

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Doctorado en Ciencias  
en Física de Materiales**

---

**Estudio teórico-experimental sobre propiedades  
estructurales, ferroeléctricas y ópticas del  $\text{BiFeO}_3$  mediante  
impurificaciones con metales de transición**

Tesis  
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

Presenta:

**Espiridión Martínez Aguilar**

Ensenada, Baja California, México  
2019

Tesis defendida por

**Espiridión Martínez Aguilar**

y aprobada por el siguiente comité

---

**Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones**  
Director de tesis

**Dra. María Guadalupe Moreno Armenta**

**Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui**

**Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez**



---

**Dr. Sergio Fuentes Moyado**  
Coordinador del Posgrado en Física de  
Materiales

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Directora de Estudios de Posgrado

*Espiridión Martínez Aguilar © año 2019*

*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.*

Resumen de la tesis que presenta **Espiridión Martínez Aguilar** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

**Estudio teórico-experimental sobre propiedades estructurales, ferroeléctricas y ópticas del  $\text{BiFeO}_3$  mediante impurificaciones con metales de transición**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones  
**Director de tesis**

Con la entrada de los materiales no centrosimétricos al campo de los fotovoltaicos, los ferroeléctricos se han considerado como una clase especial de materiales capaces de convertir la radiación electromagnética proveniente del sol en energía eléctrica. A diferencia de lo que sucede en las tecnologías basadas en semiconductores, donde se requiere una unión p-n para producir el campo eléctrico para separar las cargas fotogeneradas, en un material no centrosimétrico y particularmente un ferroeléctrico, no es necesaria y su polarización espontánea provee el campo para la separación. Si la intención es utilizar estos materiales para aprovechar la energía solar, tal ventaja solo se ve afectada por su ancho de banda prohibida (gap), típicamente mayor a los 3 eV que caracterizan a un ferroeléctrico, ya que el espectro solar está centrado en 1.4 eV, aproximadamente. Entre la inmensa cantidad de materiales ferroeléctricos existentes, el  $\text{BiFeO}_3$  se destaca por presentar una brecha de energía de aproximadamente 2.7 eV; esta característica lo convierte en un candidato prometedor para realizar ajustes que reduzcan el gap mediante la ingeniería del ordenamiento catiónico, es decir mediante sustituciones selectivas, ya sea del catión A o catión B de la estructura perovskita. A lo largo de este trabajo, apoyado con resultados experimentales y teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), se desarrolla la ingeniería de ordenamiento catiónico para la cual se ha substituido el sitio A de la estructura  $\text{ABX}_3$  del  $\text{BiFeO}_3$  con el 10 % de La y, de manera independiente, se realiza la substitución del sitio B de la misma estructura con 10 % de Cr, Ni y Co. Teóricamente se determinaron las propiedades ferroeléctricas, ópticas y electrónicas de cada compuesto, describiendo con ellas la influencia de la impurificación sobre las propiedades del BFO. Experimentalmente se diseñaron películas mono capa y multicapa, cuyos resultados apoyan la posibilidad de reducir el gap vía simples impurificaciones. Para su caracterización, se midieron ciclos de histéresis, propiedades ópticas y curvas J-V que describen el comportamiento ferro-fotovoltaico y brindan además la posibilidad de implementar a los sistemas como dispositivos sensores al espectro UV.

**Palabras clave:** ferroeléctricos, películas delgadas,  $\text{BiFeO}_3$ , DFT, ferro-fotovoltaicos.

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

**Theoretical-experimental study on structural, ferroelectric and optical properties of BiFeO<sub>3</sub> through impurities with transition metals**

Abstract approved by:

---

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones  
Thesis Director

With the entrance of non-centrosymmetric materials into the field of photovoltaics, ferroelectrics have been considered as a particular class of materials capable of converting electromagnetic radiation from the sun into electrical energy. Unlike what happens in semiconductor-based technologies, where a p-n junction is required to produce the electric field to separate the photogenerated charges, in a non-centrosymmetric material and particularly a ferroelectric, it is not necessary and its spontaneous polarization provides the field for separation. If the intention is to use these materials to take advantage of solar energy, this advantage is only affected by its bandgap (gap), typically higher than the 3 eV that characterizes a ferroelectric, since the solar spectrum is centered at 1.4 eV, approximately. Among the immense amount of existing ferroelectric materials, BiFeO<sub>3</sub> stands out for presenting a gap of approximately 2.7 eV; this characteristic makes it a promising candidate for adjustments to reduce the gap by means of the engineering of cationic ordering, that is by means of selective substitutions, either of cation A or cation B of the perovskite structure. Throughout this work, supported by experimental and theoretical results based on the density functional theory (DFT), cationic ordering engineering is developed for which site A of the structure ABX<sub>3</sub> of BiFeO<sub>3</sub> is substituted with 10% of La and, independently, site B of the same structure is substituted with 10% of Cr, Ni and Co. The ferroelectric, optical and electronic properties of each compound were theoretically determined, describing with them the influence of doping on the properties of BFO. Experimentally, monolayer and multilayer films were designed, whose results support the possibility of reducing the gap via simple ion substitution. For its characterization, hysteresis cycles, optical properties and J-V curves that describe the ferro-photovoltaic behavior and provide the option of implementing the systems as UV sensor devices were measured.

**Keywords: ferroelectrics, thin films, BiFeO<sub>3</sub>, DFT, ferro-photovoltaics.**

## Dedicatoria

*A mi madre Margarita Aguilar*

*Por haberme apoyado en todo momento, por tus consejos, por el valor y las enseñanzas, por la motivación que me ha permitido ser una buena persona y por mostrarme que no existe meta que no se pueda superar, pero más que nada por todo tu amor.*

*A mi querida H' Linh*

*Tôi dành tặng em luận án tiến sĩ khoa học này, hy vọng rằng em cũng như nụ cười của em sẽ luôn đồng hành cùng tôi.*

*Te dediqué este trabajo, esperando que tu sonrisa y tu ser siempre me acompañen.*

*¡Que nadie se quede afuera, se lo dedico a todos mis familiares, amigos y profesores!*

## Agradecimientos

Al centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CoNaCyT) por brindarme el apoyo económico para la realización de mis estudios doctorales con el No. de becario: 290934

Al proyecto de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, DGAPA-UNAM, bajo el proyecto IN105317

A la DGTIC-UNAM a través del proyecto LANDCAD-UNAM-DGTIC-348 de Supercómputo en Miztli, también a los recursos de computo, conocimiento técnico y la asistencia proporcionada por ABACUS I del Laboratorio de Matemáticas Aplicadas de Alto Rendimiento del CINVESTAV-IPN bajo el proyecto CoNaCyT-EDOMEX-2011-C01-165873.

Expreso un sincero agradecimiento al Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones, quien me ha guiado durante la realización de este trabajo y que de manera directa e indirecta ha repercutido en mi como persona y en mi labor profesional. Su experiencia, paciencia y motivación son invaluable.

A todos los miembros de mi comité de tesis, Dr Jesús María Siqueiros Beltrones, Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui, Dra María Guadalupe Moreno Armenta y Dra María Eugenia Mendoza Álvarez, les agradezco por sus comentarios, correcciones, consejos y apoyo en la realización de la tesis

A todo el personal administrativo del CICESE y UNAM, particularmente a María Citlali Romero Manzano, L.C.E Norma Alicia Fuente, M. En Ed Laura Rebeca Pineda Mendez, Lic. Ruth Eaton Montañó, Dr Álvaro Armenta Ramade, M. En C. Dolores Sarracino y a Laura Adriana Rosales Vasquez, siempre amables y siempre disponibles.

A Elizabeth Avilés por su atento y amable apoyo en la revisión y formato de la tesis.

A todos mis amigos y compañeros de estudio que de una u otra forma me alentaron y comparieron buenos y malos momentos, especialmente agradezco a H' Linh H' M' ök con quien el tiempo es imperceptible, a Nuyeli Izaguirre por la amistad incondicional y a todos aquellos que han estado cerca.

A todos los técnicos e investigadores de los diversos laboratorios del CNYN, todos ustedes son parte de este trabajo. Especialmente agradezco al M.C. Pedro Casillas Figueroa y al Dr Victor García Gradilla por su apoyo en los laboratorios de películas delgadas y ferroeléctricos, 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, al Dr Eduardo Murillo, a quienes ofrezco mi gratitud por su apoyo en las medidas de AFM. A Aldo Rodríguez Guerrero por su apoyo técnico computacional. Al Dr Roberto Machorro y a la Dra Noemí Abundis por las facilidades brindadas en el laboratorio de óptica y en el manejo de sus equipos.

Al grupo de materiales avanzados, particularmente al Dr Jesús M Siqueiros, Dr Jesús Heiras Aguirre, Dr Roberto Machorro, Dr Oscar Raymond Herrera, Dra Ma de la Paz y al Dr Alejandro Duran.

No puedo dejar de agradecer a mi querida H' Linh H' M' ök, mi compañera de doctorado, de tesis y ahora de corazón.

Finalmente quiero agradecer a mi amada madre Margarita y mis hermanos, Margarita, Antonio, Yess y Tania, por su cariño y apoyo durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento ¡gracias!

## Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas.....	xvii
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Efecto fotovoltaico.....	1
1.2 Óxidos de Perovskita.....	4
1.3 Ferroeléctricos.....	6
1.4 Ferrato de bismuto.....	8
1.5 Foto-Ferroeléctricos.....	9
1.5.1 Fenomenología foto-ferroica.....	10
1.6 Revisión bibliográfica.....	13
1.7 Hipótesis.....	17
1.8 Objetivos.....	17
1.8.1 Objetivos generales.....	17
1.8.2. Objetivos específicos.....	18
<b>Capítulo 2. Metodología</b>	
2.1 Factor de tolerancia.....	19
2.2 Metodología teórica.....	20
2.2.1 Teoría del funcional de la densidad.....	20
2.2.2 Ecuación de Kohn-Sham.....	22
2.2.3 Función de correlación e intercambio.....	24
2.2.4 Bases de onda plana.....	25
2.2.5 Pseudopotenciales.....	26
2.2.6 Pseudopotenciales conservadores de la norma.....	27
2.2.7 DFT + U Hubbard.....	28
2.2.8 Teoría moderna de la polarización.....	29

2.2.9 Código computacional QUANTUM ESPRESSO.....	31
2.2.10 Detalles computacionales.....	31
2.3 Metodología experimental.....	32
2.3.1 Erosión iónica y erosión iónica asistida con magnetrón.....	32
2.3.2 Difracción de Rayos-X.....	33
2.3.3 Caracterización ferroeléctrica.....	35
2.3.4 Microscopia de fuerza atómica.....	36
2.3.5 Espectroscopía UV-visible.....	37
2.3.6 Método de Tauc y función de Kubelka-Munk.....	37
2.3.7 Curvas I-V.....	39
2.3.8 Detalles experimentales.....	41
<b>Capítulo 3. BiFeO<sub>3</sub> Y (Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub></b>	
3.1 Estructura BFO y BLFO.....	42
3.2 Propiedades electrónicas.....	45
3.3 Propiedades ópticas.....	55
3.4 Corriente-Voltaje y corriente-tiempo.....	58
3.5 Conclusiones parciales.....	60
<b>Capítulo 4. Bi(Fe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> (BFNO)</b>	
4.1 Estructura del BFNO.....	61
4.2 Propiedades electrónicas.....	63
4.3 Propiedades ópticas.....	68
4.4 Corriente-Voltaje y corriente-tiempo.....	70
4.5 Conclusiones parciales.....	71
<b>Capítulo 5. Bi(Fe<sub>0.9</sub>CO<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> (BFCO)</b>	
5.1 Estructura BFCO.....	72
5.2 Propiedades electrónicas.....	74
5.3 Propiedades ópticas.....	79
5.4 Característica J-V y J - tiempo.....	81
5.5 Conclusiones parciales.....	82

**Capítulo 6. Bi(Fe<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> (BFCO)**

6.1 Propiedades estructurales.....	83
6.2 Propiedades electrónicas.....	84
6.3 Propiedades ópticas.....	87
6.3 Conclusiones parciales.....	89

**Capítulo 7. Sistemas Multicapa**

7.1. Sistemas multicapa.....	90
7.2 Propiedades estructurales.....	91
7.3 Propiedades ferroeléctricas.....	92
7.4 Gap óptico y curvas J-V.....	97
7.5 Curvas dinámicas.....	101
7.6 Conclusiones parciales.....	103

**Capítulo 8. Conclusiones**

8.1 Trabajo futuro.....	106
-------------------------	-----

<b>Literatura citada.....</b>	<b>107</b>
-------------------------------	------------

<b>Anexo.....</b>	<b>112</b>
-------------------	------------

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Eficiencia y costo proyectado para la primer (I), segunda (II) y tercer generación (III) de celdas fotovoltaicas (I silicio monocristalino y amorfo, II películas delgadas y III basadas en nuevos materiales de alta eficiencia) (Green, 2002).....	3
2	Estructura Perovskita.....	4
3	Estructura tipo perovskitas 2 X 2 X 2, (a) $Pm\bar{3}m$ (cúbica), (b) $Pbnm$ (ortorrómbica), (c) $R\bar{3}c$ (romboédrica) y (d) $P4mm$ (tetragonal). (Ramanathan, 2010).....	6
4	Clasificación de los ferroeléctricos como un sub grupo de los piroeléctricos, piezoeléctricos y dieléctricos.....	7
5	Acción de un campo eléctrico externo en un material ferroeléctrico. 1) Indica los dominios ordenados aleatoriamente, 2) proceso de ordenamiento de los dominios ferroeléctricos, 3) polarización de saturación, equivalente a tomar todos los dominios en una sola dirección, 4) polarización remanente de un ferroeléctrico, 5) y 6) describen el proceso inverso de la polarización.....	7
6	Acoplamiento entre la ferroelectricidad y el fotovoltaje (Yuan <i>et al.</i> , 2014).....	8
7	Estructura cristalina del $BiFeO_3$ , (a) representación hexagonal y (b) celda primitiva (Bucci <i>et al.</i> , 1972).....	9
8	Esquema de la violación del principio de balance detallado (Fridkin, 2013).....	12
9	Esquema representativo de la excitación de los portadores de no-equilibrio en (a) medio centrosimétrico y (b) medio no-centrosimétrico (Fridkin, 2013).....	12
10	Esquema de las paredes de dominio en arreglos de (a) $71^\circ$ y (b) $109^\circ$ . Ambas imágenes muestran una polarización sobre la superficie de la película. (Yang <i>et al.</i> , 2010).....	14
11	Imagen de Microscopía de Fuerza de Piezorespuesta (MFP), (a) muestra la imagen de los dominios 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 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 (Seidel <i>et al.</i> , 2011).....	15
12	(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 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 (Seidel <i>et al.</i> , 2011).....	15

13	(a) Dispositivo FV, compuesto por un sustrato ( $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ ), un electrodo superior de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ , y películas ferroeléctricas de Cr:BFO. (b) Curvas J-V de las multicapas (M1 y M2) ferroeléctricas (Nechache <i>et al.</i> , 2015).....	16
14	Factor de tolerancia contra grado de impurificación. El inserto muestra la relación del factor de tolerancia con la concentración de dopante cercano al 10 %.....	20
15	Dibujo esquemático de la supercelda construida a partir de (a) la estructura primitiva del BFO. Supercelda de 1 X 1 X 5 de (b) $\text{BiFeO}_3$ , (c) $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ , (d) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$ , (e) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$ y (f) $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_3$ .....	32
16	Representación esquemática del sistema de erosión iónica asistida con magnetron utilizado en este trabajo.....	33
17	Difracción de ondas planas por un cristal y ley de Bragg (Pecharsky, 2003).....	34
18	(a) Curva de histéresis obtenida por medio de un circuito Sawyer-Tower (Donal, 1981) y (b) circuito empleado por <i>Radiant Technology</i> .....	35
19	Diagrama esquemático del principio de funcionamiento básico del AFM. (Dan Guo. <i>et al.</i> , 2014).....	36
20	Gráfica de Tauc.....	38
21	(a) Circuito equivalente para un dispositivo fotovoltaico. (b) Curva característica I-V y (c) diagrama y símbolo eléctrico de un dispositivo fotovoltaico. $R_s$ y $R_{SH}$ representan la resistencia en serie y resistencia de derivación.....	40
22	Comparación de los patrones de difracción de rayos-X del compuesto (a) BFO y (b) BLFO, de arriba hacia abajo, teórico, experimental y base de datos.....	43
23	(a) Dibujo esquemático de la supercelda 1x1x5 de $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ . Las flechas color cian indican al espín-arriba y las de color negro al espín-abajo para una configuración antiferromagnética, los Fe rodeados de oxígeno ejemplifican al octaedro $\text{FeO}_6$ . (b) Octaedro $\text{BiO}_6$ del BFO y (c) Octaedros de $\text{BiO}_6$ y $\text{LaO}_6$ , la flecha amarilla indica la dirección [111] de la celda primitiva.....	44
24	Estructura de bandas de (a) BFO y (b) BLFO, la línea sólida color negro indica el gap indirecto, en color rojo se indica el gap directo y en flechas entrecortadas se indican el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción.....	45
25	Densidad de estados y densidad de estados proyectados de (a) BFO, (b) BLFO y (c) estados del BLFO cerca del máximo de la banda de valencia.....	47
26	Comparación de la densidad de estados de Bi-6s en BFO y BLFO.....	48
27	Proyección de ELF en el plano $(\bar{1}10)$ de (a) BFO y (b) BLFO. Las flechas amarillas indican el desplazamiento en la dirección [111] de la estructura romboédrica. La escala intermedia señala, de abajo hacia arriba, la no localización y la máxima localización del electrón.....	49

