

Tesis defendida por

## **Espiridión Martínez Aguilar**

y aprobada por el siguiente comité

---

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones  
Director del Comité

---

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui  
Miembro del Comité

---

Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez  
Miembro del Comité

---

Dra. Alma Georgina Navarrete Alcalá  
Miembro del Comité

---

Dr. José Juan Gervacio Arciniega  
Miembro del Comité

---

Dr. Leonel S. Cota Araiza  
Coordinador del programa de  
posgrado en Física de Materiales

---

Dr. Jesús Favela Vara  
Director de Estudios de Posgrado

Diciembre, 2014

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE  
EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**Efecto fotovoltaico en el ferrato de bismuto y ferrato de  
bismuto impurificado con lantano ( $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ )**

Tesis

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Espiridión Martínez Aguilar**

Ensenada, Baja California, México.  
2014

Resumen de la tesis de **Espiridión Martínez Aguilar**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

## **Efecto fotovoltaico en el ferrato de bismuto y ferrato de bismuto impurificado con lantano ( $\text{BiFeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ )**

Resumen elaborado por:

---

**Espiridión Martínez Aguilar**

De acuerdo con la hipótesis de este trabajo sobre la existencia de efecto fotovoltaico en materiales no centrosimétricos y, en particular, los ferroeléctricos, se diseñaron los experimentos conducentes a reproducir el efecto fotovoltaico en películas delgadas de  $\text{BiFeO}_3$  y de demostrarlo en capas de  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ . En este trabajo se reporta, en primer lugar, la síntesis y caracterización del ferrato de bismuto (BFO) y ferrato de bismuto impurificado con lantano (BLFO) por el método de reacción por estado sólido. Se fabricaron blancos para la producción de películas delgadas por la técnica de erosión iónica. Estas películas se depositaron sobre sustratos de titanato de estroncio (STO) y escandato de disprosio (DSO), cuidadosamente preparados para la obtención de películas altamente texturadas. Las películas así obtenidas se caracterizaron mediante técnicas de difracción de rayos X, microscopías de fuerza atómica y de piezorrespuesta lo cual permitió identificar el comportamiento ferroeléctrico de las muestras.

La impurificación del BFO con  $\text{La}^{3+}$  presentó un efecto favorable al facilitar la obtención del compuesto en una sola fase. Con el método de refinamiento Rietveld se confirmó que el BLFO presenta una estructura romboédrica perteneciente al grupo espacial R3C # 161. La incorporación del  $\text{La}^{3+}$ , no modificó notablemente el ancho de la banda prohibida del BFO, sin embargo, las medidas ópticas señalan la existencia de absorción a una energía menor que la de la banda prohibida. Finalmente, a través de medidas en oscuridad y bajo iluminación, fue posible identificar a través de curvas I-V, el efecto fotovoltaico en las películas de BFO y BLFO usando una luz ultravioleta incidente de 365 nm de longitud de onda.

**Palabras Clave:** erosión iónica, películas delgadas,  $\text{BiFeO}_3$ , efecto fotovoltaico, MFP, STO, DSO.

Abstract of the thesis presented by **Espiridión Martínez Aguilar** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Física de Materiales.

**Photovoltaic effect on the ferroelectric ferrite bismuth and ferrite bismuth doped with lanthanum ( $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ )**

Abstract by:

---

**Espiridión Martínez Aguilar**

According to the hypothesis for this work about the existence of photovoltaic effect in non-centrosymmetric materials and, in particular, on ferroelectrics, the experiments leading to the reproduction of the photovoltaic effect in  $\text{BiFeO}_3$  thin films and to demonstrate it in layers of  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  were designed. This work reports, first, the synthesis and characterization of bismuth ferrate (BFO) and lanthanum doped bismuth ferrate (BLFO) by the method of solid-state reaction. Targets for producing thin films by the sputtering technique were manufactured. The films were deposited on strontium titanate (STO) and dysprosium scandate (DSO) substrates, carefully prepared for obtaining highly textured thin films. The films thus obtained were characterized by X-ray diffraction, atomic force and Piezoresponse microscopy that allowed the identification of the ferroelectric behavior of the samples.

$\text{La}^{3+}$  doping of BFO with presented a favorable effect as it facilitated the preparation of the compound in a single phase. With the Rietveld refinement method it was confirmed that the BLFO presents a rhombohedral structure belonging to the R3C # 161 space group. Incorporation of  $\text{La}^{3+}$  did not significantly changed the band gap of BFO, however, optical measurements indicated the existence of absorption at energies below that of the bandgap energy of undoped BFO. Finally, through I-V curve measurements in the dark and under illumination, using 365 nm wavelength ultraviolet incident light, the photovoltaic effect in BFO and BLFO films was identified.

**Keywords:** sputtering, thin films,  $\text{BiFeO}_3$ , photovoltaic effect, PFM, STO and DSO.

## Dedicatorias

Dedico este trabajo a los esfuerzos realizados, a la dedicación, al amor y a las enseñanzas de la vida que sólo una persona puede ofrecer, mi madre, que es el ser más maravilloso de todo el mundo.

Gracias por el apoyo moral, tu cariño y comprensión que desde niño me has brindado, por guiar mi camino y estar junto a mí en los momentos más difíciles.

Con amor, admiración y respeto.

## Agradecimientos

Con este trabajo, quiero expresar un profundo agradecimiento a quienes con su ayuda, apoyo y comprensión me alentaron a lograr esta meta.

Expreso así mi sincero agradecimiento al Dr. Jesús Siqueiros que, como director de esta tesis, me ha orientado, apoyado y corregido en mi labor científica, su dedicación, experiencia, paciencia y motivación son invaluable y han hecho posible la culminación de este trabajo.

Agradezco a los integrantes de comité de tesis, Dra. Ma. De la Paz y Dr. Gervacio Arciniega, por la amistad, la confianza, apoyo orientación y guía durante la realización de este trabajo, al Dr. Mario Curiel y a la Dra. Georgina Navarrete, por sus comentarios, consejos e invaluable apoyo para la realización de la tesis.

Doy gracias a todos aquellos que fueron mis profesores durante el periodo de cursos, destacando al Dr. Felipe Castrillón quien de manera indirecta contribuyo a la realización de mi trabajo, a la Dra. Laura Viana Castrillón, al Dr. Leone Cota, a la M. C. Isabel Ponce, a todos ellos que directa o indirectamente me han ayudado durante todo este tiempo. También agradezco los profesores que han formado parte importante en mi formación y experiencia científica, especialmente al Dr, Juan Fuentes, al Dr, Portrelles y al Dr Nelson Suarez.

Expreso mi gratitud a los técnicos e investigadores de los diversos laboratorios del Centro, que con sus valiosos comentarios y con su dedicación son parte importante de este trabajo. Especialmente agradezco: al M.C. Pedro Casillas Figueroa por su apoyo en el laboratorio de películas delgadas, a la M.C. Eloisa Aparicio, por regalarme su tiempo e ilustrarme en el manejo de los equipos de difracción, al Sr Jaime Mendoza, por su ayuda incondicional en cualquier aspecto que se pudiera. Por la enseñanza y las mediciones en el equipo de SEM agradezco al Ing. Israel Gradilla. Mi aprendizaje en el equipo de AFM fue posible gracias a la ayuda del Dr. José Juan Gervacio y del M.C Eduardo murillo, a quienes ofrezco mi gratitud por su enseñanza.

Reconozco a mis compañeros de estudio con quienes he compartido momentos memorables de la vida, especialmente a H´ Lin H´Mok quien ha logrado que el tiempo de estudio sea imperceptible, a Nuyeli Izaguirre por la amistad incondicional, y a todos aquellos que han estado cerca de mí.

A mi familia quienes siempre están más cerca de lo que pueden pensar, a mi madre, por sus palabras de apoyo e inculcarme el deseo del estudio, a mis hermanas y hermano que siempre están cuando se les necesita, a todos ustedes gracias.

Por el tiempo la paciencia y el afecto incondicional que has demostrado hacia mí, te doy mi más sincero agradecimiento H' Linh H' Mok.

Agradezco a la institución del CICESE por su aceptación y haberme otorgado la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado. Especialmente expreso mi gratitud al personal administrativo, por su amabilidad y dedicación.

Agradezco al CoNaCyT por el apoyo económico brindado durante mis estudios de posgrado con el número de registro de becario 275779.

Se agradecen los fondos proporcionados por los proyectos CoNaCyT 166286 y DGAPA-PAPIIT-UNAM No: IN106414.

# Contenido

	Página
<b>Resumen español</b> .....	ii
<b>Resumen inglés</b> .....	iii
<b>Dedicatorias</b> .....	iv
<b>Agradecimientos</b> .....	v
<b>Lista de Figuras</b> .....	ix
<b>Lista de Tablas</b> .....	xiv
<b>Capítulo 1. introducción</b>	
1.1 Descripción del efecto fotovoltaico.....	1
1.2 Revisión bibliográfica.....	4
1.2.1 Cristales ferroeléctricos.....	5
1.2.2 Estructura cristalográfica de las perovskitas.....	6
1.2.3 Dominios ferroeléctricos.....	7
1.2.4 Ferrato de bismuto.....	9
1.2.5 Efecto fotovoltaico del BFO.....	10
1.2.5.1 Efecto fotovoltaico en el BFO como un diodo.....	10
1.2.5.2 Efecto fotovoltaico de bulto en el BFO.....	12
1.2.5.3 Efecto fotovoltaico en las paredes de dominio del BFO.....	13
1.3 Hipótesis.....	16
1.4 Objetivos.....	15
1.4.1 Objetivos generales.....	16
1.4.2 Objetivos específicos.....	16
1.5 Metodología.....	17
<b>Capítulo 2. Materiales y métodos</b>	
2.1 método de reacción por estado sólido.....	19
2.2 Materiales.....	21
2.2.1 Estructura cristalina del SrTiO <sub>3</sub> .....	21
2.2.2 Estructura cristalina del DyScO <sub>3</sub> .....	22
2.3 Películas delgadas.....	23
2.4 Técnicas de depósito de películas delgadas.....	25
2.4.1 Erosión iónica.....	25
2.4.2 Erosión iónica con Magnetron.....	27
2.5 Crecimiento de películas delgadas.....	28
<b>Capítulo 3. técnicas de caracterización</b>	
3.1 Difracción de rayos-X (DRX) .....	30
3.2 Refinamiento Rietveld.....	31
3.2.1 Criterios de ajuste para el refinamiento Rietveld.....	32
3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	34
3.3.1 Espectroscopia de energía dispersiva (EED) .....	35

## Contenido (continuación)

3.4	Microscopía de fuerza atómica (MFA) .....	36
3.4.1	Microscopía de Fuerzas por Piezorrespuesta (MFP).....	37
3.5	Análisis térmico diferencial (ATD) y termo gravimétrico (ATG).....	38
3.6	Permitividad dieléctrica.....	39
3.7	Caracterización ferroeléctrica.....	41
3.8	Medición Volt-Ampérica.....	43
<b>Capítulo 4. experimentación y caracterización</b>		
4.1	Método de preparación del cerámico de BFO.....	46
4.2	Caracterización de los cerámicos de BFO y BLFO.....	47
4.2.1	Densidad teórica y experimental.....	47
4.2.2	Difracción de rayos X del BFO y el BLFO.....	48
4.2.3	Refinamiento Rietveld del BFO y BLFO.....	49
4.2.4	Estudio dieléctrico del BFO y el BLFO.....	50
4.3	Optimización por ataque químico BOE.....	51
4.3.1	Preparación del STO y el DSO.....	52
4.3.2	Caracterización topográfica.....	53
4.4	Depósito de películas delgadas.....	54
4.5	Depósito de electrodos.....	55
4.6	Caracterización fotovoltaica.....	56
<b>Capítulo 5. resultados y discusión</b>		
5.1	Análisis ATD y ATG del BFO y BLFO.....	57
5.2	Caracterización estructural y química de los cerámicos de BFO, y BLFO.....	59
5.3	Refinamiento Rietveld.....	64
5.4	Estudio dieléctrico.....	65
5.5	Preparación de sustratos de STO y DSO.....	68
5.6	Caracterización de las películas delgadas.....	71
5.6.1	Caracterización por difracción de rayos X.....	71
5.7	Caracterización por MFA.....	74
5.8	Caracterización por MFP.....	76
5.9	Caracterización óptica.....	79
5.10	Caracterización Volt-Ampérica.....	81
<b>Conclusiones</b> .....		87
<b>Referencias bibliográficas</b> .....		89
<b>Anexos</b> .....		94

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Proceso de absorción de un fotón en la zona de agotamiento dentro de una unión tipo p y n (imagen recuperada de <a href="http://nataliarequejo/sensor-fotovoltaico.html">http://nataliarequejo/sensor-fotovoltaico.html</a> ).....	2
2	Bandas energéticas para aislantes, semiconductores y conductores.....	3
3	Dos formas de la celda unitaria de la estructura perovskita cúbica ideal. a) El átomo B (de color rojo) está en el centro del octaedro compuesto por átomos de oxígeno (patrón vacío). b) El átomo A (de color azul) muestra a sus 12 primeros vecinos (Eyraud, 1967).....	7
4	a) Esquema de desplazamiento polar y fronteras formadas entre los dominios y b) histéresis ferroeléctrica (Kittel, 1995)	9
5	Estructura cristalográfica de BiFeO <sub>3</sub> , representación hexagonal (izquierda) y pseudocúbica (derecha) (Ñañez, 2009).....	10
6	a) Curva $J(E)$ en oscuridad a 300 K y 350 K. En el recuadro de inserción se muestran las curvas $J(E)$ en una escala semi-logarítmica a varias temperaturas. Todas las mediciones $J(E)$ se realizaron en vacío mediante el barrido de los voltajes máximos a los voltajes negativos, b) Curvas $J(E)$ de una muestra de BFO medidas en oscuridad (D) y bajo iluminación (por la izquierda (L) y por la derecha (R)), (Rx3 es el incremento de la iluminación por el lado derecho, por un factor de 3), en cualquier caso se aprecia la no linealidad con respecto al campo aplicado y se distingue la particularidad de una unión tipo p-n (Choi T, 2009).....	11
7	Esquema de la película delgada epitaxial del BFO con electrodos superficiales y polarización a lo largo de la dirección Jr, bajo la luz polarizada. El ángulo entre la luz polarizada y el eje y, es $\theta$ (Wei Ji, 2011).....	13
8	Imagen de Microscopía de Fuerza de Piezorespuesta (MFP), a) muestra la imagen de los dominios bien alineados cuya polarización forma un ángulo de 71°. b) Esquema de alineamiento de bandas en corto circuito y flujo de corriente bajo iluminación (sólo se muestran 3 períodos). Se indican los niveles de cuasi-Fermi $E_{fn}$ y $E_{fp}$ para los electrones inestables y los huecos. El ancho de la pared de dominio se ha exagerado para mayor claridad (Jan Seidel, 2011).....	14

## Lista de figuras (continuación)

Figura		Página
9	a) Esquema de la película de BFO ferroeléctrico con los contactos eléctricos de Pt de tal forma que el flujo de corriente atraviesa las paredes de dominio. b) Medida característica de J-V bajo iluminación de luz blanca (200 mWcm <sup>-2</sup> ), mostrando voltajes de circuito abierto por arriba de la energía de la banda prohibida del dispositivo en (Jan Seidel, 2011).....	15
10	Proceso de obtención de un cerámica un por el método de reacción por estado sólido.....	20
11	Estructura del SrTiO <sub>3</sub> a temperatura ambiente. La esfera de mayor radio corresponde al estroncio (Sr), las esferas situadas en el centro de los octaedros corresponden al titanio (Ti) y las esferas de color rojo representan la posición de los oxígenos en la celda.....	21
12	Arreglo de la terminación para las direcciones [100], [110] y [111] del STO.....	22
13	a) Representación de la celda ortorrómbica del DyScO <sub>3</sub> y b) representación de la subcelda cúbica en el plano (110). Las esferas de color amarillo corresponde al disprosio (Dy), las de color morado corresponde al escandio (Sc) y las esferas de color rojo representan la posición de los oxígenos en la celda.....	23
14	Esquema del proceso de erosión iónica (Seshan, 2002).....	26
15	Sistema de erosión iónica con Magnetron.....	28
16	Crecimiento a) en islas, b) capa por capa y c) mixto.....	29
17	Interacción de ondas planas con un cristal y ley de Bragg (Pecharsky, 2003).....	31
18	Esquema representativo de un equipo SEM a) Configuración interna y b) fenómenos de interacción con la materia.....	35
19	Esquema representativo de un microscopio de fuerza atómica (MFA).....	37
20	Microscopio de fuerza por piezorrespuesta.....	38
21	Análisis Térmico Diferencial a) medida clásica, b) flujo de calor, c) curva típica de DTA. S es la muestra y R es la referencia.....	39

## Lista de figuras (continuación)

Figura		Página
22	Variación de la polarización espontánea con la temperatura para transiciones de fase de 1er y 2do orden (Y, 1981).....	40
23	Comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura.....	40
24	Circuito esquemático Sawyer-Tower.....	43
25	Curva I-V de una celda fotovoltaica en oscuridad y bajo iluminación. Se muestran el valor de la corriente de corto circuito, el voltaje a circuito abierto y el punto de máxima potencia. También se ilustra el circuito equivalente de una celda solar bajo iluminación.....	43
26	Rampa de temperatura-tiempo para la sinterización de los cerámicos.....	47
27	a) Difractogramas del BLFO sinterizado a 850 °C, b) Difractograma del BFO sinterizado a 850 °C; y datos de la ficha PDF 01-071-2494 para el BFO.....	49
28	Estructura del STO (100) y sus dos posibles terminaciones atómicas TiO <sub>2</sub> y SrO.....	51
29	Rampa de tratamiento térmico de los sustratos.....	53
30	Topografía del STO (100) sin tratamiento vistas en 2D y en 3D.....	54
31	Esquema representativo del depósito de BFO y de los electrodos de Pt.....	55
32	Modelo de una sistema fotovoltaico. El diodo 1 representa la recombinación en estados neutros, mientras el diodo 2 representa la recombinación en la región de agotamiento o de unión entre la película y los electrodos (Luque, 2003).....	56
33	Curvas de ATD y ATG para el BFO y el BLFO.....	58
34	Curvas diferenciales de TGA para el BFO y el BLFO.....	59
35	Cerámico de BFO.....	59
36	Difractograma del cerámico de BFO sinterizado a diferentes temperaturas, 850 °C, 840 °C y 830 °C.....	60
37	Difractograma del cerámico de BFO sinterizado a 850 °C....	61
38	Comparación de la difracción de rayos X para los cerámicos de BLFO.....	61

## Lista de figuras (continuación)

Figura		Página
39	Difractograma del cerámico del BLFO sinterizado a 850 °C..	62
40	a) Micrografías de MEB para el BLFO y b) BFO sinterizados a 850 °C / 20 min.....	63
41	Comparación de tamaños de granos para el BLFO.....	63
42	Refinamiento Rietveld a) estructural y b) del patrón de difracción del BLFO.....	65
43	Constante dieléctrica dependiente de la temperatura, para el BFO.....	66
44	Dependencia de la frecuencia para $\text{Tan } \delta$ y la constante dieléctrica, a 30 °C y 50 °C (BFO).....	66
45	Constante dieléctrica en función de la temperatura para el BLFO, desde 500 Hz hasta 1MHz.....	67
46	Dependencia de la frecuencia para $\text{Tan } \delta$ y la constante dieléctrica, a 30 °C y 50 °C (BLFO).....	68
47	a) Topografía del sustrato de STO (100) sin preparación y b) imagen en 3D.....	69
48	a) Topografía del sustrato de STO (100) después de la preparación y b) imagen 3D.....	69
49	Rugosidad promedio antes del tratamiento (línea roja) y después del tratamiento (línea negra) de los sustratos de STO (100).....	70
50	Perfil superficial antes del tratamiento (línea roja) y después del tratamiento (línea negra).....	70
51	Topografía del sustrato de DSO (110), a) antes y b) después del tratamiento térmico.....	71
52	Difractograma de las películas delgadas, en ambos casos se observa una orientación preferencial de crecimiento.....	73
53	Gráfica Williamson-Hall del tamaño de dominio del BLFO/STO.....	73
54	Gráfica Williamson-Hall del tamaño de dominio del BLFO/DSO.....	74
55	a) Topografía de la película de BLFO/STO, b) topografía en 3D, y c) rugosidad promedio de la muestra.....	75

## Lista de figuras (continuación)

Figura		Página
56	Figura 56 a) Topografía de la película de BLFO/DSO, b) topografía en 3D, c) distribución del tamaño de grano y d) rugosidad promedio de la muestra.....	76
57	Análisis de la señal de MFP para el BLFO/STO. a) topografía, b) piezorrespuesta en amplitud y c) piezorrespuesta en fase.....	77
58	Análisis de la señal de MFP para el BFO/DSO. a) topografía, b) piezorrespuesta en amplitud y c) piezorrespuesta en fase .....	79
59	Método de Tauc, $(F(R)hv)^2$ contra $hv(eV)$ . La línea roja indica el gap del BLFO y la línea azul punteada indica un segundo estado presente en el BLFO.....	80
60	Curvas I-V para el BLFO/STO.....	82
61	Curvas de $\rho$ contra V para el BLFO/STO.....	83
62	Curvas I-V para el BFO/DSO.....	84
63	Curvas de $\rho$ contra V para el BFO/DSO.....	85
64	Factor de llenado de la película a) de BFO/DSO y b) película de BLFO/DSO	86

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Clasificación de cristales ferroeléctricos (Kittel, 1995).....	5
2	Técnicas de depósito de películas delgadas (Seshan, 2002).....	24
3	Posición de los átomos dentro de la celda hexagonal.....	50
4	Condiciones de depósito para el BFO y el BLFO.....	55
5	Condiciones para el depósito de electrodos.....	55
6	Resultados de EED en porcentaje de peso de los constituyentes del blanco.....	64
7	Parámetros de celda antes y después del refinamiento.....	64
8	Aspectos de sustrato antes y después de tratamiento químico y térmico.....	68

# Capítulo 1. Introducción

---

En este capítulo se introduce el tema de investigación, el efecto fotovoltaico en el ferroeléctrico ferrato de bismuto (BFO). Para esto, se describe el concepto de efecto fotovoltaico, su historia y se diferencia entre el efecto fotovoltaico en materiales semiconductores y el efecto fotovoltaico en los materiales no-centrosimétricos, particularmente en los ferroeléctricos. Se habla sobre el impacto de los ferroeléctricos y, por último se expone la descripción general del trabajo.

## 1.1 Descripción del efecto fotovoltaico

Existen algunos materiales semiconductores que poseen exceso de electrones (cargas negativas) por lo que se les denomina semiconductores tipo “n”. Otro tipo de materiales presentan deficiencia de electrones o exceso de “huecos” (cargas positivas) y se les denomina tipo “p”. La unión de estos materiales propicia la formación de un campo eléctrico interno que permite la separación de cargas generadas por la absorción de fotones (radiación electromagnética), a este fenómeno se le conoce como efecto fotovoltaico.

El efecto fotovoltaico se produce cuando fotones de longitudes de onda menores que una longitud de onda característica son absorbidos en la zona de agotamiento (Figura 1), recordemos que la zona de agotamiento o de depleción es la región de la unión p-n. Esta región no posee portadores de carga libres y en ella se genera un campo eléctrico, o sea que presenta una barrera de potencial (Figura 1). Los electrones de valencia del semiconductor tipo “p”, al absorber la energía de los fotones, ganan la suficiente energía para saltar la banda prohibida y moverse a estados en la banda de conducción, lo que les permite desplazarse al semiconductor tipo “n”, creándose una acumulación de cargas negativas en éste. Mediante la absorción del fotón se genera un par electrón-hueco. Las cargas generadas por la absorción se llaman fotoportadores y la corriente generada, fotocorriente.

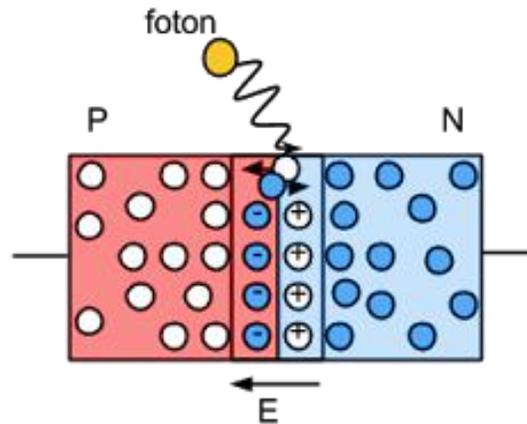


Figura 1. Proceso de absorción de un fotón en la zona de agotamiento dentro de una unión tipo p y n (imagen recuperada de <http://nataliarequejo/sensor-fotovoltaico.html>)

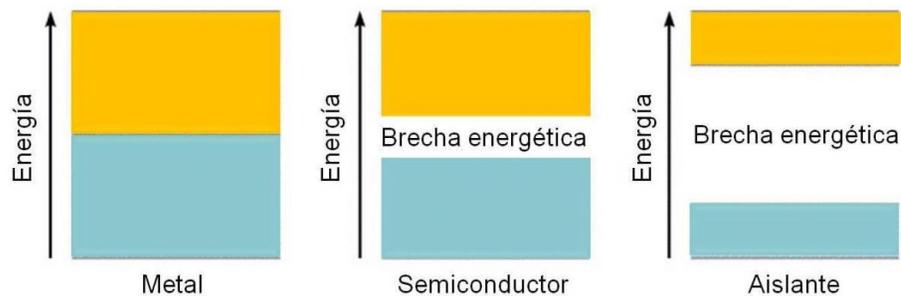
El efecto fotovoltaico fue descubierto por el francés Alexandre Edmond Becquerel en 1838. Becquerel estaba experimentando con una pila electrolítica con electrodos de platino cuando comprobó que la corriente circulaba por los electrodos al ser expuesta al sol. Treinta y cinco años más tarde, el ingeniero eléctrico Willoughby Smith descubrió el efecto fotovoltaico en sólidos, particularmente en el selenio.

En 1877, el profesor William Grylls Adams, junto con su alumno Richard Evans Day, crearon la primera celda fotovoltaica de selenio. En años siguientes, varios científicos contribuyeron al desarrollo de este efecto a través de sus investigaciones. Entre las contribuciones más importantes destacan las de Charles Fritts, Edward Weston, Nikola Tesla y Albert Einstein, este último galardonado con el premio Nobel en 1904, por su trabajo en el “efecto fotoeléctrico”.

Durante los años siguientes se distinguió la existencia de dos tipos de efecto fotovoltaico: El primero es el conocido como difusión foto-fem, o efecto Dember, que es causado por una iluminación no homogénea sobre un cristal. En este caso, el efecto fotovoltaico está asociado con la formación de un dipolo en las proximidades de la superficie de un material semiconductor, esto se debe a la excitación de un electrón por iluminación fotónica o bien por bombardeo de electrones. El segundo tipo de efecto fotovoltaico, se asocia con la separación de los portadores dentro del material que no están en equilibrio en un cristal compuesto; un ejemplo de este efecto se presenta en las uniones de un semiconductor tipo-p con uno tipo-n, conocidas como uniones tipo p-

n. Ambos fenómenos tienen una propiedad en común: el fotovoltaje observado, en un cristal o en una unión tipo p-n, no excede el valor correspondiente a la energía de la banda prohibida.

La banda prohibida (Figura 2) se entiende como la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. La banda de valencia es la banda más alta en energía que contiene electrones, la banda de conducción es el intervalo de energías electrónicas que se encuentran por encima de la banda de valencia en el que los electrones pueden desplazarse por la presencia de un campo externo y, por tanto, permite la existencia de un flujo eléctrico.



**Figura 2. Bandas energéticas para conductores, semiconductores y aislantes**

A mediados de la década de los 60's, se descubrió un tercer efecto, denominado efecto fotovoltaico de bulto. Este efecto se deriva de la iluminación de cristales (o medios policristalinos) no-centrosimétricos como los ferroeléctricos. Un material ferroeléctrico es aquél que, por debajo de cierta temperatura, presenta una polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo y, además, dicha polarización puede ser invertida por un campo eléctrico externo. Esta polarización se debe a que, en la celda cristalina, el centro de las cargas positivas y de las cargas negativas no coinciden, generando, de esa manera, un dipolo (Kittel, 1995).

Entonces, el efecto fotovoltaico de bulto ocurre entre las regiones polarizadas espontánea y uniformemente, es decir, ocurre en la zona comprendida entre dos dominios llamadas paredes de dominios. Este efecto tiene dos rasgos característicos: en primer lugar, su valor depende de la polarización de la luz y, segundo, el fotovoltaje de un cristal puede alcanzar varias decenas de miles de voltios, es decir, puede ser superior a la banda prohibida en varios órdenes de magnitud (Fridkin, 2001).

Hoy en día, los materiales ferroeléctricos han recibido un interés particular por sus propiedades fotovoltaicas. Éstos (materiales no-centrosimétricos) no requieren las uniones p-n para producir la fotocorriente (Steve *et al.* 2012), es decir, la fotocorriente puede ser observada en cristales homogéneos puros. Los ferroeléctricos, particularmente el niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) y el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) han sido ampliamente estudiados por sus propiedades fotovoltaicas, con esfuerzos sustanciales dedicados a la comprensión de sus orígenes (Pintilie *et al.*, 2010). No obstante, su uso es limitado en lo que a eficiencia energética se refiere. Por esta razón, se han hecho estudios en diversos sistemas que mejoren su rendimiento. Uno de ellos es el óxido de hierro bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) que es un compuesto inorgánico de estructura perovskita con propiedades multiferroicas (Yang *et al.* 2009). Además, posee una banda prohibida pequeña (2.74 eV) en comparación con otros ferroeléctricos; por consiguiente, se le ha catalogado como poseedor de propiedades fotovoltaicas explotables (Seidel *et al.* 2011).

El impacto de los materiales ferroeléctricos se debe, principalmente, a su contribución al mundo digital, desde el más simple condensador, con un volumen de fabricación de  $10^{12}$  unidades por año, a los sistemas ferroeléctricos altamente sofisticados con un mercado anual de 6000 millones de euros y crecimiento de más del 15 % por año (datos del 2008). Su exitosa explotación en los últimos 50 años ha sido el resultado de un esfuerzo multidisciplinario, desde la física y la química fundamentales, hasta la ciencia de materiales y la ingeniería electrónica.

Con base en los acontecimientos históricos y al impacto económico y social que los materiales ferroeléctricos han tenido en el mundo actual, en este trabajo se hace una pequeña contribución a la investigación de las propiedades y características del ferroeléctrico ferrato de bismuto,  $\text{BiFeO}_3$ , específicamente, de sus propiedades fotovoltaicas.

## 1.2 Revisión bibliográfica

La presencia del efecto fotovoltaico en materiales no-centrosimétricos ha motivado el desarrollo científico y tecnológico de éstos en el mundo actual, principalmente por su

potencial aplicación en el almacenamiento de información (Ñañez, 2009) y en el uso de equipos generadores, también llamados cosechadores de energía.

### 1.2.1 Cristales ferroeléctricos

La Tabla 1 muestra una lista de materiales ferroeléctricos clasificados de acuerdo a su composición química y polarización de saturación a la temperatura de Curie.

Tabla 1. Clasificación de cristales ferroeléctricos (Kittel, 1995)

Compuesto	Fórmula química	T <sub>c</sub> °K	P <sub>s</sub> μC/cm <sup>2</sup>
Sal de Rochelle	NaK(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )4H <sub>2</sub> O)	297	0.25
PLZT	Pb <sub>0.38</sub> La <sub>0.08</sub> Zr <sub>0.35</sub> Ti <sub>0.64</sub> O <sub>3</sub>	370	47
Tipo KDP	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	123	5.3
	KD <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	213	4.5
	GeTe	670	-
	RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	147	5.6
	RbH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	111	-
	KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	96	5.0
TGS (Sulfato de triglicina)	(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	322	2.8
Perovskitas	BaTiO <sub>3</sub>	393	26
	KNbO <sub>3</sub>	712	39
	BiFeO <sub>3</sub>	1123	~60
	PbTiO <sub>3</sub>	763	>50
	LiTaO <sub>3</sub>	890	23.0
	LiNbO <sub>3</sub>	1470	300

En función del tipo de transición de fase, en esta clasificación pueden distinguirse dos grupos principales de materiales ferroeléctricos:

- Transición orden-desorden: asociada al ordenamiento de iones. Suele presentarse en cristales con enlaces de iones hidrógeno en los que el

movimiento de los protones está relacionado con las propiedades ferroeléctricas. Ejemplos clásicos son el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y las sales isomorfas donde se observa que la sustitución del ion hidrógeno por otro elemento puede duplicar la temperatura de Curie ( $T_c$ ).

- Transición de desplazamiento: asociada al desplazamiento de iones de un tipo con respecto a otro. Esta transición se da en estructuras tipo perovskita. Ejemplos típicos son el  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  ó  $\text{BaTiO}_3$ .

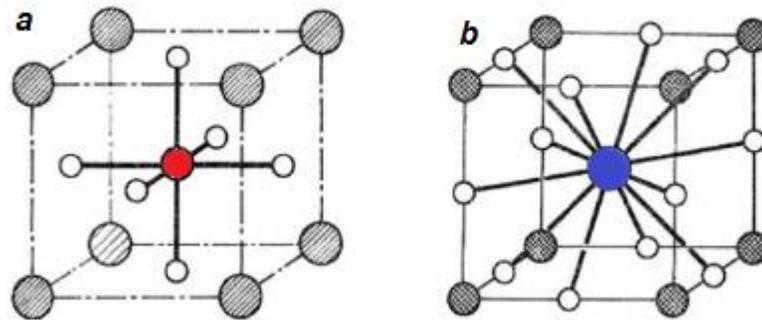
Asimismo, la estructura tipo perovskita se ha estudiado profundamente en la química y en la física del estado sólido debido a sus múltiples propiedades eléctricas, dieléctricas, ópticas, magnéticas y catalíticas, entre otras, es decir, por el sin fin de aplicaciones tecnológicas que poseen. Las perovskitas forman además una familia muy numerosa, ya que casi todos los iones metálicos de la tabla periódica pueden incorporarse a esta estructura (Villafuerte, 2008).

