL USO EN CELDAS
FOTOVOLTAICAS

Dr. Rafael García Gutiérrez
Presidente XXII Consejo Directivo ANES
Octubre 2024



JORNADA UNIVERSITARIA DEL
CONOCIMIENTO
UAS - 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

A TRAVÉS DE LA

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

OTORGA LA PRESENTE

Constancia

Julio Cesar Leal Zayas, Francisca Guadalupe Cabrera
Covarrubias y Ramón Alvaro Vargas Ortiz

A: _____

Por su destacada participación como expositor del cartel de investigación titulado "Estudio estructural, morfológico y óptico de películas delgadas de BiFeO₃ - BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃" en el marco de la Jornada Universitaria del Conocimiento UAS 2024, llevada a cabo del 11 de Noviembre al 23 de Noviembre de 2024.

"SURSUM VERSUS"



DR. MARIO NIEVES SOTO
DIRECTOR GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO





JORNADA UNIVERSITARIA DEL
CONOCIMIENTO
UAS - 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SINALOA

A TRAVÉS DE LA

DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

OTORGA LA PRESENTE

Constancia

Julio Cesar Leal Zayas, Francisca Guadalupe Cabrera
Covarrubias y Ramón Alvaro Vargas Ortiz

A: _____

Por su destacada participación como expositor del cartel de investigación titulado "Análisis de propiedades físicas y ópticas de películas delgadas de BiFeO₃ - BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃" en el marco de la Jornada Universitaria del Conocimiento UAS 2024, llevada a cabo del 11 de Noviembre al 23 de Noviembre de 2024.

"SURSUM VERSUS"



DR. MARIO NIEVES SOTO
DIRECTOR GENERAL DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