28	(a) Histéresis ferroeléctrica de la película de BLFO y (b) característica PUND. El inserto dentro del lazo de histéresis señala la variación de la Pr y PS en función del campo eléctrico aplicado.....	51
29	Histéresis ferroeléctrica de (a) BFO y (b) característica PUND del BLFO. El inserto dentro del lazo de histéresis señalan la variación de la Pr y PS en función del campo eléctrico aplicado.....	51
30	Imágenes de PFM fuera del plano después de polarizar de (a) Fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la película de BFO.....	52
31	Imágenes de PFM fuera del plano después de polarizar de (a) Fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la película de BLFO.....	53
32	(a) Planos de crecimiento de la película de BFO y (b) plano (111) del Pt. En verde se representa el plano de crecimiento (012) BFO/(111)Pt.....	54
33	Propiedades ópticas de (a) BFO y (b) BFLO. Las líneas entrecortadas indican la parte real de la función dieléctrica, el resto pertenecen a la parte imaginaria.....	56
34	Función de pérdidas de energía para BFO y BLFO. En la imagen insertada, las pérdidas son observadas desde 0 hasta 12 eV.....	57
35	Gráfica de Tauc (teórica) para el (a) BFO y (b) BLFO. La línea entrecortada indica el ajuste extrapolado para la obtención del Gap óptico.....	57
36	Gráfica de Tauc (experimental) y función de Kubelka-Munk del BFO y BLFO. Las líneas de color rojo indican el ajuste extrapolado para la obtención del gap óptico.....	58
37	Curva característica J-V de (a) Pt/BFO/Au y (b) Pt/BLFO/Au. El inserto dentro de las gráficas identifica la región de cero voltaje.....	59
38	Curvas transitorias de corriente contra tiempo de (a) BLFO y (b) BFO bajo la acción de luz UV de 365 nm de longitud de onda.....	60
39	Análisis de DRX para películas de (a) BFNO obtenida experimentalmente y (b) BFNO obtenida teóricamente.....	61
40	(a) Estructura utilizada para calcular las propiedades del BFNO. Seis oxígenos alrededor del ion Fe representan al octaedro $\text{FeO}_6$ , similar para el octaedro del $\text{NiO}_6$ . Las flechas color cian y color negro representan al espín-arriba y espín-abajo. La flecha azul indica el vector de polarización en la dirección [111] de la celda primitiva del BFO. (b) octaedros de $\text{NiO}_6$ y $\text{FeO}_6$ , longitud de los enlaces de O-Fe y O-Ni. La línea entrecortada indica la división imaginaria en la dirección [111] de la celda primitiva.....	63
41	Estructura de bandas del (a) BFO y (b) BFNO. Las flechas color rojo indican el gap directo.....	64
42	Densidad de estados (a) total, (b) parcial de los metales de transición y (c) de Bi-6s y Bi-6p en el BFNO.....	65

43	Imágenes de (a) densidad electrónica y (b) función de localización del electrón en el plano ( $\bar{1}10$ ). La región encerrada en un círculo señala la posición de los iones de Ni y su interacción con los vecinos más cercanos. La flecha amarilla señala la dirección [111] de la polarización en la celda primitiva y los contornos en la ELF indican la compartición de electrones.....	66
44	Ciclo de histéresis y PUND para la película de BFNO.....	67
45	Imágenes de PFM fuera del plano después de polarizar de (a) Fase y (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la película de BFNO. Los recuadros puntuados en la fase y amplitud se insertan como identificadores de la región polarizadas con -15 V y + 15 V.....	68
46	(a) Función dieléctrica del BFNO. La parte real de la función se encuentra ilustrada por una línea punteada, las líneas continuas, roja, verde y azul representan la parte compleja en el eje X, Y y Z respectivamente. (b) Función de pérdidas de energía. Las flechas en $E_1$ , $E_2$ y $E_3$ indican los picos ópticos principales y se asocian con los cambios observados en la parte real e imaginaria de la función dieléctrica.....	69
47	Gráfica de Tauc para el (a) BFNO-teórico y (b) función de Kubelka-Munk de la película de BFNO crecida sobre Pt. Las líneas entrecortadas indican la región de extrapolación y las cotas indican el punto de inflexión tomado para realizar el ajuste.....	70
48	(a) Curva característica J-V. En el cuarto cuadrante se representa la configuración empleada para medir la muestra. (b) Gráfica J-t iluminada con luz UV de 385 nm de longitud de onda en pulsos de 10 s.....	71
49	DRX para (a) BFCoO determinado teóricamente y (b) BFCoO obtenido experimentalmente.....	72
50	(a) Estructura relajada de BFCoO. Las flechas color cian y negro representan la configuración de espín-arriba y espín-abajo, respectivamente. La flecha color azul indica el vector de polarización en la dirección [111] de la celda primitiva del BFO. (b) Octaedro de $\text{CoO}_6$ y $\text{FeO}_6$ y sus respectivas distancias con los seis oxígenos de coordinación.....	74
51	Estructura de bandas del BFCoO. Las flechas entrecortadas indican el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. La flecha color rojo representa la diferencia de energía para el gap directo y la flecha color negro señala el valor de gap indirecto del BFCoO.....	75
52	(a) Densidad de estados total, (b) PDOS del Fe, Co y su interacción con el O-2p y (c) PDOS del Bi-6s y Bi-6p.....	76
53	Imágenes de (a) densidad electrónica y (b) función de localización del electrón en el plano ( $\bar{1}10$ ). La zona marcada con un círculo indica la posición del átomo de Co, en color amarillo se indica el vector de polarización en la dirección [111] de la celda primitiva del BFO. La barra de colores señala de abajo hacia arriba, la mínima ocupación y la máxima ocupación de electrones, respectivamente.....	77

54	Lazo de histéresis y característica PUND de la película de BFCoO.....	77
55	Imágenes de PFM fuera del plano de la película en su estado virgen. (a) Topografía, (b) imagen de amplitud, (c) imagen de fase y (d) perfil de la fase. Las líneas 1, 2 y 3 son señaladas como los perfiles.....	78
56	(a) Función dieléctrica del BFCoO. La parte real de la función se encuentra ilustrada por una línea punteada; las líneas continuas, roja, verde y azul representan la parte compleja en el eje X, Y y Z respectivamente. (b) Función de pérdidas de energía Las flechas en $E_1$ , y $E_2$ indican los picos ópticos principales y se asocian con los cambios observados en la parte real e imaginaria de la función dieléctrica.....	79
57	(a) Gráfica de Tauc determinada teóricamente para el BFCoO y (b) función de Kubelka-Munk para la película de BFCoO. Las líneas entrecortadas indican la región de extrapolación y las cotas indican los puntos de inflexión seleccionados para realizar el ajuste.....	80
58	(a) Curva característica J-V. La región enmarcada señala la corriente de corto circuito y el voltaje en circuito abierto. (b) Curva dinámica de J-t. La iluminación se realizó con una lámpara UV de 365 nm de longitud de onda.....	81
59	(a) Estructura relajada de BFCO. Las flechas color cian y negro representan la configuración de espín-arriba y espín-abajo, respectivamente. La flecha color azul indica el vector de polarización en la dirección [111] de la celda primitiva del BFO. (b) Octaedro de $\text{CrO}_6$ y $\text{FeO}_6$ y sus respectivas distancias con los seis oxígenos de coordinación.....	84
60	Estructura de bandas del BFCO. Las flechas color azul indican el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. La flecha roja, la más larga, indica el gap directo desde el MVB, la segunda flecha roja indica un posible gap desde los estados introducidos por el ion Cr. El valor del gap indirecto es establecido por las flechas entrecortadas de color azul.....	85
61	(a) Densidad de estados total y densidad de estados proyectados del BFCO. (b) Densidad electrónica y (c) ELF para el BFCO en el plano $(\bar{1}10)$ . Las flechas color amarillo señalan la dirección del vector de polarización, los contornos muestran la interacción electrónica entre las distintas especies del sistema y la barra presenta, de abajo hacia arriba, la mínima y máxima probabilidad de encontrar al electrón.....	86
62	(a) Función dieléctrica del BFCO, parte real e imaginaria. La línea entrecortada pertenece a la parte real de la función dieléctrica y el resto a la parte imaginaria. (b) Pérdidas dieléctricas. Las flechas en $E_1$ , $E_2$ y $E_3$ indican los picos ópticos principales y se asocian con los cambios observados en la parte real e imaginaria de la función dieléctrica.....	88
63	Gráfica de Tauc para el BFCO determinada teóricamente a partir de la función dieléctrica.....	89

64	(a) Resumen teórico de los valores de gap-polarización y el esquema representativo de los sistemas multicapa en orden de depósito, de abajo hacia arriba (b) el sistema multicapa (M1) con terminación en BFNO y (c) sistemas multicapa (M2) con terminación en BFCoO. En ambos casos se utiliza Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(111) como sustrato y electrodo inferior, para el electrodo superior se realizaron depósitos de oro con un diámetro y separación de 0.3mm por electrodo.....	91
65	Refinamiento de las multicapas (a) M1 y (b) M2. Las posiciones de Bragg para las fases de BiFeO <sub>3</sub> y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> están indicas en líneas sólidas, rosa y verde, respectivamente.....	92
66	Ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente de la (a) multicapa M1 y (b) multicapa M2. (b) y (d) representan las medidas PUND. Las mediciones se realizaron con un campo eléctrico máximo de 3 MV/cm y una frecuencia de 1 kHz.....	93
67	Imágenes de PFM fuera del plano después de polarizar de (a) fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la multicapa M1. El recuadro color verde de la figura de topografía, corresponde a la sección analizada en su estado virgen.....	94
68	(a)Imagen de PFM-fase, (b) señal de amplitud de PFM, (c) topografía y (d) gráfica de perfiles de la fase.....	95
69	Imágenes de PFM fuera del plano y después de polarizar de (a) fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la multicapa M2. Los recuadros puntuados en la fase y amplitud se insertan como identificadores de la región polarizadas con -15 V y + 15 V y el recuadro color verde de la figura de topografía, corresponde a la sección analizada en su estado virgen.....	96
70	Imagenes de piezofuerza de la muestra M2. Imagen de (a) fase, (b) topografía y (c) amplitud. Los círculos presentes en cada imagen resaltan la diferencia entre dos regiones polarizadas de manera opuesta.....	97
71	Gráfica de Tauc donde se gráfica la función de Kubelka-Munk vs la energía del foton de la multicapa (a) M1 y (b) M2. Ambos sistemas fueron crecidos sobre Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(111) con electrodos superiores de oro.....	98
72	(a) Curva característica J-V de la multicapa M1. (b) Curva característica medida después de polarizar con +3V y (c) curva característica después de polarizar con -3V.....	99
73	(a) Curva característica J-V de la multicapa M2. (b) Curva característica medida después de polarizar con +3V y (c) curva característica después de polarizar con -3V.....	99
74	(a) Potencial asimétrico de centros impuros en un ferroeléctrico y (b) esquema del diagrama de bandas en la multicapa; las flechas indican la probable dirección de desplazamiento del electrón.....	101
75	(a) Respuesta dinámica de la multicapa M1 bajo la acción de luz UV de 365 nm de longitud de onda con intervalo de 10 s entre la incidencia y la ausencia de iluminación. (b) Ajuste del tiempo de relajación entre 100 s y 150 s.....	102

76	(a) Respuesta dinámica de la multicapa M2 bajo la acción de luz UV de 365 nm de longitud de onda con intervalo de 10 s entre la incidencia y la ausencia de iluminación. (b) Observaciones piroeléctricas de la muestra M2.....	102
77	Curvas de energía vs parámetro de red, con las que se determinó la EOS y su correspondiente ajuste con la expresión de Birch-Murnagan .....	112
78	De esta gráfica podemos leer que el valor de la constante dieléctrica estática es cercana a 8, apenas por arriba del valor experimental.....	113
79	Análisis de estabilidad de energía para la configuración magnética, no magnética, anti ferromagnética y magnética no colineal para el BFO.....	114
80	Construcción de la celda con ordenamiento AFM tipo-G, y la zona de Brillouin de la celda R3c del BFO en la que se ilustran los puntos críticos de alta simetría.....	115
81	Interacción de los orbitales del O-2 <i>p</i> y del Fe-3 <i>d</i> como origen del gap y como origen de las distorsiones octaedrales.....	116
82	Conductividad óptica en los compuestos estudiados en este trabajo.....	116
83	EDS de las películas de (a) BFO, (b) BLFO, (c) BFNO y (d) BFCoO.....	117
84	Histéresis ferroeléctrica del (a) BFO, (b) BLFO ciclo de carga del BLFO y (c) Histéresis ferroeléctrica y (d) ciclo de carga del BFO.....	118
85	(a) Lazo de histéresis y (c) ciclo de carga del BFNO y (b) lazo de histéresis y ciclo de carga del BFCoO.....	118
86	(a) Multicapa M1 y (b) multicapa M2.....	119
87	Relación de la polarización conmutada en función del voltaje aplicado para cada pulso.	120
88	(a) Respuesta de la EQE y EQI en función de la longitud de onda incidente y (b) fotovoltaje producido en función de la energía del fotón.....	121

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Comparación de los parámetros de red cristalina del BiFeO <sub>3</sub> y (Bi <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> )FeO <sub>3</sub> , teórico y experimental en el grupo espacial R3c en su celda romboédrica.....	44
2	Proyección del vector polar de BFO (90.16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) y BLFO (103.76 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) sobre los planos (104) y (012). El ángulo se obtiene de la relación del vector polar y el plano de interés.....	54
3	Comparación de los parámetros estructurales obtenidos teóricamente y experimentalmente para el BFO y BFNO.....	62
4	Comparación de los parámetros estructurales obtenidos teórica y experimentalmente para el BFO y BFCoO.....	73
5	Comparación de los parámetros de red cristalina determinados teóricamente para el BFO y el BFCO. ....	83
6	Comparación de los resultados de los sistemas de Bi(Fe <sub>0.9</sub> R <sub>0.1</sub> )O <sub>3</sub> y (Bi <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> )FeO <sub>3</sub> . Aquí R es el ion de Ni y Co.....	90
7	Resultados de la EOS determinada para el BLFO, modulo de bulto B0 y su primera derivada con respecto a la presión Bp, volumen mínimo V0, y energía E0.....	113
8	Carga de ion Fe y gap en función del valor de U.....	114
9	Relación de la inclinación octaédrica con la distancia Fe-O de los distintos compuestos estudiados.....	115
10	Característica y nomenclatura de los pulsos.....	120

## Capítulo 1. Introducción

---

Este capítulo proporciona una breve introducción al estado del arte y a los conceptos clave en el desarrollo e investigación de los fenómenos observados en materiales no centrosimétricos, particularmente, los que ocurren en óxidos complejos y materiales ferroeléctricos que tienen que ver con cambios en sus propiedades eléctricas al ser sometidos a la iluminación en su rango de absorción intrínseca. Por consiguiente se abordará el efecto de la iluminación en el intervalo del espectro visible y cómo interactúa y produce ciertos fenómenos en materiales no centrosimétricos y particularmente en los del tipo ferroeléctrico, material clave en el que se centra este trabajo. Finalmente, se da un breve resumen del contenido completo de la tesis.

### 1.1 Efecto fotovoltaico

Impulsados por la crisis energética en todo el mundo y la cada vez mayor preocupación por la energía limpia y renovable, los investigadores exploran continuamente materiales candidatos para dispositivos fotovoltaicos no contaminantes, de bajo costo y buen desempeño fotovoltaico.

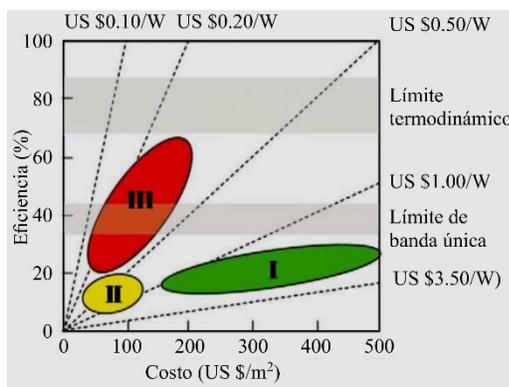
El punto de partida del efecto fotovoltaico (EFV) se dio en el año de 1839, cuando el físico francés Alexander Edmond Becquerel, observó que una pila electrolítica sufría un incremento de corriente al exponer uno de sus electrodos a la luz. A partir de entonces una gran cantidad de científicos abordaron el tema, uno de ellos fue el Ingeniero Willoughby Smith quien, en el año de 1873, dio los primeros pasos en la identificación del EFV en sólidos, en particular en el selenio. Tres años más tarde W.G. Adams y R.E. Day produjeron la primer celda fotovoltaica (FV) de selenio (Wurfel, 2009), sin embargo los trabajos eran experimentales y no existía una explicación clara de cómo ocurría el fenómeno. Fue hasta 1904 cuando Einstein publicó sus notas sobre el efecto fotoeléctrico, sentando con ello las bases para la comprensión del efecto fotovoltaico.

Otro avance importante se dio en el año de 1954 cuando Fuller y Pearson de los laboratorios Bell produjeron la primera celda fotovoltaica de silicio (Fuller y Pearson, 1954); a partir de ese momento las aplicaciones fueron exclusivas de la industria naval y aeroespacial debido a los altos costos de producción de un sistema fotovoltaico. Hasta fechas actuales los estudios para mejorar e incrementar la eficiencia de

una celda FV se han enfocado principalmente en los materiales de los que están compuestas. Es aquí donde se hace distinción entre las distintas generaciones de sistemas fotovoltaicos existentes: en la llamada primera generación, los sistemas fotovoltaicos están formados por el semiconductor de silicio dispuesto en uniones  $p-n$ , es decir, la unión de un material tipo  $p$ , el que presenta exceso de huecos y un material tipo  $n$ , con exceso de electrones. Esta generación es la más utilizada por ser la más estudiada, con eficiencia entre las más altas y con una relación costo-producción que se proyecta en un período de amortización de 5-7 años (NRE, E.U, 2004) (Figura 1). Estos sistemas, por otro lado, no pueden superar el límite teórico de 33 % de eficiencia para una sola unión  $p-n$  (Shockley y Queisser, 1961).