### 1.2.2 Estructura cristalográfica de las perovskitas

Las perovskitas son óxidos mixtos con estequiometría  $\text{ABO}_3$  que reciben su nombre del  $\text{CaTiO}_3$ . Una de sus características distintivas respecto a las otras familias de óxidos es la gran variedad de sustituciones que puede aceptar en su estructura cristalográfica. El Ba, el K y los lantánidos son ejemplos de aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar la posición A. Por otra parte, se conocen casi 50 elementos diferentes capaces de ocupar el sitio B. No sólo existen óxidos con tal estructura, ya que el F, Cl o Br pueden ocupar el lugar del oxígeno. Todas esas modificaciones le confieren muy diversas propiedades eléctricas y magnéticas (Rivadulla, 2001).

Los materiales ferroeléctricos presentan dicha estructura, que es cúbica a temperaturas por encima de la  $T_c$  (llamada fase paraeléctrica), por debajo de la cual sufren un cambio de estructura, pasando a tetragonal, ortorrómbica, monoclinica o romboédrica (que es propiamente la fase ferroeléctrica) (Xu, 1991). Si el átomo A se ubica en los vértices del cubo (Figura 3a), el átomo B estará en el centro de éste y los oxígenos se encontrarán en los centros de las caras; por otra parte, de acuerdo a la

figura 3b, si el átomo B se ubica en los vértices, el átomo A estará en el centro y los oxígenos se ubicarán en la mitad de las aristas (Eyraud, 1967).



**Figura 3. Dos formas de la celda unitaria de la estructura perovskita cúbica ideal. a) El átomo B (de color rojo) está en el centro del octaedro compuesto por átomos de oxígeno (patrón vacío). b) El átomo A (de color azul) muestra a sus 12 primeros vecinos (Eyraud, 1967)**

Por debajo de cierta temperatura crítica, éstos materiales sufren transiciones estructurales que reducen su simetría (Rivadulla, 2001). En general se trata de tres distorsiones fundamentales:

- Desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio.
- Distorsión de los octaedros  $\text{BO}_6$  debido a la presencia, por ejemplo, de un ión tipo Jahn-Teller.
- Giro cooperativo de los octaedros  $\text{BO}_6$  debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A.

### 1.2.3 Dominios ferroeléctricos

Los dominios ferroeléctricos son regiones en donde los dipolos eléctricos que producen la polarización espontánea, tienen la misma orientación. Tales regiones cada una con diferente orientación de polarización, se encuentran separadas por paredes o fronteras de dominios.

Esta organización en dominios se debe a que los dipolos vecinos se alinean de tal forma que puedan disminuir la energía del sistema. La presencia de dominios vecinos con polarización contraria disminuye el campo creado por las cargas libres

(Figura 4 a), de lo contrario sucedería que el cristal estaría uniformemente polarizado y las cargas libres en la superficie crearían un campo contrario a la polarización, generando una inestabilidad en el sistema.

La existencia de los dominios produce la curva de histéresis característica de los materiales ferroeléctricos, de manera similar como ocurre con los ferromagnéticos. El proceso de histéresis (Figura 4 b) se explica de la siguiente forma:

1. Se inicia con un cristal ferroeléctrico con igual número de dominios en direcciones opuestas, por lo que la polarización total del sistema es cero.
2. Se aplica un potencial eléctrico que genera un campo eléctrico en la misma dirección de alguno de los dominios.
3. Al incrementar el campo, la polarización total aumenta rápidamente hasta el punto de saturación (polarización de saturación  $P_s$ ), donde puede pasar que todos los dominios del cristal apunten en la misma dirección creando “un sólo gran dominio”.
4. Al invertir el campo eléctrico hasta cero, varios dominios mantienen su orientación, de tal forma que la polarización no llega a cero (polarización remanente  $P_r$ ).
5. El campo cambia de dirección reorientando a los dominios, hasta llegar al campo coercitivo ( $E_c$ ), donde la polarización es cero.
6. Al invertir totalmente la dirección del campo eléctrico, también cambia la orientación de polarización, ocurriendo lo mismo que en el punto 3, pero en dirección contraria.

Este hecho implica que la polarización neta del cristal depende de la diferencia entre los volúmenes de los dominios.

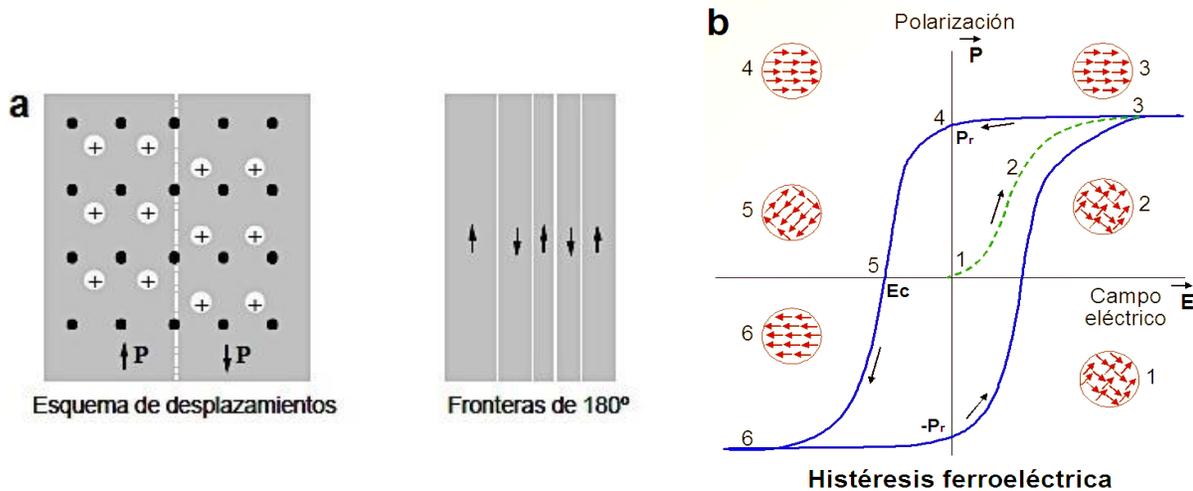


Figura 4. a) Esquema de desplazamiento polar y fronteras formadas entre los dominios y b) histéresis ferroeléctrica (Kittel, 1995)

Así el momento dipolar total puede cambiar al moverse las paredes entre los dominios o nuclearse nuevos dominios.

#### 1.2.4 Ferrato de bismuto

El ferrato de bismuto ( $\text{BiFeO}_3$  o BFO) es un material ferroeléctrico con una temperatura de Curie ( $T_C$ ) alrededor de 825 °C (Landot-Bornstein, 1982; Koizumi, 1964; R. Palai, 2008), y con propiedad antiferromagnética por debajo de la temperatura de Néel ( $T_N$ ) de 370 °C (Smolenskii *et al.* 1965; Fischer *et al.* 1980; Palai *et al.* 2008). Éste tiene una estructura perovskita romboédricamente distorsionada con parámetro de red hexagonal  $a_{\text{hex}} = 5.59 \text{ \AA}$  y  $c_{\text{hex}} = 13.87 \text{ \AA}$  y pertenece al grupo espacial R3c (Bucci *et al.* 1972). En la Figura 5 se muestra su celda unitaria en representación hexagonal. De igual manera se puede utilizar la representación pseudocúbica donde [111] cúbica es equivalente a [001] hexagonal y corresponde a la dirección de polarización.

El interés en este compuesto aumentó significativamente después del descubrimiento del alto valor de la polarización remanente de 50 A 60  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  en películas delgadas epitaxiales (Wang *et al.* 2005).

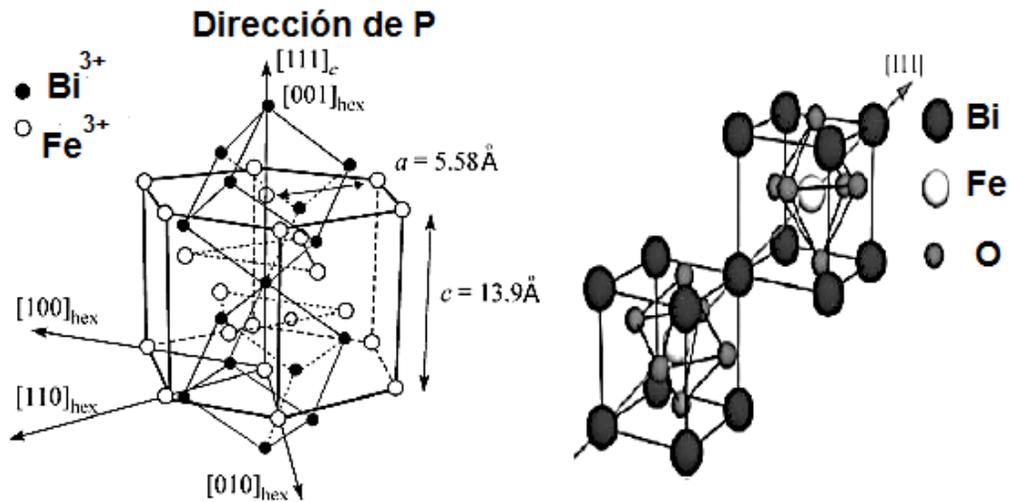


Figura 5. Estructura cristalográfica de  $\text{BiFeO}_3$ , representación hexagonal (izquierda) y pseudocúbica (derecha) (Ñañez, 2009)

### 1.2.5 Efecto fotovoltaico del BFO

El origen del efecto fotovoltaico en los materiales ferroeléctricos es controversial, especialmente en el BFO. Hasta el momento no hay una explicación clara sobre cómo se produce ni de los factores que lo producen. Por ello y en principio, se ha discutido en términos de efectos extrínsecos tales como la excitación de electrones desde potenciales de impurezas asimétricas (Belinicher *et al.* 1980); en segundo lugar, los efectos debidos al decremento de la banda prohibida y dependiente de la polarización en la interfaz metal/ferroeléctrico (Yang *et al.* 2000); y en tercero, por los efectos intrínsecos, tal como la polarización asimétrica inducida a través de procesos ópticos no lineales (Rice, 1994).

#### 1.2.5.1 Efecto fotovoltaico en el BFO como un diodo

Con relación al origen del efecto fotovoltaico en el BFO, en primera instancia, se ha descrito el flujo de la corriente eléctrica unidireccional, como la que se observa en las uniones  $p$ - $n$  (tipo diodo) o entre las caras de un metal/semiconductor, similar a las barreras Schottky (Choi T *et al.* 2009).

Debido a que la fotocorriente de bulto se puede producir por iluminación de alta intensidad incidente sobre el cristal, incluso en buenos aislantes (Fridkin *et al.* 1981), cuando un ferroeléctrico en un circuito abierto es iluminado por luz ultravioleta, se produce un voltaje mayor al de la banda prohibida (Dalba *et al.* 1995) lo que genera una fotocorriente y un fotovoltaje donde la magnitud de este fotovoltaje es directamente proporcional a la longitud del cristal y en dirección de su polarización. Según lo reportado por T. Choi *et al.*, (2009), ellos mostraron la existencia de una corriente sustancial que no es lineal con el campo aplicado. La dependencia de la densidad de corriente  $J$ , con el campo aplicado  $E$  de una muestra a 300 y a 350 K, exhibe un comportamiento similar a un diodo (Figura 6 A), característico de las uniones tipo  $p-n$ . La densidad de corriente sigue una relación exponencial con respecto al voltaje aplicado, dada por  $J \propto \exp(qV / \alpha k_B T)$ , donde  $q$  es la carga,  $V$  es el voltaje,  $\alpha$  es una constante llamada factor de idealidad (Figura 6 A, ( $n=6.3$ )) y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

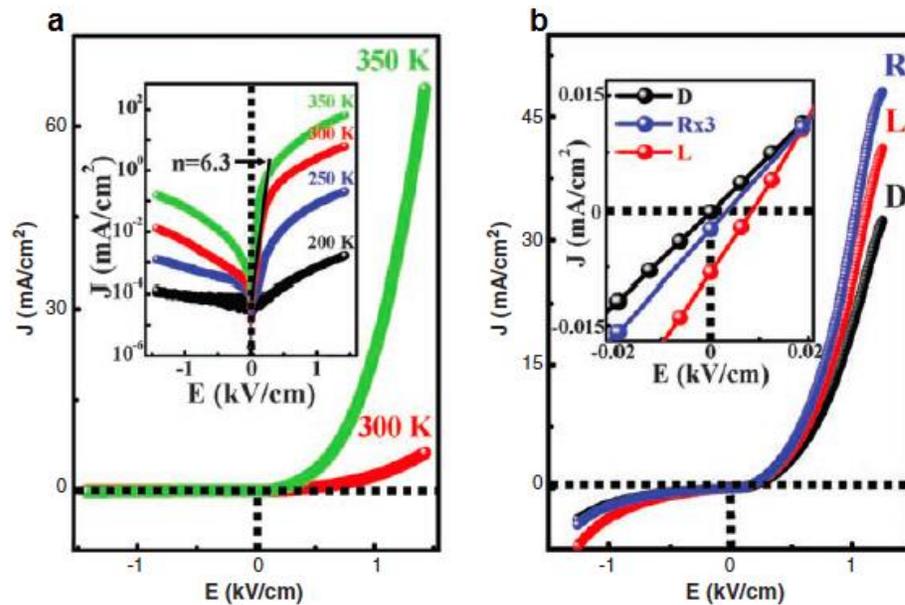


Figura 6. a) Curva  $J(E)$  en oscuridad a 300 K y 350 K. En el recuadro de inserción se muestran las curvas  $J(E)$  en una escala semi-logarítmica a varias temperaturas. Todas las mediciones  $J(E)$  se realizaron barriendo de voltajes positivos a voltajes negativos, b) Curvas  $J(E)$  de una muestra de BFO medidas en oscuridad (D) y bajo iluminación (por la izquierda (L) y por la derecha (R)), (Rx3 es el incremento de la iluminación por el lado derecho, por un factor de 3), en cualquier caso se aprecia la no linealidad con respecto al campo aplicado y se distingue la particularidad de una unión tipo  $p-n$  (Choi T *et al.*, 2009)

Es sobresaliente el hecho de que las medidas en los cristales ferroeléctricos del BFO presentaron un comportamiento similar al diodo y ostentaron una conducción

eléctrica en la dirección de polarización del material. Además, la direccionalidad del diodo puede ser invertida por la aplicación de grandes campos eléctricos externos. Asociado con el efecto del diodo, se puede inducir un fotovoltaje (FV) por presencia de luz visible (Figura 6 b) (Choi T *et al.*, 2009).

### 1.2.5.2 Efecto fotovoltaico de bulto en el BFO

Otro estudio importante que trata de explicar el fenómeno presente en los materiales ferroeléctricos es a través del efecto fotovoltaico de bulto (EFVB), en el que la fotocorriente se mide con electrodos simétricos en el plano perpendicular a la polarización ferroeléctrica (es decir perpendicular a la despolarización del campo) para eliminar el efecto del campo de despolarización y las barreras de energía interfaciales.

El EFVB comúnmente se presenta en los materiales no centrosimétricos (Fridkin *et al.* 1992). Los materiales ferroeléctricos poseen polarización eléctrica espontánea que se puede activar por un campo eléctrico externo. La asimetría a lo largo de este eje polar da lugar al EFVB que se ha observado en monocristales (Dalba *et al.* 1995). A diferencia del efecto fotovoltaico en una unión p-n, el EFVB no requiere una interfaz asimétrica y su fotovoltaje no está limitado por el ancho de la banda prohibida del material (Glass *et al.* 1974). Sin embargo, la eficiencia del EFVB en el BFO es baja (Wei Ji *et al.* 2011), pero en los últimos años se ha incrementado con el uso de películas delgadas (Qin *et al.* 2009), como se ha demostrado en las películas de titanato zirconato de plomo dopado con lantano (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (PLZT) (Qin *et al.* 2008). No obstante, en todos los estudios anteriores sobre BFO y PLZT, sólo se ha estudiado la fotocorriente en función de la dirección de la polarización ferroeléctrica, lo que hace difícil separar los efectos de las barreras interfaciales y el campo de despolarización del EFVB. Como resultado de ellos, ninguno de los dos puede aclarar de si y cómo el EFVB contribuye al efecto fotovoltaico en películas delgadas ferroeléctricas. En 2011, Wei Ji *et al.*, reportaron la fotocorriente en el plano perpendicular a la polarización ferroeléctrica. Para ello se prepararon películas delgadas epitaxiales del BFO en la dirección (111), sobre el sustrato SrTiO<sub>3</sub> (Figura 7).

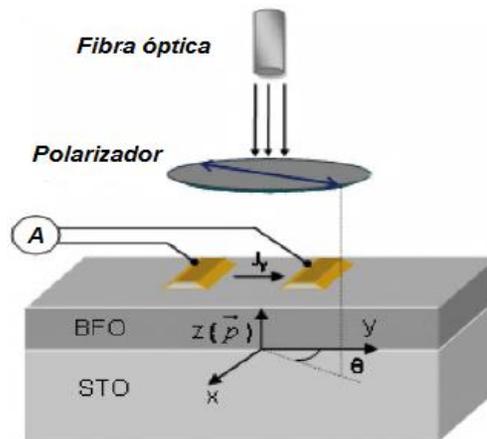


Figura 7. Esquema de la película delgada epitaxial del BFO con electrodos superficiales y polarización a lo largo de la dirección  $J_y$ , bajo la luz polarizada. El ángulo entre la luz polarizada y el eje y, es  $\theta$  (Wei Ji *et al.* 2011)

De este estudio se obtuvo evidencia de un fuerte EFVB en películas epitaxiales de BFO de 40 nm de espesor. Además, se observó que el coeficiente fotovoltaico de bulto ( $\beta_{22}$ ) en las películas delgadas de BFO es de aproximadamente cinco órdenes de magnitud mayor que la de otros materiales ferroeléctricos para longitudes de onda visibles. Por lo tanto, el EFVB en películas delgadas ferroeléctricas de BFO podría estudiarse más a fondo para aplicaciones fotovoltaicas de luz solar (Wei Ji *et al.* 2011).

### 1.2.5.3 Efecto fotovoltaico en las paredes de dominio del BFO

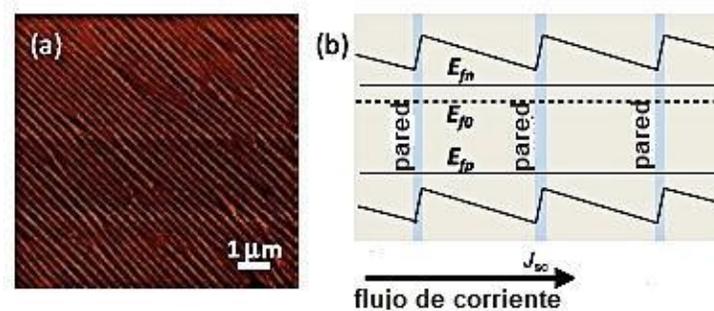
En 2011, Jan Seidel *et al* describieron el efecto fotovoltaico que ocurre en los ferroeléctricos con una estructura de dominios periódica que, bajo una iluminación adecuada, con paredes de dominio en el rango de las nanoescalas, generan una corriente fotovoltaica (Yang *et al.* 2010). Donde los requisitos para la conversión fotovoltaica de la luz en energía eléctrica son: 1) que el material sea no-centrosimétrico y presente polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo, 2) movilidad de pares electrón-hueco, y 3) separación de los niveles de cuasi-Fermi para estos portadores de carga bajo iluminación (Wurfel *et al.* 2009).

Se ha demostrado que el BFO puede satisfacer los criterios de FV antes mencionados, mediante contactos Schottky para proporcionar el transporte asimétrico (Yang *et al.* 2010). Además, las películas delgadas de BFO se pueden crecer con una

estructura de dominios ferroeléctricos periódica, que se extiende sobre 100 micras (Figura 8).

Cuando el BFO crece epitaxialmente sobre el sustrato de  $\text{DyScO}_3$  por el método de depósito químico de vapores, se forman espontáneamente líneas de la estructura de dominios ferroeléctrico de  $71^\circ$  y/o  $109^\circ$  que corresponden al ángulo formado entre los vectores de polarización existente entre dominios (Ying-Hao *et al.* 2009). La distancia entre las paredes se puede controlar entre los 50 y 300 nm, variando el espesor de la película.

Jan Seidel *et al.*, lograron dominios orientados a  $71^\circ$  y  $109^\circ$  que se pueden identificar en la figura 8 a como líneas casi paralelas, que pueden ser representadas como la componente de polarización interplanar en forma de zigzag como se ilustra en la figura 8 b, donde se presenta la dirección de la densidad de corriente bajo iluminación, los niveles de cuasi Fermi y las paredes de dominio. Sobre estas películas se depositaron electrodos de Pt con una separación de 20 a 200  $\mu\text{m}$  y paralelos a las paredes de dominio.



**Figura 8.** Imagen de Microscopía de Fuerza de Piezorespuesta (MFP), a) muestra la imagen de los dominios bien alineados cuya polarización forma un ángulo de  $71^\circ$ . b) Esquema de alineamiento de bandas en corto circuito y flujo de corriente bajo iluminación (sólo se muestran 3 periodos). Se indican los niveles de cuasi-Fermi  $E_{fn}$  y  $E_{fp}$  para los electrones inestables y los huecos. El ancho de la pared de dominio se ha exagerado para mayor claridad (Seidel *et al.* 2011)

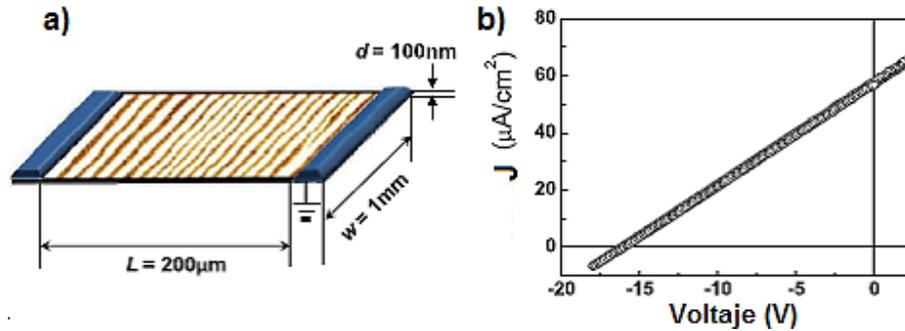


Figura 9. a) Esquema de la película de BFO ferroeléctrico con los contactos eléctricos de Pt de tal forma que el flujo de corriente atraviesa las paredes de dominio. b) Medida característica de J-V bajo iluminación de luz blanca ( $200 \text{ mWcm}^{-2}$ ), mostrando voltajes de circuito abierto por arriba de la energía de la banda prohibida del dispositivo en (Seidel *et al.* 2011)

De este trabajo se concluyó que el origen del efecto fotovoltaico (FV) es la separación electrón-hueco en las paredes de dominio ferroeléctrico. La eficiencia cuántica (EQ) interna de las paredes de dominio individuales puede ser sorprendentemente alta, cercana al 10% para fotones con energía mayor que la banda prohibida. Sin embargo, se ha encontrado que el efecto en las películas de BFO debe ocurrir en cualquier sistema con un potencial periódico (Seidel *et al.* 2011).

El estudio propuesto en esta tesis toma como modelo el realizado por Jan Seidel en 2010. En este trabajo se utilizarán sustratos de titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) y escandato de disprosio ( $\text{DyScO}_3$ ). Además el estudio se centrara en el compuesto BFO y BFO impurificado con lantano. Buscando, por un lado, mostrar la existencia del fenómeno y por otro, mejorar el desempeño a través de la impurificación con La. Se considera necesario, para obtener mejores resultados en las medidas de respuesta fotovoltaica, crecer películas delgadas texturadas o epitaxiales de BFO y BLFO. Para este propósito, se usará un equipo de depósito por erosión iónica y sustratos de titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$  o STO) orientado en la dirección (100) y escandato de disprosio ( $\text{DyScO}_3$  o DSO) orientado en la dirección (110).

## 1.3 Hipótesis

**Los materiales no-centrosimétricos, particularmente los ferroeléctricos, presentan efecto fotovoltaico que es consecuencia de su no-centrosimetría y es diferente del efecto fotovoltaico convencional presente en las uniones p-n en semiconductores.**

Con el fin de reproducir el efecto fotovoltaico en los materiales no centro-simétricos (ferroeléctricos), se sintetizarán cerámicas de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  a partir de los cuales se obtendrán películas delgadas en las que se estudiarán las propiedades fotovoltaicas. El sistema impurificado con lantano se propone debido a la mejora que produce en la cristalización del cerámico, donde se logra evitar la volatilización del bismuto, además, permite reducir la banda prohibida del material sin afectar a las propiedades ferroeléctricas del mismo (Kumar *et al.* 2010).

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivos generales

- Preparar el cerámico de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  de acuerdo a la experiencia desarrollada en el CNyN y de acuerdo a la literatura
- Fabricar y caracterizar películas delgadas de BFO y BLFO sobre sustratos adecuados como el escandato de disprosio ( $\text{DyScO}_3$ ) y el titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ), con el fin de obtener películas ferroeléctricas de alta textura, útiles para generar respuesta fotovoltaica.

### 1.4.2 Objetivos específicos

- Optimizar el método de reacción en estado sólido empleado para sintetizar los cerámicos de BFO y BLFO, a ser usados como blancos en la preparación de películas delgadas.

- Determinar las condiciones óptimas de los parámetros de depósito por erosión iónica, para la obtención de películas delgadas ferroeléctricas de BFO y BLFO.
- Caracterizar estructural y morfológicamente los cerámicos y las películas delgadas elaboradas.
- Caracterización química de los cerámicos.
- Caracterizar eléctricamente los cerámicos y las películas delgadas.
- Estudiar el comportamiento fotovoltaico de las películas de BFO y BLFO.

## 1.5 Metodología

- Definir las condiciones óptimas para sintetizar el cerámico de BFO y BLFO.
- Definir las condiciones óptimas para depositar BFO y BLFO sobre sustratos de silicio, DSO y STO, a partir de información encontrada en la literatura y pruebas con los equipos del laboratorio.
- Depositar películas delgadas con el equipo de erosión iónica con magnetrón en RF.
- En caso de ser necesario, las películas se someterán a la técnica de polarizado, con el fin de reorientar a los dominios ferroeléctricos para tener la mayor polarización remanente.
- El análisis estructural se realizará mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX).
- La morfología superficial se estudiará por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)
- La composición química superficial se analizará con la técnica de Espectroscopia de energía dispersiva (EED).
- El estudio de dominios se realizará con la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica en modo de Piezorrespuesta (MFP).
- El estudio eléctrico que comprende la caracterización dieléctrica ferroeléctrica, y de conductividad eléctrica. se realizarán midiendo la respuesta del sistema al cambio de voltaje aplicado.

- Finalmente se caracterizara el desempeño fotovoltaico mediante curvas I-V.

## Capítulo 2. Materiales y métodos

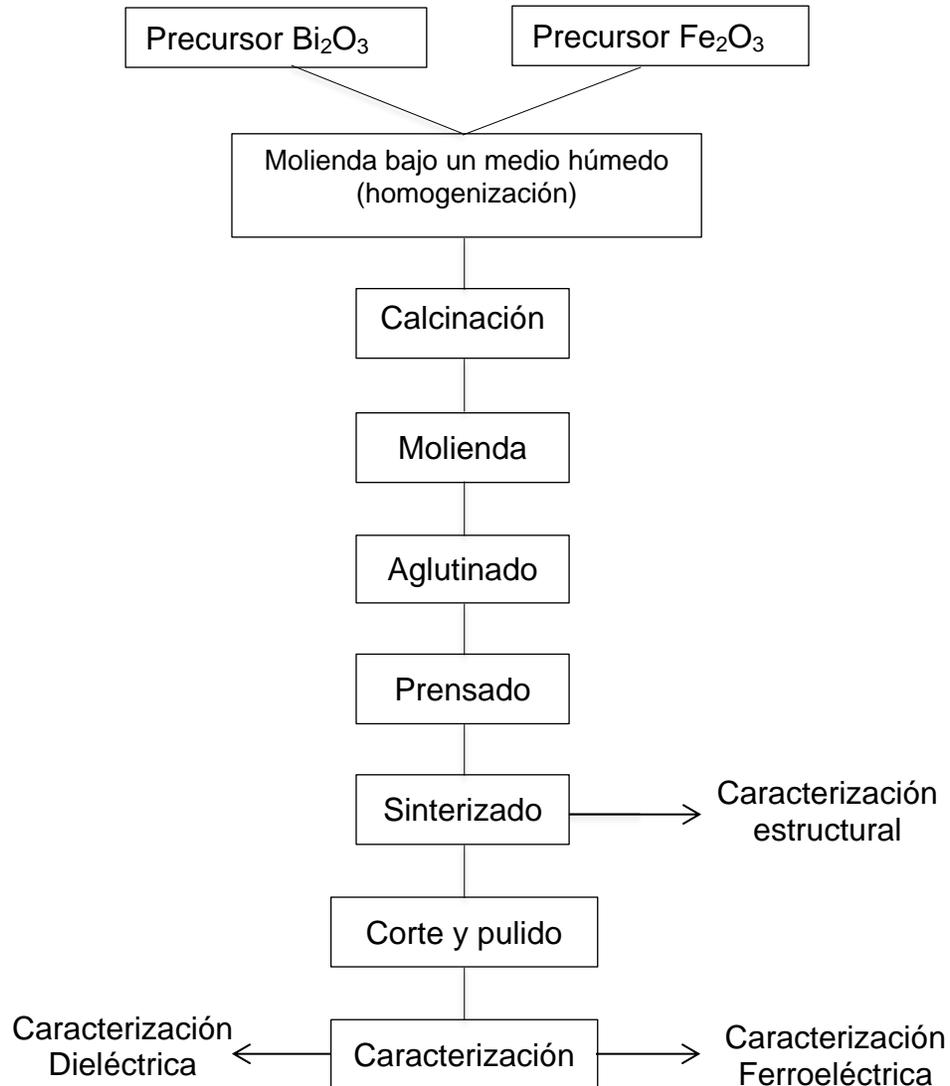
---

En el presente capítulo se describe la metodología de la técnica de reacción en estado sólido empleada para sintetizar los cerámicos de BFO y BLFO. Además, se mencionan las características estructurales y propiedades de los materiales empleados, STO y DSO, como sustratos para las películas de BFO y BLFO, por último se describe la técnica de crecimiento para el depósito de las películas delgadas.

### 2.1 Método de reacción por estado sólido

El método tradicional de reacción en estado sólido empleado para obtener los cerámicos de BFO y BLFO, consiste básicamente en moler óxidos o carbonatos de los componentes metálicos seguido por la calcinación y posterior sinterización del material a una temperatura inferior a su temperatura de fusión.

Los cerámicos se obtienen a partir de síntesis de uno o más compuestos químicos (precursores), que para el proceso cerámico tradicional, son óxidos y/o carbonatos en forma de polvos. Se procesan generalmente en un medio húmedo, es decir, en un líquido que no reaccione con los precursores y que ayuda a homogenizar la mezcla. Para entender el papel de los polvos es necesario conjuntar un número significativo de factores como son las características de los polvos y aglomerados de los materiales iniciales. Si son grandes o si la tendencia es a formar aglomerados densos, la mezcla homogénea será difícil o imposible. Además, si las partículas son abrasivas pueden significar una fuente de contaminación durante el proceso de molienda. Estos factores que interactúan presentan un efecto dominante en la cinética de formación del compuesto final. El proceso de obtención del cerámico se ilustra en la Figura 10.



**Figura 10. Proceso de obtención de una cerámica unipolítica por el método de reacción en estado sólido**

En cada paso del proceso se busca obtener una total homogenización entre los materiales precursores dando pie a la reacción. El proceso de molido es uno de los más importantes en la reacción por estado sólido, con dicho método se homogenizan los polvos de partida, se eliminan aglomerados y se reduce el tamaño de las partículas. En el proceso de calcinación dentro de la reacción por estado sólido, se logra la reacción química entre los materiales involucrados, consiguiendo la unión entre partículas y la reducción de los poros dentro del material, así como la eliminación de elementos que no deberán aparecer en el compuesto final, carbono, por ejemplo. Durante la sinterización,

parte final del proceso, las partículas coalescen por difusión en estado sólido en altas temperaturas sin sobrepasar el punto de fusión del compuesto. Durante el proceso se produce difusión atómica entre las partículas, provocando la unión química entre las mismas. La fuerza impulsora para la sinterización es la disminución de la energía libre de las partículas, lo que da lugar al crecimiento, contracción de poros y disminución superficial del agregado (Prieto *et al.* 1999).

## 2.2 Materiales

Dentro del apartado de materiales se describe el tipo de sustratos, incluyendo su composición y estructura; las características relevantes de las películas delgadas, las técnicas de depósito y las condiciones de depósito para el BFO y BLFO.

### 2.2.1 Estructura cristalina del SrTiO<sub>3</sub>

La estructura del titanato de estroncio fue reportada en el año de 1956, por Gränicher. Este compuesto muestra una elevada constante dieléctrica e histéresis muy cercana a la de un material ferroeléctrico por debajo de los -220 °C. Presenta una transición de fase a los 105 K, por debajo de esta temperatura su sistema cristalino corresponde al de una celda tetragonal, por arriba de la misma temperatura muestra una fase cúbica perovskita con parámetro de red de 3.905 Å (Landolt y Bornstein, 1981), su índice de refracción es de 2.4, ligeramente menor al del diamante (Klein y Jr, 2006). Presenta una densidad de 5.12 g/cm<sup>3</sup>, y se clasifica en el grupo espacial *Pm3m* (Figura 11).