A partir de esta problemática surgieron los sistemas fotovoltaicos de segunda generación que, en sí, representan una innovación en cuanto a las técnicas de depósito se refiere; alternativas tales como el depósito químico en fase vapor y por erosión iónica. A partir de ahí se introdujeron investigaciones con numerosos materiales como el arseniuro de galio (GaAs), telururo de cadmio (CdTe), sulfuros, seleniuros, etc. Las películas de GaAs produjeron altas eficiencias por encima del 37 %. Con las nuevas técnicas empleadas para realizar películas delgadas se inició la era de los dispositivos fotovoltaicos planos y muy ligeros o flexibles, pero de altos costos (Australia, 2015).

Más recientemente se encuentran en surgimiento los sistemas fotovoltaicos de tercera generación, donde la eficiencia permitida (Figura 1) se propone desde 30 % hasta 60 %, manteniendo los materiales y las técnicas de fabricación en un bajo costo (Green, 2002) donde, además, se implementan nuevos materiales monocristalinos que se distinguen por sobrepasar los límites teóricos de conversión establecidos (Australia, 2015). Dentro de éstos, se encuentran los materiales no centrosimétricos, y en particular los materiales ferroeléctricos que desde el punto de vista fotovoltaico presentan fenómenos novedosos, principalmente el efecto fotovoltaico de bulbo (EFVB) y el efecto fotovoltaico anómalo (EFVA), asociado a la producción de voltajes por arriba del valor de la banda prohibida del material.



**Figura 1.** Eficiencia y costo proyectado para la primera (I), segunda (II) y tercer generación (III) de celdas fotovoltaicas (I silicio monocristalino y amorfo, II películas delgadas y III basadas en nuevos materiales de alta eficiencia) (Green, 2002).

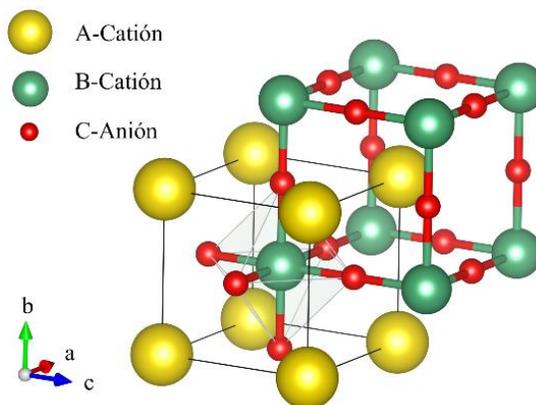
El impacto de los materiales ferroeléctricos se debe, principalmente, a su contribución al mundo digital, desde el más simple condensador con un volumen de fabricación de  $10^{12}$  unidades por año, a los sistemas ferroeléctricos altamente sofisticados con un mercado anual de 6000 millones de € y crecimientos de más del 15 % por año (España. datos del 2008). Aunado a las diversas aplicaciones en la electrónica, los materiales ferroeléctricos provocan un interés particular como materiales fotovoltaicos debido, principalmente, a que estos materiales presentan una polarización espontánea y por tanto un campo eléctrico capaz de separar a los portadores de carga (Young *et al.*, 2012), es decir, la fotocorriente y el fotovoltaje se pueden observar en cristales homogéneos puros, sin necesidad de asociaciones como las observadas en uniones *p-n*.

Los materiales ferroeléctricos, particularmente el niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) y titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ) se han estudiado ampliamente por sus propiedades fotovoltaicas, con esfuerzos sustanciales dedicados a la comprensión de sus orígenes (Pintilie *et al.*, 2010). No obstante, el uso de estos materiales es limitado en lo que a eficiencia energética se refiere. Por esta razón, se han hecho estudios en diversos compuestos que mejoren su rendimiento. Uno de ellos es el óxido de hierro bismuto ( $\text{BiFeO}_3$ ) que es un compuesto de estructura tipo perovskita con propiedades multiferroicas sobresalientes (Yang *et al.*, 2009). Además, posee una banda prohibida relativamente pequeña ( $\sim 2.7$  eV) en comparación con otros ferroeléctricos; por consiguiente, se le ha catalogado como un ferroeléctrico semiconductor con propiedades fotovoltaicas explotables (Seidel *et al.*, 2011).

## 1.2 Óxidos de perovskita

En el año de 1839, como un pequeño homenaje dirigido al ruso Lev Aleksevich von Perovski, se bautizó al mineral  $\text{CaTiO}_3$  como perovskita. Seguramente pocos imaginaban que la perovskita sería el primer integrante de una numerosa familia de minerales naturales y sintéticos capaces de combinar en su sencilla estructura a prácticamente todos los elementos de la tabla periódica. Sin embargo la fama de las perovskitas es dada por la versatilidad que presenta al combinar un catión de tamaño grande, A, con otro de menor tamaño, B, junto con un anión adecuado, X, de un halógeno u oxígeno para formar un compuesto con proporción  $\text{ABX}_3$  (Figura 2). Los dopantes, vacancias y/o variación de los cationes en distintas proporciones pueden complicar enormemente el sistema bajo estudio, lo que repercute directamente en cambios de la red cristalina, pasando de ser cúbica a una de menor grado de simetría.

Muchas de las propiedades de las perovskitas se deben a su distorsión o deformación estructural intrínseca, que da como resultado una gama de propiedades como la superconducción de alta temperatura, la magnetoresistencia colosal, el comportamiento (anti) ferromagnético, (anti) ferroeléctrico, piezoeléctrico y las recientemente estudiadas propiedades multiferroicas.



**Figura 2.** Estructura Perovskita.

En la Figura 2, se aprecia la estructura  $\text{ABX}_3$  de la perovskita. Generalmente, el sitio A es ocupado por cationes alcalinos y en su sustitución se pueden emplear tierras raras. Por su parte el sitio B puede ser ocupado por metales de transición, elementos del grupo III o en su defecto por tierras raras. En el centro de las caras del cubo se posicionan los oxígenos; éstos al rodear al metal de transición forman un

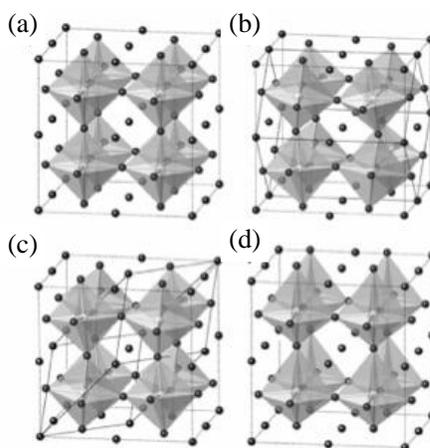
octaedro  $\text{BO}_6$ . En algunas perovskitas los cationes del sitio B permanecen en el centro del octaedro y no se ve modificada la estructura cúbica, sin embargo, existen sistemas como  $(\text{A}_{1-x}\text{A}'_x)\text{BO}_3$ ,  $\text{A}(\text{B}_{1-x}\text{B}'_x)\text{O}_3$ , que son sistemas con cambios composicionales en los sitios A y B, donde dichos cationes pueden tomar valores de  $\text{A}^{4+}\text{B}^{2+}$ ,  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}$ ,  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}$  y  $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}$ , en tales casos el desbalance de carga puede compensarse con cambios de valencia o con vacancias de oxígeno. Así, la variación entre los tamaños del catión A y B puede producir una pérdida de simetría y pasar de una estructura cúbica a una no centrosimétrica. El desbalance, producto de los cationes A y B, facilita el desplazamiento de los iones centrales y la inclinación de los octaedros, produciendo distorsiones en la estructura de las perovskitas.

La estabilidad de una estructura perovskita, para ciertos cationes A y B se puede determinar con el factor de tolerancia de Goldschmidt  $\tau$ . Dicho factor nos indica si un determinado conjunto de iones puede introducirse en una estructura cristalina dada y producir una celda cúbica perfecta,  $\tau$ , propuesto por Goldschmidt (1926) está determinado por la relación:

$$\tau = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

donde  $r_A$ ,  $r_X$  y  $r_B$  son los radios iónicos de los elementos en los sitios A, X y B.

Los valores de  $\tau$  entre 0.95 y 1 corresponden a la estructura cúbica ideal, para valores entre 0.95 y 0.7 se produce la estructura perovskita distorsionada que por lo general presenta un número de coordinación de 12 y 6 para los sitios A y B, respectivamente, limitando el radio iónico para  $r_A > 0.9 \text{ \AA}$  y  $r_B > 0.51 \text{ \AA}$  (Richard, 2016). Cuando el tamaño del catión A disminuye, se producen inclinaciones octaédricas que minimizan el volumen de coordinación del mismo sitio, así el ángulo formado entre los enlaces B-O-B es diferente de  $180^\circ$  y conducen a una estructura romboédrica y consecutivamente a una ortorrómbica. Si por el contrario el tamaño del sitio A se incrementa, en lugar de la inclinación octaédrica, el catión produce una distorsión que minimiza la energía total, que generalmente conduce a una estructura tetragonal (Ramanathan, 2010) todas estas estructuras se observan en la Figura 3.



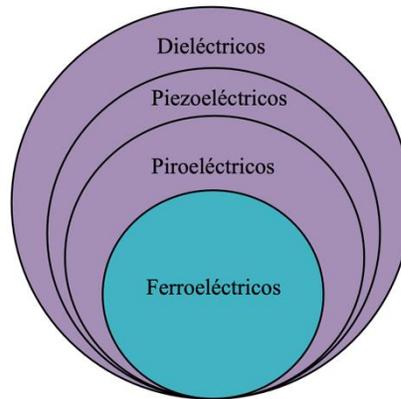
**Figura 3.** Estructura tipo perovskitas  $2 \times 2 \times 2$ , (a)  $Pm\bar{3}m$  (cúbica), (b)  $Pbnm$  (ortorrómbica), (c)  $R\bar{3}c$  (romboédrica) y (d)  $P4mm$  (tetragonal). (Ramanathan, 2010)

### 1.3 Ferroeléctricos

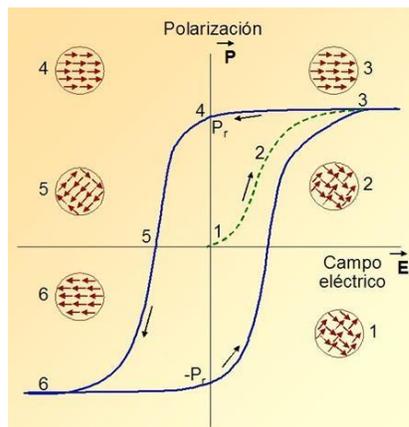
La respuesta de un material a la aplicación de un campo eléctrico externo está estrictamente ligada a sus propiedades eléctricas. En presencia de portadores de carga libres (cargas no ligadas, electrones o iones) un material exhibirá una corriente eléctrica proporcional al campo aplicado, por lo que el material se comportará como un conductor, los metales son un ejemplo de conductores. Si la activación de los portadores de carga necesita un mínimo de energía, el material será clasificado como semiconductor, el silicio (Si) es un ejemplo de esta clase de materiales. Por último, si no existen portadores de carga disponibles para su conducción, el material será conocido como un dieléctrico.

Dentro de los 32 grupos puntuales, 21 son no-centro simétricos, esto es, que no muestran simetría de inversión con respecto al centro de la celda unidad. De los 21 no-centrosimétricos, 20 muestran efecto piezoeléctrico, es decir, acumulan carga eléctrica cuando un esfuerzo mecánico es aplicado o bien una deformación mecánica es observada cuando se aplica una cierta carga eléctrica. Dentro de los últimos 20, 10 grupos puntuales poseen una polarización espontánea ( $P_s$ ), a esta clase de materiales polares se les conoce como piroeléctricos, donde la polarización espontánea varía con la temperatura. Por último, dentro del grupo de los piroeléctricos se encuentran una clase particular de materiales conocidos como materiales ferroeléctricos (la Figura 4 muestra la familia de los 32 grupos puntuales) estos se caracterizan por presentar una  $P_s$  en ausencia de un campo eléctrico externo y por debajo de cierta temperatura,

denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ). Además, su polarización puede ser invertida bajo la acción de un campo eléctrico externo (Figura 5).



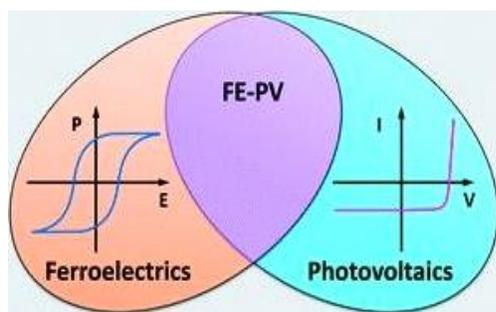
**Figura 4.** Clasificación de los ferroeléctricos como un sub grupo de los piroeléctricos, piezoeléctricos y dieléctricos.



**Figura 5.** Acción de un campo eléctrico externo en un material ferroeléctrico. 1) Indica los dominios ordenados aleatoriamente, 2) proceso de ordenamiento de los dominios ferroeléctricos, 3) polarización de saturación, equivalente a tomar todos los dominios en una sola dirección, 4) polarización remanente de un ferroeléctrico, 5) y 6) describen el proceso inverso de la polarización.

Como se hace evidente en la Figura 5, los ferroeléctricos presentan una polarización eléctrica resultante, producto del ordenamiento de sus dominios ferroeléctricos por efecto de un campo eléctrico aplicado, manteniéndose una polarización remanente ( $P_r$ ) en ausencia del campo eléctrico externo. Dicha  $P_r$  es típicamente útil en Sistemas Micro Electromecánicos (MEMS). Otro posible enfoque de

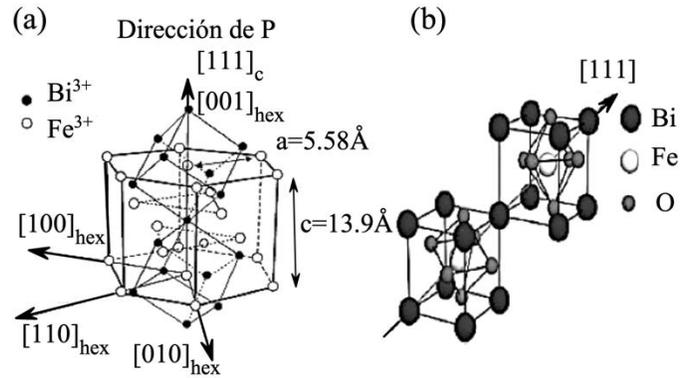
estudio de estos materiales es a través de la combinación de las propiedades ferroeléctricas, ferroelásticas y ferromagnéticas, resultando en materiales comúnmente conocidos como multiferroicos. Estos presentan fenómenos de acoplamiento con alto potencial en las aplicaciones de electrónica y espintrónica (Kreisel *et al.*, 2012). Una de las propiedades más fascinantes se observa cuando estos materiales interactúan con la luz evidenciando una foto respuesta (Frindkin, 1979). Dicho acoplamiento entre la foto respuesta y la ferroelectricidad (Figura 6) define al campo de los foto-ferroeléctricos.



**Figura 6.** Acoplamiento entre la ferroelectricidad y el fotovoltaico (Yuan *et al.*, 2014).

## 1.4 Ferrato de bismuto

El ferrato de bismuto - $\text{BiFeO}_3$  (BFO)- es un material multiferroico con temperatura de Curie ( $T_C$ ) de alrededor de  $825\text{ }^\circ\text{C}$  (Landolt-Bornstein, 1982; Koizumi, 1964; Palai, 2008), y con propiedad antiferromagnética (AFM) por debajo de la temperatura de Néel ( $T_N$ ) de  $370\text{ }^\circ\text{C}$  (Smolenskii *et al.*, 1965; Fischer *et al.*, 1980; Palai *et al.*, 2008). El BFO a temperatura ambiente es clasificado con una estructura romboédrica y grupo espacial  $R3c$  (Bucci *et al.*, 1972), donde los parámetros de red, representados en un marco de referencia hexagonal son:  $a_h = 5.59\text{ \AA}$  y  $c_h = 13.87\text{ \AA}$ . La polarización ferroeléctrica es observada sobre el eje  $c$  de la celda hexagonal en la dirección  $[001]$  y en la dirección  $[111]$  de la celda pseudo cúbica (Figura 7). Debido a su polarización de alrededor de  $90\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , y por poseer un gap relativamente pequeño, de aproximadamente  $2.74\text{ eV}$ , el BFO es un material de gran interés para aplicaciones fotovoltaicas



**Figura 7.** Estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$ , (a) representación hexagonal y (b) celda primitiva (Bucci *et al.*, 1972).

## 1.5 Foto-ferroeléctricos

Hasta hace poco se han conocido dos tipos de efecto fotovoltaico. El primero es el conocido como efecto Dember; éste es causado por la iluminación no uniforme en un cristal. Aquí el efecto fotovoltaico es asociado con la difusión de portadores fuera de equilibrio o foto-excitados y la diferencia en la movilidad de huecos y electrones. El segundo tipo de efecto fotovoltaico es asociado con la separación de los portadores fuera de equilibrio en un cristal (idealmente sin impurezas o defectos). El ejemplo más conocido en esta clase de efecto fotovoltaico es la transición en la unión  $p-n$ . Ambos fenómenos tienen una propiedad común: El voltaje observado en un cristal y/o policristal no excede el correspondiente a la banda prohibida, es decir, un valor de varios voltios.

En la segunda mitad de la década de 1960, se descubrió un nuevo efecto, el efecto fotovoltaico de bulto (EFVB) (Fridkin *et al.*, 1970, Fridkin *et al.*, 1974, Sturman *et al.*, 1992, Glass y Negran 1974). Este efecto se produce al iluminar homogéneamente cristales (o medios policristalinos) no-centrosimétricos en el intervalo de absorción intrínseca o extrínseca, dando origen a fotocorriente y voltaje. Si el circuito está cerrado, es decir, los electrodos se encuentran cortocircuitados, se puede medir la fotocorriente. Si el circuito está abierto, un voltaje o campo asociado será observado (Fridkin, 1974). El EFVB tiene dos características principales: primero, su valor depende linealmente de la polarización de la luz y, segundo, el voltaje en un cristal puede superar el valor de la banda prohibida en varios órdenes de magnitud.