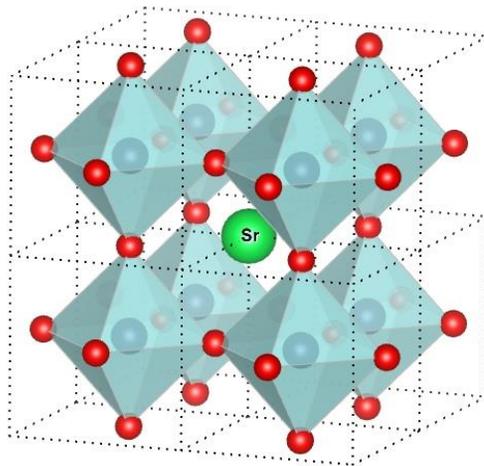


Figura 11. Estructura del SrTiO<sub>3</sub> a temperatura ambiente. La esfera de mayor radio corresponde al estroncio (Sr), las esferas situadas en el centro de los octaedros corresponden al titanio (Ti) y las esferas de color rojo representan la posición de los oxígenos en la celda

Los iones de  $\text{Ti}^{4+}$  están rodeados de seis iones de oxígenos  $\text{O}^{2-}$ . Cada  $\text{Sr}^{2+}$  es rodeado por ocho octaedros de  $\text{TiO}_6$  (Mitchell, 2004). Para cualquier dirección planar  $[hkl]$  de una estructura perovskita, existen dos tipos de espaciamiento igualmente alternado, cada uno con distintas densidades, dependiendo del elemento que lo constituya, en este caso, Sr, Ti u O. Como ejemplo, la superficie de  $\text{SrTiO}_3$  (100) puede exhibir dos tipos de alternancia atómica. Una es formada por un plano de  $\text{TiO}_2$ , y la otra por un plano  $\text{SrO}$  (Figura 12) (De Groot *et al.* 1989).

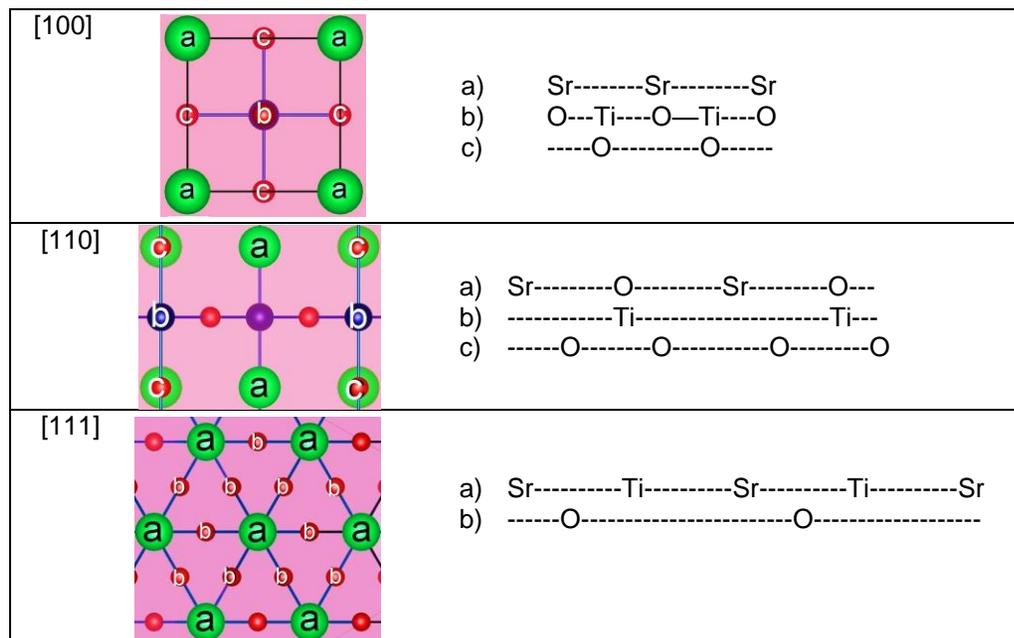


Figura 12. Arreglo de la terminación para las direcciones [100], [110] y [111] del STO

### 2.2.2 Estructura cristalina del $\text{DyScO}_3$

El escandato de disprosio es un óxido de metal de transición relativamente nuevo, presenta una constante de red mayor a la de otras perovskitas como el  $\text{SrTiO}_3$  y el  $\text{BiFeO}_3$ . Con frecuencia se utiliza como sustrato, especialmente en combinación de  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{PbTiO}_3$  (Catalan *et al.* 2006). El interés en este material se debe a sus propiedades, entre las cuales están una constante dieléctrica de  $\sim 21$  (1 MHz), una banda prohibida de 5.7 eV y una buena estabilidad termodinámica en altas temperaturas de procesamiento.

Este presenta una estructura tipo perovskita distorsionada de manera ortorrómbica con grupo espacial  $Pnmb$ . Las constantes de red son de:  $a = 5.4494 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7263 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.9132 \text{ \AA}$ , y un volumen de celda de  $246.93 \text{ \AA}^3$  (Mitchell *et al.* 2004). El DSO en la dirección  $[110]$  presenta una red cuadrada con constante de la red promedio  $a_p = \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2} \approx \frac{c}{2} = 3.9566 \text{ \AA}$ . En este último punto es importante distinguir que la celda pseudo-cúbica es cuadrada en la dirección  $[110]$  (Figura 13 b). Como en todas las perovskitas el DSO presenta un catión, en este caso  $\text{Sc}^{3+}$  rodeado de seis oxígenos, y un catión  $\text{Dy}^{3+}$  rodeado de ocho octaedros de  $\text{ScO}_6$  (Figura 13).

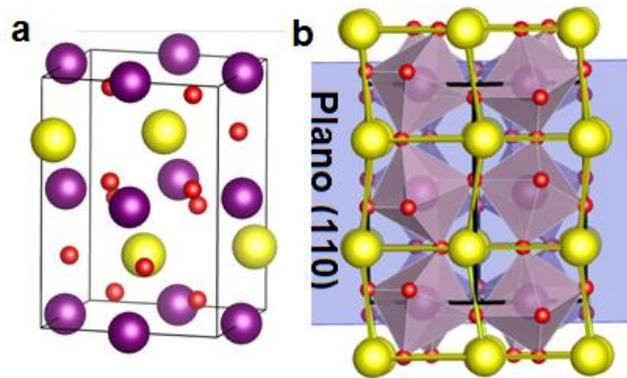


Figura 13. a) Representación de la celda ortorrómbica del  $\text{DyScO}_3$  y b) representación de la subcelda cúbica en el plano (110). Las esferas de color amarillo corresponde al disprosio (Dy), las de color morado corresponde al escandio (Sc) y las esferas de color rojo representan la posición de los oxígenos en la celda

El octaedro  $\text{ScO}_6$  se inclina con respecto a las direcciones  $[110]$  y  $[100]$  de la subcelda cúbica (Tinnemans, 2012). Esta característica abre la posibilidad de generar tensión en el plano de deformación de las películas delgadas de  $\text{BiFeO}_3$  o  $\text{SrTiO}_3$  (Catalan *et al.* 2006).

## 2.3 Películas delgadas

Se les llama películas delgadas o capas delgadas a aquellas porciones de un material sólido cuyo espesor no sobrepasa algunos millares de angstroms. Las películas poseen espesor  $d$ , y se considera delgada si el valor del espesor es menor o igual a unas pocas longitudes de onda. Para este trabajo en particular se consideran películas con espesores menores o iguales a 100 nm.

La aplicación de las películas delgadas se extiende desde los materiales semiconductores, redes de comunicación, circuitos integrados, transistores, celdas solares, diodos emisores de luz, fotoconductores, memorias magneto-ópticas, sistemas micro electromecánicos (MEMS), y una gran variedad de aplicaciones emergentes (Seshan, 2002).

Los métodos fundamentales para preparar películas delgadas, se dividen en métodos físicos y químicos (Tabla 2). Por una parte, los métodos físicos son aquéllos que cubren las técnicas dependientes de la evaporación o de la eyección de un material de una fuente, como en la erosión iónica. Por otra parte, existen los métodos químicos que dependen de las propiedades físicas como la temperatura, presión y ciertas reacciones químicas para la formación del material. En ambos casos, las películas delgadas se forman sobre un sustrato apropiado que puede ser cristalino o amorfo.

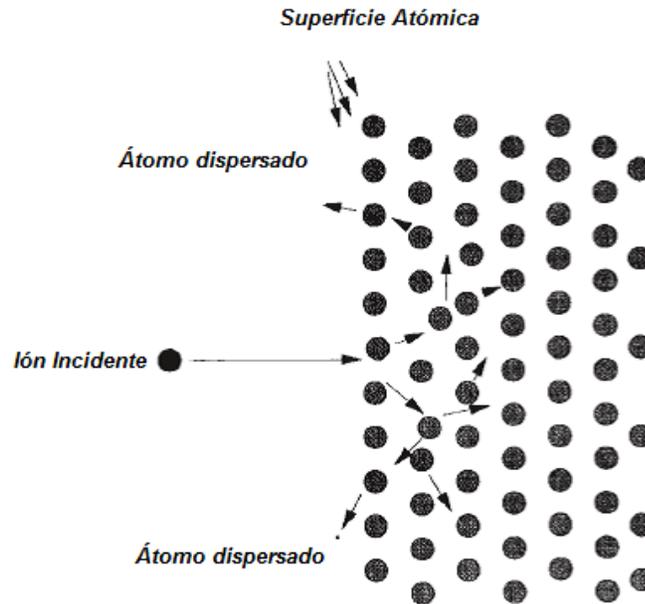
**Tabla 2. Técnicas de depósito de películas delgadas (Seshan, 2002).**

Métodos físicos		Métodos químicos	
Erosión iónica	Evaporación	Fase Gas	Fase líquida
Descarga eléctrica en Corriente Directa	Evaporación en Vacío	Depósito Químico en Vapor	Electro-Depósito
Erosión iónica por triodo	Evaporación por Calentamiento Resistivo	Depósito Químico en Vapor Asistido por Láser	Depósito por baño químico (CBD)
Erosión iónica por Radio Frecuencia	Evaporación de Haz de Electrones	Depósito de Vapor en Plasma	Anodización
Erosión iónica con Magnetron	Evaporación Láser	Metal orgánica-depósito químico en fase vapor (MO-CVD)	Sol-Gel
Erosión iónica con Haz de Iones			Recubrimiento por centrifugado
	Arco		Rocío pirolítico Ultrasónico
	Calentamiento por Radio Frecuencia		Depósito asistido por polímeros

## 2.4. Técnicas de depósito de películas delgadas

### 2.4.1 Erosión Iónica

Si la superficie de un sólido es bombardeada con partículas atómicas altamente energéticas, es posible que adquieran la suficiente energía para escapar de la superficie, a este proceso se le conoce como erosión iónica o espurreo catódico. La técnica de erosión iónica fue inventada desde hace más de 150 años y consiste en la erosión de un material, que funge como cátodo, por el bombardeo con iones, generalmente, de un gas inerte. Un ión tiene prácticamente el mismo tamaño que un átomo, por lo que al producirse una colisión entre ellos, se genera una transferencia de energía del ion al átomo bombardeado, si durante este proceso uno o más átomos son desprendidos del sólido, éstos se consideran como átomos erosionados o átomos dispersados (Figura 14). Lo normal es que la dirección de incidencia del ion sea paralela a la normal de la superficie, con lo que la colisión es frontal y el ión (si tiene menos masa que el átomo superficial) sale despedido hacia atrás (rebote), mientras que el átomo superficial es conducido hacia el interior de la superficie chocando y produciendo la expulsión de material. En el caso en que la colisión se produzca entre un ión con mayor masa que la del átomo, ambos saldrán despedidos hacia el interior de la superficie, es decir, hay dos iones viajando por el interior de la superficie con una energía menor que la energía primaria del ion incidente, pero con energía mayor que la presente en la red superficial (Nieto *et al.* 1994).



**Figura 14. Esquema del proceso de erosión iónica (Seshan, 2002)**

El número de átomos expulsados de la superficie por el ión incidente es el rendimiento de erosión y es una medida de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro son la energía de los iones incidentes, sus masas y la masa de los átomos del blanco, además de la energía de enlace del sólido. Los iones para el proceso de erosión, se obtienen cuando electrones libres interactúan con los electrones de un gas neutro, expulsando a estos últimos fuera de su estado inicial, dejando al átomo eléctricamente desequilibrado por lo que ahora se tendrá un ion del gas. El electrón extraído posee un nivel de energía superior en comparación con su estado inicial, por lo que al reintegrarse a su orbital original, emitirá la energía extra en forma de un fotón, formando al mismo tiempo el plasma característico del gas. Todo esto ocurre en el interior de la cámara de vacío del equipo de erosión iónica. Los átomos erosionados son aquellos expulsados a la fase gaseosa que no están en un estado de equilibrio termodinámico, por tanto, tienden a condensarse a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara. Esto da como resultado el depósito del material en todas las superficies circundantes (Seshan, 2002). En la práctica se usa una variedad de técnicas para modificar las propiedades del plasma, especialmente la densidad de iones.

### 2.4.2 Erosión iónica con Magnetron

Una de las técnicas más sobresalientes para el depósito de películas delgadas se conoce como erosión iónica con magnetron y es aquella que utiliza campos magnéticos transversales a los campos eléctricos en la superficie del cátodo. El sistema asistido por magnetron produce varias modificaciones importantes de los procesos básicos. Los electrones secundarios generados por el blanco, no bombardean al sustrato, pues están atrapados en trayectorias cicloidales cerca del blanco, y por lo tanto no contribuyen al aumento de la temperatura del sustrato. Esto permite el uso de sustratos que son sensibles a la temperatura (por ejemplo, materiales de plástico). Además, esta clase de fuentes de erosión producen altas tasas de depósito que las fuentes convencionales no pueden lograr, por lo que se presta para aplicaciones industriales económicas.

En general, un sistema asistido por magnetron (Figura 15) consiste en una cámara de vacío que en su interior cuenta con dos electrodos, el cátodo y el ánodo, bajo los cuales se colocan imanes permanentes. Mediante una descarga eléctrica que se establece entre el ánodo y el cátodo en un ambiente de baja presión que se puede controlar con el uso de un gas inerte, se genera la ionización de las partículas del gas las cuales son aceleradas hacia el cátodo. El campo magnético modificará la trayectoria de las partículas incrementando el camino libre medio aumentando de esa manera el número de colisiones de iones y electrones con lo que se incrementa eficiencia de erosión.

Los átomos expulsados se pueden condensar sobre un sustrato para formar una película delgada. Este método tiene varias ventajas sobre las técnicas normales de evaporación pues la contaminación de los sustratos es casi nula (Seshan, 2002) . Además, es posible depositar películas de aleaciones que retienen la composición del material original. Por otro lado, este tipo de técnicas requieren de cámaras que soporten presiones menores a  $1.0 \times 10^{-5}$  torr, y una mezcla de gases que típicamente son inertes como el argón (Ar) y nitrógeno (N<sub>2</sub>), sin embargo puede usarse cualquier gas, como el oxígeno (O<sub>2</sub>) en depósitos reactivos.

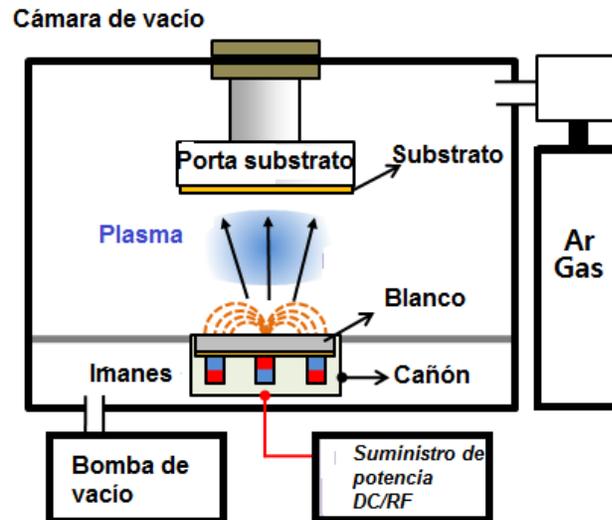


Figura 15. Sistema de erosión iónica con Magnetrón

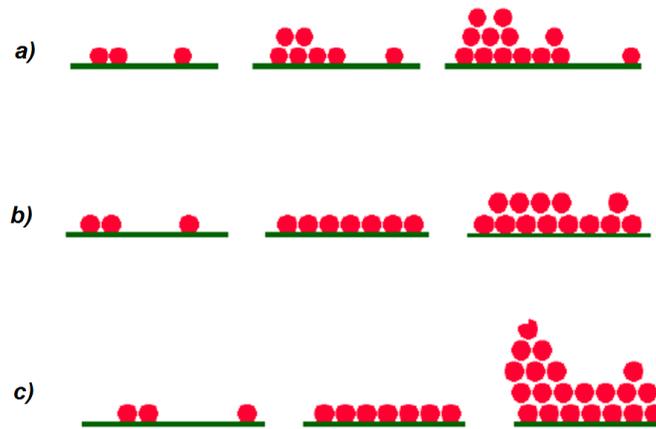
## 2.5 Crecimiento de películas delgadas

Para lograr el crecimiento de películas delgadas es necesario considerar lo siguiente: la emisión de las partículas del blanco, el transporte de partículas al sustrato y por último la condensación de las partículas sobre el sustrato.

Los primeros dos puntos se han descrito con anterioridad en el proceso de erosión iónica. Para el caso de la condensación de las partículas se considera que la nucleación inicia principalmente en los bordes de un material escalonado.

En general si se trata de un material con bordes escalonados o de un material con una superficie irregular, el crecimiento puede ocurrir de tres maneras distintas (Figura 16):

1. Crecimiento en islas (Volmer - Weber): ocurre con la formación de cúmulos (islas) y se debe a que los átomos del material depositado se enlazan más fácil entre ellos que con el sustrato.
2. Capa por capa de crecimiento (Frank - van der Merwe): generalmente son las esperadas por su alta calidad cristalina, ocurre cuando los átomos del material depositado presentan enlaces más fuertes con el sustrato que entre sí mismas.
3. Crecimiento mixto (Stranski - Krastanov): es una combinación entre los dos crecimientos antes mencionados. Inicialmente ocurre el crecimiento capa por capa y posteriormente se producen el crecimiento por islas.



**Figura 16. Crecimiento a) en islas, b) capa por capa y c) mixto**

Además de los tres tipos de crecimiento, existen tres tipos de películas delgadas en base a su cristalinidad:

1. Amorfos: estructuras no-cristalinas.
2. Policristalinas: constituidas por nano o microcristales orientados al azar, separados por las llamadas fronteras de grano.
3. Epitaxial o monocristalina: son totalmente cristalinas y no presentan fronteras de grano.

## Capítulo 3. Técnicas de caracterización

---

Las técnicas de caracterización son aquéllos procedimientos que, mediante equipos o instrumentos científicos, son utilizadas para determinar las propiedades de los materiales que se estudian en su acepción más general. Esto es, sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc.

A continuación se describe brevemente el funcionamiento de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

### 3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Dentro de las ramas de la ciencia y la investigación modernas, es fundamental identificar las fases cristalinas presentes en un material e identificar su estructura cristalina, para ello se recurre a la difracción de rayos X, que es radiación electromagnética con longitud de onda entre 10 nm y 0.01 nm. Estas longitudes de onda son similares en magnitud a las distancias interatómicas cristalinas. La difracción de rayos X es el fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente de la radiación por la materia, representada como puntos en la Figura 17, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

La expresión que permite describir la relación existente entre la longitud de onda de los rayos X y los espacios interplanares de los cristales se conoce como ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

donde:  $n$  es un número que representa el orden de reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (depende del material que produce la radiación),  $d$  es la distancia interplanar del cristal y,  $\theta$  es la ángulo de Bragg o ángulo de incidencia.

Toda estructura cristalina dispersa rayos X, formando su propio patrón de difracción, produciendo una “huella” de su estructura atómica y molecular.

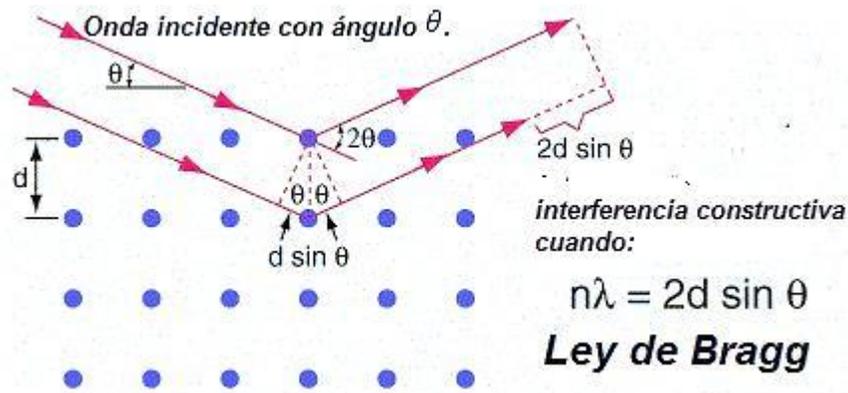


Figura 17. Interacción de ondas planas con un cristal y ley de Bragg (Pecharsky, 2003)

El equipo de rayos X básicamente se compone por un generador que alimenta al tubo de rayos X con voltaje y corrientes preseleccionadas; un tubo de rayos X compuesto por la fuente de electrones (cátodo) y fuente de rayos X (anticátodo de Cu), un goniómetro controlado automáticamente sobre un intervalo angular, un monocromador, un detector de rayos-X, un procesador, el sistema de enfriamiento y una computadora.

### 3.2 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld es una técnica desarrollada por Hugo Rietveld en 1969 para la caracterización de materiales cristalinos. Este método usa una aproximación de mínimos cuadrados para minimizar la diferencia entre un difractograma experimental y un difractograma calculado utilizando un modelo estructural aproximado y unos parámetros que permitan distribuir las intensidades de las diferentes reflexiones en el difractograma. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (*slits*) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc.).

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como  $S_y$  y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

En esta expresión  $y_i$  son las intensidades experimentales del patrón de difracción,  $y_{ci}$  son las intensidades calculadas y  $W_i$  es el peso asignado a cada una de las intensidades, generalmente se adopta el criterio  $W_i = 1/y_i$  (Fuentes, 1999).

La cantidad  $S_y$  es una función complicada de todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. Así, el refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo posible.

Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una función de perfil Pseudo – Voigt (Ecuación 3) que considera una mezcla de función gaussiana y lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales en la disposición aleatoria de la muestra en polvo, es mejor descrita por una función lorentziana mientras que las contribuciones a la forma del pico debido a factores instrumentales pueden serlo mediante una función Gaussiana.

$$\text{Pseudo-Voigt: } (pV): \eta L + (1 - \eta)G \quad (3)$$

donde:  $\eta$  es el parámetro de Gaussianidad que define el pico.

### 3.2.1 Criterios de ajuste para el refinamiento Rietveld

Con el fin de determinar la calidad del ajuste del refinamiento o los criterios de avance del mismo e identificar si el modelo usado es el correcto, existen varios indicadores que permiten juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio. Uno de los parámetros más simples es observando la curva de diferencia entre el difractograma experimental y el obtenido a partir del refinamiento, la cual idealmente debe ser una línea recta. Adicionalmente los criterios de ajuste más utilizados son:

a) Residuo del patrón pesado: ( $R_{wp}$ ), este criterio indica el progreso del refinamiento ya que el numerador contiene la función residuo, que está siendo minimizada. El residuo se puede calcular de la siguiente manera (Carvajal, 2001):

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

b) El valor esperado: ( $R_{exp}$ ), este criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción. La fórmula del residuo del valor esperado se expresa como:

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum w_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

donde :  $N$  es el número de datos observados, y  $P$  el número de parámetros a refinar.

c) El ajuste de  $\chi^2$ . Si el tiempo de la toma de datos fue suficientemente grande, los errores estadísticos serán mínimos, ( $R_{exp}$ ) podrá ser pequeño y  $\chi^2$  podrá ser mayor a 1. Si los datos son obtenidos pobremente, ( $R_{exp}$ ) podrá ser grande y  $\chi^2$  será menor a 1. El valor de  $\chi^2$  debe estar entre 1 y 1.3. Éste se calcula como:

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (6)$$

Los valores del residuo, son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe ser sobreinterpretado. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietvel son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Por lo que se debe incluir la gráfica con las intensidades observadas y la curva de diferencias.
2. No se debe perder el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.

### 3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido o SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope, normalmente se utiliza para producir imágenes bidimensionales de la superficie de una muestra mediante el barrido con un haz enfocado de electrones. Para lograrlo, el equipo cuenta con un filamento que se calienta y que posteriormente se somete a un voltaje de alrededor de 10-30 kV, generando así un haz de electrones que ilumina la muestra. El haz producido, sigue un recorrido a través de la columna del microscopio, la cual se encuentra al vacío (Figura 18 a). El trayecto de los electrones es modificado por un conjunto de bobinas deflectoras. El diámetro del haz se modifica al pasar por las lentes “objetivo” que controlan la cantidad de electrones dentro de éste. Cuando los electrones interactúan con la superficie de la muestra se producen los fenómenos de emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, absorción de electrones, emisión de rayos X y emisión de electrones Auger (Figura 18 b). El fenómeno de mayor importancia para el SEM es el de electrones secundarios que emite la muestra, aquéllos que emergen de la superficie con una energía menor a 50 eV, éstos son colectados por un detector de centelleo que emite fotones cuando es excitado por los electrones incidentes. Esta luz se convierte en una señal eléctrica que pasa por una pantalla de observación donde la imagen es formada línea por línea y punto por punto.

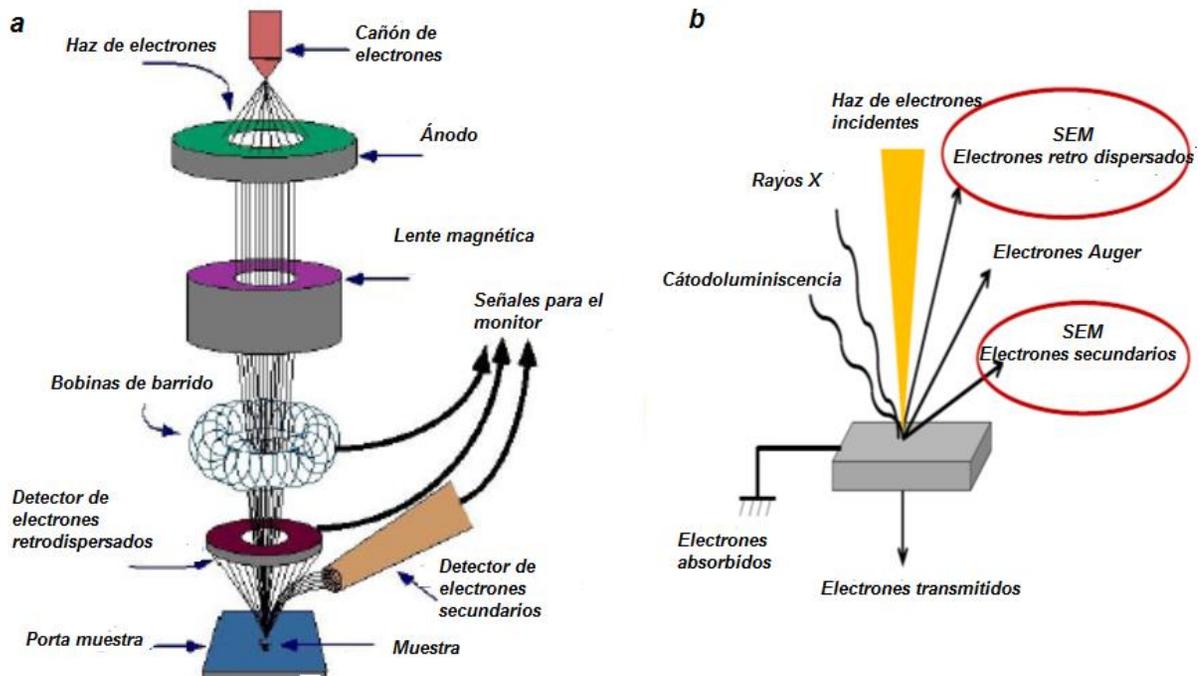


Figura 18. Esquema representativo de un equipo SEM a) Configuración interna y b) fenómenos de interacción con la materia

### 3.3.1 Espectroscopia de energía dispersiva (EED)

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS, EDX o XEDS, por sus siglas en inglés, Energy-dispersive X-ray spectroscopy) es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de muestras de un tamaño de algunos micrómetros cúbicos.

Esta técnica proporciona información acerca de la composición química de las partículas y se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una única estructura atómica, permitiendo caracterizarlos a través de su espectro de emisión de rayos X. Para ello se emplea un haz de alta energía de partículas cargadas, tales como electrones, protones o bien un haz de rayos X. Cuando el haz de electrones colisiona con los electrones de las capas más internas de los átomos de la muestra, saca un electrón de su sitio, creando una vacancia; ésta es ocupada por un electrón de las capas más externas. La transición de la capa externa a una interna genera radiación X. El número y la energía de los rayos X emitidos desde una muestra se pueden medir mediante el espectrómetro de energía dispersiva.

La técnica de EED sólo es aplicable a la detección de elementos con número atómico mayor a 5, el detector de EED junto con el programa involucrado, proveen información sobre el porcentaje atómico y en masa de cada uno de los elementos presentes en la superficie de la muestra.

Para la caracterización morfológica y análisis de EED de este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-5300 bajo un voltaje de trabajo de 15 keV.

### **3.4 Microscopía de fuerza atómica (MFA)**

El Microscopio de fuerza atómica o AFM, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope* es un instrumento capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de la topografía que caracterizan a los materiales en base a sus propiedades físicas. El MFA trabaja en diferentes modos de operación como son el de intermitencia, el de contacto, imagen de fases, no contacto, fuerza magnética y fuerza eléctrica. También se pueden determinar las propiedades físicas de los materiales como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética y mecánicas.

El microscopio de fuerza atómica monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza en el extremo de una ménsula. Las fuerzas de Van der Waals entre la punta y el material de estudio provocan la deflexión de la ménsula, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie generando una micrografía de la superficie.

Todos los equipos de AFM (Figura 19) cuentan con 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibraciones. La punta se selecciona de acuerdo a al tipo de muestra y a las propiedades que se quieren medir, generalmente son de nitruro de silicio. El escáner, comúnmente, tiene forma de cilindro y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado, este a su vez es conectado a un sistema de retroalimentación que permite mantener el

contacto punta-muestra con fuerzas constantes o con una deflexión constante. El margen de operación de un escáner es de  $\approx 100$  micras en movimiento lateral y  $\approx 10$  micras en movimiento vertical.

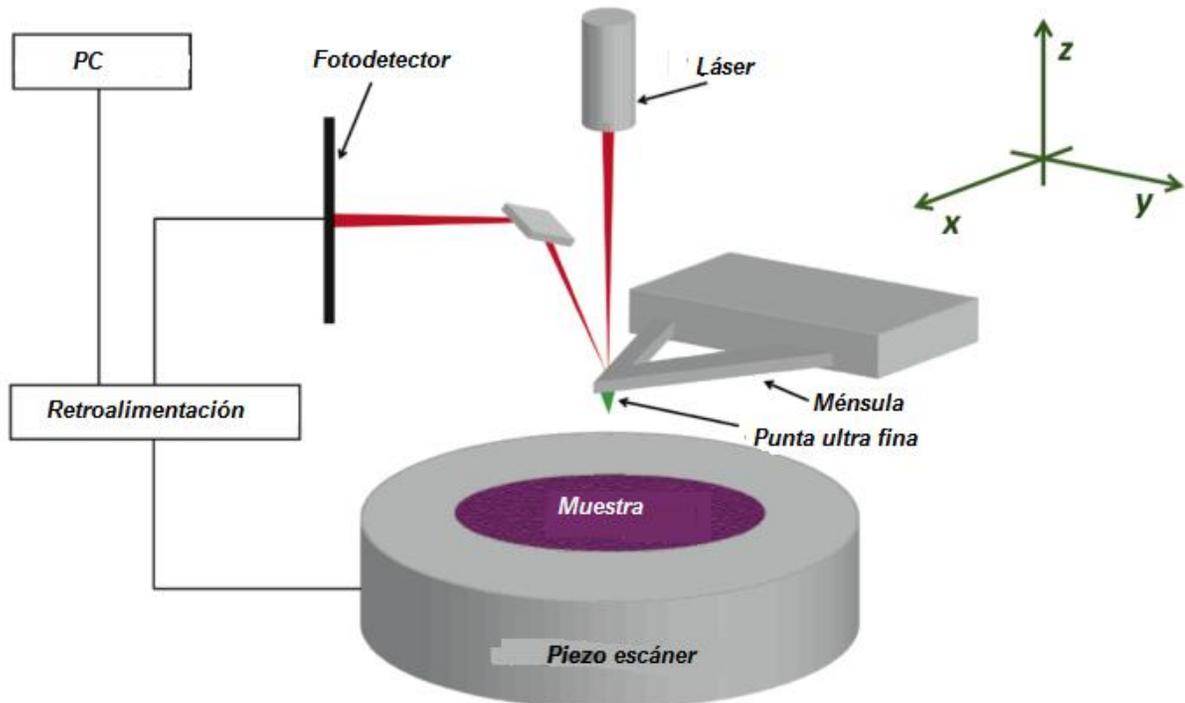


Figura 19. Esquema representativo de un microscopio de fuerza atómica (MFA)

### 3.4.1 Microscopía de Fuerzas por Piezorrespuesta (MFP)

La microscopía de Piezorrespuesta o MFP, por sus siglas en inglés Piezoresponse Force Microscopy, fue implementada en el año de 1992 por Günther *et al.* Con este nuevo método se logró la manipulación de los dominios ferroeléctricos por aplicación de pulsos de voltaje a una punta conductora de un MFA.