### 1.5.1 Fenomenología foto-ferroica

Es bien conocido que el fotovoltaje producido en semiconductores, cualquiera que se a su naturaleza, no puede exceder la energía del gap, lo cual son varios volts (Ryvkin, 1963). El caso particular del efecto Dember (difusión) en un semiconductor, no puede exceder los siguientes valores:

$$V = \frac{kT}{q} \ln \frac{n_1}{n_0} \ll \frac{kT}{q} \ln \frac{N_c}{n_0} = E_g \quad (2)$$

Aquí  $E_g$  es la energía del gap del semiconductor,  $n_1$  y  $n_0$  son la concentración de portadores fuera de equilibrio y equilibrio respectivamente, y  $N_c$  es la densidad de estados.

Otro ejemplo es el fotovoltaje resultante de la iluminación de una unión  $p-n$  (Bube, 1960) la cual no excede el valor de  $E_g$  y está dada por la Ecuación 3:

$$V \leq \frac{kT}{q} \ln \frac{n_n p_p}{n_0^2} = E_{Fn} - E_{Fp} \leq E_g \quad (3)$$

$n_n$  y  $p_p$  son la concentración de electrones en la región  $n$  y los huecos en la región  $p$ , respectivamente, y  $E_{Fn}$  y  $E_{Fp}$  son la energía de Fermi en la región  $n$  y  $p$ , respectivamente.

Por su parte, en los ferroeléctricos, la presencia de la  $\mathbf{P}_s$  induce un campo eléctrico a través del material, dicho campo es capaz de separar a los excitones fotogenerados en cargas libres y segregando el transporte de las cargas libres para reducir las tasas de recombinación (Keith *et al.*, 2015). Así, para materiales ferroeléctricos iluminados homogéneamente, se han observado fotovoltajes del orden de  $10^3$  y hasta  $10^5$  V, que se originan en la región intrínseca o extrínseca del espectro; dichos voltajes exceden el valor de  $E_g$  desde dos hasta cuatro órdenes de magnitud, a tal observación se le conoce como efecto fotovoltaje anómalo (EFVA) (Glass, 1976). Tal efecto se observa en la dirección de la polarización espontánea del material y desaparece en la fase paraeléctrica del mismo y el valor del fotovoltaje es proporcional a la longitud del cristal en la dirección de la  $\mathbf{P}_s$ . Cuando un ferroeléctrico en corto-circuito es uniformemente iluminado, una corriente estacionaria pasa a través de éste (Yasojima *et al.*, 1973), y la foto-corriente  $\mathbf{J}$  fluiría en la dirección de la  $\mathbf{P}_s$ , siendo la foto-corriente proporcional a la intensidad de la

luz  $I$ , la corriente fotovoltaica es resultante del EFVA en ferroeléctricos (Glass *et al.*, 1975). Por lo tanto, cuando se mide el fotovoltaje (en circuito abierto), una foto-corriente transitoria ( $J^*$ ) (Ecuación 4) pasa a través del ferroeléctrico en la dirección de la  $\mathbf{P}_s$ .

$$J^* = J + (\sigma_d + \sigma_{ph})\mathcal{E} \quad (4)$$

En esta ecuación, el campo eléctrico macroscópico  $\mathcal{E}$ , se debe a la acumulación de cargas producto de la foto-corriente  $J$ ;  $\sigma_d$  y  $\sigma_{ph}$  son la conductividad en oscuridad y bajo iluminación respectivamente.

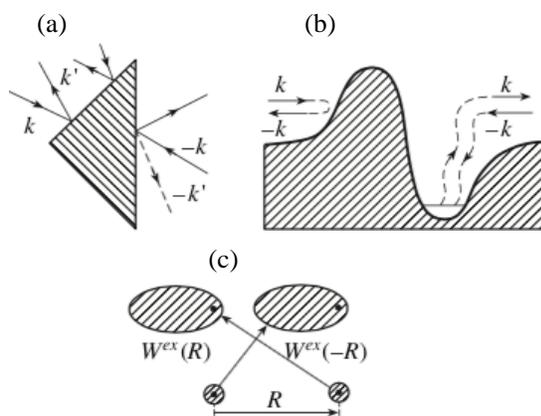
El fotovoltaje  $V$  que aparece en el cristal en la dirección de la  $\mathbf{P}_s$ , cuando  $J^* = 0$  esta dada por:

$$V = \mathcal{E}l = \frac{J}{\sigma_d + \sigma_{ph}}l \quad (5)$$

donde  $l$  es la distancia entre los electrodos y de acuerdo a Volk *et al.* (1972),  $V$  es proporcional a la distancia interelectrodo y no está limitada por la energía del gap. Por lo que si la conductividad en oscuridad o la fotoconductividad son bajas, la corriente fotovoltaica  $J$  generará un alto voltaje entre los electrodos, que es proporcional a la distancia entre los electrodos y no está limitado por el ancho de la banda prohibida.

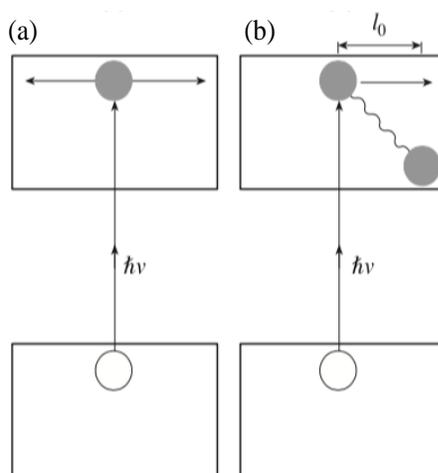
Por otra parte, la naturaleza microscópica del EFVB está asociada con la violación del principio del balance detallado para los portadores fotoexcitados (fuera de equilibrio) en cristales no-centrosimétricos. Lo cual sugiere que en los cristales no-centrosimétricos, la probabilidad de transición electrónica  $W$  con un momento  $\mathbf{k}'$  a un estado con el momento  $\mathbf{k}$  es distinto a la probabilidad de la transición inversa, esto es:  $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \neq W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$  y la violación del principio del balance detallado da lugar a una distribución de momento asimétrica para los electrones o huecos ( $e^-$  o  $h^+$ ) fuera de equilibrio, lo que origina la aparición de la corriente fotovoltaica en cristales homogéneos y uniformemente iluminados (Sturman y Fridkin, 1992).

En la Figura 8 se ilustra la violación del principio del balance detallado en sistemas no-centrosimétricos. Esto puede ser causado por la dispersión inelástica de los portadores de carga que provienen de distintos centros asimétricos (Figura 8 (a)), la excitación de los centros de impureza con un potencial asimétrico (Figura 8 (b)), o el mecanismo de hopping que actúa entre los centros distribuidos de forma asimétrica (Figura 8 (c)) (Fridkin, 2013).



**Figura 8.** Esquema de la violación del principio de balance detallado (Fridkin, 2013).

Independientemente del mecanismo microscópico, el EFVB está asociado con la excitación de los electrones no-termalizados (huecos), por lo que la excitación intrínseca en un cristal centrosimétrico produce una distribución simétrica de electrones entre las bandas, y no hay corriente (Figura 9 (a)). Por su parte, la excitación de un medio no-centrosimétrico proporciona la distribución de momento asimétrico para los electrones, indicado con una flecha en la Figura 9 (b), donde los electrones fotoexcitados no-termalizados pierden energía y decaen a estados menos energéticos dentro de la banda de conducción, resultando en un desplazamiento “*shift  $l_0$* ” con respecto a su estado original, lo que concluye en la generación de una corriente.

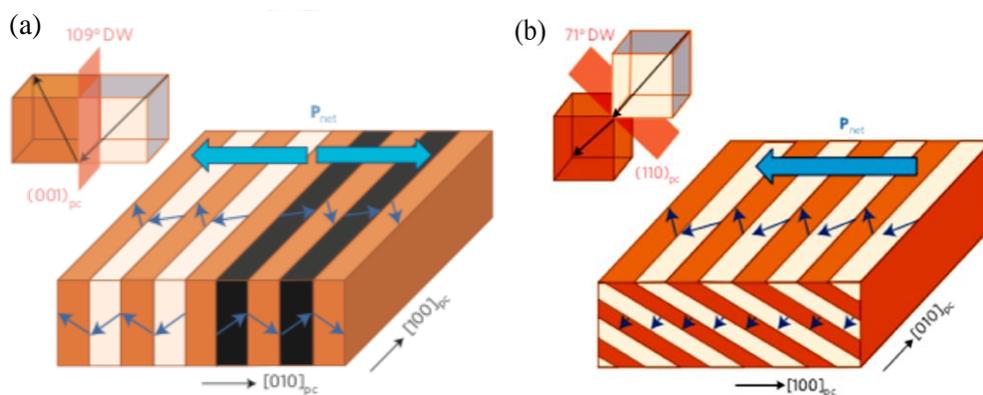


**Figura 9.** Esquema representativo de la excitación de los portadores de no-equilibrio en (a) medio centrosimétrico y (b) medio no-centrosimétrico (Fridkin, 2013).

## 1.6 Revisión bibliográfica

El estudio de los materiales foto-ferroeléctricos no se había tocado hasta hace unos pocos años, cuando Yang *et al.* (2010) reportaron fotovoltajes mayores a los correspondientes a la banda prohibida en películas delgadas ferroeléctricas, con lo que se abrió el camino para las aplicaciones en sistemas de cosecha de energía solar. Uno de los puntos más importantes a destacar dentro de los foto-ferroeléctricos es que pueden presentar un fotovoltaje en circuito abierto mayor al correspondiente a la banda prohibida, y que la separación de los portadores de carga está relacionada con la polarización ferroeléctrica, aspecto importante al compararlo con los semiconductores clásicos que requieren uniones de tipo *p-n*. En contraste, una de las mayores desventajas se hace evidente en el gap de los foto-ferroeléctricos ( $> 3$  eV). Por lo tanto, los avances en este campo se han enfocado en la investigación de materiales que presenten anchos de la banda prohibida menores a 3 eV, en la ingeniería de dominios ferroeléctricos y en la realización de multicapas que aprovechen eficientemente la región visible del espectro solar.

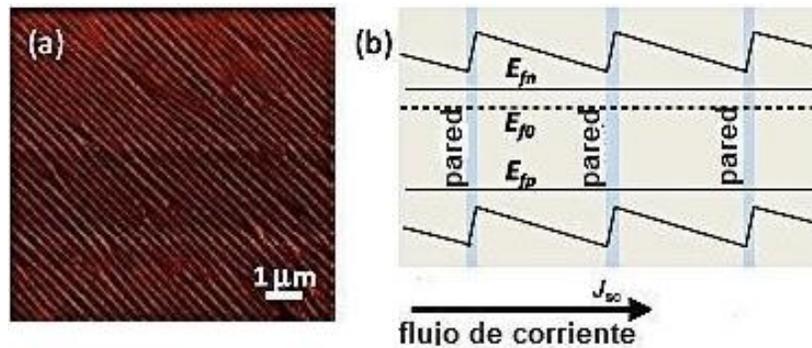
Inmersos dentro de las problemáticas que presentan los materiales ferroeléctricos como dispositivos fotovoltaicos, en Yang *et al.* (2010), reportaron un mecanismo fundamental para la separación de los portadores de carga en el EFVB, que conlleva a la generación de fotovoltajes significativamente mayores a los correspondientes a la banda prohibida, en particular, del  $\text{BiFeO}_3$  cuya banda prohibida es de  $\sim 2.67$  eV (Yang *et al.*, 2010). En los experimentos realizados, depositaron películas delgadas que mostraron un ordenamiento de las paredes de dominios de  $71^\circ$  y  $109^\circ$ . En ambos patrones de dominio (de  $71^\circ$  y de  $109^\circ$ ) se presenta una componente de polarización en el plano de la película, perpendicular a la proyección de las paredes de dominios en (001) (Figura 10 (a) y (b)). Con electrodos colocados sobre la superficie de la película y de manera paralela a las paredes de dominio se observaron fotovoltajes en el rango de los 16 V, con densidad de corriente en corto circuito de  $1.2 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>.



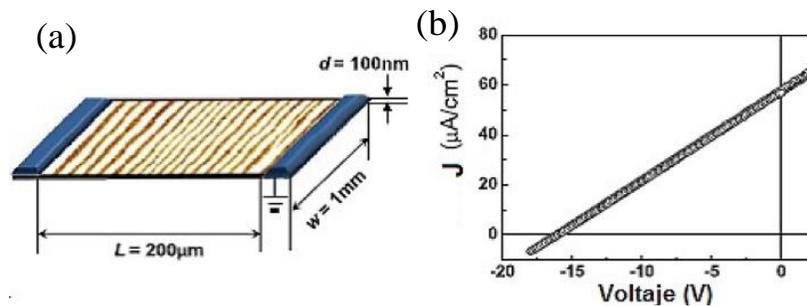
**Figura 10.** Esquema de las paredes de dominio en arreglos de (a)  $71^\circ$  y (b)  $109^\circ$ . Ambas imágenes muestran una polarización sobre la superficie de la película. (Yang *et al.*, 2010)

Continuando con el trabajo de Yang *et al.* (2010), Seidel *et al.* (2011) describieron el EFVB que ocurre en los ferroeléctricos con una estructura de dominios periódica. Donde propusieron tres requisitos para la conversión fotovoltaica de la luz en energía eléctrica: el primero es que el material debe presentar movilidad de los pares electrón-hueco; como segundo, debe existir la separación de los niveles de cuasi-Fermi para los portadores de carga bajo iluminación (Wurfel *et al.*, 2009) y una asimetría, tal que los contactos sean selectivos a los portadores de carga.

Se ha demostrado que el BFO puede satisfacer los criterios de FV antes mencionados al utilizar contactos Schottky para proporcionar el transporte asimétrico (Yang *et al.*, 2010). Además, las películas delgadas de BFO pueden crecer con una estructura de dominios ferroeléctricos periódica, que se extiende sobre  $100\ \mu\text{m}$  (Cuando el BFO crece epitaxialmente sobre el sustrato de  $\text{DyScO}_3$  (DSO) por el método de depósito químico en fase vapor, se forman espontáneamente arreglos de dominios ferroeléctricos de  $71^\circ$  y/o  $109^\circ$  que corresponden al ángulo formado entre los vectores de polarización existente entre dominios contiguos (Ying-Hao *et al.*, 2009). De esa manera, Seidel *et al.* (2011) lograron dominios orientados a  $71^\circ$  que se pueden identificar en la Figura 11 (a) como líneas cuasi paralelas, que pueden ser representadas como la componente de polarización interplanar en forma de zigzag, tal como se ilustra en la Figura 11 (b), donde se presenta la dirección de la densidad de corriente bajo iluminación. Sobre estas películas se depositaron electrodos de Pt con una separación de  $20\ \mu\text{m}$  a  $200\ \mu\text{m}$  y paralelos a las paredes de dominio (Figura 12 (a) y 12 (b)).



**Figura 11.** Imagen de Microscopía de Fuerza de Piezorespuesta (MFP), (a) muestra la imagen de los dominios 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  $E_{fm}$  y  $E_{fp}$  para los electrones inestables o fuera de equilibrio y los huecos. El ancho de la pared de dominio se ha exagerado para mayor claridad (Seidel *et al.*, 2011).



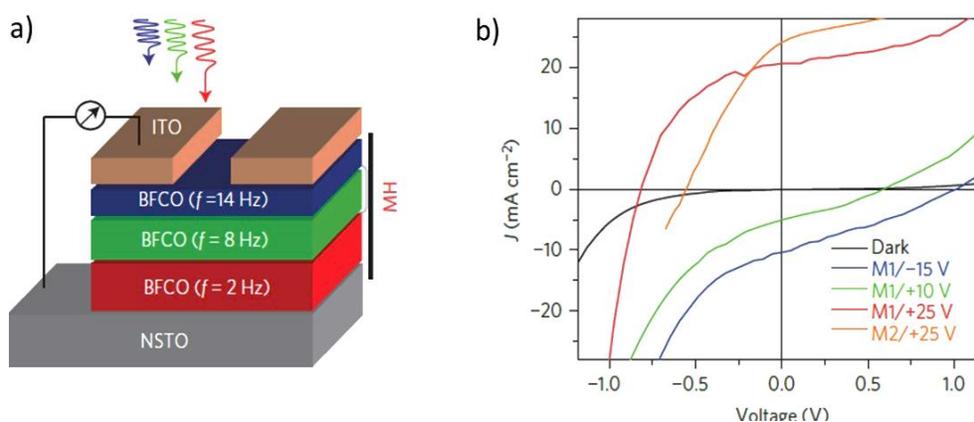
**Figura 12.** (a) Esquema de la película de BFO ferroeléctrico con los contactos eléctricos de Pt de tal forma que el flujo de corriente atraviesa las paredes de dominio. (b) Medida característica  $J$ - $V$  bajo iluminación de luz blanca ( $200 \text{ mWcm}^2$ ), mostrando voltajes de circuito abierto por arriba de la energía de la banda prohibida del dispositivo (Seidel *et al.*, 2011).

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

Con base en los trabajos de Yang *et al.* (2010) y Seidel *et al.* (2011) muchos investigadores han tomado el camino de entender y mejorar sus experimentos; uno de ellos es el grupo de Rappe y Young

(2012), quienes usando cálculos de mecánica cuántica, en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), desarrollaron una aproximación para calcular la “*shift current*” en ferroeléctricos (Young *et al.*, 2012), demostrando el impacto dominante de la “*shift current*” dentro de la fenomenología del EFVB en  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  y  $\text{BiFeO}_3$  (Young *et al.*, 2012). La disponibilidad de un enfoque DFT abre la posibilidad de diseñar y simular nuevos materiales ferroeléctricos o simplemente no-centrosimétricos que presenten el EFVB, observando y previendo la eficiencia de conversión con respecto a la radiación intrínseca del material pero, para ello, es necesario reducir el gap y ajustarlo a un valor apropiado al espectro visible.

Una aproximación prometedora la realizaron Nechache *et al.* (2009), donde el gap es modificado por ingeniería catiónica, es decir, por la selección y sustitución, ya sea del catión A o B de la estructura tipo perovskita. Nechache *et al.* (2015) propusieron un sistema multicapas de películas delgadas capaces de incrementar la absorción de fotones de un material ferroeléctrico. Esto se logró a través de la impurificación con iones de Cr en el sitio B de la estructura tipo perovskita del BFO. Disminuyendo con ello la banda prohibida de 2.7 eV hasta los 1.43 eV. Con esta disminución del gap y a través de multicapas (Figura 13 (a) y (b)) que absorben en regiones contiguas del espectro visible se puede aprovechar en gran medida la radiación solar, apuntando a superar la eficiencia de conversión del 33% que se ha establecido como récord para los dispositivos de silicio (Nechache *et al.*, 2015; Shockley y Queisser, 1961). El éxito de este trabajo se distingue al conseguir una eficiencia de 8.1%, valor competitivo con las eficiencias de dispositivos basados en silicio. Con lo que se abre un camino más en la búsqueda y mejora de materiales foto-ferroeléctricos capaces de convertir eficientemente la radiación solar en energía eléctrica.



**Figura 13.** (a) Dispositivo FV, compuesto por un sustrato ( $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ ), un electrodo superior de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , y películas ferroeléctricas de Cr:BFO. (b) Curvas  $J$ - $V$  de las multicapas (M1 y M2) ferroeléctricas (Nechache *et al.*, 2015).

Como se ha observado en las publicaciones revisadas, los estudios se basan en mejorar la absorción de la radiación solar. Para ello se ha recurrido a la ingeniería de los dominios ferroeléctricos y se ha tomado como recurso a las multicapas, posibilitando una mayor absorción en el espectro visible. Por último, se han propuesto materiales impurificantes, capaces de reducir la banda prohibida del BFO como se observó en el trabajo de Nechache (2015), quien logró reducir la banda prohibida del BFO hasta un valor de 1.43 eV.

En general, hemos encontrado que la ingeniería de ordenamiento catiónico es un enfoque prometedor para las condiciones tecnológicas actuales, por lo que este trabajo se desarrolla a lo largo de esta línea de investigación y, en conjunto con los cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad, se realiza una contribución tanto teórica como experimental. Por ello, se sintetizan películas delgadas y se calculan las propiedades ferroeléctricas y ópticas del  $\text{BiFeO}_3$  en bulto con sustituciones en el sitio A y B de la estructura tipo perovskita, dando un paso más en la reducción del gap y en el mejoramiento del aprovechamiento de la radiación solar en el espectro visible.

## 1.7 Hipótesis

A través de cálculos de primeros principios y del depósito de películas delgadas, es posible optimizar las propiedades del  $\text{BiFeO}_3$  mediante su impurificación con metales de transición específicos o tierras raras, reduciendo su banda prohibida, de tal suerte que pueda aproximarse a un intervalo de absorción más cercano al espectro visible.

## 1.8 Objetivos

### 1.8.1 Objetivos generales

- Calcular, con el uso de la teoría del funcional de la densidad, las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas del  $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_3$  y del  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ .
- Preparar películas de  $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_3$  y  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$  con  $\text{R} = \text{Ni}, \text{Cr}$  y  $\text{Co}$ .

### 1.8.2. Objetivos específicos

- Estudiar y utilizar la DFT para realizar cálculos predictivos y comparativos del  $\text{BiFeO}_3$  impurificado.
- Aprender y manejar el paquete computacional QUANTUM-ESPRESSO.
- Depositar películas delgadas con la técnica de erosión iónica (sputtering) asistido por magnetrón, empleando la técnica de co-depósito.
- Investigar las condiciones óptimas de los parámetros de depósito, para la obtención de películas delgadas ferroeléctricas.
- Realizar una caracterización de las propiedades estructurales, ópticas, ferroeléctricas y fotovoltaicas de las películas de  $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_3$  y  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$ .

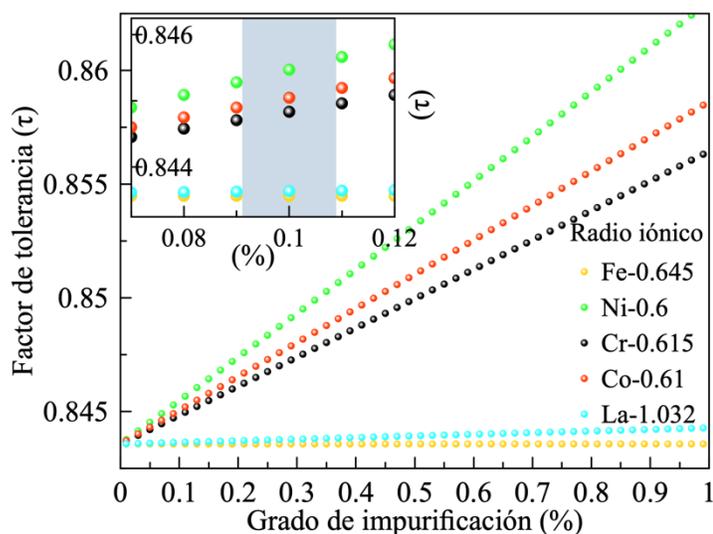
## Capítulo 2. Metodología

---

Este capítulo está dividido en tres partes: la primera, sobre el factor de tolerancia empleado para determinar la concentración del elemento impurificante; la segunda sobre la metodología teórica donde se describen los principios básicos de la teoría del funcional de la densidad, empleada para determinar las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos  $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_3$  y  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeO}_3$  y, las bases de los pseudopotenciales y la teoría moderna de la polarización; la tercer parte describe la metodología experimental que puntualiza los métodos empleadas para depositar películas delgadas, para analizarlas de manera estructural, morfológica, eléctrica y ópticamente, finalizando con su desempeño fotovoltaico.

### 2.1 Factor de tolerancia

Usando el factor de tolerancia de Goldschmidt ( $\tau$ ) (Goldschmidt, 1926) se calculó qué tan bien se ajusta un ion en la celda unitaria de la perovskitas; para esto se toman en cuenta tres radios iónicos distintos que interactúan entre sí: el radio iónico del sitio A, el radio iónico del sitio B y el radio iónico del O. Para el caso particular de esta tesis se han empleado iones de La, Ni, Co y Cr como agentes impurificantes dentro de la matriz de  $\text{BiFeO}_3$ . Empleando la Ec 1 modificada para impurificaciones en el sitio A;  $\tau = \frac{[(1-x)r_A + xr_{A'} + r_X]}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$  y en el sitio B  $\tau = \frac{[r_A + r_X]}{\sqrt{2}[(1-x)r_B + xr_{B'} + r_X]}$ , se determinaron las concentraciones y la variación que sufre el factor de tolerancia,  $A'$  y  $B'$  denotan a los cationes impurificantes. En la Figura 14 se muestra el factor de tolerancia identificado para distintos grados de impurificación. Los radios iónicos (tomando en cuenta el estado de alto espín y el número de coordinación) de los cationes utilizados para determinar el factor de tolerancia son enlistados en la misma figura. En el inserto se distingue la sustitución del 10%, en donde la tolerancia no rebasa el 0.22 % de ajuste, en estas condiciones es posible que el grupo espacial de la estructura sufra modificaciones, por lo que la substitución del 10% es un valor razonable para que, de manera independiente, los iones se ajusten a la estructura del BFO. Además, por simplicidad de cálculo es conviene tener un valor cerrado para realizar modificaciones estructurales.



**Figura 14.** Factor de tolerancia contra grado de impurificación. El inserto muestra la relación del factor de tolerancia con la concentración de dopante cercano al 10 %.

## 2.2 Metodología teórica

### 2.2.1 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un método mecánico cuántico de primeros principios que utiliza la densidad electrónica, en lugar de la función de onda, como la variable central para resolver la ecuación de Schrödinger, por lo que el estado de un sistema de  $N$  partículas especificado por  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  obedece a la ecuación de Schrödinger (Ecuación 6), donde además se considera a los núcleos atómicos como fijos con respecto a los electrones que se mueven en el campo de los núcleos, esta es la aproximación de Born-Oppenheimer que desacopla el movimiento electrónico y el movimiento nuclear. De esa manera es posible considerar nula a la energía cinética de los núcleos y la interacción núcleo-núcleo como una constante. Dando como resultado el Hamiltoniano para sistemas de  $N$  electrones (Robert y Weitao 1989):

$$\hat{H}\Psi = [\hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}]\Psi = E\Psi \quad (6)$$

donde el operador  $\hat{T}$  es la energía cinética de los electrones de masa  $m$  y está determinado como:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (7)$$

$\hat{V}_{ne}$  es el operador de la interacción de atracción entre electrón-núcleo o también conocido como potencial externo  $V(\mathbf{r})$ :

$$\hat{V}_{ne} = \sum_i V(\mathbf{r}_i) = - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (8)$$

Aquí  $e$  es la carga elemental y  $\mathbf{R}_I$  son las posiciones fijas de los núcleos  $I$ .

y  $\hat{V}_{ee}$  es la interacción de repulsión entre electrones, definida como:

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (9)$$

Así la densidad queda definida como:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (10)$$

donde  $N$  es el número de electrones y  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  es considerado el eigenvector. Para el estado base de  $\hat{H}$ , la eigenfunción es denotada por  $\Psi_0$  y su densidad electrónica asociada se escribe como  $\rho_0(\mathbf{r})$ , la misma expresada en la Ecuación 10.

Resolver directamente la ecuación de Schrödinger de la Ecuación 6, es complicado, afortunadamente Hohenberg y Kohn (1964) propusieron dos teoremas que permiten una solución del estado base:

Teorema I. Para cualquier sistema de partículas interactuantes, el potencial externo  $V(\mathbf{r})$  tiene una correspondencia uno a uno con la densidad electrónica  $\rho_0(\mathbf{r})$  del estado fundamental, es decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico. Esto prueba que cualquier observable correspondiente a un estado fundamental estacionario se encuentra determinado por la densidad electrónica.

Teorema II. Principio variacional de la energía. Para un potencial externo dado  $V(\mathbf{r})$ , se define un funcional de energía  $E[\rho(\mathbf{r})]$  como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (11)$$

donde  $F[\rho(\mathbf{r})]$  representa al funcional universal que contiene a la energía cinética  $T[\rho(\mathbf{r})]$  y la interacción electrón-electrón  $\hat{V}_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ . El funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  toma un valor mínimo  $E_0$  para una  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ , tal que si  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  y  $\rho_0(\mathbf{r}) \geq 0$ , entonces existe un funcional de la energía exacto (Robert y Weitao, 1989).

$$E[\rho(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (12)$$

Los teoremas de Hohenberg y Kohn muestran la existencia de un funcional  $\rho(\mathbf{r})$  que describe el estado base del sistema. Sin embargo la forma exacta de  $F[\rho(\mathbf{r})]$  es desconocido.

### 2.2.2 Ecuación de Kohn-Sham

Kohn y Sham presentaron una forma de aproximar al funcional universal, bajo el supuesto de que un sistema compuesto por N electrones no interactuantes está definido por la misma densidad de electrones de un sistema de partículas interactuantes. La ecuación de Kohn-Sham se define por un potencial efectivo en donde las partículas no interactuantes se mueven. A este potencial se le conoce como potencial de Kohn-Sham. Así el sistema que no interactúa puede describirse mediante ecuaciones de una sola partícula y la solución en estado fundamental es el determinante de Slater correspondiente.

Siguiendo esta idea, ahora se derivan las ecuaciones de Kohn-Sham (Kohn y Sham, 1965), que son la base de la teoría funcional de la densidad para describir sistemas periódicos realistas.

Partiendo de la ecuación 11, podemos escribir de manera explícita el funcional de la energía:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) \quad (13)$$

donde la densidad electrónica es construida como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (14)$$

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  es el llamado funcional de correlación-intercambio.

Tomando la derivada del funcional  $\delta E[\rho(\mathbf{r})]/\delta \psi_i^*(\mathbf{r})$ , con la restricción de que cada  $\psi_i(\mathbf{r})$  es normalizado a la unidad, tenemos:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (15)$$

Aquí  $V_{KS}$ , el potencial de Kohn-Sham, se describe como:

$$V_{KS} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + V(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

El potencial de correlación e intercambio está definido como:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (17)$$

Con la solución de las ecuaciones 15-17, se puede obtener la densidad electrónica en su estado base, esto es,  $\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i |\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})|^2$  y la energía de estado base quedará determinada por:

$$E_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \tilde{\psi}_i | \nabla^2 | \tilde{\psi}_i \rangle + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) \quad (18)$$

### 2.2.3 Función de correlación e intercambio

Debido al desconocimiento de la función de correlación e intercambio, se han realizado varias aproximaciones para poder obtenerlo. Las más empleadas en cálculos de estado sólido son la aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés) (Kohn y Sham, 1965) y la aproximación de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés).

La aproximación LDA está definida como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (19)$$

donde  $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  es la energía del intercambio y correlación por partícula (electrones) de un gas de electrones uniforme interactuando; esto nos dice que en cada punto en una molécula o sólido existe una densidad electrónica bien definida, y es asumido que un electrón en tal punto experimenta la misma interacción de muchos cuerpos, como si del mismo punto se tratase, por esa razón existen fallos al contemplar elementos pesados, ya sean lantánidos o actínidos (Chigo y Rivas, 2005).

En la aproximación LDA los efectos de intercambio y correlación son locales, es decir, dependen sólo del valor de la densidad en cada punto. Para mejorar la descripción de la energía de correlación es necesario añadir los efectos del gradiente de la densidad, así la aproximación de GGA, es un método que describe las inhomogeneidades de la densidad electrónica mediante su expansión a través de un gradiente. Perdew y Yue propusieron un modelo que conlleva a un 1% de error en la energía de correlación-intercambio en la llamada GGA (Robert y Weitaio 1989), y queda definida como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] \equiv -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} F(\mathbf{s}) \quad (20)$$

$$\mathbf{s} = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})} \text{ y } k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (21)$$

GGA representa una ventaja cuando se contemplan elementos pesados en un sólido, aunque es conocido que GGA sobrestima al parámetro de red desde 1 a 3%. Sin embargo y debido a la contribución del gradiente de la densidad electrónica, la energía de enlace es similar a las experimentales. Por estas razones, en este trabajo se emplea GGA como función de correlación e intercambio.

### 2.2.4 Bases de onda plana

Numéricamente, para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, debemos elegir una base para expandir las funciones de onda  $\psi_{nk}$  y luego realizar un truncamiento en la base (para que el tiempo de cálculo sea finito). La elección más natural de la base son las ondas planas porque los estados de Bloch  $\psi_{nk}$  tienen una parte periódica que puede expandirse naturalmente en serie de Fourier (Hanghui, 2012), así:

$$\psi_{nk} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{nk}(\mathbf{G}) \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \quad (22)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unidad

Si se introduce la Ecuación 22 dentro de las ecuaciones de Kohn-Sham, es decir en la Ecuación 15, se encuentra que  $c_{nk}(\mathbf{G})$  satisface:

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} c_{nk}(\mathbf{G}) \sum_{\mathbf{G}'} \tilde{V}_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') c_{nk}(\mathbf{G}') = \epsilon_{nk} c_{nk}(\mathbf{G}) \quad (23)$$

donde  $\tilde{V}_{KS}$  es la transformada de Fourier de  $V_{KS}$ .

Por lo tanto, el establecimiento de una energía de corte que limite al número de ondas planas se puede determinar como:

$$\frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2} \leq E_{cut} \quad (24)$$

### 2.2.5 Pseudopotenciales

En general las propiedades de un material dependen fuertemente de los electrones de valencia, por lo que el tratar a los electrones restantes como parte del *core* (nucleo y electrones en las capas internas fuertemente ligados) es una buena aproximación para describir un potencial efectivo. A esto último se le conoce como aproximación de core congelado (*frozen core*) (Schwerdtfeger, 2012). Para los elementos pesados la polarización de los electrones del *core* puede ser importante para la correcta descripción de las propiedades electrónicas, por lo que es necesario considerar más electrones como electrones de valencia.

Los pseudopotenciales se generan resolviendo la ecuación de Schrödinger para un átomo o un ion mediante el método *ab initio* en el que van a ser utilizados. Dentro de un cierto radio de *core*, los orbitales de valencia o funciones propias de valencia son reemplazadas por pseudo-orbitales o pseudo-funciones de onda. Fuera del radio de *core* elegido, estas funciones son iguales a las obtenidas anteriormente.

Entre las aproximaciones más recurrentes se encuentran los pseudopotenciales conservadores de la norma, pseudopotenciales ultrasuaves y pseudopotenciales de proyector de ondas aumentadas (PAW, por sus siglas en inglés).

### 2.2.6 Pseudopotenciales conservadores de la norma

Los pseudopotenciales conservadores de la norma permiten el uso de un conjunto de bases con una energía de corte significativamente baja. Esta clase de pseudopotenciales fueron propuestos por Hammann, Schluter y Chiang (HSC) en Hamann *et al.* (1979). Originalmente el pseudopotencial conservador de la norma toma la siguiente forma:

$$\tilde{V}^{ps} = \sum_l \sum_m |Y_{lm}\rangle |V_{lm}| \langle Y_{lm}| \quad (25)$$

donde  $l$  y  $m$  son los números cuánticos azimutal y número cuántico magnético.