De manera general el MFP funciona aplicando un voltaje de corriente alterna entre la punta del MFA y la muestra; como respuesta al voltaje aplicado la muestra se deforma localmente por el efecto piezoeléctrico inverso. Mientras que los dominios se expanden o se contraen con respecto a la señal de la polarización (Figura 20), la orientación de los dominios generan una respuesta en fase para P+ (polarización positiva) y en desfase para -P (polarización negativa). La magnitud de la amplitud es una medida cuantitativa para la constante piezoeléctrica, es decir, la deformación producida en el

material por la aplicación de un campo eléctrico. Si la señal de amplitud tiene profundidad y tamaño simétrico, la respuesta de amplitud es independiente de la dirección de polarización de dominio.

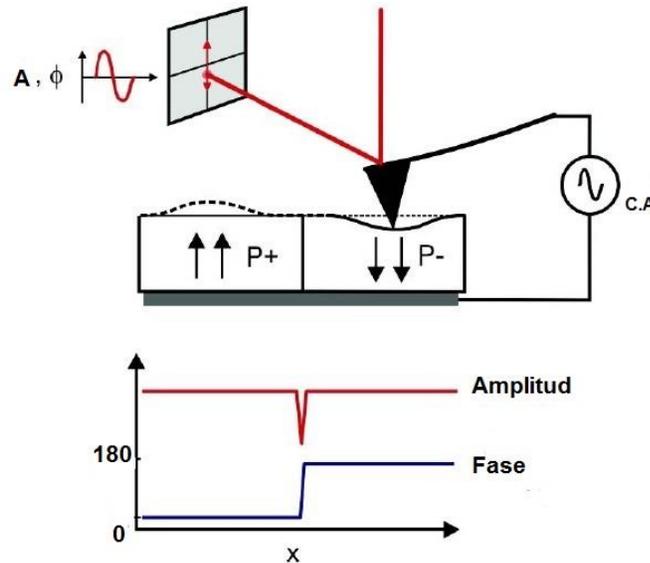


Figura 20. Microscopio de fuerza por piezorrespuesta

### 3.5 Análisis térmico diferencial (ATD) y termo gravimétrico (ATG)

En general un análisis termo gravimétrico y térmico diferencial comprende el estudio de la evolución de las propiedades térmicas y de masa de un sistema cuando este intercambia energía con su entorno, es decir, cuando su entalpía ( $\Delta H$ ) varía bajo el calentamiento en altas temperaturas.

La técnica de ATG (análisis termo gravimétrico) mide las pérdidas en masa ocasionadas por reacciones exotérmicas o endotérmicas de un material. La técnica de ATD o DTA, por sus siglas en inglés, *Differential Thermal Analysis*, mide la diferencia de temperaturas entre una muestra y un material de referencia, térmica, física y químicamente inerte, ambas son sometidas al mismo proceso calentamiento, como se ilustra en la Figura 22.

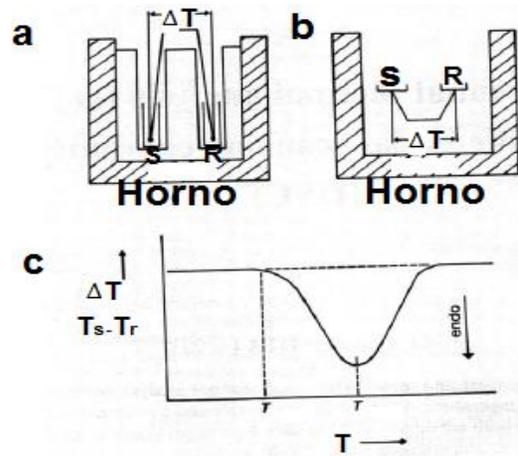


Figura 21. Análisis Térmico Diferencial a) medida clásica, b) flujo de calor, c) curva típica de DTA. S es la muestra y R es la referencia

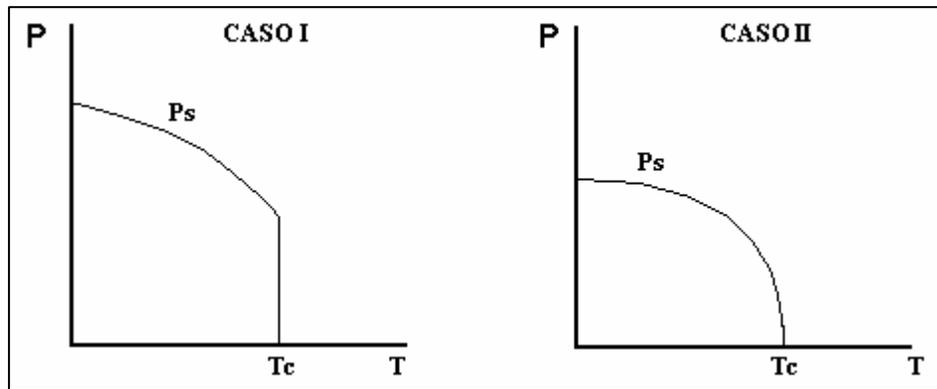
En el caso de que ocurra un proceso endotérmico, es decir que la entalpía sea positiva (+  $\Delta H$ ) se trataría de la fusión de un metal y la temperatura de la muestra,  $T_s$ , sufrirá un retraso respecto a la de la referencia,  $T_r$ , mientras continúa el calentamiento; este tipo de procesos genera picos negativos en la curva. Si ocurre un proceso exotérmico en la muestra ( $-\Delta H$  negativo) se trataría de una oxidación, y la respuesta será en sentido contrario, con picos positivos en la curva.

### 3.6 Permitividad dieléctrica

Para explicar el comportamiento de un material ferroeléctrico es necesario conocer en detalle el balance que existe entre la fuerza de las cargas en la estructura del cristal. Desde el punto de vista del balance de fuerzas entre las cargas eléctricas, ocurren dos casos de transiciones de fase ferroeléctricas (Figura 22). En el caso I, la polarización espontánea salta discontinuamente de cero a un valor finito a temperatura  $T_c$ . En el caso II, la polarización espontánea cae continuamente a cero en  $T = T_c$  y se cumple que:

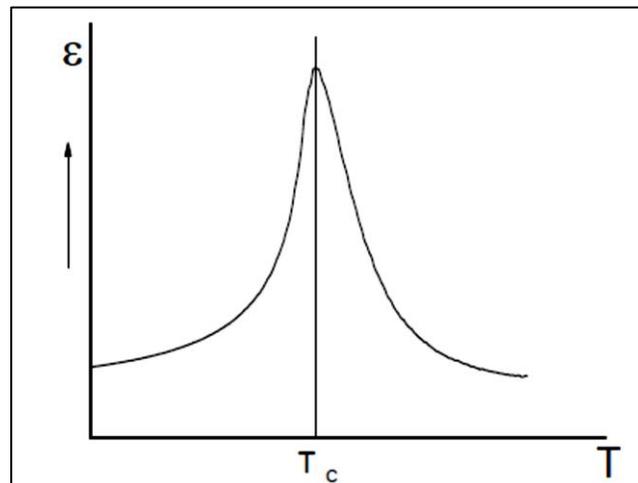
$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c} \quad (7)$$

donde: C es una constante,  $\varepsilon$  es la permitividad del material,  $T_c$  es la temperatura de Curie o temperatura de transición y  $T > T_c$ .



**Figura 22. Variación de la polarización espontánea con la temperatura para transiciones de fase de 1er y 2do orden (Wang, 1981)**

Los casos I y II son conocidos termodinámicamente como transiciones de fase de primer y segundo orden, respectivamente. El caso I involucra un calor latente de transición, mientras el caso II es continuo y decreciente. El comportamiento de la permitividad dieléctrica contra la temperatura se muestra en la Figura 23.



**Figura 23. Comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura**

De manera general se debe considerar un sistema en el que al aplicar un voltaje  $V$  entre dos placas metálicas, paralelas con vacío entre ellas (capacitor), una carga  $Q$  se almacene en dichas placas. La constante de proporcionalidad  $C_0$  entre el voltaje y la carga se puede obtener de  $Q = C_0 V$ , y a esto se le conoce como capacitancia geométrica o de vacío de un condensador. Para un condensador ideal  $C_0 = \epsilon_0 A/d$ , donde  $A$  es el área de las placas y  $d$  es la separación entre ellas.  $\epsilon_0$  es una constante

de proporcionalidad igual a  $8.85 \times 10^{-12}$  F/m conocida como permitividad eléctrica del vacío y el campo eléctrico entre las placas estará dado como  $V/d$ .

La permitividad absoluta está dada por :

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0, \quad (8)$$

donde  $\varepsilon_r$  es la permitividad relativa del material.

La relación más general del capacitor ideal con dieléctrico entre las placas se obtiene usando el vector desplazamiento eléctrico  $\vec{D}$  en el teorema de Gauss generalizado, para un dieléctrico lineal e isótropo donde:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (9)$$

Por lo que al considerar la ley de Gauss y la relación de la ecuación 10, se obtiene la capacidad dieléctrica del capacitor:

$$\oiint \vec{D} d\vec{A} = Q \quad (10)$$

$$\varepsilon E \oiint dA = Q \quad \rightarrow \quad E = \frac{Q}{\varepsilon A}$$

$$\Delta V = \int \vec{E} d\vec{l} \quad \rightarrow \quad \Delta V = Ed \quad (11)$$

De lo anterior se observa que la carga puede ser expresada como:

$$Q = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{V}{d} A = CV \quad (12)$$

Si un material dieléctrico se introduce entre las placas del capacitor, la carga total almacenada se incrementará por un factor  $\varepsilon_r$  cuya magnitud depende del material dieléctrico. Por lo tanto, al medir la capacitancia de un dieléctrico es fácil determinar su permitividad eléctrica.

### 3.7 Caracterización ferroeléctrica

Para medir las propiedades ferroeléctricas se utilizó el equipo “sistema de precisión *LC de Radiant Technologies*”. Dicho equipo se basa en un circuito (Figura 24) que consta de dos capacitores puestos en serie donde uno de ellos es el capacitor a evaluar (este capacitor es la muestra ferroeléctrica bajo estudio). Del circuito se puede obtener un

ciclo de histéresis y con ello hacer una estimación de la polarización espontánea, la polarización remanente y el campo coercitivo. Para estas estimaciones se puede considerar que la polarización de un material ferroeléctrico cualquiera posee la siguiente forma:

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} \quad (13)$$

Teniendo en cuenta que en un condensador de placas paralelas se cumple que  $|\vec{D}| \gg |\epsilon_0 \vec{E}|$  si el material ferroeléctrico exhibe una constante dieléctrica mayor a 20, y  $\vec{P}$  es igual a la carga libre por unidad de área, es decir:

$$P = \frac{Q}{A} \quad (14)$$

En el Sawyer-Tower (Figura 24), el material ferroeléctrico (Cx) está conectado en serie con un condensador lineal de valor  $C_0$ , lo que indica que la carga en ambos es igual. Luego, si  $V$  es el voltaje en el condensador lineal, entonces la ecuación 14 toma la forma:

$$P \approx \frac{C_0 V}{A} \quad (15)$$

Esto indica que la polarización del material ferroeléctrico es proporcional al voltaje en el condensador lineal. La curva de histéresis se obtiene de graficar en el eje Y al voltaje del capacitor de referencia y en el eje X el voltaje total aplicado al circuito. El voltaje recibido por el cerámico ferroeléctrico se puede calcular restando las dos señales o escogiendo el capacitor de referencia tal que sea unas 1000 veces superior al cerámico ferroeléctrico.

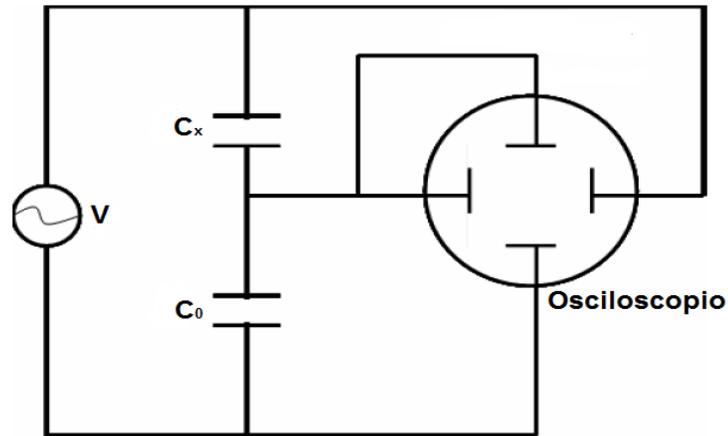


Figura 24. Circuito esquemático Sawyer-Tower

### 3.8 Medición Volt-Ampérica

La curva volt-ampérica de una celda fotovoltaica bajo iluminación, es la curva I-V de un diodo en oscuridad, tal y como se muestra en la Figura 25, a la cual se le superpone la corriente generada por la luz. También se muestra el circuito equivalente de una celda solar: un diodo semiconductor que se convierte en generador de corriente cuando incide la luz sobre su superficie.

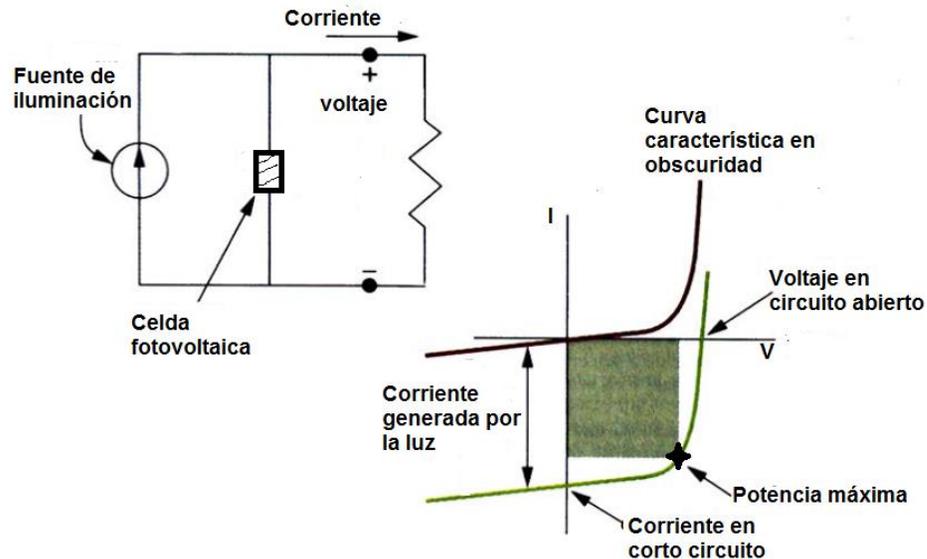


Figura 25. Curva I-V de una celda fotovoltaica en oscuridad y bajo iluminación. Se muestran el valor de la corriente de corto circuito, el voltaje a circuito abierto y el punto de máxima potencia. También se ilustra el circuito equivalente de una celda solar bajo iluminación

De las curvas I-V se observa que la luz tiene el efecto de desplazar la curva hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída. Si a la corriente de la celda fotovoltaica bajo oscuridad se le suma la corriente generada por la luz se tiene:

$$I = I_{cs} \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (16)$$

donde  $I_L$  es la corriente generada por la luz,  $I_{cs}$  es la corriente de corto circuito en oscuridad y  $n$  es el factor de idealidad, típicamente de 1.

Sin embargo para un material ferroeléctrico Fridkin *et al*, determinaron que la formación de una corriente constante ( $I_{sc}$ ) bajo iluminación está relacionada con la naturaleza no centrosimétrica del ferroeléctrico, lo que provoca una distribución asimétrica de los portadores de carga y por tanto a la movilidad de los portadores bajo la aplicación de una radiación electromagnética. La corriente total a través del ferroeléctrico ( $I_T$ ) se puede describir como:

$$I_T = I_{sc} + (\sigma_s + \sigma_L)E \quad (17)$$

donde  $\sigma_{os}$  y  $\sigma_L$  son la conductividad en oscuridad y la fotoconductividad del material ferroeléctrico, respectivamente. El valor de del voltaje en circuito abierto  $V_{oc}$  cuando  $I = 0$ , se puede describir como:

$$V_{oc} = Ed = \frac{I_{sc}}{\sigma_{os} + \sigma_L} d \quad (18)$$

El modelo de corriente de desplazamiento (*shift current*), predice un valor elevado para  $V_{oc}$  bajo una iluminación intensa que en conclusión producirá un valor considerable para  $I_{sc}$  (Yongbo *et al.* 2014).

La conversión de potencia que puede ser extraída de una celda ferroeléctrica se conoce como factor de llenado (**FF**) y se define como la razón entre la potencia máxima obtenida ( $I_{mp} \cdot V_{mp}$ ) y el producto de la potencia de salida ( $I_{sc} \cdot V_{oc}$ ), valores que pueden ser determinados apartir de la curva I-V. Con estos parámetros se puede obtener la eficiencia ( $\eta$ ), definida por la energía eléctrica de salida ( $P_{sa}$ ) entre la energía incidente y

absorbida por la muestra ( $P_{en}$ ), representada en la siguiente ecuación donde  $I_{sc}$  comúnmente es sustituida por la densidad de corriente en corto circuito ( $J_{sc}$ ):

$$\eta = \frac{P_{sa}}{P_{en}} = \frac{I_{cs} V_{oc} FF}{P_{en}} \quad (19)$$

## Capítulo 4. Experimentación y caracterización

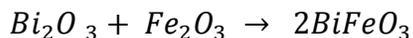
---

En este capítulo se presentan detalles experimentales en la fabricación del cerámico de BFO y BLFO, la preparación de los sustratos de STO, DSO y el depósito de las películas nanoestructuradas de BFO y BLFO por la técnica de erosión iónica.

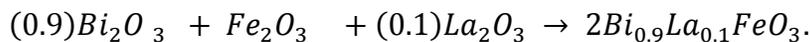
### 4.1 Método de preparación del cerámico de BFO

Los cerámicos preparados en este estudio fueron el  $\text{BiFeO}_3$  y el  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ , sinterizado en el laboratorio de Cerámicos y Ferroeléctricos del Centro de Nanociencias y Nanotecnologías (CNyN) de la UNAM.

La ecuación estequiométrica de la reacción para la obtención del BFO es la siguiente:



La ecuación estequiométrica para la obtención del cerámico de  $\text{BiLaFeO}_3$  es:



La composición del  $\text{BiFeO}_3$  se preparó a partir de la síntesis en estado sólido de los reactivos:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99.99%, metal basis, Alfa Aesar), para el caso del  $\text{BiLaFeO}_3$  se utilizó además el  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%, metal basis, Alfa Aesar).

En este trabajo se realizó la mezcla de los materiales con ayuda de un mortero de ágata durante 5 h, posterior al primer molido, los precursores se molieron en un agitador magnético con alcohol-isopropílico como medio humectante a una temperatura de 50 °C y 400 RPM durante 24 h. Se seleccionó esta velocidad con el fin de mantener en suspensión a los materiales de partida.

Al concluir el proceso de agitación magnética se decantó la solución y se eliminó el medio humectante en un horno por 5 h a 80 °C. A continuación se molió una vez más por 2 h en un mortero de ágata y calcinó a una temperatura de 725 °C por 60 min (horno 1400 de Thermolyne). Al concluir el calcinado, el material fue molido nuevamente y se agregó con un agente aglutinante (alcohol polivinílico al 10%), en una relación de 3 gramos de polvo por 1 gota de agente aglutinante, esto con el fin de asegurar la adherencia de los polvos en una sola pieza. Posteriormente se coló el polvo

dentro de un troquel de 2 pulgadas de diámetro y se prensó con una presión de 15.5 toneladas para conseguir el blanco en verde.

El material fue ubicado sobre una lámina de alúmina y se sinterizó a 850 °C durante 20 min (horno 48000 de Thermolyne), el proceso de sinterizado se muestra en la Figura 26.

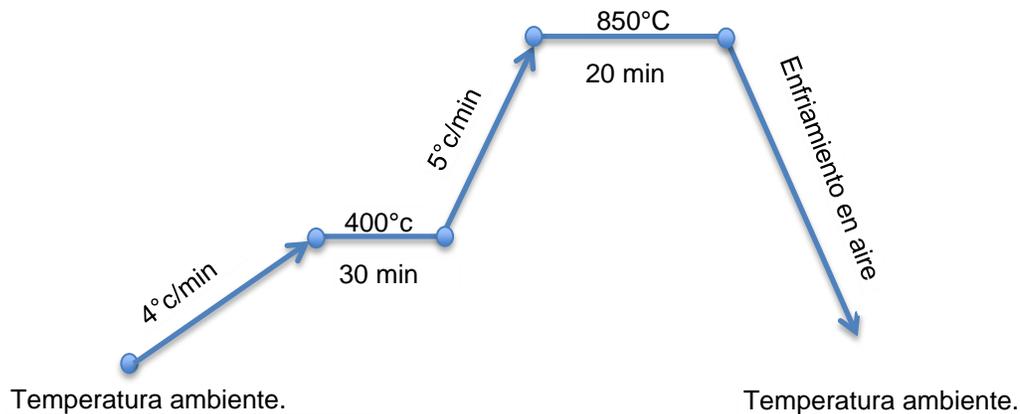


Figura 26. Rampa de temperatura-tiempo para la sinterización de los cerámicos

## 4.2 Caracterización de los cerámicos de BFO y BLFO

### 4.2.1 Densidad teórica y experimental

La densidad se define como la masa por unidad de volumen y es una propiedad intensiva de los cuerpos.

A partir de las características de la red cristalina, puede obtenerse la densidad teórica del material mediante la siguiente expresión.

$$\rho = \frac{N_{\text{átomos}} * m}{N_A * V_c} \quad (20)$$

donde  $\rho$  es la densidad [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $N_{\text{átomos}}$  es el número de átomos en la celda unidad,  $N_A$  el número de Avogadro [ $\text{mol}^{-1}$ ],  $m$  la masa y  $V_c$  es el volumen de la celda unitaria primitiva [ $\text{cm}^3$ ].

El volumen de la celda unidad viene dado por la expresión.

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (21)$$

donde  $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3$ , que corresponde al vector base de la red que es igual a 3.965Å para el BFO.

Las medidas experimentales que determinan la densidad del material pueden ser muy simples; desde el ya conocido principio de Arquímedes que dice: “**todo cuerpo sumergido en el seno de un fluido, sufre una fuerza ascendente (empuje) cuyo valor es igual al peso del fluido desalojado por el cuerpo**”, y el método utilizado en este trabajo que consiste en medir la masa del material cerámico entre el volumen del mismo.

#### 4.2.2 Difracción de rayos X del BFO y el BLFO

Para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras y determinar la estructura cristalina del BFO y del BLFO, se empleó el análisis de las posiciones, intensidades y forma de los picos asociados a las múltiples reflexiones de Bragg. La difracción de rayos X se realizó con el difractómetro de Philips X'pert Pro MPD con configuración Bragg-Brentano, detector PW3011 y radiación CuK $\alpha$ 1 ( $\lambda=1.5406$  Å). Con paso de 0.02° en un intervalo de barrido de 2 $\theta$  de 10° a 70° y tiempo de 0.5 s por paso.

Del análisis cualitativo de la posición de los picos se pueden identificar las dimensiones de la celda y tipo de estructura. Mediante el análisis cuantitativo de las intensidades de los picos se puede identificar la posición de los átomos, a partir del factor de estructura y de la forma de los picos se pueden conocer los defectos y el desorden del cristal (Pecharsky y Vitali. 2003).

Los resultados del difractograma del cerámico de BFO y del BLFO (Figura 27) se identificaron con la ficha experimental PDF#01-071-2494 de la Base de Datos de Estructuras Cristalinas Inorgánicas (ICSD, por sus siglas en inglés, *Inorganic Crystal Structure Database*). En mencionada ficha se caracterizó al BFO con una estructura cristalina romboédrica tipo perovskita con simetría del grupo espacial  $R3c$  (No. 161), parámetro de red  $a = 3.960$ ,  $\alpha = 89.500$ .

El tamaño de grano de las diferentes muestras se calculó con ayuda del programa *Scion image*.

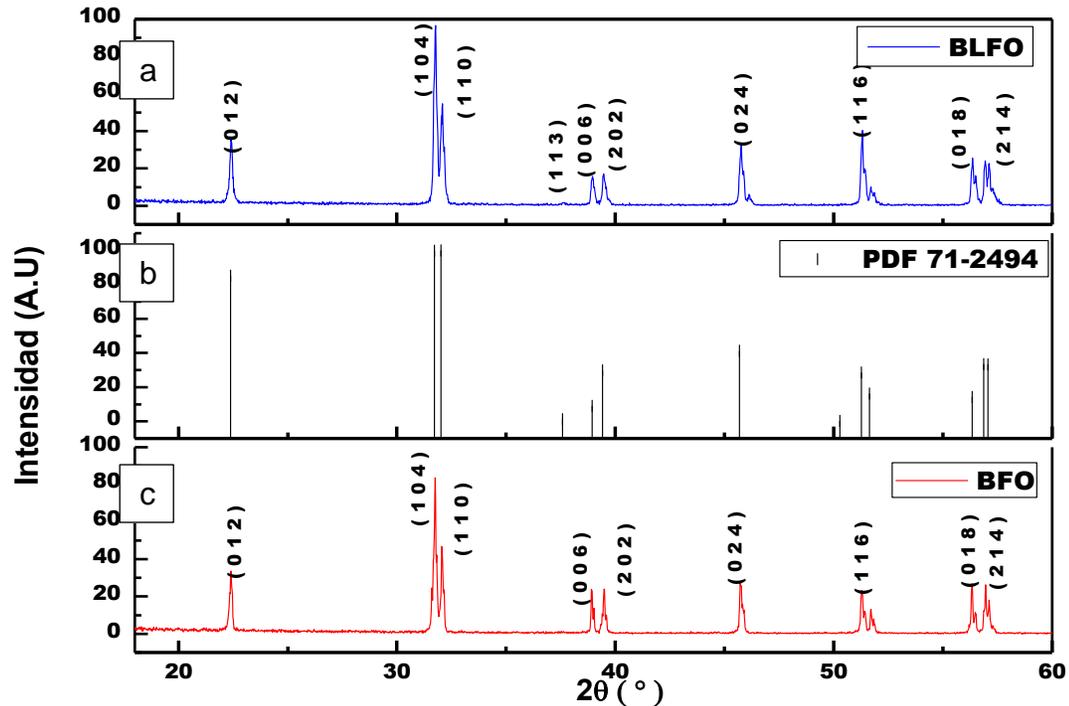


Figura 27. a) Difractogramas del BLFO sinterizado a 850 °C, b) datos de la ficha PDF 01-071-2494 para el BFO y c) difractograma del BFO sinterizado a 850 °C

### 4.2.3 Refinamiento Rietveld del BFO y BLFO

Uno de los principales problemas durante el análisis de los rayos X es la identificación de fases cristalinas existentes en muestras policristalinas que presentan picos de difracción que se superponen y por consiguiente dificultan la determinación de la estructura cristalina de cada una de ellas. Por esa misma razón se utilizó el refinamiento para determinar la existencia de las fases en el BLFO e identificar la estructura real.

Para poder aplicar el método de Rietveld, se tomaron en cuenta los siguientes requisitos: 1) la muestra que se midió es cristalina, 2) las fases presentes son identificables, 3) contar con los grupos espaciales, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina y parámetros de red, 4) la medida de la muestra fue lenta, con un paso de 0.02 a un intervalo de 0.5 s.

El primer paso para realizar el refinamiento Rietveld es la identificación de las fases cristalinas presentes en el material. En este trabajo en particular no se evidencia la presencia de fases secundarias en ninguno de los difractogramas. Los datos cristalográficos del BFO se tomaron de la ficha No. 01-071-2494, donde se indica que la estructura cristalina es romboédrica; y puede ser representada como una celda hexagonal con parámetros de red  $a_{\text{hex}}$  (Å) =  $b_{\text{hex}}$  (Å) = 5.5876 y  $c_{\text{hex}}$  (Å) = 13.8670, ángulos entre ejes  $\alpha = \beta = 90$  y  $\gamma = 120$ . La posición de los átomos en la celda se muestra en la tabla 3.

**Tabla. 3 Posición de los átomos dentro de la celda hexagonal**

Átomo	Sitio	X	Y	Z
Bi	6a	0.00000	0.00000	0.00000
Fe	6a	0.00000	0.00000	0.22120
O	18b	0.44300	0.01200	0.95430

Para realizar el refinamiento Rietveld se utilizó el software libre FullProf-Suite ver.2014. Este programa usa la extensión “.dat” y los archivos que genera son de extensión “.PCR”, donde se almacenan los siguientes datos: Título de la muestra a refinar, título del fichero PCR, variables de control, datos del experimento, variables de convergencia, átomos en la celda y parámetros de microestructura (Carvajal, 2001).

Para llevar a cabo el refinamiento del BFO y del BLFO se empleó la función Pseudo-Voight. Los criterios de ajuste que arroja el programa están definidos en el capítulo anterior y son:  $R_{\text{wp}}$ ,  $R_e$ ,  $\chi^2$ ,  $R_B$  que es indicador de las posiciones de Bragg.

#### 4.2.4 Estudio dieléctrico del BFO y el BLFO

Para este estudio se prepararon discos cerámicos con electrodos de pintura de plata, hornada a 600°C por 5 min para secar y mejorar el contacto de los electrodos. Las pérdidas dieléctricas se midieron en el equipo RLC HP 3238 de *Radiant Technologies*, con una tasa de calentamiento de 1°C/min hasta los 850°C, en un intervalo de frecuencias de 20Hz a 1Mhz.

### 4.3 Optimización por ataque químico BOE

Una de las claves en el desarrollo de las películas delgadas radica en el controlar su crecimiento, por ello, es indispensable realizar un tratamiento químico, térmico o abrasivo que mejore las propiedades de enlace superficial de la futura película.

Los sustratos monocristalinos de STO y DSO comerciales, presentan una elevada calidad cristalina y una baja rugosidad superficial, sin embargo, estas características no son suficientes para garantizar una orientación cristalográficamente aprovechable. En general el STO comercial presenta terminaciones atómicas del tipo AO y BO<sub>2</sub>, de la estructura perovskita ABO<sub>3</sub> (Figura 28); el reacomodo de estas terminaciones puede contribuir a un crecimiento altamente texturado o bien epitaxial.

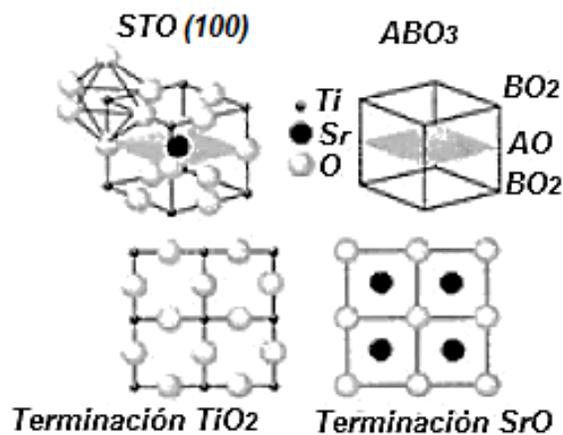


Figura 28. Estructura del STO (100) y sus dos posibles terminaciones atómicas TiO<sub>2</sub> y SrO

El

método BOE del inglés *Buffered Oxide Etch* (ataque químico *buffer* de óxidos) consiste en el ataque selectivo de la terminación SrO mediante un baño en la solución de NH<sub>4</sub>F-HF, con un pH que oscila entre los 3.7 y 4.6. De manera general se trata de una mezcla de base HF que controla el crecimiento de los óxidos, con lo que la superficie es “atacada” a temperatura ambiente para obtener un relieve topográfico escalonado con terminación de TiO<sub>2</sub>.

La tasa de ataque químico debe ser controlada para evitar daños en la muestra por sobreexposición. La forma más fácil para ajustar dicha remoción de ataque químico es

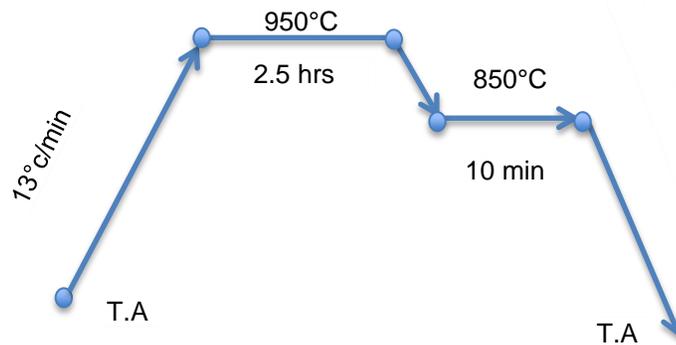
controlando el pH de la solución. Para un ataque más agresivo se emplea un pH de aproximadamente 3.7. Con éste se puede llegar a reducir 1 nm/s, si el pH aumenta alrededor de 4, la tasa de remoción se reduce alrededor de 0.1 nm/s, además, la velocidad del ataque químico también depende de la orientación cristalográfica del sustrato en cuestión. Si los escalones son paralelos a la dirección [110], la velocidad de ataque químico es 1.4 veces más rápida que cuando los escalones son paralelos a la dirección [100] o [010] (Kobayashia *et al.* 2005).

### **4.3.1 Preparación del STO y el DSO**

El primer punto a considerar antes de aplicar el BOE es la limpieza del sustrato, se debe tener un material suficientemente limpio, con ello se evitan defectos producidos por sobreexposición al BOE y por contaminantes.

La limpieza se realizó por baño ultrasónico en tricloroetileno, acetona y alcohol isopropílico durante 15 min respectivamente, al finalizar, el sustrato fue secado con un flujo de argón y se sumergió en una mezcla de 250 ml de agua desionizada más 400 µl de BOE (Shinkosha Co.) durante 14 min. Posteriormente se limpió con un flujo de agua desionizada para remover todo el químico posible, acto seguido, se colocó en el baño ultrasonico con agua desionizada por 15 min. Al finalizar la limpieza en agua, se secó nuevamente con un flujo de argón.

Para mejorar el proceso de ataque químico, se recurrió al tratamiento térmico con temperatura máxima de 950 °C (Figura 29).



**Figura 29. Rampa de tratamiento térmico de los sustratos**

### 4.3.2 Caracterización topográfica

Para verificar si la preparación de los sustratos y el crecimiento de las películas delgadas es adecuado, es necesario hacer uso del MFA, con el que se observó la topografía de cada sustrato, ello nos permitió identificar el reacomodo superficial y la rugosidad que sufre cada material. Para este análisis se utilizó el modo de operación de contacto (CM) que, entre sus principales ventajas, destacan la velocidad de barrido de la superficie, la resolución atómica y los cambios bruscos en la topografía (cambios permitidos por el equipo); más adelante se empleó la técnica de MFP.

La caracterización se realizó en el equipo *Park System XE-70*. El análisis se llevó a cabo en una superficie de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (Figura 30). En esta superficie se observó la rugosidad del material antes de su tratamiento.

El análisis de piezorespuesta se realizó bajo un voltaje de 2 V en corriente alterna y voltaje de polarización de 10 V en corriente directa, con una frecuencia de 70kHz. Se utilizaron puntas *Electricon-G* de longitud de 450  $\mu\text{m}$ , frecuencia de resonancia libre de 13 kHz, constante de fuerza de 0.2 N/m, cubierta conductiva de 5 nm de cromo y 25 nm de platino de *BudgetSensors*.

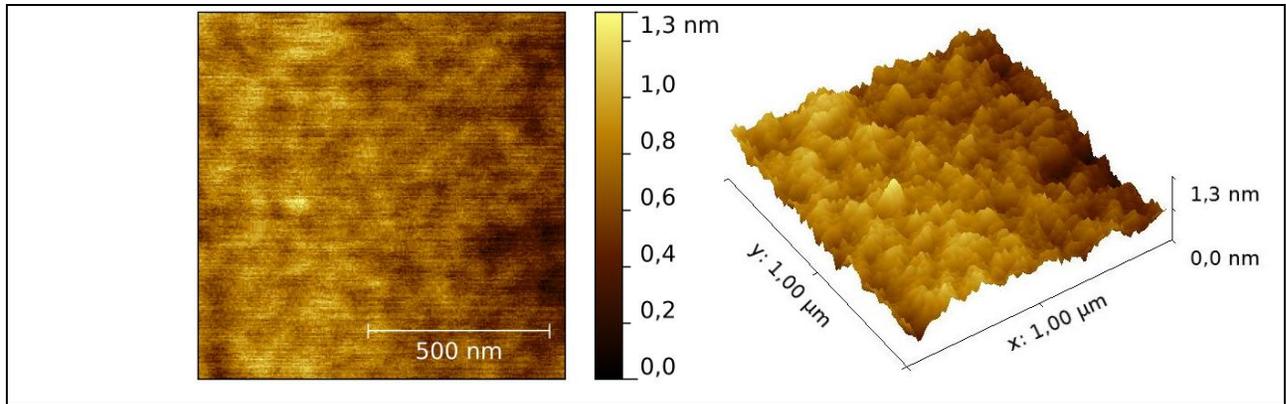


Figura 30. Topografía del STO (100) sin tratamiento vistas en 2D y en 3D

#### 4.4 Depósito de películas delgadas

El depósito de las películas delgadas se llevó a cabo en el equipo de erosión iónica del CNyN de la UNAM, donde se establecieron los parámetros de depósito con base en la literatura consultada y a investigaciones anteriores del grupo de ferroeléctricos del CNyN. Con el fin de mejorar la transferencia térmica entre el calefactor y el sustrato se empleó pintura térmica de plata, # 7440-22-4 de la compañía SPI.

El esquema utilizado para realizar el depósito de se muestra en la Figura 31. Para el crecimiento de BFO sobre sustratos de STO y DSO, previamente se consideró el uso de sustratos de Si (100), por su uso generalizado en la industria electrónica.

Las hipótesis de crecimiento para el STO (100) y el Si (001) es diferente. El STO es inerte al BFO; ambos poseen una estructura cristalina similar, y el desacople de las redes en la dirección  $\langle 001 \rangle$  es sólo del 1,4 %. El BFO tiene desacople con el Si (001) igual a 37 %. Sin embargo, el BFO puede crecer policristalino bajo estas condiciones. Por lo que se estudiaron los parámetros de depósito (Tabla 4) para el Si (100), DSO (110) y STO (100).

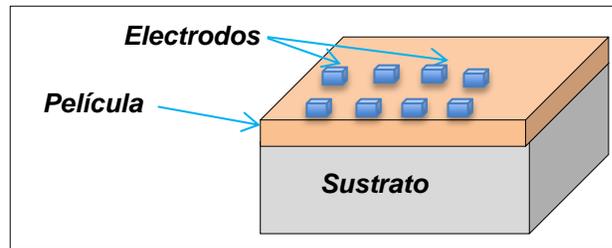


Figura 31. Esquema representativo del depósito de BFO y de los electrodos de Pt

Tabla 4. Condiciones de depósito para el BFO y el BLFO

	Sustrato	Blanco	Presión Base	Distancia blanco-sustrato	Temperatura de trabajo	Potencia (RF)	Tiempo de depósito	Presión de trabajo
Parámetros de depósito	STO (100)	BFO	$2.8 \times 10^{-5}$ Torr	5 cm $\pm$ 0.5	700 °C - 750 °C	100 Watts	15 min	10 mTorr
	DSO (100)						15 min	
	Si (111)						4 hrs	

## 4.5 Depósito de electrodos

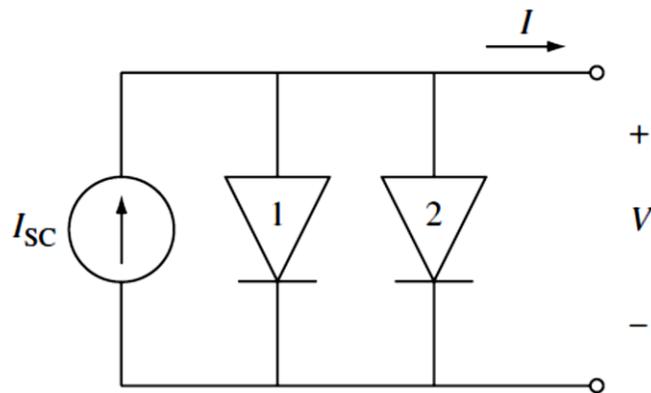
El depósito de electrodos es indispensable para poder realizar la caracterización fotovoltaica, en este trabajo se emplearon electrodos de platino (Pt) sobre la superficie de las películas de BLFO y BFO. El depósito se realizó con el equipo de erosión iónica V3 del CNYN bajo las condiciones establecidas en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones para el depósito de electrodos

	Tipo de sustrato	Blanco	Presión Base	Distancia blanco-sustrato	Temperatura de trabajo	Potencia (RF)	Tiempo de depósito	Presión de trabajo
Parámetros de depósito	BFO/STO	Pt	$2.8 \times 10^{-3}$ Torr	5 cm $\pm$ 0.5	Ambiente	100 Watts	7 min	10 mTorr
	BFO/DSO							
	BFO/Si							

## 4.6 Caracterización fotovoltaica

La corriente de corto circuito ( $I_{cs}$ ) y la corriente de saturación en obscuridad están dadas por ecuaciones complejas (Luque *et al.* 2003) que dependen de la estructura cristalina, las propiedades del material bajo estudio y las condiciones de funcionamiento. No obstante se puede identificar el funcionamiento del sistema mediante el análisis de las ecuaciones 16, 17 y 18, con las que se puede modelar el sistema fotovoltaico como una fuente de corriente ideal en paralelo con uno o tantos diodos como sean necesarios (Figura 32).



**Figura 32. Modelo de una sistema fotovoltaico. El diodo 1 representa la recombinación en estados neutros, mientras el diodo 2 representa la recombinación en la región de agotamiento o de unión entre la película y los electrodos (Luque *et al.* 2003)**

El análisis fotovoltaico se realizó con el electrometro *KEITHLEY* 6217A y la estación de pruebas eléctricas con micromanipuladores del laboratorio de materiales ferroeléctricos del CNyN.

Para las mediciones volt-ampéricas se eliminó cualquier fuente de luz que pudiera afectar de manera directa o indirecta a las mediciones del equipo y se trató a los electrodos ( $40 \mu\text{m} \times 125 \mu\text{m}$ ) como ideales. En la parte final de la caracterización se empleó una lámpara UV de 365 nm de longitud de onda, con  $310 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , y se polarizaron las muestras con un campo máximo de 5 V durante 5 min.

## Capítulo 5. Resultados y discusión

---

En este apartado se reportan los resultados obtenidos durante la parte experimental, desde la sinterización de los cerámicos de BFO y de BLFO, su caracterización por ATD y ATG, caracterización por rayos X, caracterización dieléctrica, refinamiento Rietveld, preparación de sustratos, caracterización por MFA y MFP, caracterización óptica y por último el análisis volt-ampérico de las películas delgadas.

### 5.1 Análisis ATD y ATG del BFO y BLFO

La Figura 33 muestra las curvas de ATD y ATG para los precursores formadores de los cerámicos BFO puro y BFO impurificado con lantano (La,  $x = 0.1$ ), ambos con estequiometrias adecuadas. Los análisis se realizaron a partir del material previamente calcinado a 700 °C, y bajo una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Los picos alrededor de los 792 °C para el BLFO pueden interpretarse como la transición ferro (romboédrica ó  $\alpha$ ) – ferro (ortorrómbica ó  $\beta$ ) del estado ferroeléctrico, y los encontrados en el BFO entre los 792 °C a los 830 °C se pueden interpretar como la transición de fase  $\alpha$  a  $\beta$  del BiFeO<sub>3</sub>. El sistema de BLFO presenta una disminución de la T<sub>c</sub> de los 830 °C a los 792 °C, en relación a la observada en el BFO. Los picos a mayores temperaturas indican el cambio de fase sólida a líquida del material.

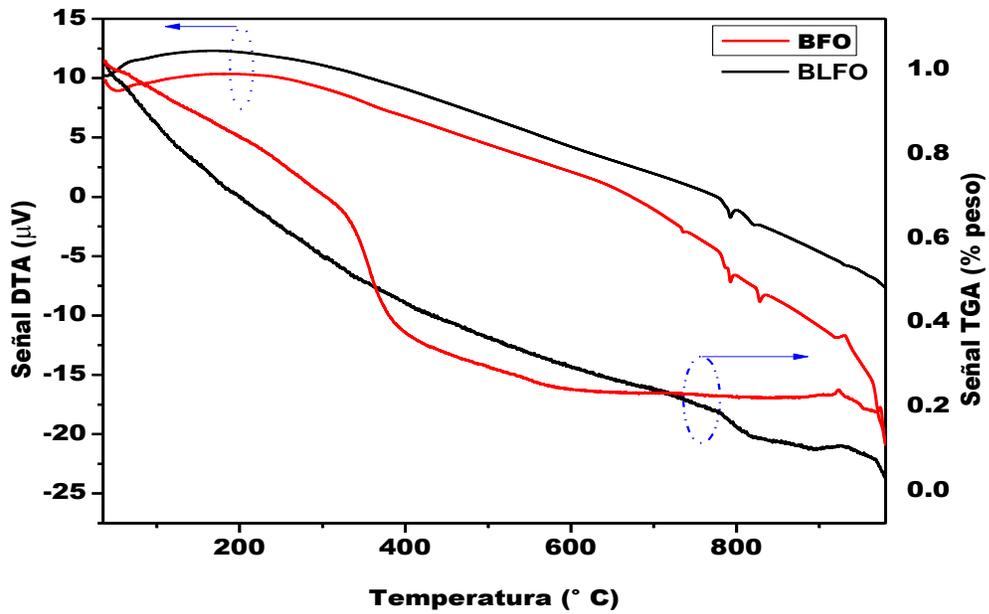


Figura 33. Curvas de ATD y ATG para el BFO y el BLFO

Un análisis más detallado en torno al cambio exotérmico (Figura 34) de las muestras, distingue la presencia de un grupo de picos, el primero de ellos entre los 300 °C y 400 °C es particularmente interesante, pues, se asocia con el punto de fusión del bismuto, lo que involucra una pérdida del mismo reactivo y por tanto una estequiometría diferente a la calculada. En el caso del BLFO no es observable, sino hasta los 800 °C, pues el lantano propicia el incremento del punto de fusión del bismuto (Zhang *et al.* 2012), hecho observable en la Figura 34.

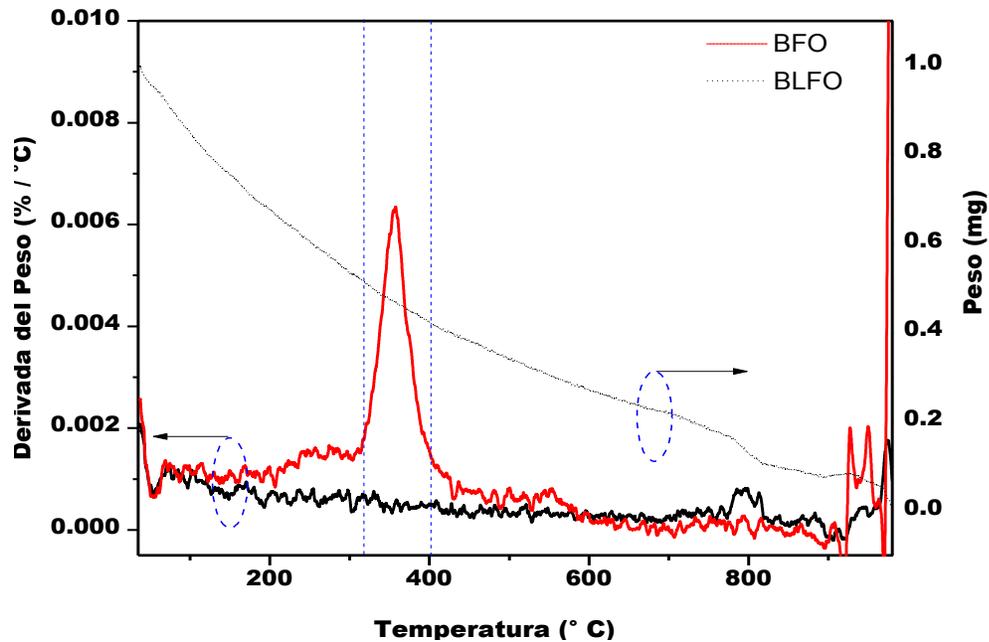


Figura 34. Curvas diferenciales de TGA para el BFO y el BLFO

## 5.2 Caracterización estructural y química de los cerámicos de BFO y del BLFO

En este apartado se muestran los resultados observados en la preparación de los cerámicos de BFO y de BLFO. En cualquier caso ambos se sintetizaron a una temperatura de 850 °C/20 min para obtener los blancos de erosión iónica con dimensiones de 5 cm de diámetro por 0.98 cm de espesor (Figura 35).

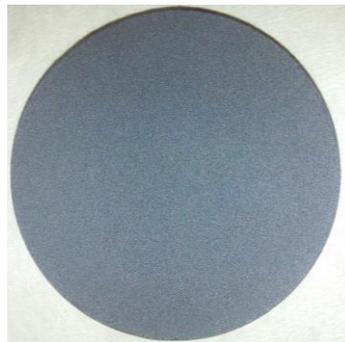


Figura 35. Cerámico de BFO

Durante la etapa de caracterización estructural de los cerámicos se ha empleado la técnica de difracción de rayos X. Los resultados del difractograma para distintas

pastillas de BFO (Figura 36) se identificaron con la ficha PDF 01-71-2494 para el  $\text{BiFeO}_3$ . Además, se identificaron segundas fases que corresponden al  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  representado como (\*), fases del  $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$  (") y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (°).

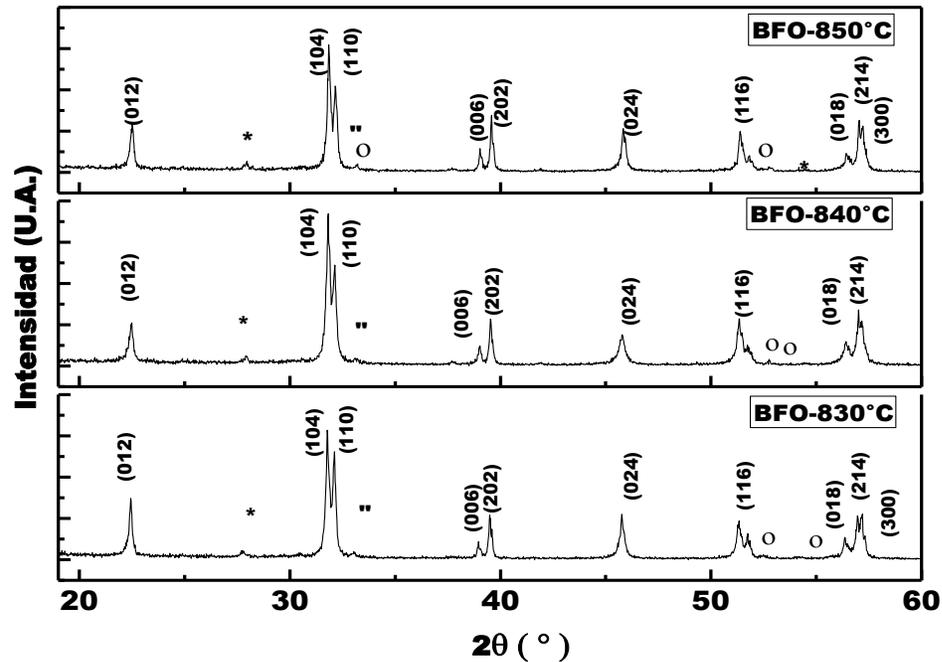


Figura 36. Difractograma del cerámico de BFO sinterizado a diferentes temperaturas, 850 °C, 840 °C y 830 °C

La evidencia de segundas fases sugiere que el proceso sinterización no se realizó durante el tiempo suficiente o bien que la temperatura empleada no fue la ideal para evitar dichas formaciones. Es posible apreciar los picos característicos de la estructura perovskita distorsionada romboédricamente en los ángulos  $2\theta = 22.386, 31.7246$  y  $32.0087$ .

La presencia de fases secundarias en el intervalo de sinterización de 830 °C a los 850 °C, generó discusión sobre el proceso de preparación del cerámico, por lo que se rectificaron los pasos de preparación a los ya indicados en el capítulo 4. Los resultados finales del mejoramiento del cerámico de BFO se observan en la Figura 37.

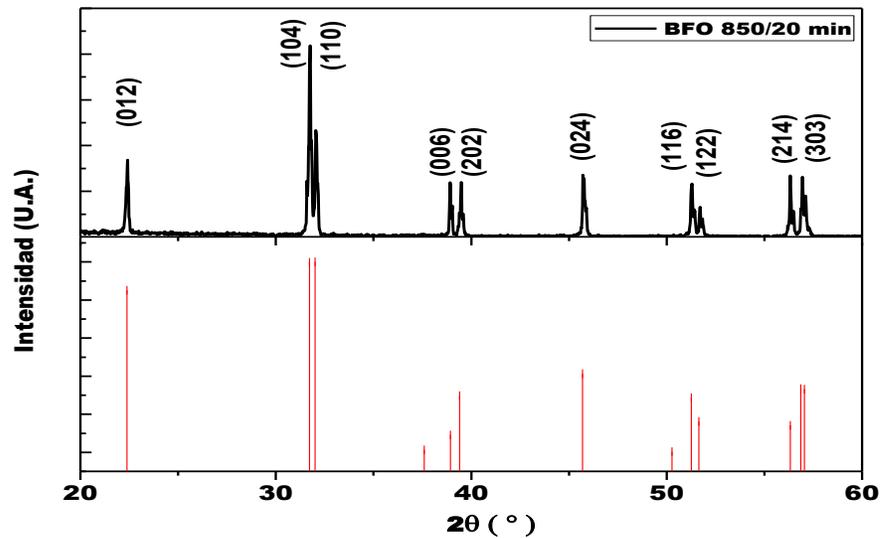


Figura 37. Difractograma del cerámico de BFO sinterizado a 850 °C

En el difractograma (Figura 38) del cerámico de BLFO, se observó una estrecha relación entre las diferentes temperaturas de sinterización, desde los 835 °C hasta los 860 °C. Pese a que el difractograma a 860 °C muestra una similitud importante con la posición de los picos de BFO en fase  $\alpha$  (romboédrica), los picos son realmente representativos de la fase  $\beta$  (ortorrómbica), en el ángulo  $2\theta = 39.964$ .

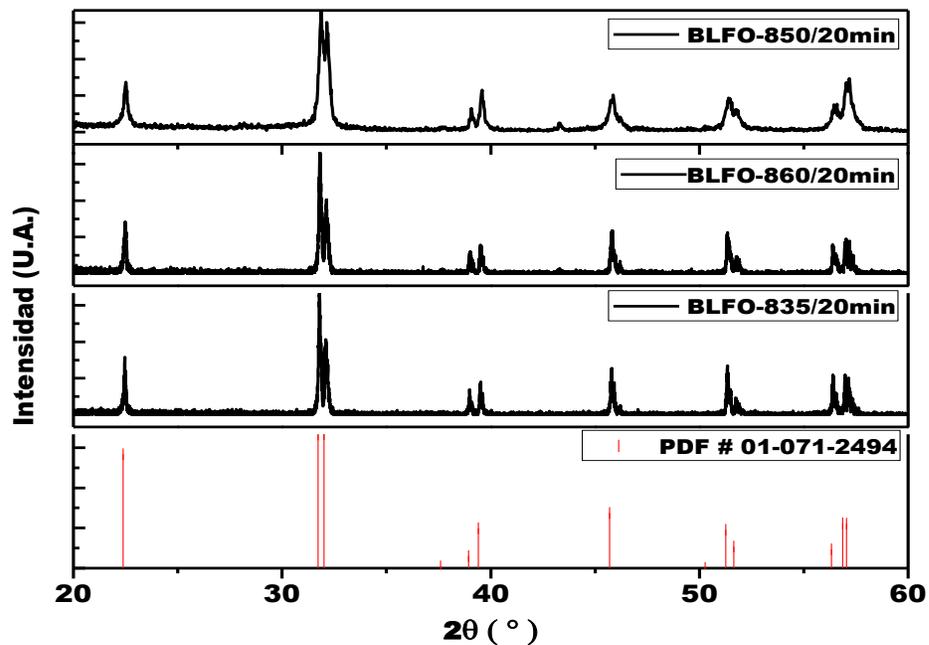


Figura 38. Comparación de la difracción de rayos X para los cerámicos de BLFO

Tras el análisis de las patrones de difracción se determinó que el mejor caso para la preparación del cerámico corresponde al BLFO sintetizado a 850 °C / 20 min, esto por presentar todos los picos de difracción característicos y no mostrar fases secundarias. El patrón de difracción final se muestra en la Figura 39.

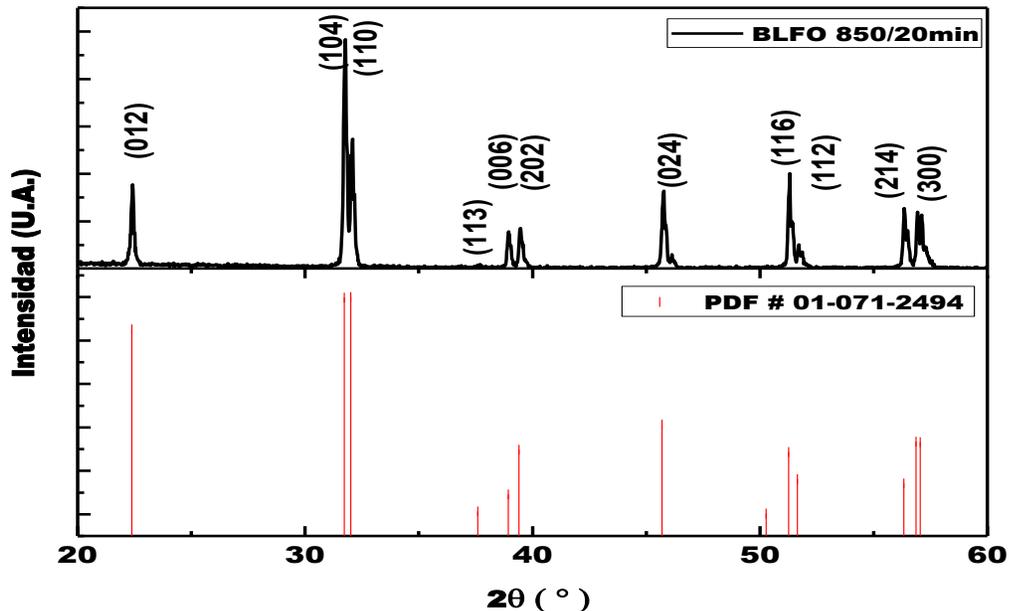


Figura 39. Difractograma del cerámico del BLFO sinterizado a 850 °C

Las Imágenes del MEB por electrones secundarios (Figura 40 a) para el BFO y el BLFO sinterizadas a 850 °C durante 20 min, se tomaron de las superficies fracturadas de cada muestra. En ellas se aprecia la presencia de poros en ambos cerámicos (Figura 40), además se puede decir que en el cerámico de BFO en algún momento existió fase líquida y ello debido a la coalescencia que se observa entre los granos (más redondeados) con un tamaño promedio de  $\approx 0.59 \mu\text{m}$ , mientras que para el BLFO no se identificó fase líquida ni exceso de bismuto aparente. Por último la forma de grano se encuentra mayormente definida y se determinó un promedio de tamaño de grano de  $\approx 0.41 \mu\text{m}$  (Figura 41).

La existencia de la fase líquida durante el proceso de sinterizado para el BFO resulta beneficioso, pues con ella se incrementa la densidad del material. Cabe mencionar que dicho cambio sólo ocurre después del punto de fusión del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , el cual es de 817 °C. Mediante el análisis por electrones dispersados (EED) (ver Anexos) se confirma que las

regiones brillantes y redondeadas pertenecen a la fase del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en donde el elevado número atómico de los átomos de Bi (83), produce una mayor interacción con el haz, originando un incremento en la señal de electrones retrodispersados.

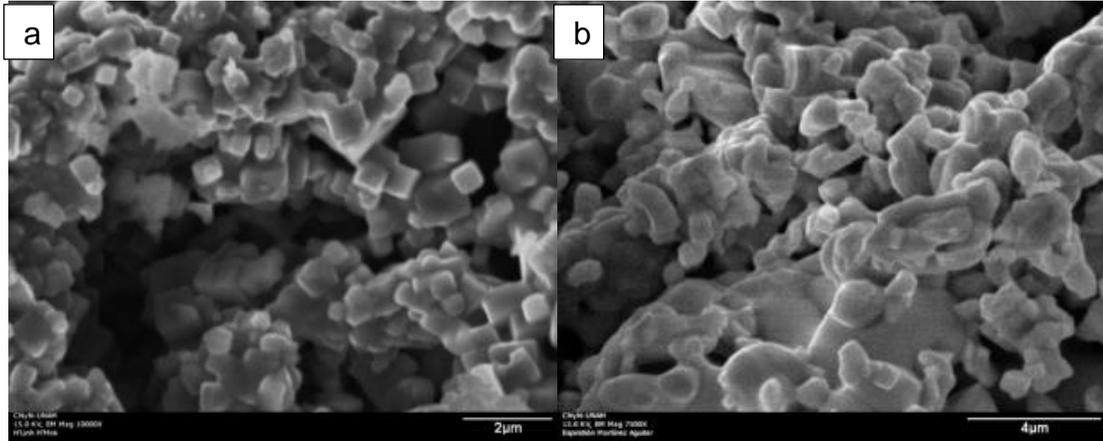


Figura 40. a) Micrográficas de MEB para el BLFO y b) BFO sinterizados a 850 °C / 20 min

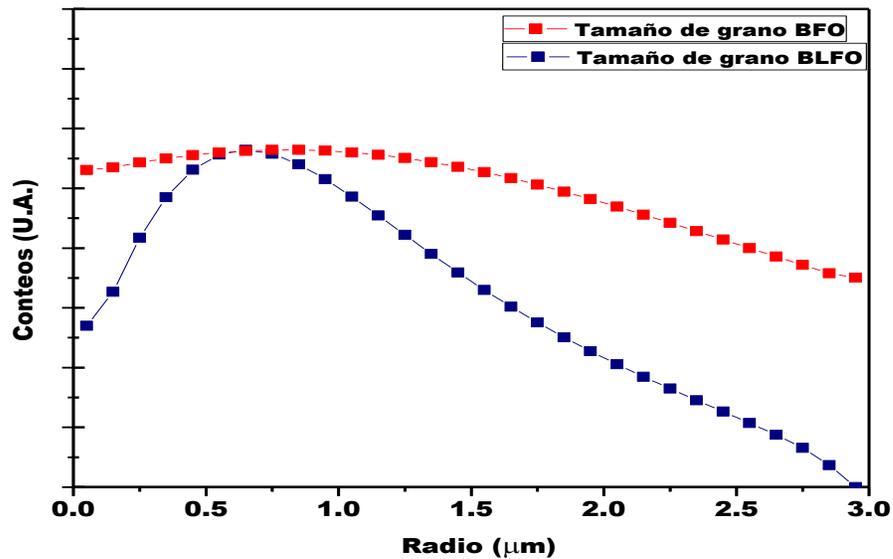


Figura 41. Comparación de tamaños de granos para el BLFO.

El peso porcentual obtenido con EED se comparó con el peso teórico del compuesto BFO, la Tabla 3 nos permita identificar los porcentajes existentes en el material y compararlos con los valores medidos.

Tabla 6. Resultados de EED en porcentaje de peso de los constituyentes del blanco

Símbolo	Elemento	Peso atómico	Átomos	Porcentaje en masa (Calculado)	Porcentaje en masa (Medido)
Bi	Bismuto	208.980401	1	66.8045 %	62.26 %
Fe	Hierro	55.8452	1	17.8520 %	18.06 %
O	Oxígeno	15.99943	3	15.3435 %	19.69 %

### 5.3 Refinamiento Rietveld

La resolución o refinamiento de la estructura policristalina, ayuda a determinar la estructura promedio de un material, por tanto el refinamiento Rietveld se puede considerar un método integral que permite estudiar la evolución de los parámetros estructurales con respecto a variaciones externas (temperatura, presión, concentración, etc) que impiden dilucidar el sistema cristalino real. El refinamiento realizado en este trabajo sólo considera las concentraciones estequiométricas, por lo que el BLFO es el candidato más propicio para analizar.

Los parámetros de red fueron obtenidos del indizado del difractograma del BFLO, del cual se obtuvo lo siguiente: estructura perovskita distorsionada romboédricamente con  $a = b = c = 3.9632 \text{ \AA}$ .

Tabla 7. Parámetros de celda antes y después del refinamiento

Antes del refinamiento	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b>Cúbica</b>	3.9632	3.9632	3.9632	90	90	90
Después del Refinamiento	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b>Cúbica</b>	3.96837	3.96837	3.96837	90	90	90

De esta información se puede identificar que la estructura cristalina (Figura 42) es prácticamente idéntica a la reportada en la base de datos, con la que se encuentra un error de igualdad de apenas 0.002%. Los datos de ajuste del refinamiento se encuentran en los anexos.

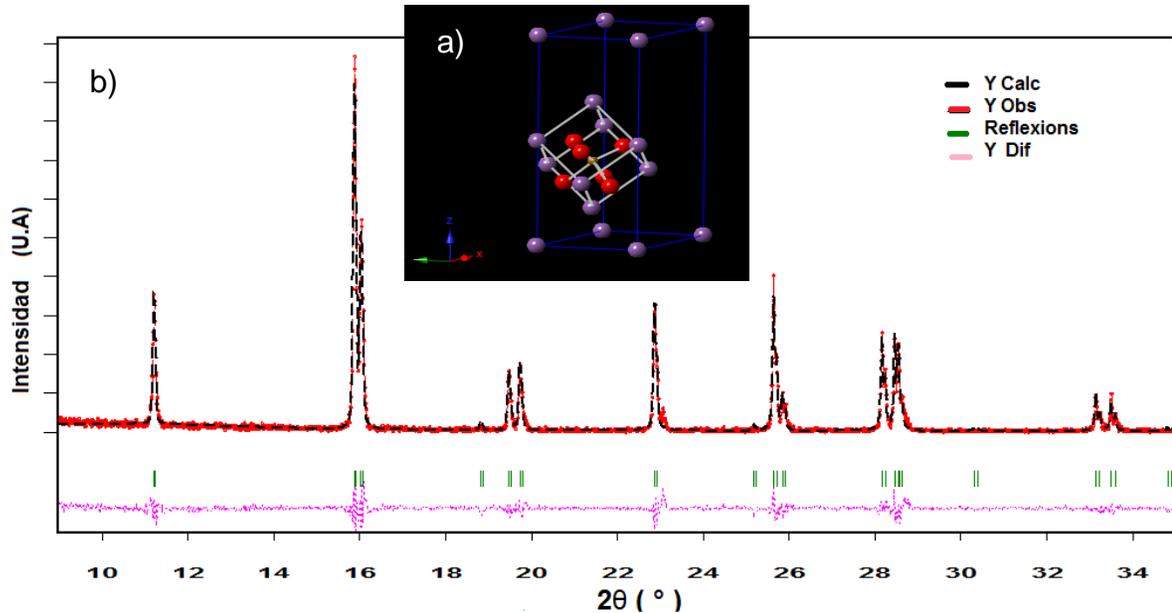


Figura 42. Refinamiento Rietveld a) estructural y b) del patrón de difracción del BLFO

## 5.4 Estudio dieléctrico

En la Figura 43 se aprecia la primer transición de fase del estado  $\alpha$  al estado  $\beta$ , que ocurre en 796 °C a una frecuencia de 1 kHz, siendo este valor menor al reportado por Palai *et al.* (2008).