Básicamente  $\tilde{V}^{ps}$  se comporta como  $-\frac{Z_{val} e^2}{r}$  para  $r > r_c \forall l$ , aunque esto es un poco diferente para diferentes componentes angulares en la región del núcleo, donde  $r \leq r_c$ . Esto se debe a que los estados del *core* tienen un comportamiento distinto para cada  $l$ , y también lo hacen las funciones de onda y el pseudopotencial correspondiente. Por lo que los pseudopotenciales son construidos para asegurar dos condiciones:

1.- Dentro del radio de corte  $r_c$ , la norma de cada pseudo-función de onda es idéntica a su correspondiente función de onda para todos los electrones, esto es (Bachelet *et al.*, 1982):

$$\int_{r < r_c} d\mathbf{r}^3 \phi_{\mathbf{R},i}(r) \phi_{\mathbf{R},j}(r) = \int_{r < r_c} d\mathbf{r}^3 \tilde{\phi}_{\mathbf{R},i}(r) \tilde{\phi}_{\mathbf{R},j}(r) \quad (26)$$

$\phi_{\mathbf{R},i}$  y  $\tilde{\phi}_{\mathbf{R},i}$  son las funciones de onda para todos los electrones y el pseudo estado de referencia para el pseudopotencial sobre el átomo  $\mathbf{R}$ .

2.- La pseudo-función de onda de todos los electrones es idéntica fuera del radio de corte  $r_c$ .

Por lo antes descrito y por la relativa baja energía que se requiere aplicar para estos pseudo-potenciales, además de la facilidad existente para ser empleados en cualquier programa computacional de primeros principios, en este trabajo se utilizan pseudopotenciales conservadores de la norma.

### 2.2.7 DFT + U Hubbard

Aunque las aproximaciones de GGA y LDA han logrado un gran éxito en la descripción de las propiedades electrónicas de los orbitales  $s$  y  $p$ , se ha identificado que son insuficientes para predecir correctamente las propiedades electrónicas y magnéticas de los electrones localizados, como los que ocupan los orbitales  $d$  y  $f$ . El formalismo DFT + U (Anisimov, 1997) refina el potencial LDA o GGA, incluyendo un potencial dependiente de la ocupación del orbital con el que se trata directamente la repulsión coulombiana entre electrones  $d$  o  $f$ , por lo que ha demostrado su capacidad para corregir deficiencias en metales de transición, compuestos lantánidos y actínidos y puede ser escrita como:

$$E_{LDA} + U[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + E_U[n_{mm'}^{i\sigma}] \quad (27)$$

donde  $i$  etiqueta al átomo y  $m$  se refiere a los orbitales localizados en el átomo  $i$ .  $n_{mm'}^{i\sigma}$  es definido como:

$$n_{mm'}^{i\sigma} = \langle im\sigma | \tilde{n} | im'\sigma \rangle = \sum_{nk} f_{nk} \langle im\sigma | \tilde{n} | im'\sigma \rangle \quad (28)$$

donde  $f_{nk}$  es la ocupación del estado de Bloch  $|n\mathbf{k}\rangle$  y  $E_U[n_{mm'}^{i\sigma}]$  se escribe como:

$$E_U[n_{mm'}^{i\sigma}] = \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} \sum_m \left[ n_{mm}^{i\sigma} - \sum_{m'} n_{mm'}^{i\sigma} n_{m'm}^{i\sigma} \right] \quad (29)$$

Además, en esta aproximación se tiene una variable llamada matriz de ocupación de los orbitales localizados  $\mathbf{n}^{i\sigma}$ . Siendo dicha variable no dependiente de la posición, la expresión 27 puede simplificarse como:

$$E_U[\mathbf{n}^{i\sigma}] = \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} \text{Tr}[\mathbf{n}^{i\sigma}(1 - \mathbf{n}^{i\sigma})] \quad (30)$$

Por último, si la matriz de ocupación es diagonalizada, la corrección de Hubbard puede ser escrita como:

$$E_U[\mathbf{n}^{i\sigma}] = \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} \sum_{\mu} [\lambda_{\mu}^{i\sigma}(1 - \lambda_{\mu}^{i\sigma})] \quad (31)$$

donde  $\lambda_{\mu}^{i\sigma}$  son los eigenvalores de la matriz de ocupación.

El uso de DFT+U requiere la especificación del valor numérico del parámetro U. Para este fin existen dos aproximaciones; la primera consiste en tomar una propiedad conocida de algún material relevante de un cristal perfecto, por ejemplo el valor del gap o bien de la función dieléctrica compleja, y determinar qué valor de U da el resultado más cercano a esta propiedad (Este es el criterio empleado en este trabajo de tesis). El segundo enfoque consiste en emplear la respuesta teórica lineal auto consistente, esto es una prueba en la que se emplea una supercelda y se consideran algunas perturbaciones en un átomo, estos cálculos son factibles para estimar U.

### 2.2.8 Teoría moderna de la polarización

La llamada teoría moderna de la polarización, define rigurosamente a la polarización espontánea de un medio periódico a través de la fase de Berry (Spaldin, 2012). Si se contempla la aproximación de Born-Oppenheimer, los iones de un medio se mueven muy lentamente a comparación de los electrones de valencia, por lo que los iones pueden ser tratados como estáticos y considerados como cargas puntuales. Por su parte los electrones de valencia deben de ser tratados desde el punto de vista de la

mecánica cuántica, por lo que la polarización puede ser separada en dos partes, la parte iónica  $\mathbf{P}_{ion}$  y la parte electrónica  $\mathbf{P}_{ele}$ . La parte iónica se puede determinar fácilmente por:

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{e}{\Omega} \sum_I Z_I \mathbf{R}_I \quad (32)$$

donde  $e$  es la carga elemental,  $\Omega$  es el volumen de la celda unidad,  $Z_I$  es la carga iónica del  $I$ -ésimo ion y  $\mathbf{R}_I$  es la posición iónica.

El problema se complica para determinar la parte electrónica de la polarización pues para un sistema finito en un espacio infinito, la polarización está definida como:

$$\mathbf{P}_{ele} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \quad (33)$$

La dificultad se origina cuando el sistema se encuentra en condiciones periódicas, por lo que el operador  $\mathbf{r}$  no se encuentra definido. Para resolver ese problema se puede considerar una “baja carga” asociada con el desplazamiento de los iones, de tal forma que la polarización inicial es cero y distinta de cero para el caso en que los iones se encuentran desplazados. Este hecho hace posible introducir un parámetro  $\lambda$  que conecta la parte sin polarizar con el estado polarizado, así  $\lambda$  se puede ver como un parámetro para el desplazamiento y utilizando la parte periódica de la función de Bloch, se puede escribir la contribución de la parte electrónica como (Vanderbilt y King-Smith, 1993):

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_n \int dk \langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle \quad (34)$$

Esto es equivalente a la cantidad que aparece en la teoría de la fase de Berry y, por lo tanto, se considera  $i \langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle$  como la conexión de Berry. Como paso final la polarización total quedará determinada por la suma de la Ecuación 32 y 34.

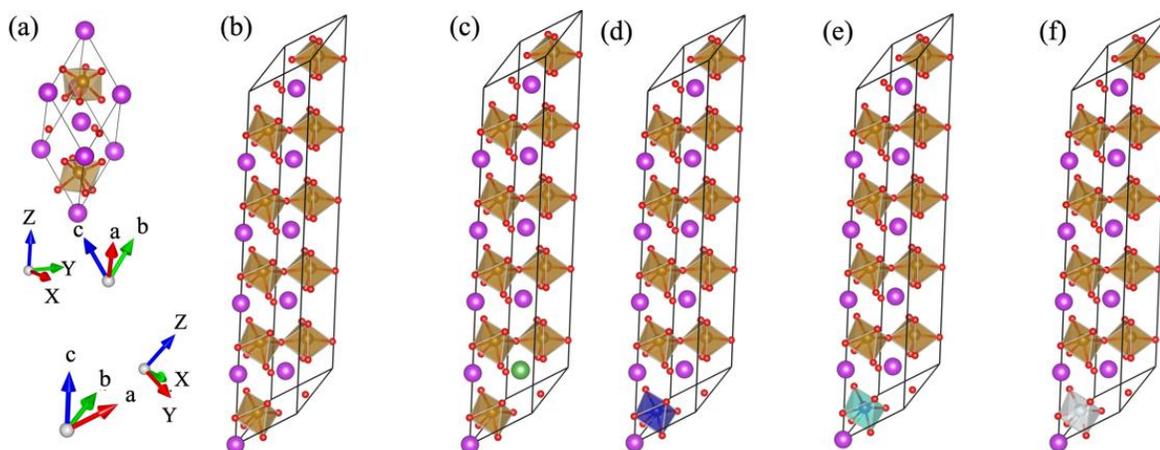
## 2.2.9 Código computacional QUANTUM ESPRESSO

Todos los cálculos realizados en esta tesis, se basan en la teoría del funcional de la densidad implementada en el paquete computacional Quantum ESPRESSO (Gianozzi *et al.*, 2009), ESPRESSO por su acrónimo en inglés *Open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*. Quantum ESPRESSO es un paquete distribuido de forma gratuita bajo la Licencia Pública General de GNU.

## 2.2.10 Detalles computacionales

Los cálculos de primeros principios fueron ajustados usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) con la aproximación de ondas planas tal como se encuentran implementadas en el paquete computacional QUANTUM-ESPRESSO (Giannozzi *et al.*, 2009) y se utilizó la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para el potencial de correlación e intercambio. Pseudopotenciales conservadores de la norma fueron generados con el paquete computacional OPIUM (Rappe, 1990; Ramer, 1999). Para una correcta descripción de los pseudopotenciales se utilizaron 15 electrones de valencia para el átomo de Bi ( $5d^{10}6s^26p^3$ ), 8 para el átomo de Fe ( $3d^64s^2$ ), 11 electrones de valencia para el La ( $5s^25p^65d^16s^2$ ) 9 para el átomo de Co ( $3d^74s^2$ ), 14 electrones de valencia para el Cr ( $3s^23p^63d^44s^2$ ), 10 para el Ni ( $3d^84s^2$ ) y 6 para el átomo de O ( $2s^22p^4$ ).

La estructura cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  (BFO),  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$  (BFCrO),  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$  (BFCoO),  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_3$  (BFNO) y  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  (BLFO) fue modelada por una supercelda de  $1 \times 1 \times 5$ , construida a partir de la estructura romboédrica del  $\text{BiFeO}_3$ , Figura 15 (a) y 15 (b). Todos los cálculos estructurales fueron relajados en una malla de puntos-k *Monkhorst Pack* de  $5 \times 5 \times 1$ , con la que se permitió la relajación hasta que las fuerzas atómicas fueron menores que  $0.05 \text{ eV} / \text{Å}$  y la energía fuese menor que  $10^{-5} \text{ eV} / \text{átomo}$ . Para asegurar la convergencia de las estructuras calculadas, la energía de corte se estableció en  $952 \text{ eV}$  (ver Anexo). Para dar una mejor descripción de los electrones en el orbital-*d* de los metales de transición, usamos el modelo de Hubbard y, en particular, para este trabajo, el parámetro efectivo seleccionado fue de  $U = 5 \text{ eV}$  (ver Anexo) en el Fe, con el que se aproximó el gap del BFO observado experimentalmente al obtenido teóricamente.



**Figura 15.** Dibujo esquemático de la supercelda construida a partir de (a) la estructura primitiva del BFO. Supercelda de  $1 \times 1 \times 5$  de (b)  $\text{BiFeO}_3$ , (c)  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ , (d)  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$ , (e)  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$  y (f)  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_3$ .

## 2.3 Metodología experimental

### 2.3.1 Erosión iónica y erosión iónica asistida con magnetrón

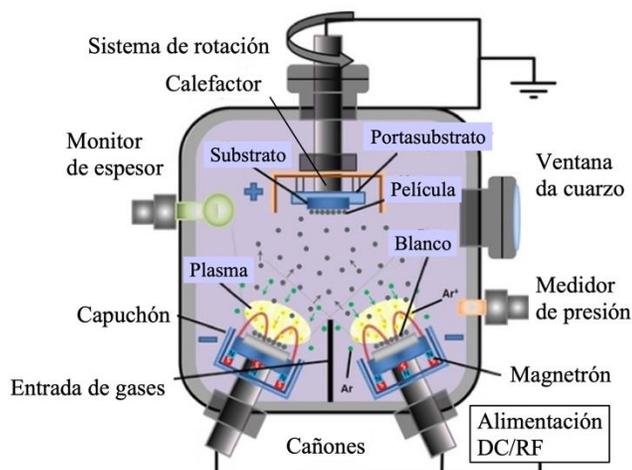
En una superficie bombardeada con partículas energéticas, como es el caso de iones acelerados, es posible causar remoción de átomos, iones, moléculas y/o partículas de la superficie, a este proceso se le conoce como erosión iónica (*Sputtering*, por sus siglas en inglés). Las especies removidas pueden depositarse en un sustrato en particular o bien sobre cualquier superficie que permita un recubrimiento.

Dentro de esta técnica se pueden utilizar blancos, es decir materiales a ser erosionados, de alto punto de fusión o bajo punto de fusión, metálicos o no metálicos y empleando fuentes de radio frecuencia (RF) y/o corriente directa (DC).

El proceso es el siguiente (Figura 16): una cámara de vacío es evacuada hasta alcanzar presiones de  $10^{-6}$  o  $10^{-7}$  Torr. Posteriormente se introduce un gas, generalmente argón (Ar), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) o bien oxígeno ( $\text{O}_2$ ), o una mezcla de estos, con los que se crea el plasma que permitirá el arranque de los agentes atómicos del blanco. Posteriormente se establece un campo eléctrico entre el ánodo y el cátodo, logrando acelerar electrones que chocan con los átomos de Ar, produciendo iones  $\text{Ar}^+$  y más electrones, además de un plasma característico que puede presentarse en gran parte dentro de la cámara. Posteriormente los iones cargados positivamente del plasma se aceleran sobre el cátodo y arrancan átomos de la superficie

del blanco, estos átomos se depositan en el sustrato y sobre cualquier superficie disponible. Los electrones libres adicionales alimentan la formación de iones y la continuación del proceso de formación del plasma.

Una forma de confinar al plasma y mejorar el rendimiento de depósito es colocando imanes alrededor del campo eléctrico (magnetron). El funcionamiento se basa en que los electrones sometidos a un campo eléctrico y magnético simultáneos, describen trayectorias helicoidales, con lo que el camino libre medio se incrementa. Produciendo trayectorias más largas que propician una mayor cantidad de choques entre los electrones y el gas inerte incrementando la densidad del plasma. Por otra parte, 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, permitiendo el uso de sustratos que son sensibles a la temperatura (por ejemplo, materiales de plástico) (Seshan *et al.*, 2002). Además, esta clase de fuentes de erosión producen altas tasas de depósito que las fuentes convencionales no pueden lograr. A este proceso se le conoce como depósito por erosión iónica asistido con magnetron (*magnetron sputtering*).



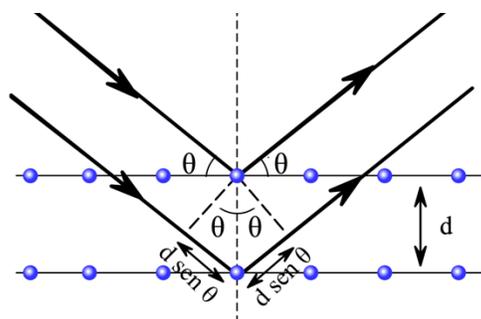
**Figura 16.** Representación esquemática del sistema de erosión iónica asistida con magnetron utilizado en este trabajo.

### 2.3.2 Difracción de Rayos-X

La estructura de un patrón de difracción típico puede ser descrita por las siguientes componentes: posición, intensidad y forma de las múltiples reflexiones de Bragg. De las posiciones de los picos se puede

realizar un análisis cualitativo de la fase o fases, conocer las dimensiones de la celda y el sistema cristalino de la estructura. Del ancho y la forma de los picos se puede obtener el dominio de coherencia y las microtensiones de la muestra. Mediante las intensidades de los máximos se puede realizar un análisis cuantitativo de la fase y determinar las posiciones de los átomos a partir del factor de estructura. (Pecharsky, 2003). Esto es posible gracias a que los rayos-X tienen una longitud de onda característica (0.7-2 Å) (Pecharsky, 2003).

Cuando un haz de rayos-X incide sobre un cristal con un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie, mientras que la porción no dispersada penetra a la segunda capa. Si la diferencia de caminos entre los haces difractados es múltiplo de la longitud de onda incidente,  $n\lambda$ , que es la condición para que exista una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal. Esta condición está dada por la ecuación de Bragg (Figura 17 y ecuación 35).



**Figura 17.** Difracción de ondas planas por un cristal y ley de Bragg (Pecharsky 2003)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (35)$$

donde  $hkl$  son los índices de Miller del plano, la diferencia del camino óptico entre planos adyacentes está dada por  $2d_{hkl} \sin \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo del haz incidente con respecto al plano y  $\lambda$  es la longitud de onda.

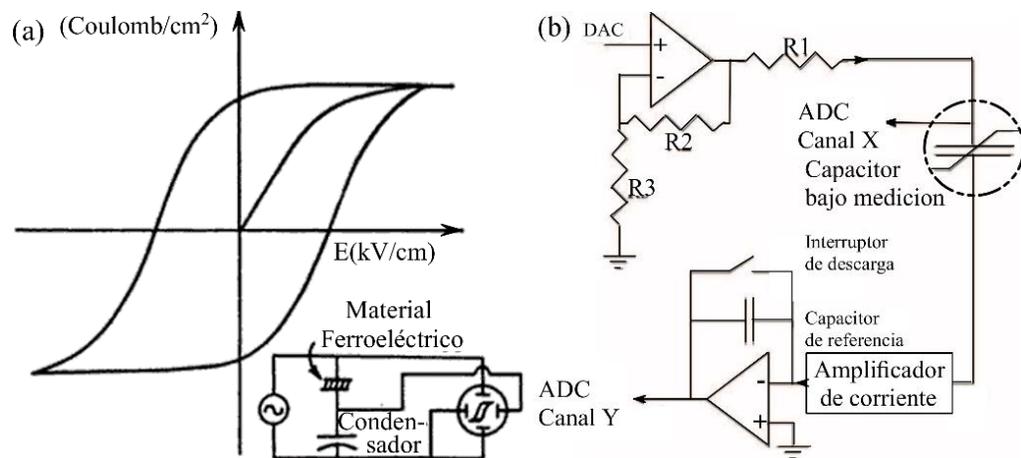
### 2.3.3 Caracterización ferroeléctrica

Una medida comúnmente empleada para determinar el comportamiento ferroeléctrico de una muestra es la de  $P$  vs  $E$ , es decir, un ciclo de histéresis en el que se grafica la carga inducida o polarización contra el campo eléctrico externo aplicado a una frecuencia en particular. Los equipos que miden este comportamiento generalmente constan de dos capacitores colocados en serie, uno de ellos es el capacitor del ferroeléctrico que se desea medir y el otro es un capacitor de referencia. Para obtener las medidas correspondientes se utiliza que la polarización es igual a la carga libre por unidad de área, es decir:

$$P = \frac{Q}{A} \quad (36)$$

De esta manera, en el conocido circuito Sawyer-Tower (Figura 18 (a)), el capacitor con material ferroeléctrico se encuentra conectado en serie con un condensador lineal de valor  $C_0$ , por lo que la polarización toma la siguiente forma:

$$P = \frac{C_0 V}{A} \quad (37)$$



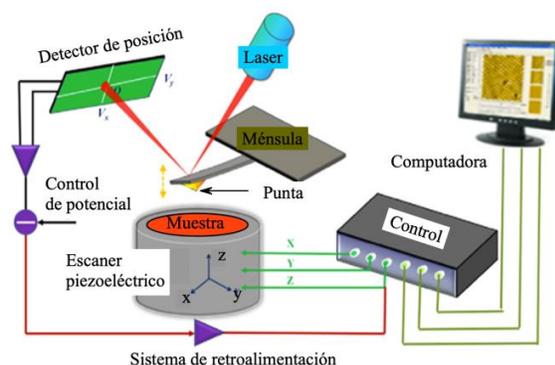
**Figura 18.** (a) Curva de histéresis obtenida por medio de un circuito Sawyer-Tower (Donal, 1981) y (b) circuito empleado por *Radiant Technology*.

Así la histéresis se obtiene al graficar en el eje Y al voltaje del capacitor de referencia y en el eje X al voltaje total aplicado al circuito. La caída de potencial en el ferroeléctrico se puede determinar restando las dos señales o escogiendo al capacitor de referencia tal que sea unas 1000 veces superior al ferroeléctrico. Un ejemplo del circuito utilizado en las medidas de este trabajo se muestra en la Figura 18. (b) perteneciente al equipo *Precision LC* de *Radiant Technology*.

### 2.3.4 Microscopia de fuerza atómica

El Microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) 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. El AFM trabaja en diferentes modos de operación como son el de intermitencia, el de contacto y no contacto y dependiendo de las fuerzas involucradas es posible determinar propiedades físicas como: visco-elásticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas, etc.

Todos los equipos de AFM (Figura 19) cuentan con 5 elementos fundamentales: la punta y ménsula, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de retroalimentación. La punta se selecciona de acuerdo a al tipo de muestra y a las propiedades que se quieren medir. 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 de la ménsula. Dependiendo del escáner, el margen de operación máximo es de  $\sim 100 \mu\text{m}$  en movimiento lateral y  $\sim 10 \mu\text{m}$  en movimiento vertical.



**Figura 19.** Diagrama esquemático del principio de funcionamiento básico del AFM. (Guo *et al.*, 2014)

### 2.3.5 Espectroscopía UV-visible

Es una espectroscopia de absorción o de reflectancia en la región ultravioleta-visible (UV-vis) del espectro electromagnético. La energía absorbida por un material en el espectro UV-vis causa una excitación electrónica en un átomo o una molécula. Esto significa que las moléculas están experimentando transiciones electrónicas en esta región de radiación electromagnética, por lo que la absorción mide las transiciones desde el estado inicial más bajo en energía a un estado excitado más alto.

El equipo utilizado para la espectroscopia UV-vis es llamado espectrómetro UV-Vis. Este mide la intensidad de la luz ( $I$ ) que atraviesa o refleja una muestra y la compara con la intensidad de la luz incidente ( $I_0$ ), es decir, antes de interactuar con la muestra, pudiéndose expresar a  $I_0$  como la suma de las intensidades transmitidas ( $I_T$ ), absorbidas ( $I_A$ ) y reflejadas ( $I_R$ ). Dichas intensidades dependerán del medio con el que la radiación electromagnética interactúe. A la relación  $I/I_0$  se le denominada transmitancia (T) y la absorción (A), cuando la reflectancia no es el factor de interés, puede determinarse por medio de la transmitancia mediante la siguiente expresión:

$$A = -\log_{10}(T) * 100\% \quad (38)$$

Cuando el espectrofotómetro se configura para medir la reflectancia (R), es decir, mide la intensidad de la luz reflejada ( $I_R$ ) y se compara con la intensidad inicial de la luz reflejada de un material de referencia ( $I_0$ ), la expresión 38 cambia y en lugar de utilizar T se emplea a R como la relación directa con la absorción, esto es válido cuando se trata de medios opacos y/o semi-infinitos donde T puede considerarse como cero.

### 2.3.6 Método de Tauc y función de Kubelka-Munk

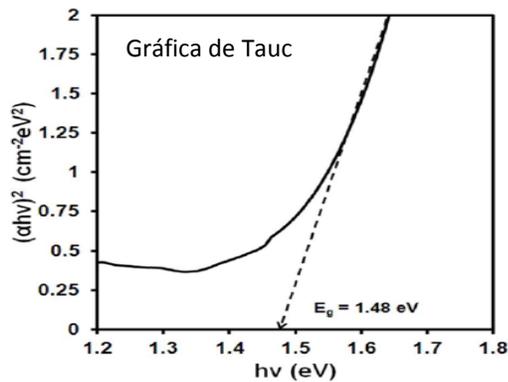
Las propiedades ópticas de un sólido pueden caracterizarse por el coeficiente de absorción utilizando, por ejemplo, el método de la gráfica de Tauc (Figura 20). De aquí es posible determinar el gap óptico, que relaciona el coeficiente de absorción con la energía de la radiación incidente y la energía del gap y se describe como (Tauc, 1968):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (39)$$

donde  $A$  es una constante y  $n$  es un número que caracteriza al proceso de absorción.  $n$  puede tomar los siguientes valores:

- $n=1/2$  transiciones directas permitidas.
- $n=2$  transiciones indirectas permitidas.
- $n=3/2$  transiciones directas prohibidas.
- $n=3$  transiciones indirectas prohibidas.

La forma más sencilla de medir el gap óptico consiste en extrapolar el borde pronunciado de la gráfica de Tauc (Figura 20) hasta el eje de las abscisas. La intersección con el eje dará el valor del gap óptico.



**Figura 20.** Gráfica de Tauc.

Por otro lado, cuando se trata de materiales opacos y semi-infinitos (planos), donde el dato importante es la reflectancia  $R_\infty$ , la transmisión de la luz no puede ser medida directamente. Para estas situaciones el gap óptico se determina con la función de Kubelka-Munk (K-M); este modelo tiene una solución simple determinada por:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad (40)$$

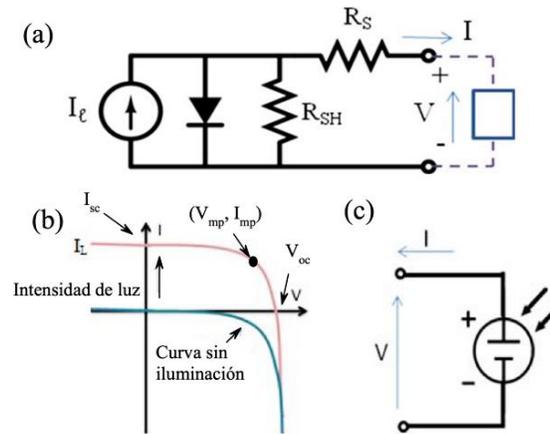
donde  $R_\infty$  es la reflectancia absoluta,  $\alpha$  el coeficiente de absorción y  $S$  el coeficiente de dispersión.

El coeficiente de dispersión es débilmente dependiente de la energía, por lo que se puede asumir que  $F(R_\infty)$  es proporcional al espectro de absorción. Así, la función de K-M aproxima la medida espectroscópica al coeficiente de absorción (Ecuación 41) y por lo tanto es fácil el uso de la gráfica de Tauc para poder determinar el valor del gap.

$$F(R_\infty)hv = A(hv - E_g)^n \quad (41)$$

### 2.3.7 Curvas I-V

Un dispositivo fotovoltaico puede modelarse como una fuente de corriente conectada en paralelo con un diodo (Figura 21 (a)). En ausencia de iluminación el dispositivo fotovoltaico no produce corriente y, si se habla de un semiconductor, este se comportará como un diodo. Bajo la acción de luz incidente (símbolo de un dispositivo fotovoltaico Figura 21 (c)), el dispositivo fotovoltaico generará corriente y el comportamiento observado en la curva se verá desplazado de su estado original por un valor de corriente proporcional al valor de la corriente foto producida (Figura 21 (b)). La Ecuación 42, es una expresión general de la corriente producida por un dispositivo fotovoltaico.



**Figura 21.** (a) Circuito equivalente para un dispositivo fotovoltaico. (b) Curva característica I-V y (c) diagrama y símbolo eléctrico de un dispositivo fotovoltaico.  $R_S$  y  $R_{SH}$  representan la resistencia en serie y resistencia de derivación.

$$I = I_{sc} - I_0 \left( e^{qV/kT} - 1 \right) \quad (42)$$

donde  $I_{sc}$  es la corriente en corto circuito e  $I_0$  es la corriente de saturación debida a la recombinación,  $q$  es la carga elemental,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura en Kelvin y  $V$  es el voltaje producido o aplicado (Luque, 2002).

La corriente en corto circuito  $I_{sc}$  corresponde a la condición de corto circuito, cuando la resistencia es baja y el voltaje es 0. Por su parte, el fotovoltaje máximo producido ( $V_{oc}$ ) ocurre cuando no existe corriente fluyendo por la muestra y el valor de  $V_{oc}$  indica el fotovoltaje producido (Ver Figura 21 (b)).

Para materiales ferroeléctricos Fridkin *et al.* (1974) determinaron que la generación de la  $I_{sc}$  se relaciona con la naturaleza no centrosimétrica del material, lo que produce una distribución asimétrica de los portadores de carga y por tanto de la movilidad de los mismos bajo la incidencia de radiación electromagnética. Considerando lo antes mencionado, la corriente total a través del ferroeléctrico ( $I_T$ ) se puede describir por la Ecuación 4 y el voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) por la Ecuación 5.

La cantidad de potencia que puede ser extraída de un dispositivo fotovoltaico se conoce como factor de llenado (**FF**) y se define como la razón entre la potencia máxima obtenida ( $I_{mp} \cdot V_{mp}$ ) (Ver Figura 21 (b)) y la potencia de salida ( $I_{sc} \cdot V_{oc}$ ), valores que pueden ser determinados a partir 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 luminosa incidente absorbida por la muestra ( $P_{en}$ ), representada por:

$$\eta = \frac{P_{sa}}{P_{en}} = \frac{I_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{en}} \quad (43)$$

### 2.3.8 Detalles experimentales

En este trabajo se han crecido películas delgadas de BFO, BFCoO, BFNO y BLFO, utilizando la técnica reactiva de erosión iónica en régimen RF y DC con magnetrón. Los depósitos de BFO y BLFO se efectuaron utilizando un blanco de 2" de diámetro de BiFeO<sub>3</sub> y (Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub>, respectivamente. Las películas de BFNO y BFCoO se depositaron a partir de un blanco de BiFeO<sub>3</sub> y uno de Ni y/o Co. Todas las películas fueron crecidas sobre sustratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(111). Los parámetros de depósito fueron: una presión base de 7.0 x 10<sup>-7</sup> Torr, distancia sustrato-blanco de 12 cm, temperatura del sustrato de 470 °C, potencia de RF de 110 Watts, tiempo de depósito de 60 min y una relación de gases Ar/O<sub>2</sub> de 4:1 bajo una presión de trabajo de 2.0 x 10<sup>-2</sup> Torr. La estructura de las películas fue analizada por difracción de rayos-X con un difractómetro *Panalytical X'pert Pro MRD* con filtro de Ni y Cu-K<sub>α1</sub>. Los lazos de histéresis fueron realizados con el equipo *Precision Workstation (Radiant Technology, USA*, del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM)). Se empleó la técnica espectroscópica de UV-vis y elipsometría para determinar el gap experimental y el espesor de las películas delgadas, siendo esta última de ~150 nm para cada película. Máscaras con diámetro de 0.3 mm fueron empleadas para depositar electrodos de Au sobre las películas, via erosión iónica en régimen DC. Por último, las medidas de J-V se realizaron con un *Sourcemeeter 2400 de Keithley* y una lámpara UV de 365 nm de longitud de onda dentro de una microestación *LakeShore* del CNyN-UNAM.

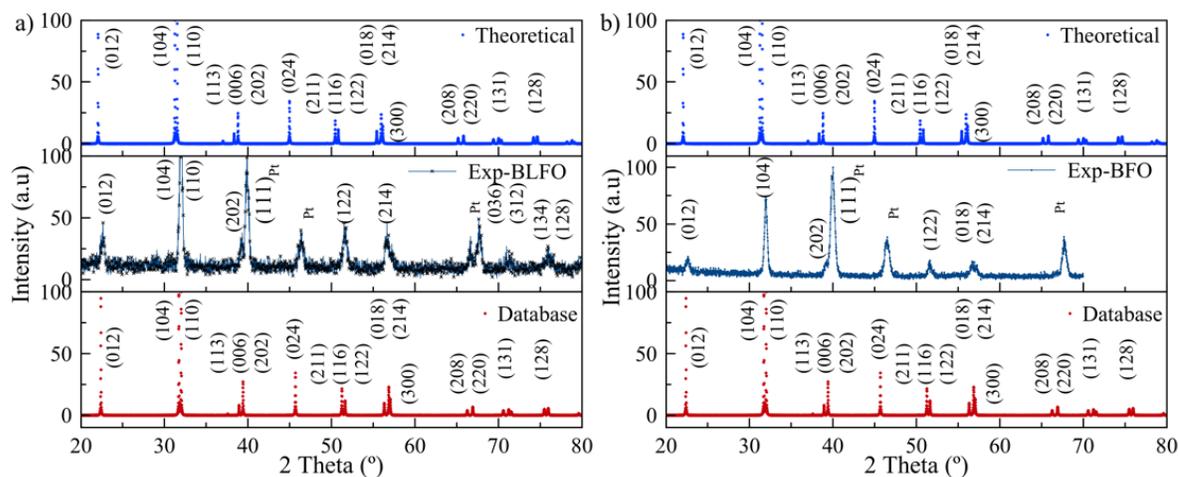
## Capítulo 3. BiFeO<sub>3</sub> y (Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub>

---

El capítulo presente muestra los resultados y la discusión que brindan la posibilidad de mejorar la polarización espontánea y reducción del gap de BFO, reemplazando el 10% de los iones del sitio A de la estructura tipo perovskita con La. Las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del compuesto (Bi<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>)FeO<sub>3</sub> se compararon con el BFO prístino. Se determinó una estructura cristalina romboédrica después de la sustitución de La y su intervalo de banda correspondiente de 2.49 eV, más pequeño que el de BFO puro. Teóricamente, la polarización espontánea ( $P_s$ ) del BFO aumentó con la incorporación de La hasta un valor de 103  $\mu\text{C} / \text{cm}^2$ , mostrando su efecto sobre las propiedades ferroeléctricas. Además, los resultados teóricos y las mediciones experimentales de las propiedades ópticas demostraron la reducción del gap.

### 3.1 Estructura BFO y BLFO

A partir de la estructura romboédrica,  $R3c$ , del BFO se construyó una supercelda de  $1 \times 1 \times 5$  (Figura 23 (a)), con la cual fue posible simular una impurificación de 10% de La al sustituir un átomo de Bi por uno de La. A manera de comparación, el BFO es estudiado en las mismas condiciones (sin la sustitución de La) y, experimentalmente por difracción de rayos-X (DRX), donde la comparación de los patrones de DRX mostrada en la Figura 22 (a) y 22 (b), hace evidente que tanto los difractogramas de BFO y BLFO calculados teóricamente, son comparables a los difractogramas obtenidos experimentalmente de películas crecidas sobre sustratos de Pt (111).



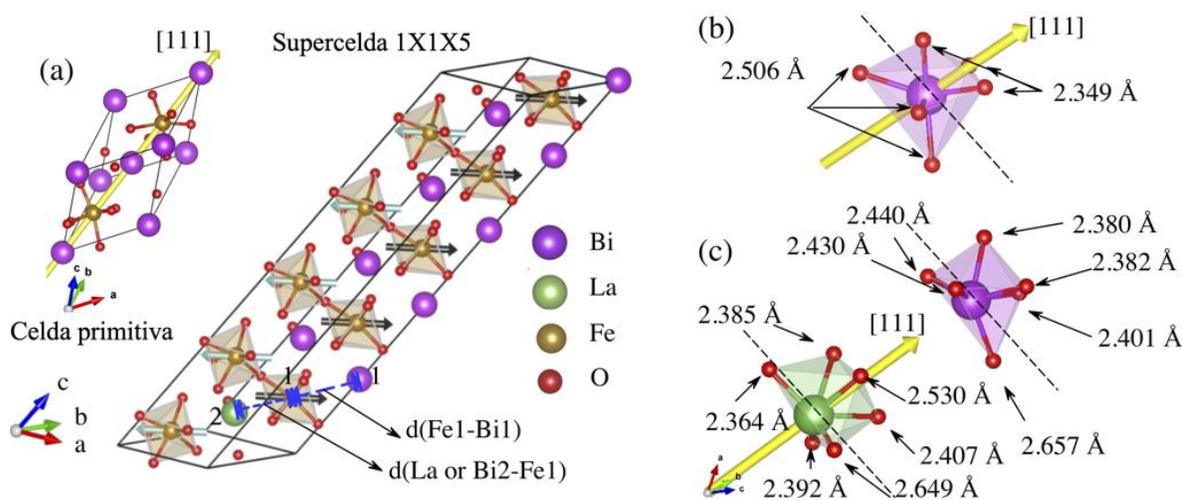
**Figura 22.** Comparación de los patrones de difracción de rayos-X del compuesto (a) BFO y (b) BLFO, de arriba hacia abajo, teórico, experimental y base de datos.