El estudio de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a dos temperaturas dadas, de 30 °C y de 50 °C, para el cerámico de BFO (Figura 48) muestra un valor de la misma de 37 a 50 a bajas y valores por debajo de 20 en altas frecuencias, que se debe a la polarización interfacial del tipo Maxwell-Wagner (Maxwell, 1973). Esto es debido a la incapacidad de los dipolos eléctricos para sincronizarse con la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

La microestructura de grano juega un papel importante en las propiedades eléctricas del material tipo perovskita. Los poros (aire) tienen una constante dieléctrica baja, lo que resulta en una baja constante dieléctrica de la cerámica. Las pérdidas dieléctricas (Figura 44) o  $\tan \delta$  son de  $\sim 0.8$  a  $\sim 0.22$  para temperatura ambiente. Se puede decir que las pérdidas son debidas a la polarización de cargas espaciales y de los iones presentes en el material, que son más notables a bajas frecuencias, donde los valores crecen de manera exponencial.

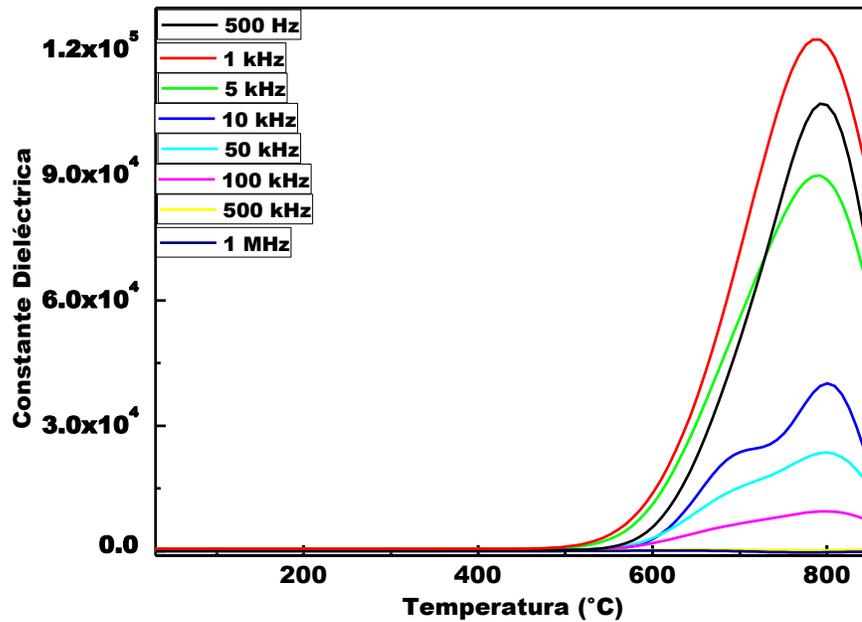


Figura 43. Constante dieléctrica dependiente de la temperatura, para el BFO

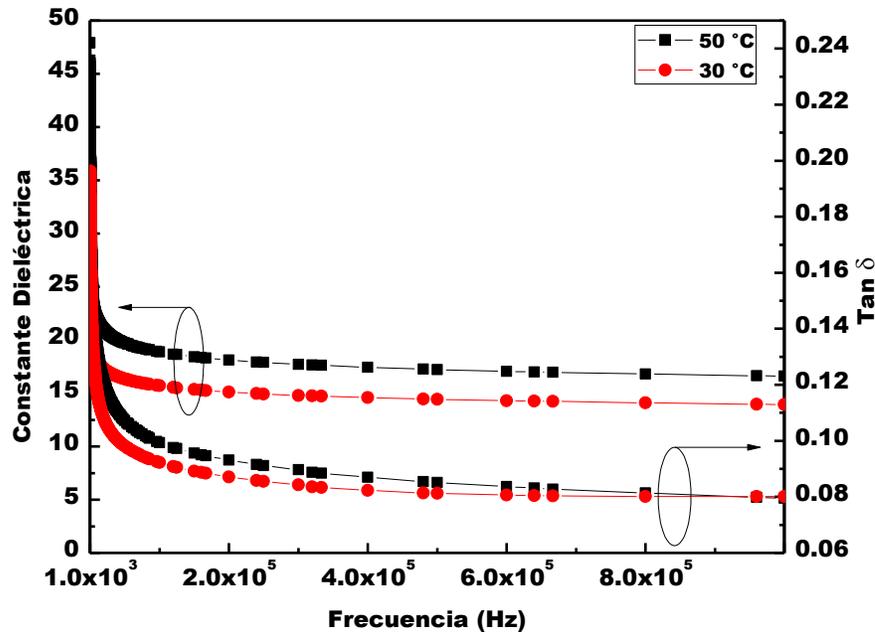


Figura 44. Dependencia de la frecuencia para  $\tan \delta$  y la constante dieléctrica, a 30 °C y 50 °C (BFO)

El análisis dieléctrico con temperatura para el BLFO (Figura 45) muestra una perturbación a los 751 °C, que bien se puede identificar como la transición de fase del estado  $\alpha$  al estado  $\beta$ . Esta se encuentra recorrida 74 ° en relación a la transición reportada por Palai *et al*, para el BFO sin impurificar. La constante dieléctrica (Figura

46) es estable entre los  $10^2$  y  $10^6$  Hz con un valor máximo de 80. Las pérdidas dieléctricas de  $\sim 0.1$  a  $\sim 0.5$  para temperatura ambiente presentan un incremento en bajas frecuencias similar a lo ocurrido en el BFO. La comparación de la constante dieléctrica de 50 a 60 (BFO) es mucho menor que la de los cerámicos de BLFO. En principio este efecto puede deberse al tamaño de la microestructura y la impurificación con lantano.

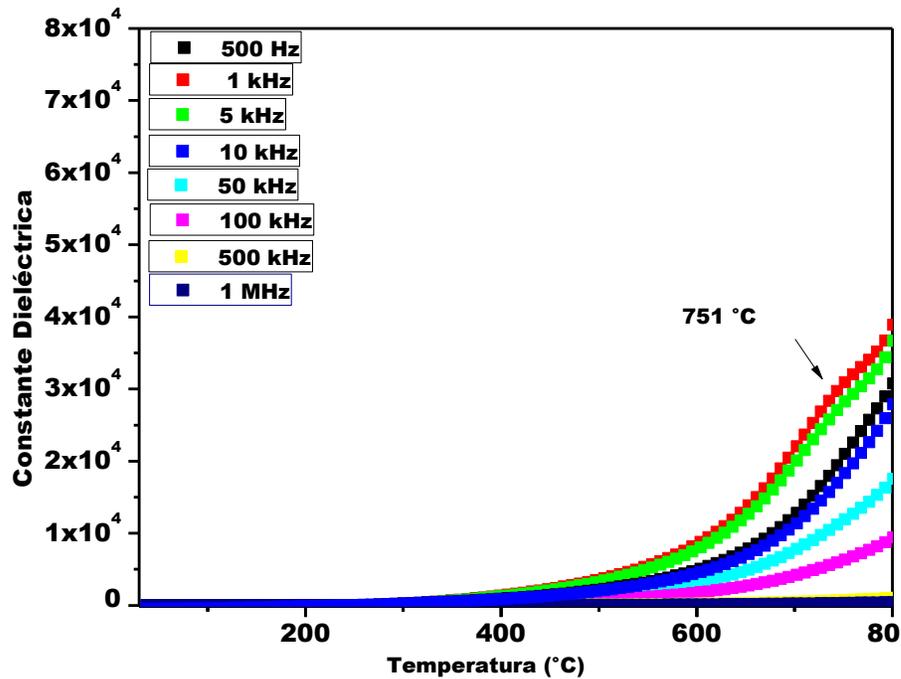


Figura 45. Constante dieléctrica en función de la temperatura para el BLFO, desde 500 Hz hasta 1MHz

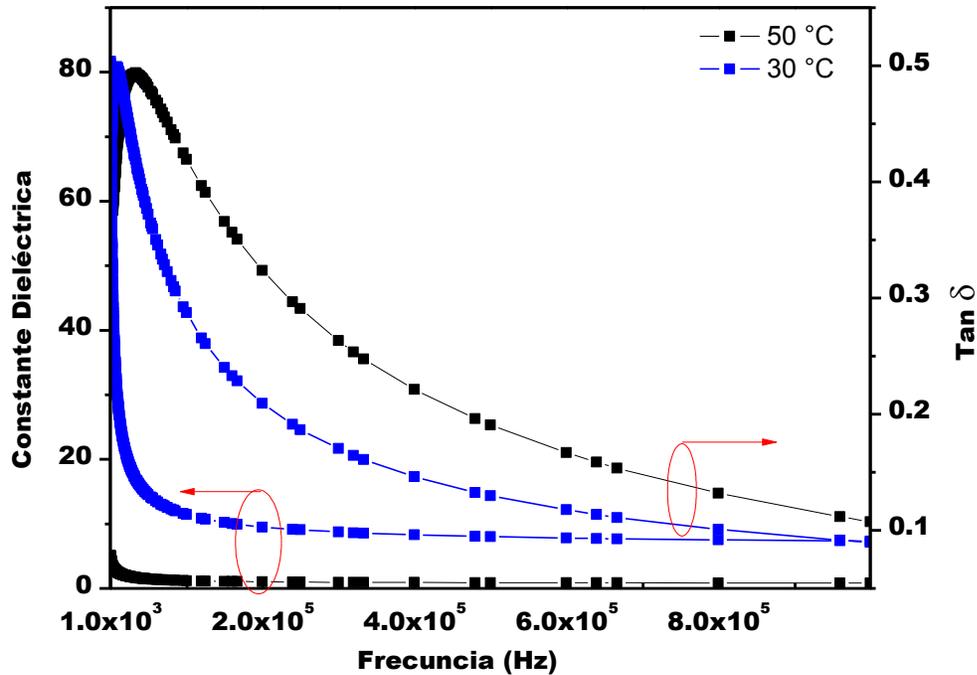


Figura 46. Dependencia de la frecuencia para Tan  $\delta$  y la constante dieléctrica, a 30 °C y 50 °C (BLFO)

## 5.5 Preparación de sustratos de STO y DSO

Durante la preparación se observó la orientación cristalográfica y los parámetros de red antes y después del tratamiento químico y térmico de los diferentes sustratos. En la Tabla 8 se distinguen dichas observaciones.

Tabla 8. Aspectos de sustrato antes y después de tratamiento químico y térmico

Sustrato	Sistema	Grupo espacial	Parámetro de red (Å)	DRX	Parámetro de red después de tratar
				<i>Plano</i>	
SrTiO <sub>3</sub> STO [100]	Cúbico	Pm-3m (No. 221)	a (Å): 3.9050	(200)	a (Å): 3.8980
DyScO <sub>3</sub> DSO [110]	Ortorrómico	Pbnm (No. 62)	a (Å): 5.4400 b (Å): 5.7130 c (Å): 7.8870	(110)	a (Å): 5.4400 b (Å): 5.7130 c (Å): 7.8870

Aunque es difícil determinar con que terminación se encuentran los sustratos, en el caso particular del STO se presume que ésta sea del tipo BO<sub>2</sub>, pues la solución química

empleada para el ataque, disuelve con relativa facilidad a la terminación AO (SrO). Este tipo de terminación es ideal para el crecimiento texturado de la película de BFO. Los resultados son comparados con las fichas PDF 00-027-0204 y la ficha PDF 01-084-0443, para el  $\text{DyScO}_3$  y el  $\text{SrTiO}_3$  respectivamente.

El análisis topográfico del sustrato antes y después de la preparación se muestra en las figuras 47 y 48.

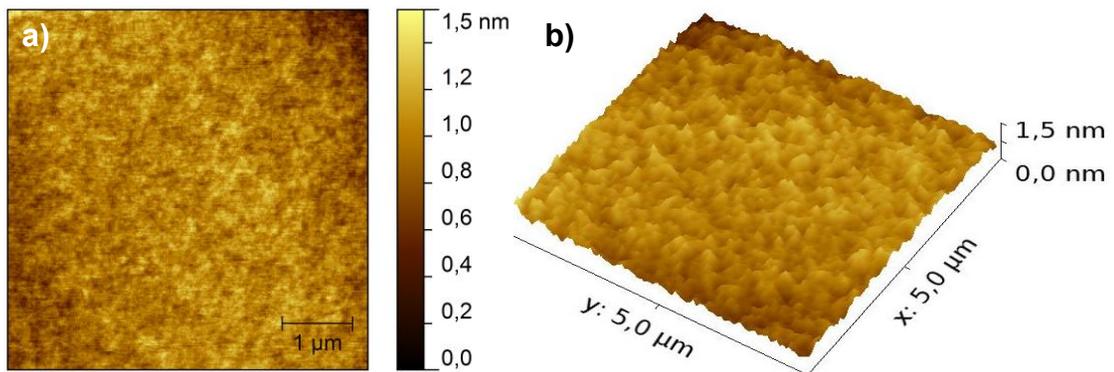


Figura 47. a) Topografía del sustrato de STO (100) sin preparación y b) imagen en 3D

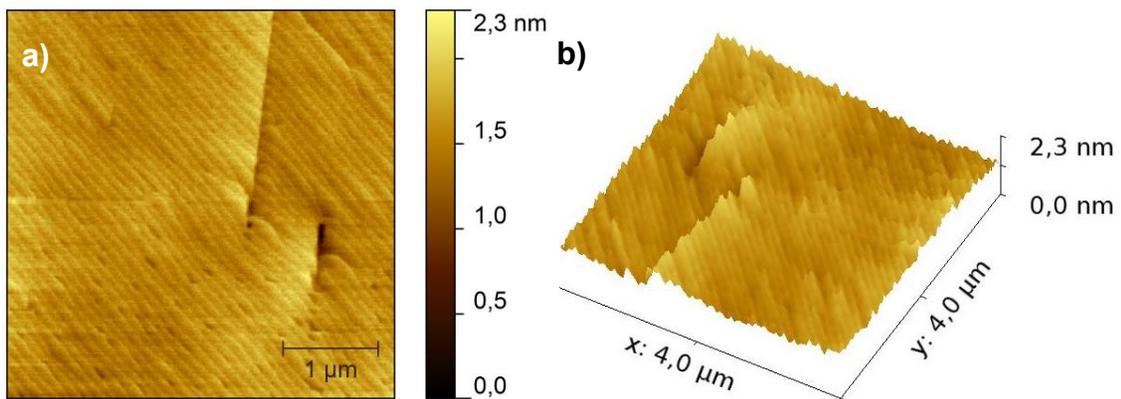


Figura 48. a) Topografía del sustrato de STO (100) después de la preparación y b) imagen 3D

Es fácil distinguir las diferencias entre el sustrato preparado y el mismo sin tratamiento, especialmente en la rugosidad (Figura 49) donde los valores disminuyen después de la preparación, en el caso del STO antes de tratar, la rugosidad promedio ( $R_p$ ) es de  $94 \text{ pm} \pm 10 \text{ pm}$  y posterior a la preparación, la  $R_p$  es de  $75 \text{ pm} \pm 7 \text{ pm}$ . La gráfica (Figura 50) del perfil nos permite distinguir el escalonamiento superficial esperado por la remoción de SrO de las primeras capas del sustrato. Las imágenes de AFM, valores de

rugosidad y perfil superficial fueron analizados con ayuda del programa Gwyddion v2.33 (Nečas *et al.* 2012).

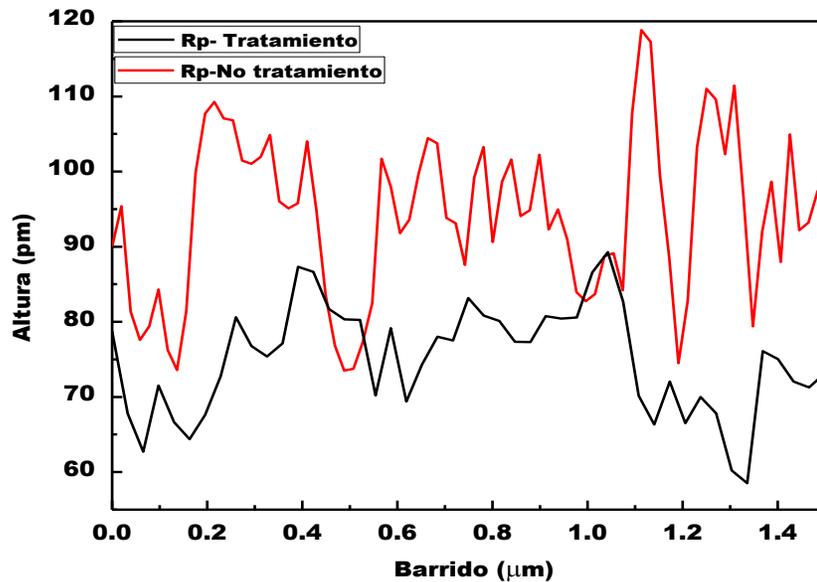


Figura 49. Rugosidad promedio antes del tratamiento (línea roja) y después del tratamiento (línea negra) de los sustratos de STO (100)

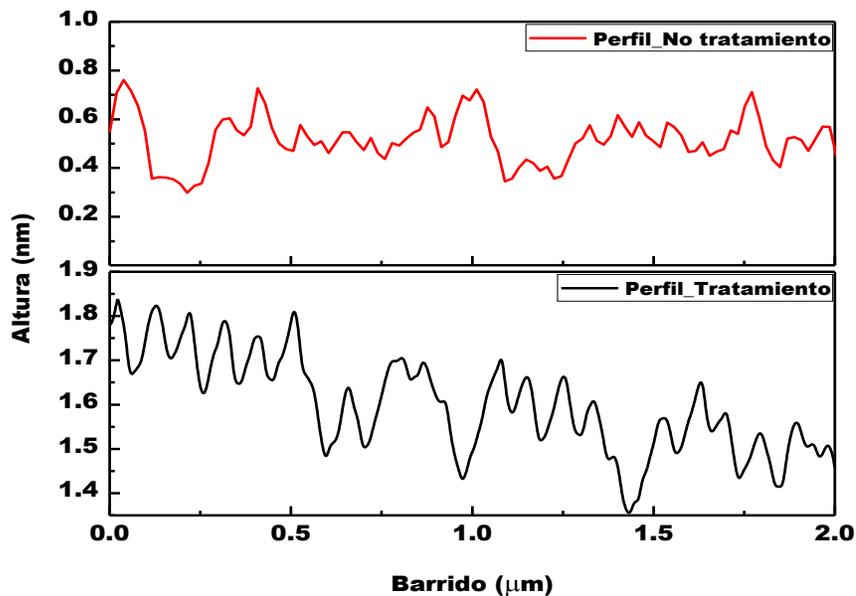


Figura 50. Perfil superficial antes del tratamiento (línea roja) y después del tratamiento (línea negra)

El tratamiento del DSO fue puramente térmico (Figura 51) y las imágenes de MFA muestran un reacomodo superficial similar al obtenido para el del STO, sin embargo la

alineación se ve distorsionada y ello puede ser por la falta de tratamiento químico. La temperatura final a la que se prepararon los sustratos fue de 950 °C / 2.5 hrs.

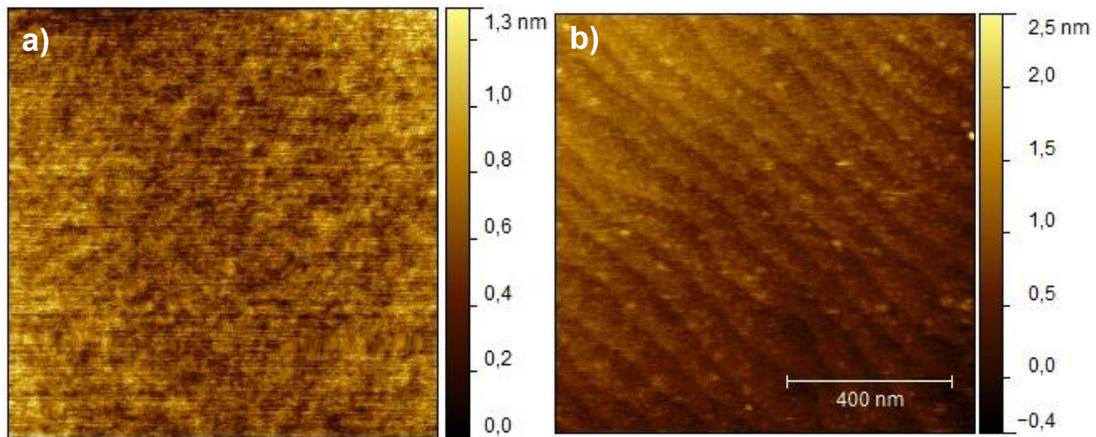


Figura 51. Topografía del sustrato de DSO (110), a) antes y b) después del tratamiento térmico

## 5.6 Caracterización de las películas delgadas

Las fases cristalinas de las películas delgadas se analizaron con la técnica de difracción de rayos X, la morfología superficial y el análisis por piezorrespuesta se obtuvieron de la técnica de MFA. La banda prohibida de las películas se obtuvo extrapolando la respuesta de la absorción con la técnica estándar de Tauc (Tauc *et al.* 1966).

### 5.6.1 Caracterización por difracción de rayos X

En la Figura 52 se muestra el espectro de difracción de rayos X para las películas de BLFO/STO y BLFO/DSO, en ambas gráficas se observa un crecimiento preferencial. El BLFO depositado sobre STO (100), presenta un crecimiento en el plano (012) confirmado por presentar un pico con intensidad máxima en el ángulo  $2\theta = 22.387^\circ$  y en el ángulo  $2\theta = 45.690^\circ$ . Se aprecia un ensanchamiento en el pico de difracción, ello puede deberse al incremento o decremento del parámetro de red.

El tamaño de cristalita y la deformación de red se estimaron con el método de la gráfica de Williamson-Hall (figura 53 y 54) (Prabhu, 2014), que responde a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\beta_{hkl} \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + 4 \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (22)$$

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_o \quad (23)$$

donde  $D$  es el tamaño de cristalita de la película,  $\beta_s$  corresponde al cálculo del ancho a la altura media del pico (FWHM) (ver gráficas FWHM en anexos) dentro del material en cuestión,  $\beta_o$  es el cálculo FWHM del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\varepsilon$  corresponde a las microdeformaciones, y  $k$  es una constante.

El tamaño de cristalita del BLFO/STO (Figura 53) se aproxima a ~40 nm, el ajuste de la curva, es decir la pendiente, indica la existencia de deformaciones para el plano (012) que alcanzan un valor de  $0.00 \pm 0.23\%$ , estos valores indican que el tamaño de la cristalita no se debe a la falta de compatibilidad entre parámetros de red, sino, a la anisotropía intrínseca del material en la dirección (012). Para el caso del BLFO/DSO (Figura 54) se aprecia un tamaño de cristalita del orden de ~135 nm, lo que involucra un crecimiento de alta textura en el plano (101) con respecto al DSO que presenta el plano (110). Es posible que la alta textura se haya generado por la deformación de los parámetros de red del BLFO, que al final mostraron una deformación de 0.054%, que es plausible al retomar los rayos X e identificar la fase  $\text{BiFeO}_3$  en el grupo espacial R-3m (#166) (Ficha # 72-2112) con parámetros de red 3.9520 Å, que es prácticamente el mismo parámetro del DSO cuyo, valor es 3.9566 Å.

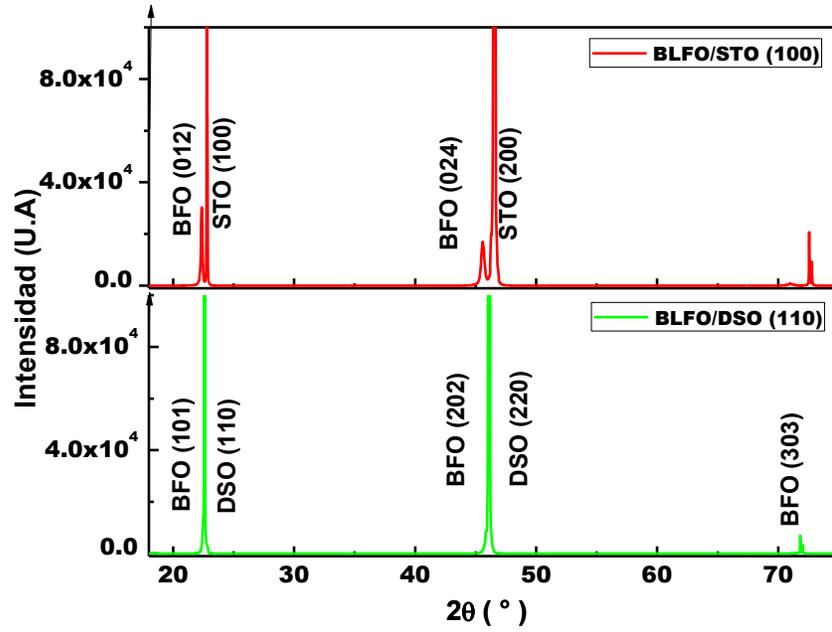


Figura 52. Difractograma de las películas delgadas, en ambos casos se observa una orientación preferencial de crecimiento

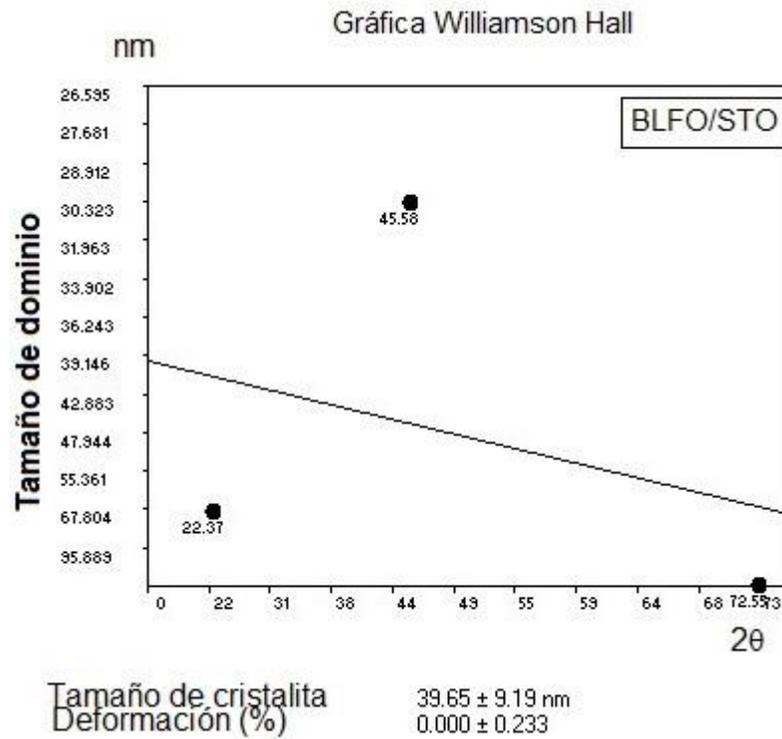


Figura 53. Gráfica Williamson-Hall del tamaño de dominio del BLFO/STO

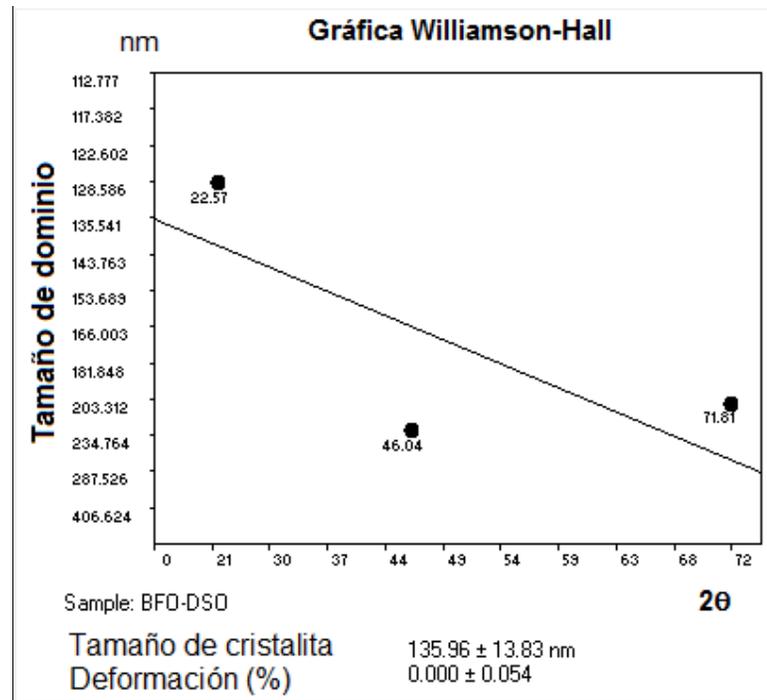
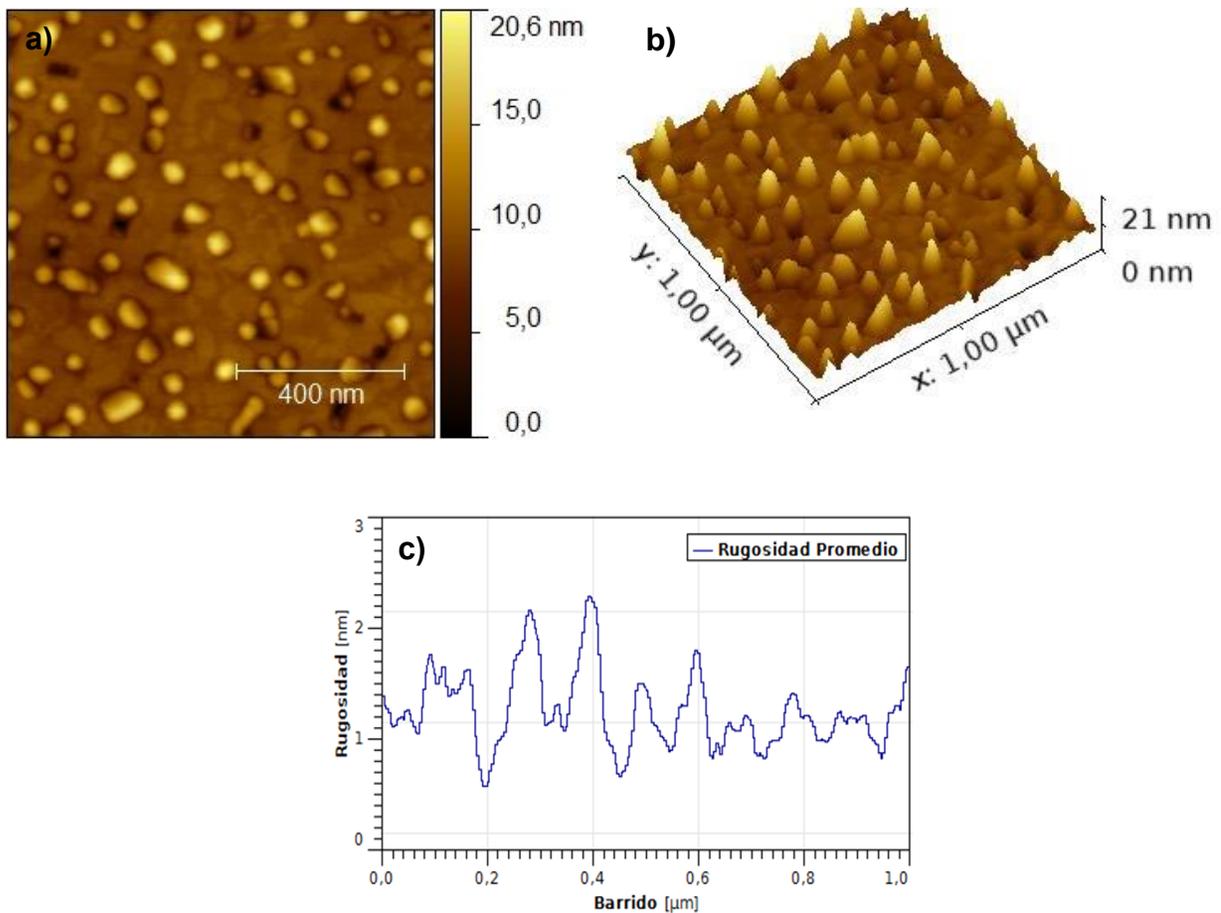


Figura 54. Gráfica Williamson-Hall del tamaño de dominio del BLFO/DSO

## 5.7 Caracterización por MFA

La topografía de las distintas películas de BLFO se ilustra en las Figuras 55 y 56 donde se puede apreciar que las morfologías son diferentes entre STO y DSO, probablemente esto ocurre por el tratamiento térmico y químico que se dio a cada sustrato, la diferencia de energías superficiales entre el plano de crecimiento y la película y por último el parámetro de red del sustrato. La caracterización por piezorrespuesta se realizó aplicando un voltaje de 2 V en corriente alterna bajo una frecuencia de 70 kHz, en el modo de frecuencia de resonancia. La componente de polarización se analizó perpendicularmente al plano XY de la película.

El BLFO/STO (Figura 55 c) muestra una rugosidad tan pequeña como 1.2 nm. Estos valores se adjudican a la preparación del sustrato y al posterior tratamiento térmico dentro de la cámara de depósito. Toda la superficie presenta una altura máxima de  $20.7 \pm 0.9$  nm (Figura 55 a). El tamaño de grano se calculó con un valor medio de 31.2 nm en un área de  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ .



**Figura 55. a) Topografía de la película de BLFO/STO, b) topografía en 3D, y c) rugosidad promedio de la muestra**

La topografía (Figura.56 a) para el BFO/DSO muestra una rugosidad de 3.0 nm (Figura 56 c), más del doble que el presentado en la película anterior, además, la superficie granular es de 61 nm en un área  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Se observa que la preparación por tratamiento térmico para cualquier sustrato es útil siempre y cuando el depósito de la película se realice inmediatamente después de tratar al sustrato, el tiempo de espera y la exposición al ambiente de la muestra incrementan la oxidación superficial y disminuyen la correcta nucleación de la película. Por esta misma razón se observó un crecimiento irregular sobre la superficie de DSO.

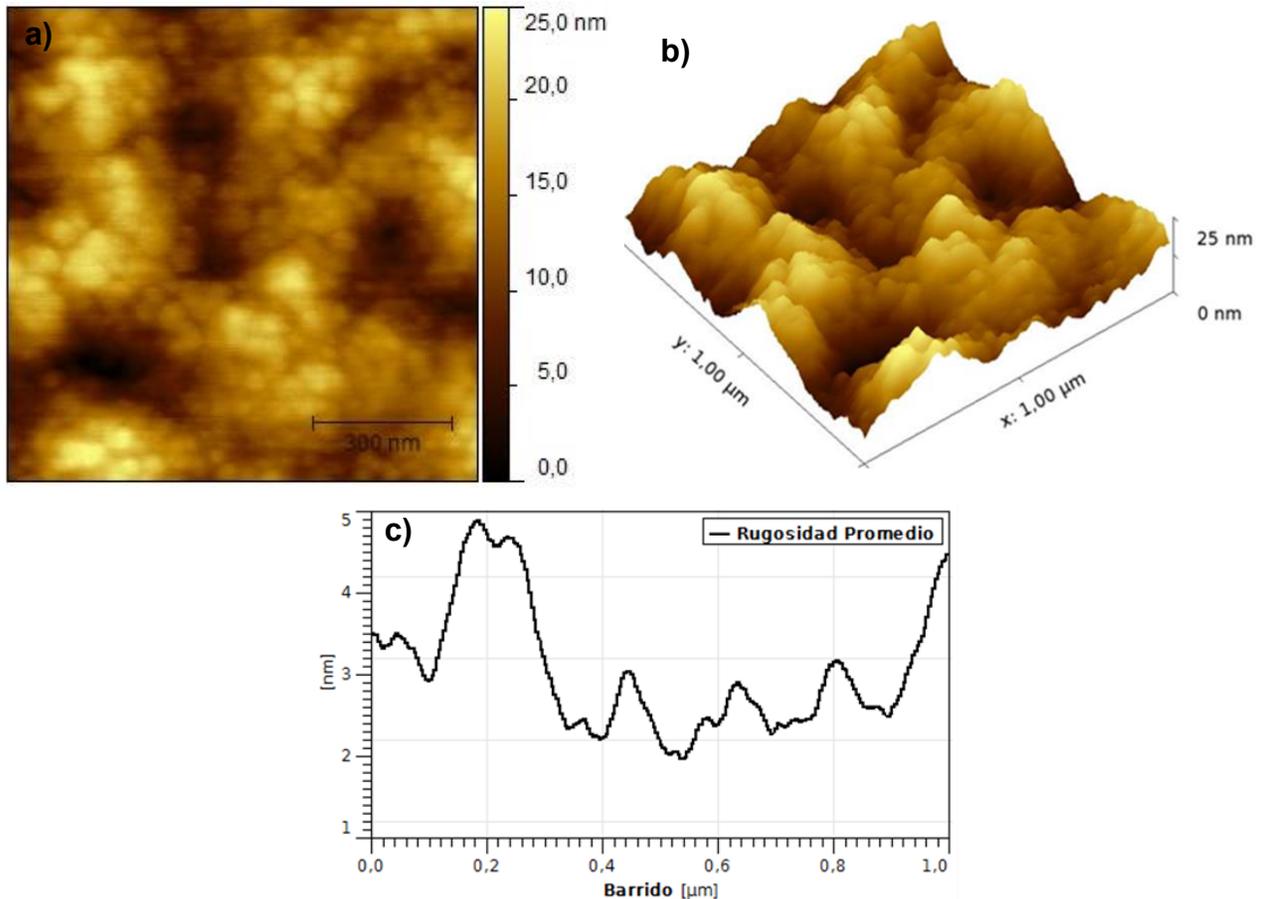
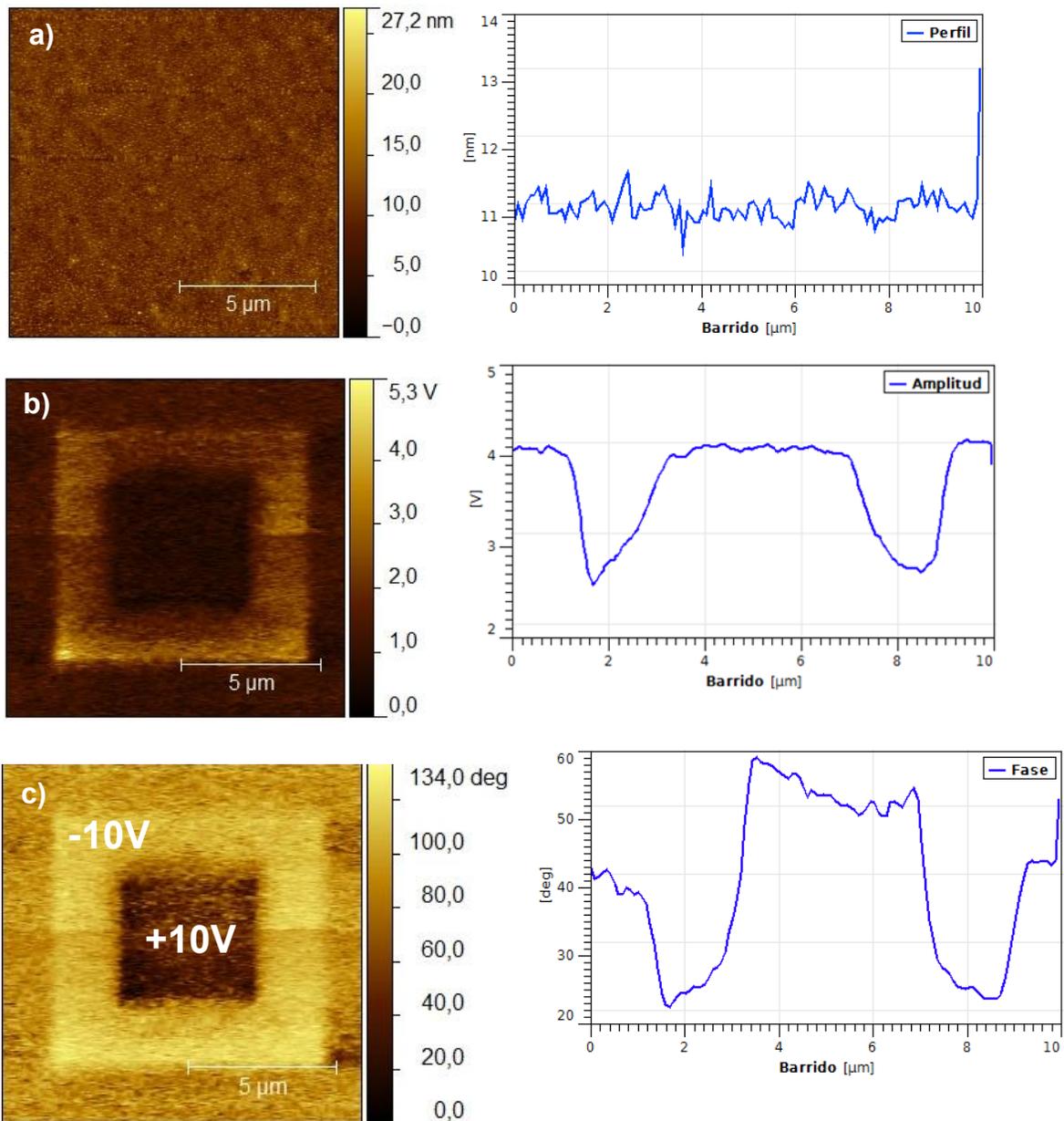


Figura 56. a) Topografía de la película de BLFO/DSO, b) topografía en 3D, c) distribución del tamaño de grano y d) rugosidad promedio de la muestra

## 5.8 Caracterización por MFP

Los análisis de piezorrespuesta para el BLFO/STO se encuentran divididos en topografía, amplitud, fase y sus correspondientes perfiles (Figura 57). En la imagen de fase obtenida por MFP (Figura 56 c) se aprecia el cambio de contraste entre varias zonas, la más externa corresponde a una región de la película sin polarizar, la segunda se relaciona con la región polarizada con -10V y la más interna pertenece a la zona polarizada con +10V. Con dicho contraste se puede identificar el comportamiento de conmutación ferroeléctrica. Las imágenes de topografía no indican daños o deformaciones producidas por la punta del equipo y ni por el campo aplicado, lo que corrobora el comportamiento ferroeléctrico. La amplitud indica un cambio en la

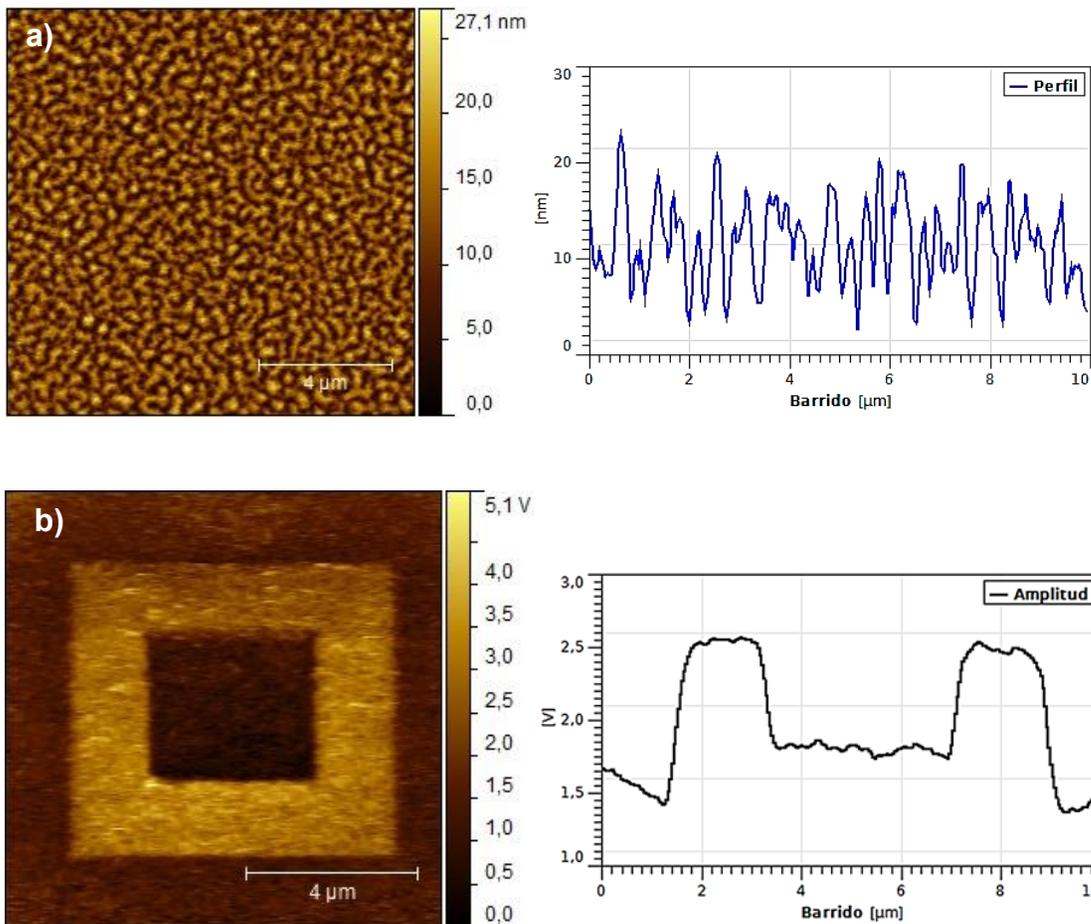
polarización, ese cambio se puede identificar por las variaciones de la señal, que en principio son afectadas por la piezoelectricidad del material.

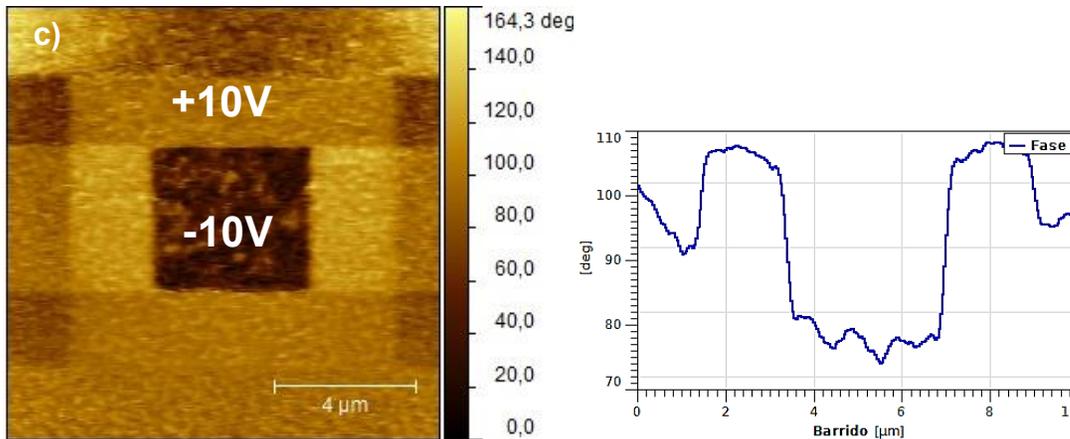


**Figura 57.** Análisis de la señal de MFP para el BLFO/STO. a) topografía, b) piezorrespuesta en amplitud y c) piezorrespuesta en fase

Para el caso del BFO/DSO se dividió a la señal de MFP en topografía, amplitud y fase. De estas últimas se aprecia el contraste entre las zonas no polarizadas y las polarizadas a distintos voltajes (Figura 58 c). En los recuadros, el más interno fue

polarizado con  $-10\text{V}$  y el contiguo con  $+10\text{V}$ , dejando al más externo sin campo aplicado. Al compararse las regiones, es evidente que existe una polarización y, de ella la conmutación ferroeléctrica de la película. Para corroborar esa señal se analizó la imagen de topografía, en la que no se evidencian deformaciones o daños producidos por el campo aplicado o por la interacción de la punta con la muestra. Por último, se pudo identificar la presencia de piezoelectricidad en la muestra, ello por la variación en la señal de amplitud.





**Figura 58. Análisis de la señal de MFP para el BFO/DSO. a) topografía, b) piezorrespuesta en amplitud y c) piezorrespuesta en fase**

Mediante los análisis de MFP, se demostró que las películas de BFO/DSO y BLFO/STO son ferroeléctricas, lo cual es parte crucial para demostrar el efecto fotovoltaico, y cubrir con ello, los objetivos establecidos al inicio del trabajo.

## 5.9 Caracterización óptica

El método más directo y quizás el más simple para determinar la estructura de bandas de los semiconductores es medir el espectro de absorción que determina muchas de las propiedades ópticas y de transporte de un material, así como sus posibles aplicaciones.

Cuando la luz interactúa con ciertos materiales y/o sustancias, esta puede atravesar, reflejarse o ser absorbida. En el proceso de absorción, un fotón de una energía conocida excita a un electrón de un estado de menor a mayor energía, en consecuencia, un detector puede estudiar los cambios en la radiación e identificar cuanta fue la energía absorbida y transmitida con lo que se pueden diferenciar todas las posibles transiciones que un electrón puede hacer y obtener información sobre la distribución de estados electrónicos (Pankove 1975).

Con la ecuación del coeficiente de absorción (Ecuación 24) y utilizando el método de la gráfica de Tauc (Tauc *et al.* 1966) y la relación de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) (Ecuación 25)

(Džimbeg-Malčić *et al.*, 2011), se determinó la banda prohibida de una película de BLFO depositada sobre DSO.

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (24)$$

$$F(R) = \left( \frac{(1 - R)^2}{2R} \right) \quad (25)$$

donde  $R$  es la reflectancia,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $A^*$  es una constante,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es el gap y  $n$  es  $\frac{1}{2}$  para el gap directo de un semiconductor.

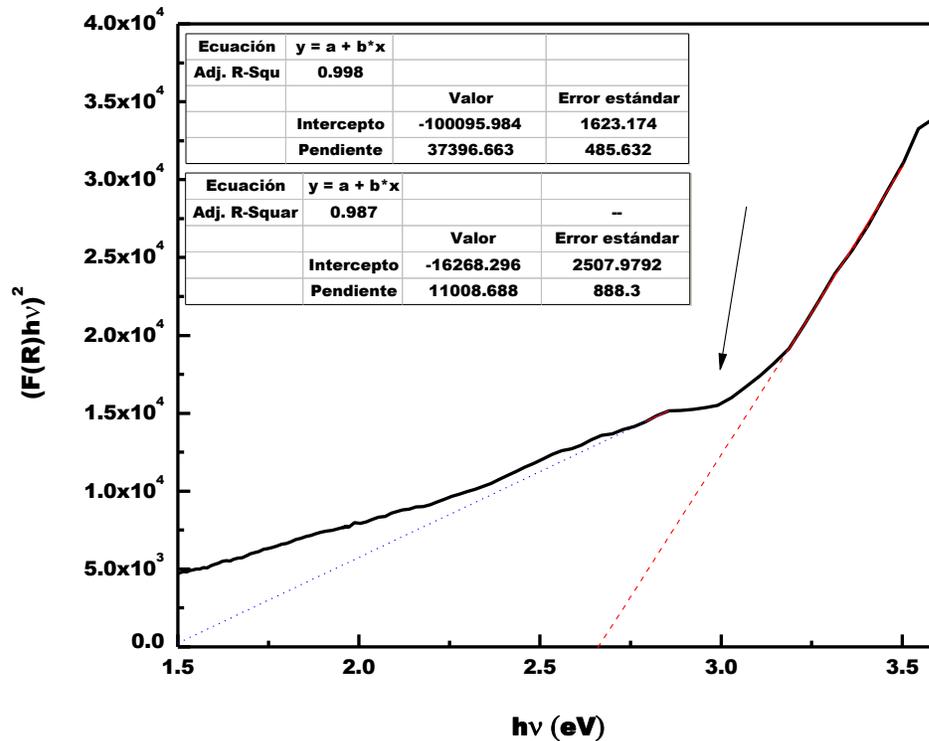


Figura 59. Método de Tauc,  $(F(R)h\nu)^2$  contra  $h\nu$ (eV). La línea roja indica el gap del BLFO y la línea azul punteada indica un segundo estado presente en el BLFO

Como se aprecia en la imagen anterior (Figura 59), tras extrapolar la parte lineal de la gráfica (línea roja) se identifica la banda prohibida directa del sistema BLFO con un valor de 2.67 eV, que es comparable con el reportado por Kumar *et al.*, que expone una banda prohibida de 2.66 eV para  $B_{1-x}L_xFO_3$  con  $x = 0.1$  para el lantano, que es la

misma estequiometría usada en este trabajo. Por otra parte se observó una zona de absorción (codo), entre la línea roja y la línea azul, que corresponde a una transición de menor energía de 1,47 eV, producida por el dopante.

## 5.10 Caracterización Volt-Ampérica

Para esta sección sólo se han seleccionado las películas más representativas de todo el trabajo, la muestra de BLFO/STO y la muestra de BFO/DSO, la segunda debido a que presentan un efecto fotovoltaico más marcado, muy posiblemente por el proceso de polarización al que fue sometida. Las curvas volt-ampéricas de las muestras restantes se encuentran en los anexos.

Las respuestas fotoeléctricas del sistema BLFO/STO y BFO/DSO se midieron a 17 °C en oscuridad y bajo iluminación UV de 365 nm de longitud de onda. Para interpretar las gráficas se asume la validez del principio de superposición. Este indica que la corriente que fluye a través del dispositivo bajo condiciones de iluminación es igual a la suma de la corriente de corto circuito,  $I_{CS}$ , más la corriente que sería producida cuando se aplica un voltaje externo en la oscuridad al material con un potencial igual al generado bajo iluminación. La corriente máxima que atraviesa al material ferroeléctrico se determina por  $I_T = I_{CS} + (\sigma_S + \sigma_L)E$ .

En la primera respuesta I-V (Figura 60), similar a la reportada por R. Nechache, *et al*, para el BLFO/STO, se aprecia la diferencia entre la corriente producida por la iluminación UV y la corriente observada en oscuridad, aquí es importante destacar que se la corriente producida por iluminación genera un desplazamiento hacia el cuarto cuadrante, con lo que se distingue, sin lugar a dudas, el efecto fotovoltaico en la muestra (Nechache R., 2014). Los valores corresponden a ~3.75 V en voltaje abierto y  $I_{CS} = -0.958 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La línea de color rojo (Figura 59) representa a la señal de la muestra en oscuridad, la diferencia de los cuadrantes en los que se ubica cada corriente, hace pensar que el material presenta algún grado de conducción, en principio, extrínseca debida al lantano con el que fue impurificado.

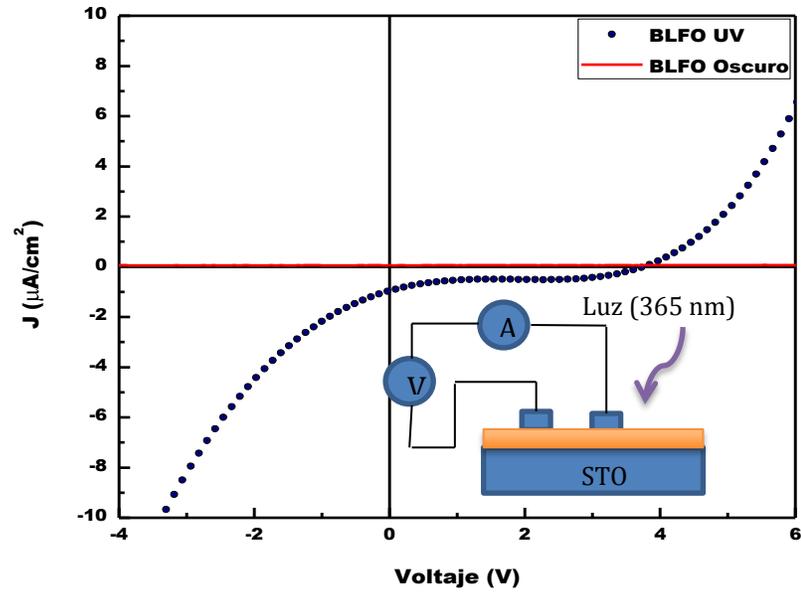


Figura 60. Curvas I-V para el BLFO/STO

Para entender el fenómeno existente entre la señal observada con luz y en oscuridad, se graficó la respuesta de la resistividad en (Figura 61 ) donde se aprecia claramente que existe una resistividad lineal cuando no existe iluminación, sin embargo, al observar la respuesta bajo iluminación, se aprecia que existe un cambio producido directamente por la iluminación que genera una fuerza capaz de movilizar a los electrones libres y se maximiza el voltaje en circuito abierto de  $\sim 3.75$  V, es decir, bajo iluminación UV, el BLFO produce un voltaje máximo de salida de  $\sim 3.75$  V.

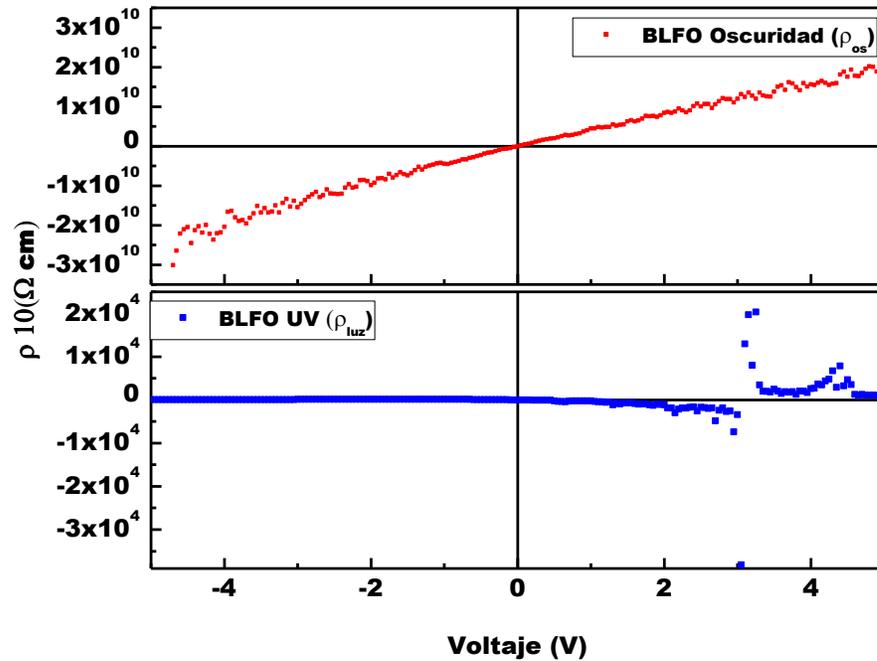


Figura 61. Curvas de  $\rho$  contra voltaje (V) para el BLFO/STO

En comparación con la respuesta del BLFO/STO, el BFO/DSO revela un fuerte comportamiento fotovoltaico (Figura 61). En esta muestra la densidad de corriente es de  $\sim 10.054 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  con un voltaje de circuito abierto de  $\sim 5.50 \text{ V}$ , al medir la muestra bajo oscuridad se observa una densidad de corriente de aproximadamente  $-0.99 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , además presenta un voltaje de  $1.18 \text{ V}$ , lo que implicaría la existencia de un desplazamiento en la corriente bajo iluminación, que bien se puede explicar por la conmutación ferroeléctrica del material (Yuan *et al.* 2014), y parte de la respuesta es debida a la inversión dipolar.

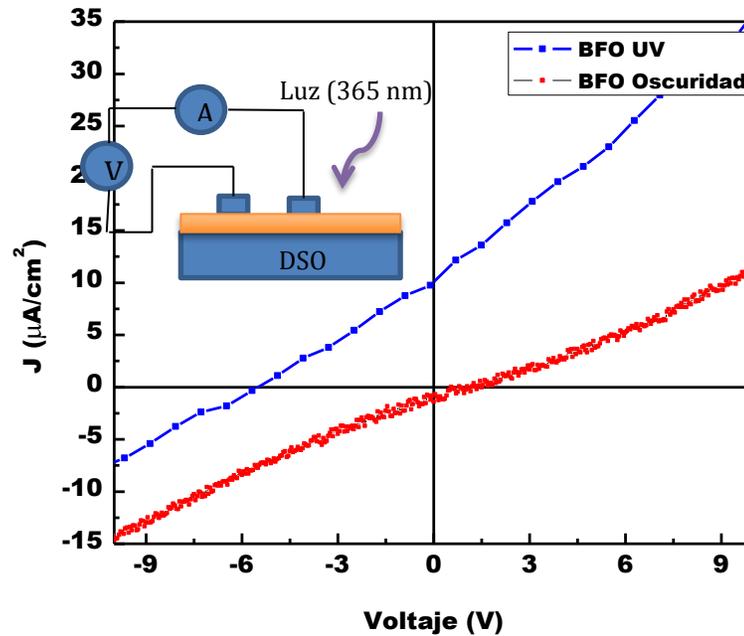


Figura. 62 Curvas I-V para el BFO/DSO

Al graficar la respuesta de la resistividad contra el voltaje (Figura 63), podemos apreciar la magnitud de la resistividad del material, justamente, a los -5.50 V. Antes y después de ese valor la resistividad se mantiene relativamente constante, lo que descarta a la propiedad conductiva como factor aditivo al efecto fotovoltaico. Para esta muestra en particular se aprecia la formación de una corriente “lineal” bajo iluminación por lo que se puede decir que el efecto fotovoltaico está directamente relacionado con la naturaleza no centrosimétrica del material (Fridkin y Popov 1981) y por lo tanto con la ferroelectricidad del BFO.

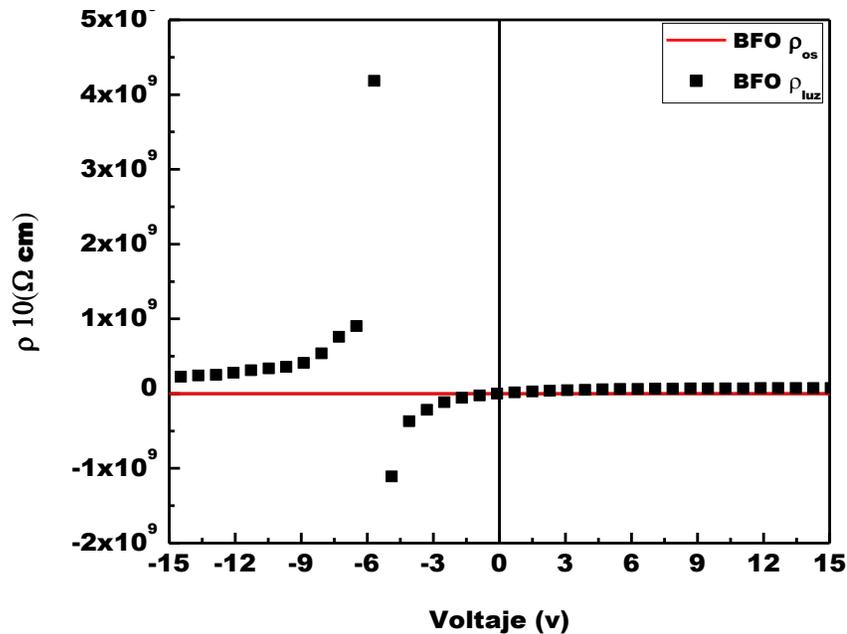


Figura 63. Curvas de  $\rho$  contra voltaje (V) para el BFO/DSO

De las curvas de  $J$  contra  $V$ , se pueden obtener los valores de factor de llenado (FF), voltaje de potencia máxima ( $V_{mp}$ ), corriente de potencia máxima ( $J_{mp}$ ) y, a través de estos datos se puede obtener la eficiencia de la película.

La potencia de entrada corresponde a la iluminación UV ( $310 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ), mientras que la relación de potencia de salida se calcula a través de:

$$FF = \frac{J_{mp} V_{mp}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (26)$$

Se muestra en las figuras 64 a y b los valores correspondientes a factor de llenado, donde se distingue un valor potencia máxima de salida de 24 % para el BFO/DSO, en el caso del BLFO/STO se puede distinguir un FF de 27 %. La eficiencia máxima para la película de BLFO/STO, es de 0.3% y para la de BFO/DSO es de 4.3 %, que es 14 veces mayor en comparación con la película de BLFO/STO y mayor al reportado en algunos artículos con películas epitaxiales como el de Men Quin *et al*, en 2008 y Bin Chen *at al*, en 2011. Uno de los factores que puede incrementar esta eficiencia es el sustrato, pues su índice de refracción es de 1.198 mientras que el índice de refracción del STO es de 2.58, por lo que la penetración de la luz en el sustrato puede modificar la respuesta fotovoltaica e incrementar la eficiencia de las mismas (Wurfel, 2009).

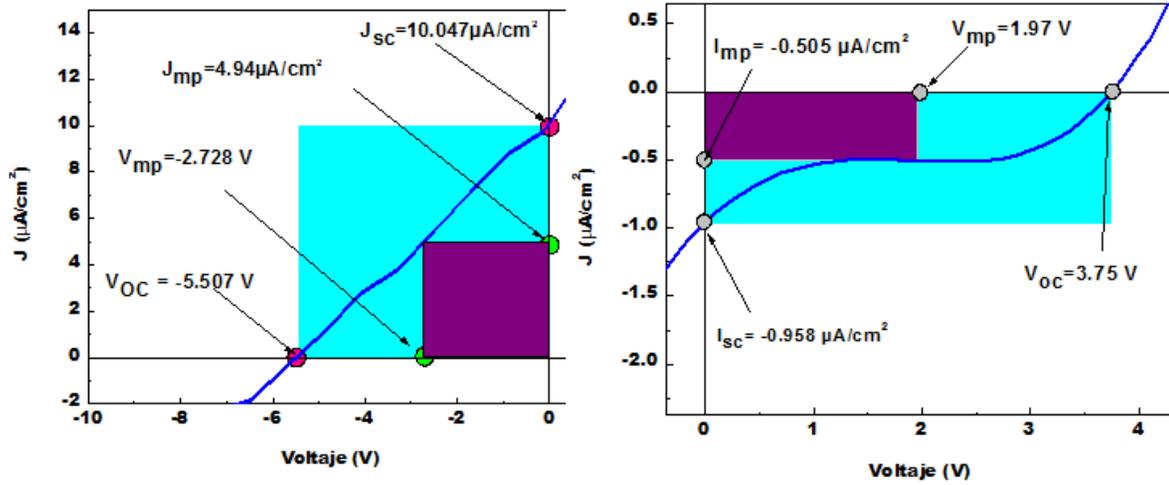


Figura 64. Factor de llenado de la película a) de BFO/DSO y b) película de BLFO/DSO

## Conclusiones

En el presente trabajo se estudió el sistema  $\text{BiFeO}_3$  con el propósito de reproducir el efecto fotovoltaico en un material no-centrosimétrico. Se utilizó al  $\text{La}^{3+}$  como agente impurificador dentro del sistema BFO, de forma directa como sustituto del Bi para mejorar y estabilizar la estructura cristalina del mismo. Se analizaron las diferencias entre las temperaturas de sinterización de lantano y se obtuvieron las rampas y ciclos de sintetización.

La preparación de los sustratos de STO y DSO, en conjunto con las buenas prácticas en el equipo de erosión iónica propiciaron un crecimiento de alta textura útil para reproducir el efecto fotovoltaico en las películas del BFO y BLFO.

Los resultados de la técnica de difracción de rayos X, tanto cualitativa como analíticamente revelan la estructura romboédrica del BFO y del BLFO. En la parte cerámica, las muestras no presentan segundas fases y se confirma que los parámetros de red para cada muestra presentan, apenas un error del 1%. Los resultados de MEB para las muestras permitieron confirmar que el dopante mejoró la cristalinidad del material, con el estudio dieléctrico se identificó una disminución de  $74\text{ }^\circ\text{C}$  para la temperatura de transición de la fase  $\alpha$  a  $\beta$  y el aspecto más destacado para el objetivo final, una ligera disminución del gap (reportado en 2.7) a 2.67 eV.

La preparación de los sustratos como parte importante dentro de este estudio, arrojó los resultados esperados: sustratos con arreglos o terminaciones superficiales escalonadas y la disminución de la rugosidad, además se obtuvieron películas con un elevado grado de textura en las direcciones (012) para el sustrato con la orientación (100) y textura en el plano (101) con una modificación en los parámetros de red del ferroeléctrico que permitieron un acoplamiento entre el BFO y el sustrato DSO.

Los análisis de MFP identificaron un comportamiento ferroeléctrico que puede mejorar con el incremento del campo eléctrico aplicado.

Con la caracterización óptica se pudo determinar el gap de las películas, obteniendo el resultado de 2.67 eV, cuyo valor es comparable con los reportados en otros trabajos. También se identificó una absorción adicional para el BLFO asociada a la incorporación

del lantano, que es del orden de 1.47 eV, valor significativo en el rango de absorción visible del espectro electromagnético.

Las películas de BFO/DSO presentaron una eficiencia 14 veces mayor a la observada en las películas de BLFO/STO.

En general todas las películas de BFO y BLFO muestran el efecto fotovoltaico cubriendo con ello el objetivo principal del trabajo, que es de reproducir el efecto fotovoltaico en materiales no-centrosimétricos y particularmente en los ferroeléctricos, además se probó la existencia del efecto en películas de BLFO, con lo que se dice que cualquier sistema no-centrosimétrico que presente particularidades ferroeléctricas es un candidato para presentar el EFV.

## Referencias Bibliográficas

- Bucci. J. D., Robertson. B. (1972). The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of  $\text{BiFeO}_3$ . *Applied Physics Letters*, 5, 187-191.
- Carvajal, J. R. (2001). An Introduction to the Program Fullprof 2001. *Laboratoire Léon Brillouin* (CEA-CNRS). pp. 139.
- Chen B., Li. M., Liu. Y., Zuo. Z., Zhuge F., Qing-Feng. y Li. RW. (2011). Effect of top electrodes on photovoltaic properties of polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  based thin film capacitors. *IOP nanotechnology*, 22(2011), 5 .
- Choi T, Lee S. , Choi Y. Kiryukhin J, V. y Cheong S.-W. (2009). Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in  $\text{BiFeO}_3$ . *Science*, 324(63), 63-66.
- Dalba G., Soldo Y., Rocca F., Fridkin V. M., y Saintavit (1995). Giant Bulk Photovoltaic Effect under Linearly Polarized X-Ray Synchrotron Radiation. *Physica Review Letters*, 74, 657-671
- De Groot F.M.F., Grioni M (1989). Oxygen 1s x-ray-absorption edges of transition-metal oxides. *Physica Review Letters*, B(40), 5715--5723.
- Eyraud, L. (1967). Dielectriques Solides Anisotropes et Ferroelectricite. Paris: *Gauthier-Villars*, 9. 183.
- Fischer P, Połomska M. (1980). Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of  $\text{BiFeO}_3$ . *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13, 1931-40.
- Fridkin, V.M, Boris S. I. (1992). The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials (Vol. 8). *Gordon and breach science publisher*. CRC, p 235.
- Fridkin V.M., y Popov B.N. (2001). Bulk Photovoltaic Effect in Noncentrosymmetric Crystal. *Crystallography Reports*, 46(4), 654-658
- Fuentes, Luis. (1999). Introducción al método de Rietveld. 2do Congreso Nacional de Cristalografía. *Sociedad Mexicana de cristalografía*. Ensenada B.C, p. 61-105.
- Glass, A. M., von der Linde, Negran D. (1974). High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in  $\text{LiNbO}_3$ . *Applied Physics Letters*, 25, p. 33.
- Glazer, A. M. (1972). The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 28(11), 84-92.

- Güthner P. y Glatz-Reichenbach. (1991). Investigation of local piezoelectric properties of thin copolymer films. Integrated ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 69, 7895.
- Jiang, Q. (2013). Active ferroelectricity in nanostructured multiferroic BiFeO<sub>3</sub> bulk ceramics. *Journal of Material Chemistry Chem*, 1, 28-31.
- JLu, L. Q. (s.f.). Phase equilibrium of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudo-binary system and growth of BiFeO<sub>3</sub> single crystal. *Journal of Crystal Growth*, 318(1), 936-941.
- Kittel, C. (1995). Introducción a la física del estado sólido. *Reverte*. p. 616.
- Klein C. y Jr S. Hurlbut Jr, (2006). Manual of mineralogy 20 Ed. *Reverte y John Wiley and Sons, In*.
- Kobayashia D., Hashimoto R., Chikamatsu A., Kumigashira H., Oshimada M., Ohnishi T., Lippmaa M., Onda K., Kawasaki K., Koinuma H.. (2005). Surface segregation and water cleaning for atomically controlled SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates studied by photoemission spectroscopy. *Elseiver*, 443-446.
- Koizumi, H., Niizeki, N, Ikeda, T (1964). An X-Ray Study on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Japan J. Appl. Phys*, 3, 495-496.
- Kumar N., Kaushal A., Bhardwaj C. y Kaur D. (2010). Effect of La doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films deposited by pulsed laser deposition technique. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 6, 1497-1502.
- Landot-Bornstein. (1982). Landot-Bornstein, numerical data and functional relationships in science and technology. *New York Springer*, 4, p 85-87, 376-378.
- Luque, Steven S. Hegedus y Antonio (2003). Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Delaware, USA: *John Wiley & Sons Ltd*, p. 1117.
- Leapman R. D., L. A. (1982). Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Phys. Rev. B* 26, 14-635.
- M. Qin, K. Y. (2008). High efficient photovoltaics in nanoscaled ferroelectric thin films. *Appl. Phys.Lett*, 93, 4.
- Maxwell J. (1973). Electricity and Magnetismo Vol 2. New York: Oxford, *University Press*.
- Mitchell, R. P. Liferovich y R. H. (2004). A structural study of ternary lanthanide orthoscamdate perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(6), 88-97.
- Nečas D., K. P. (2012). Open-Source software for SPM data analysis. *Cent. Eur. Journal. Phys.* 10(1),181-188.

- Nieto E., Fernandez J. F., Duran P. y Moure C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 33, 45-58.
- Nechache R., Harnagea C., Cardenas S. L, Huang W, Chakrabartty J. y Rosei F. (2014). Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells. *Nature Photonics* 2014, 7.
- Ñañez J y Edward O. (2009). Caracterización magnetoeléctrica en películas delgadas de BiFeO<sub>3</sub>. Tesis de maestría en ciencias físicas. Universidad del Valle, Facultad de ciencias naturales y exactas. 90.
- P. Wurfel. (2009). Physics of Solar Cells. Weinheim. *Wiley-VCH Verlag GmbH*, pp. 188.
- Palai R., Katiyar R. S., Schmid H., Tissot P., Clark S. J., Robertson J., Redfern S. A. T., Catalan G., y Scott J. F. (2008).  $\alpha$  Phase and  $\beta$  metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 77, 11.
- Pankove, Jackes. (1975). Optical Processes in semiconductors. New York: *Dover Publications*. *Phys. Status Solid*, 61, 127-132.
- Pecharsky, V. K. y Zavalij P. Y. (2003). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York: *Springer Science Business*, 161-168.
- Pintilie .L, Stancu .V, Vasile .E. (2010). About the complex relation between short-circuit photocurrent, imprint and polarization in ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*, 107(11), 114.
- Prabhu, Y.T., Rao, K.V., Kumar, V.S.S. y Kumari, B.S. (2014). X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 8, 21-28.
- Raposo M., Q. F. (2007). A Guide for Atomic Force Microscopy Analysis of Soft-Condensed Matter. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*. p. 758-768.
- Rivadulla F. J. (2001). Magneto transporte y resonancia de espín electrónico en manganitas. Tesis de doctorado en química. Universidad de Santiago de Compostela. pp. 147
- Ruiz Prieto J.M., Cambronero L.E.G., Torralba J.M. and Velasco F. (1999). Manual de Pulvimetalurgia Editado por *Catedra Höganäs de Pulvimetalurgia*. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid. p. 24-25
- Seidel Jan, Deyi Fu., Seung-Yeul Y, Alarcón-Llado E., Wu J., Ramesh R. y Joel W. Ager III (2011). Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls. *Physical Review Letters*, 107(12), 126805.

- Seshan K. (2002). Handbook of thin-film deposition processes and techniques. Santa Clara, California: *Noyes Publications*. pp 650.
- Shinkosha Co. Ltd., Yokohama , Japan Buffered oxide etch
- Smolenskii, G.A.y Yudin, V.M. (1965). *Soviet Physics Solid State*, 6, 36-42.
- Steve M. Young, F. Z. (2012). First-Principles Calculation of the Bulk Photovoltaic Effect in Bismuth Ferrite. *Phys,Rev, Lett*. University of Pennsylvania, 109(23), 5.
- Tauc J., Grigorovici R., y Vancu A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure Of Amorphous Germanium. *physica status solidi* 11(15), 627–637.
- Tinnemans P. (2012). DyScO<sub>3</sub> thin film substrates, -an X-ray diffraction study. Tesis de doctorado en ciencias. a: Radboud Universiteit Nijmegen, Grenoble, France. pp. 106.
- Vesna Džimbeg-Malčić, Željka Barbarić-Mikočević y Katarina Itrić (2011). Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (1). *Technical Gazette*, 8, 117-124.
- Villafuerte, M. E. (2008). Seminarios de Fronteras de la Ciencia de Materiales, Compuestos con estructura tipo perovskita, una familia muy versátil. 14 de abril. Universidad Politecnica de Madrid. España.
- Wang, J, Scholl A., Zheng H., Ogale S. B., Viehland D., y Schlom D. G (2005). Response to comment on epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heteroestructuras. *Science*, 307, 3.
- Wei J, Kui Yao, Yung C. y Liang (2011). Evidence of bulk photovoltaic effect and large tensor coefficient in ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> thin films. *Phys,Rev, Lett*, 307(84), 1203.
- Xu, Y. (1991). ferroelectric materials in Their aplicaciones. Netherland: Introduction to Solid State Electronics. *Elsevier Science Publishers B.V*, pp. 379.
- Yang S. Y. , Seide J.I., Byrnes S. J, Shafer P. , Yang C.-H., Rossell M. D., Yu P.,Chu Y.-H., Scott J. F., Ager III J.W, Martin L. W. and Ramesh R. ( 2010). Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotechnology*, 5, 143-147.
- Yang S. Y, Martin L. W, Byrnes S. J. , Conry T. E, Basu S. R. , Paran D., Reichertz L., Ihlefeld J., Adamo C., Melville A. , Chu Y. H., Yang C. H. , Musfeldt J. L., Schlom D. G., Ager III J. W., y Rames R. (2009). Photovoltaic effects in BiFeO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 5, 95- 101.

- Yang Y. S, Lee S. J, S. Yi, Chae B. G., Lee S. H., Joo H. J y Jang M. S. (2000). Schottky barrier effects in the photocurrent of sol-gel derived lead zirconate titanate thin film capacitors . *Appl. Phys Lett*, 76, 774.
- Ying-Hao C., Qing H., Chan-Ho Y., Pu Y., Lane W. Martin, Padraic S., y Ramesh R. (2009). Nanoscale Control of Domain Architectures in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films. *Nano Letters*, 9(4), 1726-1730.
- Yongbo Y., Zhengguo X., Bin Y. y Jinsong H. (2014). Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 15, 27-41
- Zhang Z., Liu H., Lin Y., YanWei, Ce-Wen Nan, y Deng X. (2012). Influence of La Doping on Magnetic and optical properties. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 5.

**ANEXOS:**

### Análisis SEM y EDS

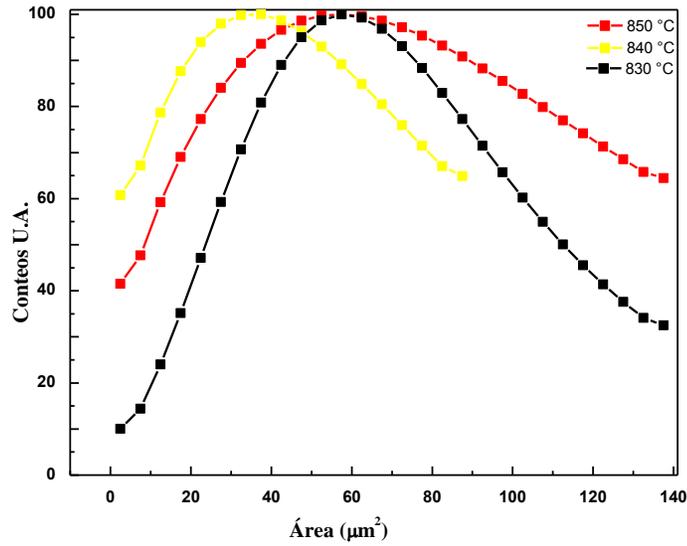


Figura A1. Gráfica de área promedio de grano

El valor indicado es de 59 para las temperaturas de sinterización de 830 y 850. Para los tres casos se observa que a mayor temperatura el tamaño de grano incrementa de 5.29 micrómetros a 8.6 micrómetros.

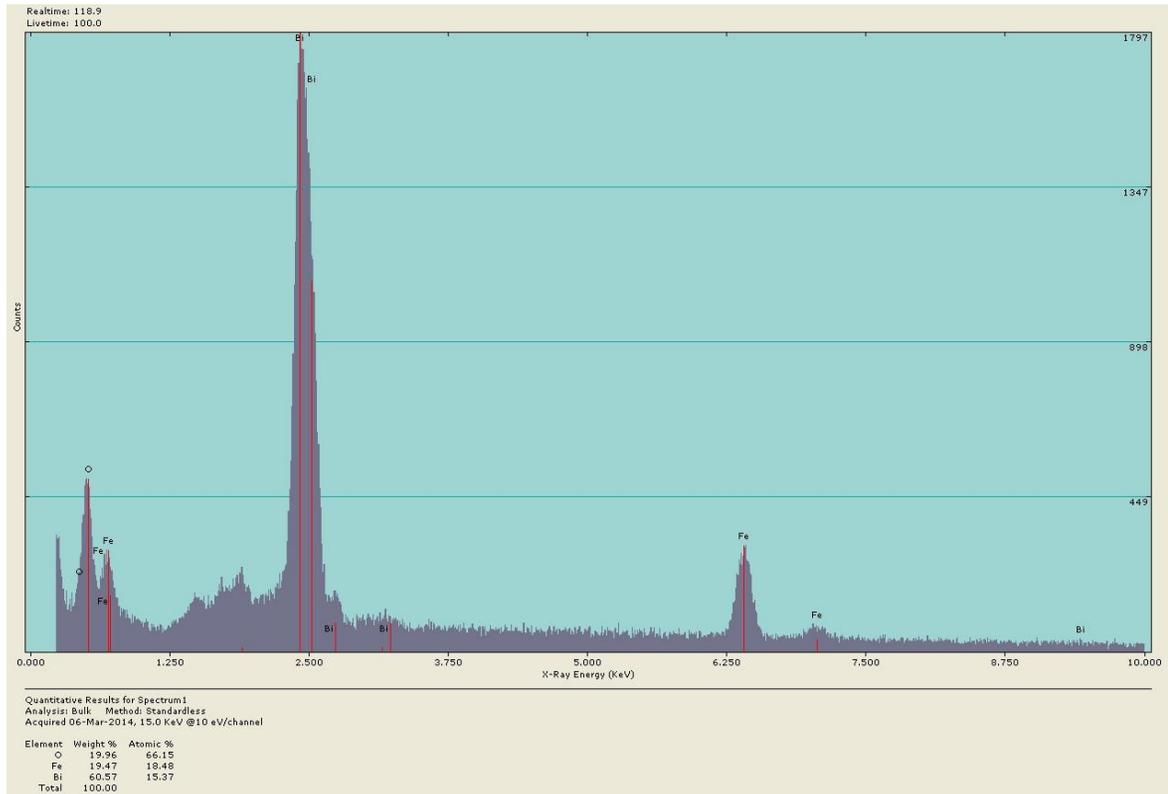
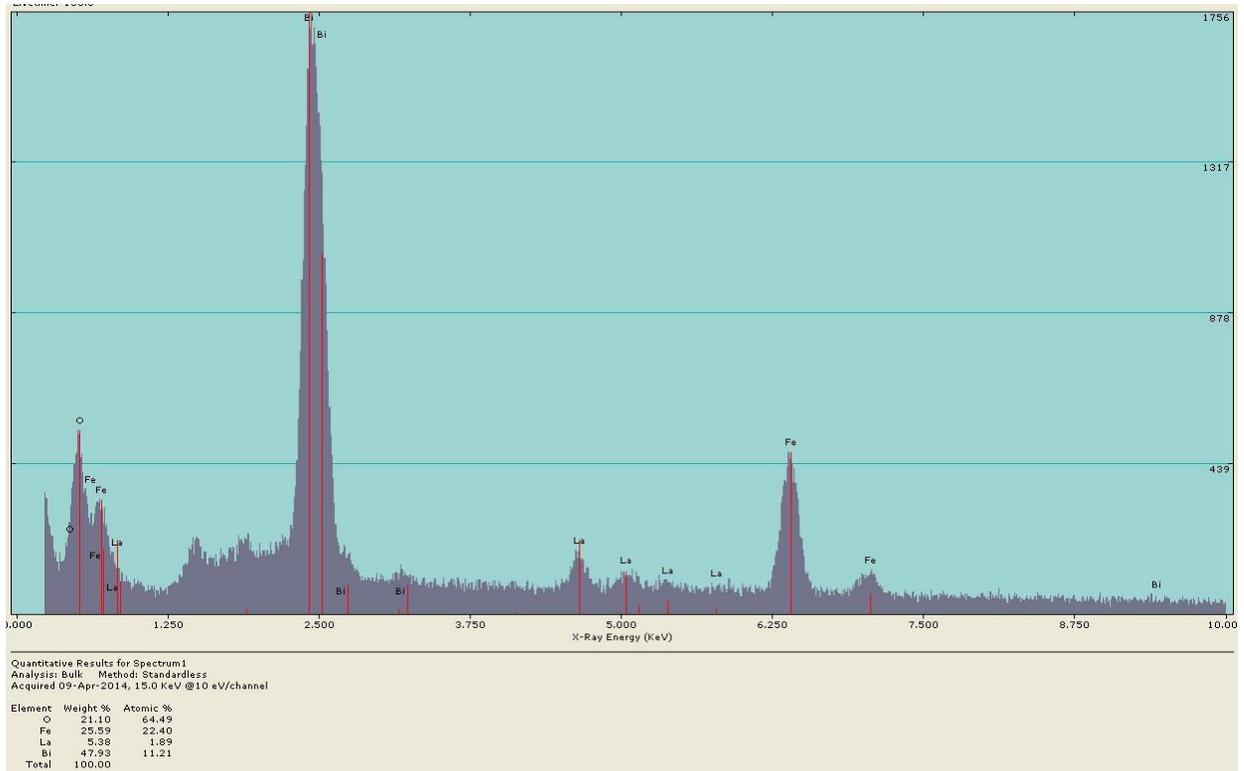


Figura A2. EED para el BFO



**Figura A3. EED para el BLFO**

$$\%E = \frac{M_E * n_E}{Mmc} * 100$$

donde: E es el elemento que se está calculando,  $M_E$  es la masa molecular del elemento,  $n_E$  es el número de átomos del elemento E y  $Mmc$  es la masa molecular del compuesto.

### Refinamiento Rietveld

Los valores y los parámetros del refinamiento se encuentran listados en la tabla siguiente. Los parámetros que dispararon cualquiera medida del refinamiento fueron simplemente ignorados.

TablaA1. Criterios ajustados para el refinamiento Rietveld

	RP	Rwp	Rexp	Chi2
sinrefinar	75.3	74	20.7	12.8
Zero	74.9	73.9	20.69	12.8
p celda	74.1	73.8	20.69	12.7
Background	46.5	49	26.05	3.54
FWHM (W)	28.4	36.9	25.69	2.06
displacement	-	-	-	-
transparencia	28.3	36.9	25.68	2.06
Eta shape	25.4	34.2	25.45	1.81
FWHM (U)	25.4	34.2	25.45	1.8
FWHM (V)	25.3	34.2	25.43	1.81
FWHM (U)	25.3	34	25.44	1.79
shape X	25	33.8	25.41	1.77

### Caracterización dieléctrica

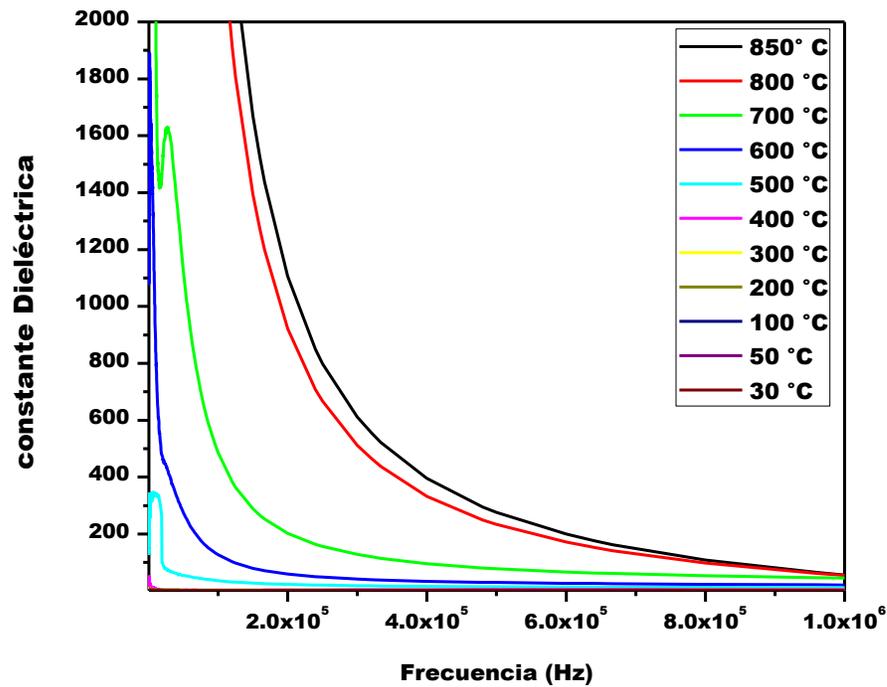


Figura A3. Constante dieléctrica con frecuencia para el BFO en el intervalo de 30 °C a los 850 °C

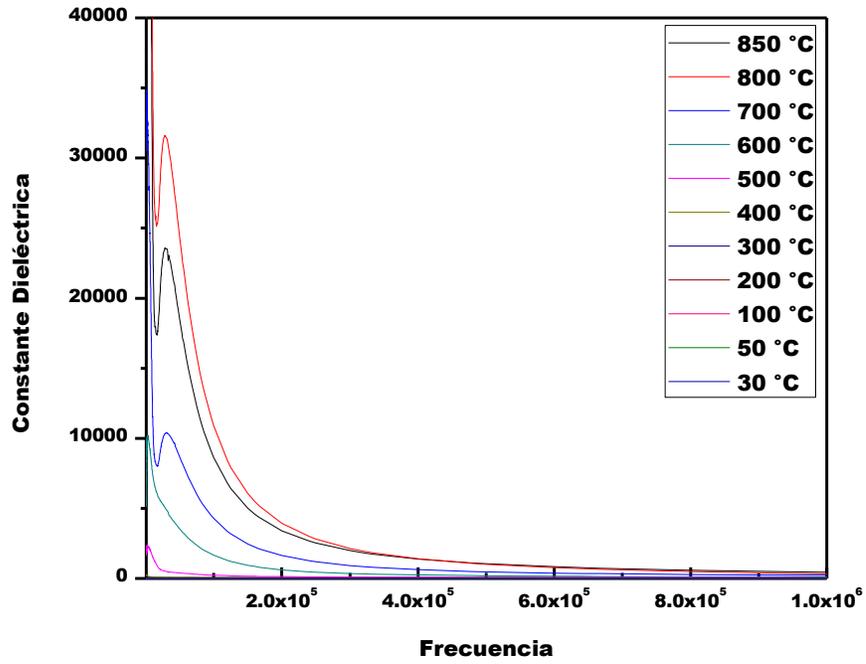


Figura A4. Constante dieléctrica con frecuencia para el BLFO en el intervalo de 30 °C a los 850 °C

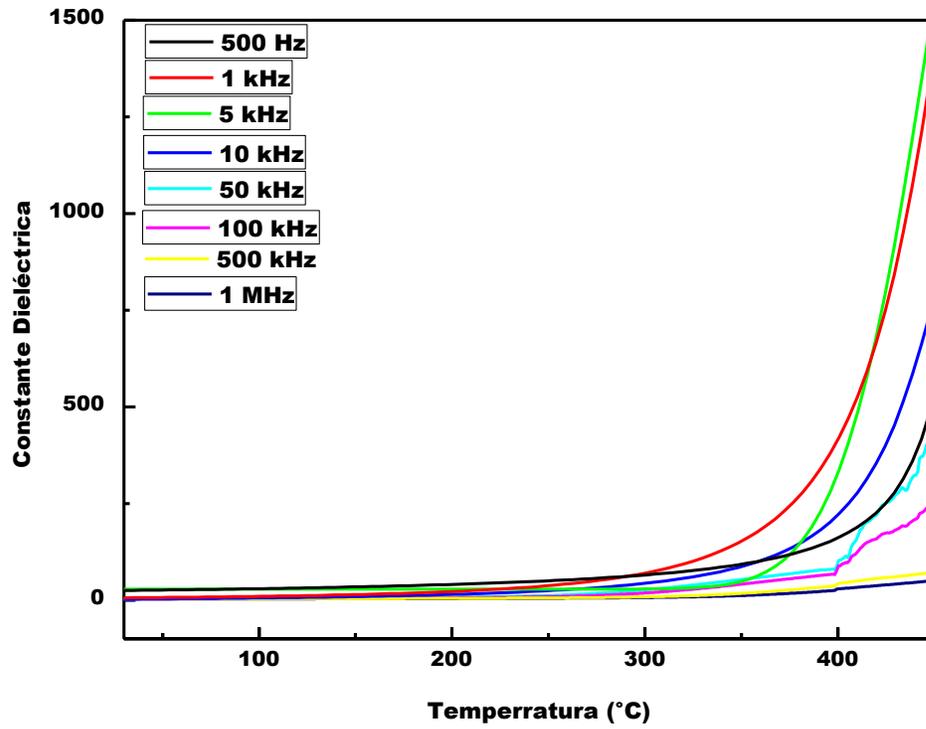


Figura A5. Constante dieléctrica dependiente de la temperatura, para el BFO en el intervalo de 30 °C a 500 °C

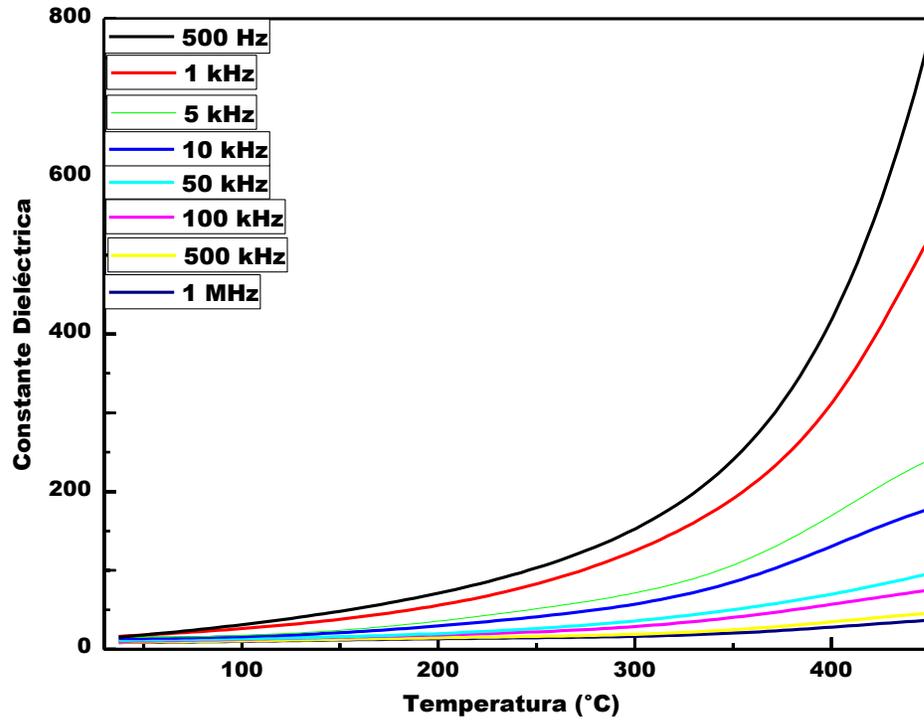


Figura A6. Respuesta dieléctrica en función de la temperatura para el BLFO, en el intervalo de 30 °C a 400 °C

### Curvas I-V

Curvas medidas para diferentes sustratos, bajo distintas metodologías: Polarización, variación de la iluminación, a temperatura ambiente y sin vacío, etc.

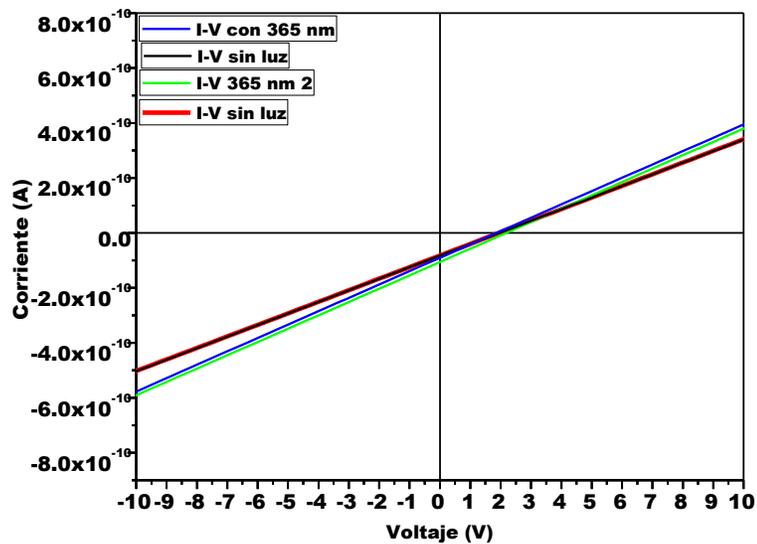


Figura A7. Curvas I-V para el BFO/STO

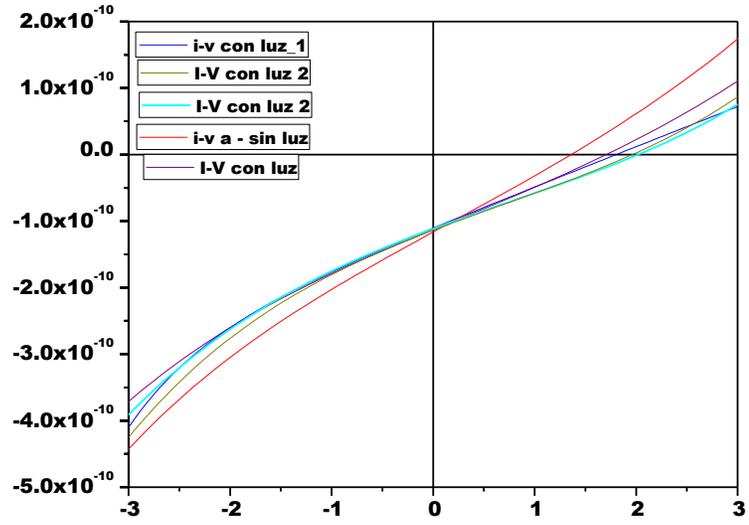


Figura A8. Curvas I-V de BLFO/DSO

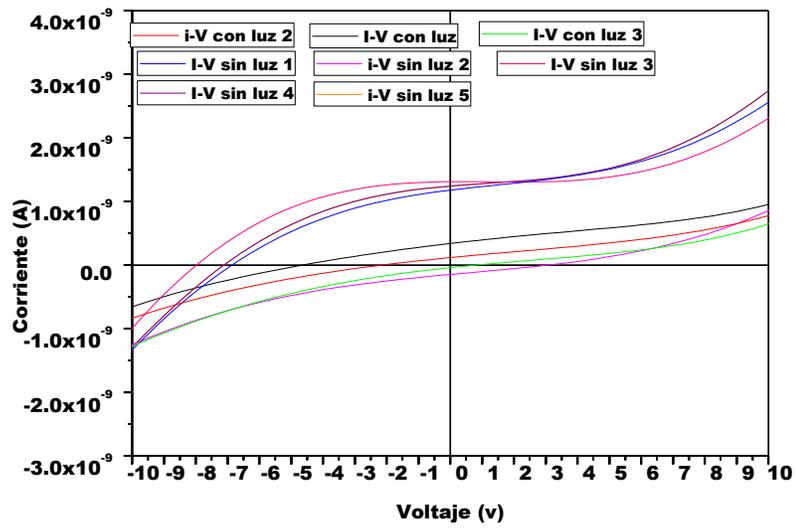


Figura A9. Curvas I-V de BLFO/Pt, polarizada e irradiada con UV.

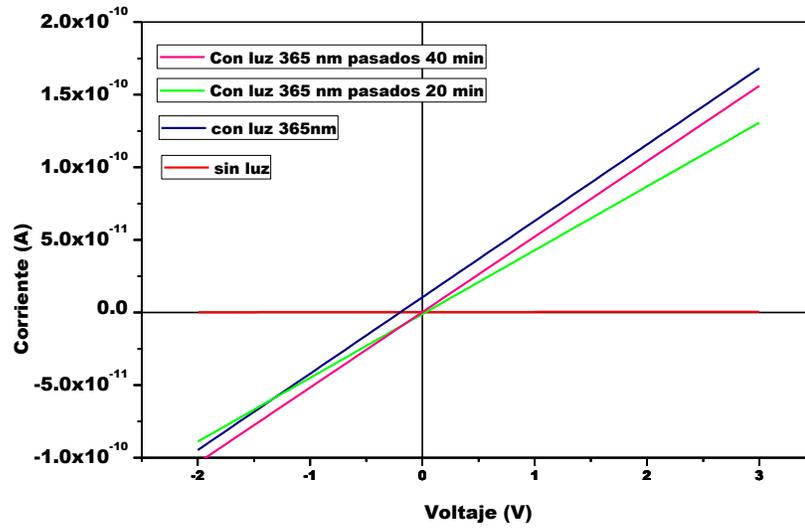


Figura A10. Curvas I-V de BLFO/Si, únicamente bajo UV.