Los parámetros estructurales obtenidos teóricamente son comparados con los resultados experimentales de BFO y BLFO en la Tabla 1. A partir de ella es fácil identificar un incremento de aproximadamente 2.9 % en los valores de los parámetros del cálculo teórico con respecto a los observados en la base de datos (JCPDS No. 01-071-2494). El incremento en el valor es esperado y atribuido a superestimación de los parámetros de red por el método GGA y a la selección de  $U=5$  eV, requerido por GGA para ajustar el valor del gap teórico al experimental. Por otra parte, la diferencia entre los parámetros de red del BFO y BLFO, obtenidos teóricamente, es de  $\sim 1.4$  % esto a causa del 10 % de impurificación con La. Sin embargo, los ángulos experimentales y teóricos del romboedro son muy similares, lo que indica una buena concordancia con los valores de la base de datos para el  $\text{BiFeO}_3$  estándar y que corresponde al grupo espacial  $R3c$ . En el estado base determinado teóricamente para el BFO, los sitios del Bi se encuentran fuertemente distorsionados, de tal suerte que el número de coordinación es 6 y el valor promedio de la distancia entre  $\text{BiO}_6$  es de 2.427 Å. Tres oxígenos se sitúan por arriba del Bi (Figura 23 (b) en la dirección [111] de la celda primitiva, con longitud de enlace promedio de 2.349 Å y tres por debajo con longitud de enlace promedio de 2.506 Å. Para el BLFO, la longitud de enlace promedio del  $\text{BiO}_6$  es de 2.401 Å, y al igual que en el BFO, se encuentran tres oxígenos desplazados en la dirección [111] de la celda primitiva, con longitud de enlace promedio de 2.376 Å, mientras que los que se encuentran por debajo del ion de bismuto tienen un parámetro promedio de 2.433 Å. La Figura 23 (c) muestra al octaedro de  $\text{LaO}_6$ ; los tres oxígenos que se encuentran por arriba presentan una media de longitud de enlace (2.528 Å) mayor a la observada en el BFO puro, mientras que los que se encuentran por debajo, presentan una media de 2.380 Å.

Del mismo modo y para el BFO calculado teóricamente, el Fe se desplaza en relación con el centro del octaedro,  $\text{FeO}_6$ , que también es deformado en dependencia de sus oxígenos vecinos a diferente separación, 2.051 Å para aquéllos que se encuentran por arriba del ion de Fe, y 2.151 Å, para el resto, conduciendo a un ángulo promedio entre O-Fe-O de 166.34°. El octaedro  $\text{FeO}_6$  en el BLFO se encuentra deformado con tres oxígenos vecinos en 2.056 Å y los tres restantes a 2.104 Å, dando lugar a un ángulo promedio entre O-Fe-O de 167.82°, indicando una reducción local de la distorsión octaedral del BLFO.

**Tabla 1** Comparación de los parámetros de red cristalina del  $\text{BiFeO}_3$  y  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ , teórico y experimental en el grupo espacial  $R3c$  en su celda romboédrica.

Compuesto	Constante de red y ángulos	Teórico	Experimental	Base de Datos
$\text{BiFeO}_3$	$a = b = c$ (Å)	5.8062	5.577(5)	5.6368
	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	59.42	59.42	59.4240
$(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$	$a = b = c$ (Å)	5.7206	5.573(3)	
	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	59.42	59.42	

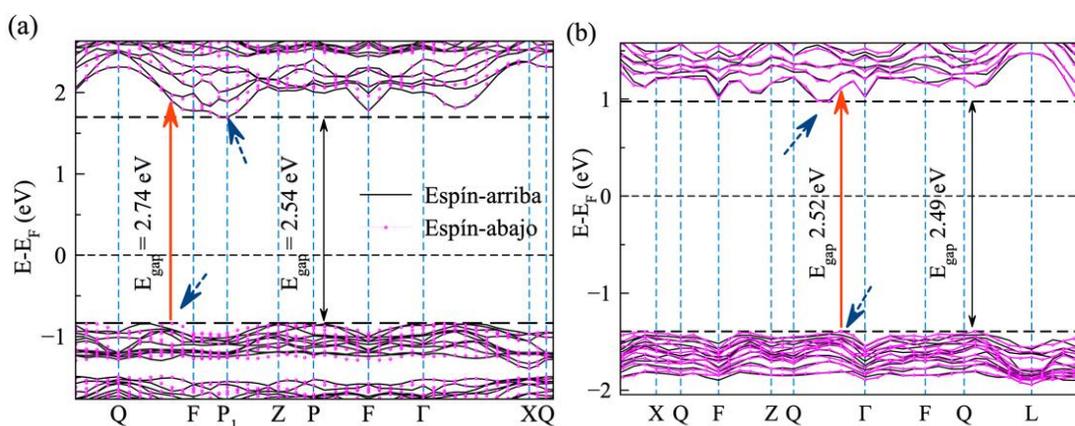


**Figura 23.** (a) Dibujo esquemático de la supercelda  $1 \times 1 \times 5$  de  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ . Las flechas color cian indican al espín-arriba y las de color negro al espín-abajo para una configuración antiferromagnética, los Fe rodeados de oxígeno ejemplifican al octaedro  $\text{FeO}_6$ . (b) Octaedro  $\text{BiO}_6$  del BFO y (c) Octaedros de  $\text{BiO}_6$  y  $\text{LaO}_6$ , la flecha amarilla indica la dirección  $[111]$  de la celda primitiva.

## 3.2 Propiedades electrónicas

Con el fin de entender la interacción existente entre los distintos átomos presentes en el BFO y BLFO, mostramos la estructura de bandas, densidad de estados total (DOS) y densidad de estados proyectados (PDOS), además del cálculo de la función de localización del electrón (ELF).

En la Figura 24 (a) y 24 (b) se muestra la estructura de bandas para el BFO y BLFO, respectivamente. En ambos casos, la estructura es de carácter aislante y se distingue un gap indirecto de 2.54 eV para el BFO. Una disminución del gap indirecto hasta 2.49 eV es observada cuando se substituye al Bi con un 10% de La. El máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción es indicado por las flechas entrecortadas entre Q y  $\Gamma$ , y al mismo tiempo se aprecia la superposición entre los canales de espín-arriba y espín-abajo, lo que indica que en ambos sistemas el comportamiento característico es del tipo antiferromagnético (AFM).

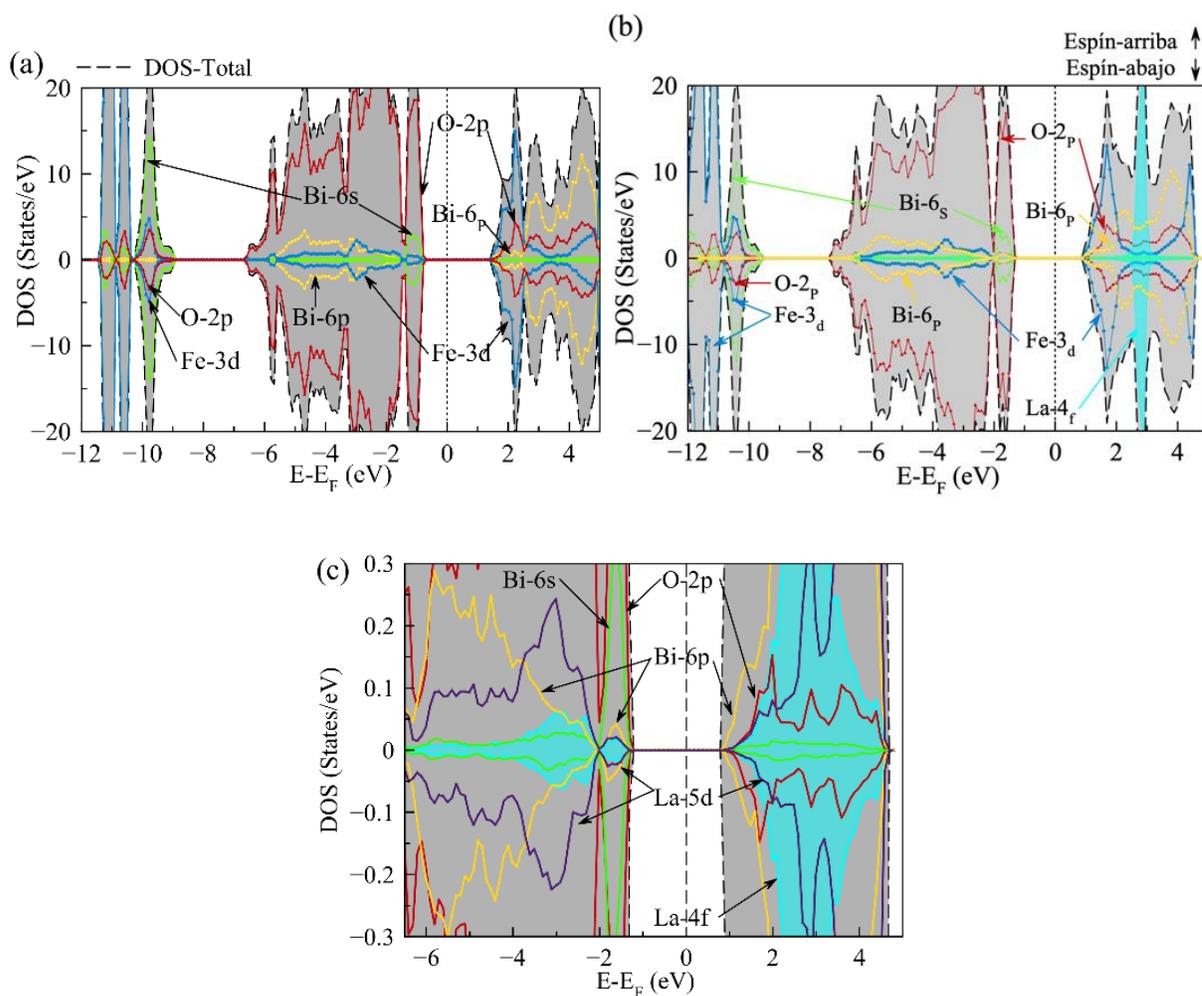


**Figura 24.** Estructura de bandas de (a) BFO y (b) BLFO, la línea sólida color negro indica el gap indirecto, en color rojo se indica el gap directo y en flechas entrecortadas se indican el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción.

La Figura 25 (a) y 25 (b) muestran la DOS total para el BFO y el BLFO; en ambos casos los canales de espín-arriba y espín-abajo exhiben idéntica densidad de estados, característica típica de un sistema AFM. Adicionalmente, el máximo de la banda de valencia del BLFO muestra un desplazamiento de -0.7 eV con respecto al nivel de Fermi que se presentaba en el BFO puro; esto también se identificó en la estructura de bandas. Por arriba del nivel de Fermi y en aproximadamente 3 eV, existe un incremento de la DOS, esto se debe estrictamente a la introducción de estados por parte del La.

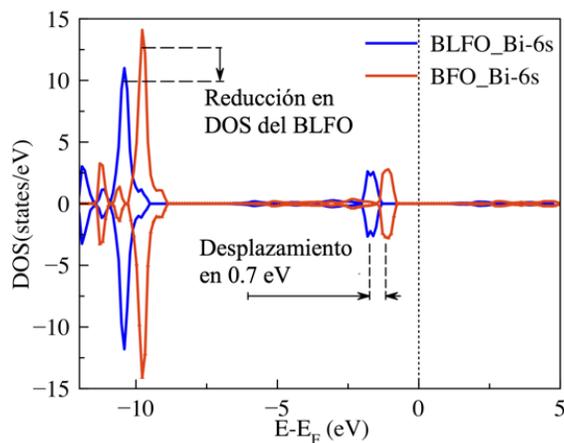
La DOS total es contrastada contra la contribución de estados de cada átomo. En la Figura 25 (a) y 25 (b) las flechas color cian señalan estados asociados al La-4*f*; ubicados por arriba del nivel de Fermi y al encontrarse cercanos a 3 eV no deberían producir cambios significantes en las propiedades del BFO. No obstante, los estados de La-5*d* (Figura 25 (c)) se encuentran situados entre 2.0 y 4.5 eV por arriba del nivel de Fermi y se extienden desde -1.3 eV hasta -7.4 eV a lo largo de la banda de valencia. Resultando en un desplazamiento del nivel de Fermi en aproximadamente -0.7 eV por debajo de su valor original en el BFO.

Por otro parte, el máximo de la banda de valencia (MBV) es gobernado por los estados del O-2*p*, mientras que el mínimo de la banda de conducción (MBC) es dominado por los estados del Fe-3*d*, tanto para el BFO como para el BLFO. Por esa razón, el ancho de la banda prohibida responde a la diferencia de energía entre los estados del O-2*p* y los estados del Fe-3*d* y Bi-6*p*. Mientras que por debajo de MBV y cercano a ~ 10 eV se encuentran los estados del Bi-6*s*, a los cuales se asocia la ferroelectricidad del BFO (Baettig, 2005). Además, existe una cantidad importante de estados del Bi-6*p* cercanos a la banda de valencia, en acuerdo con lo reportado experimentalmente por Dipanjan Mazumdar (Mazumdar, 2016) utilizando espectroscopía de fotoelectrones de rayos X duros (o energéticos) (*hard X-ray photoelectron spectroscopy*). Una característica fácil de notar, es el incremento de la densidad de estados en el BLFO. Tal incremento, acompañado de una hibridación entre Bi-6*p* con O-2*p* puede producir una mayor polarización del sistema por promover la hibridación del par aislado Bi-6*s*, cercano a -10 eV.



**Figura 25.** Densidad de estados y densidad de estados proyectados de (a) BFO, (b) BLFO y (c) estados en el BLFO cerca del máximo de la banda de valencia.

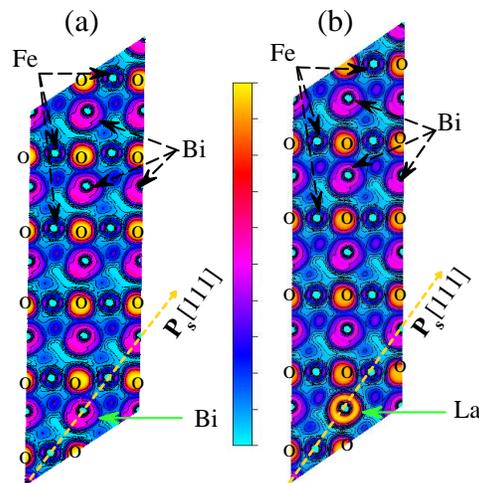
Una propiedad significativa para separar a los portadores de carga en el efecto fotovoltaico en materiales no-centrosimétricos y particularmente en ferroeléctricos, es la  $P_s$ , que como se mencionó anteriormente es atribuida al par aislado del Bi-6s. En la Figura 26, los estados del par aislado del BFO puro, están indicados por debajo del nivel de Fermi en un intervalo de -8.8 eV y -11 eV y para el BLFO se encuentran en un rango de -9.5 eV y -12 eV, con un desplazamiento de 0.7 eV en referencia al BFO puro. El desplazamiento de energía implica una mejor estabilidad, y al mismo tiempo puede producir efectos directos en la polarización neta del BFO.



**Figura 26.** Comparación de la densidad de estados de Bi-6s en BFO y BLFO.

Con el fin de elucidar la consecuencia del desplazamiento de los estados del par aislado se realizó una comparación del BFO y BLFO. Para tal propósito usamos el análisis de ELF que puede proveer una medida de la influencia local de la repulsión de Pauli en el comportamiento de los electrones. (Silvi y Savin, 1994) Así, en la Figura 27 (a) de BFO, se puede apreciar que los iones del par aislado del Bi-6s forman un lóbulo localizado en la dirección [111] de la celda primitiva que coincide con la dirección de  $\mathbf{P}_s$ .

El lóbulo antes mencionado es consecuencia de la mezcla entre los estados del Fe-3d, O-2p y la hibridación entre los estados del Bi-6s y Bi-6p, originando una pérdida de simetría cuando los iones se desplazan en la dirección [111]. En el BLFO (Figura 27 (b)) un claro contraste es observado en los alrededores del  $\text{La}^{3+}$ , donde la interacción con sus vecinos más cercanos resulta en un enlace mayoritariamente iónico, el cual es identificado por mostrar una débil interacción con los oxígenos. En comparación con el BFO, el BLFO muestra un lóbulo ligeramente deformado, indicando una distorsión ferroeléctrica no significativa. No obstante, la separación entre los iones de  $\text{Bi}^{3+}$  incrementa cuando el La se encuentra presente, produciendo una mayor separación entre las cargas del par aislado (en [111]), traduciéndose en un incremento de polarización.



**Figura 27.** Proyección de ELF en el plano  $(\bar{1}10)$  de (a) BFO y (b) BLFO. Las flechas amarillas indican el desplazamiento en la dirección  $[111]$  de la estructura romboédrica. La escala intermedia señala, de abajo hacia arriba, la no localización y la máxima localización del electrón.

Para identificar los efectos de la impurificación en la polarización del BFO, empleamos la fase de Berry desarrollada por King-Smith y Vanderbilt (King-Smith, 1993; Vanderbilt, 1994). Donde la  $\mathbf{P}_s$  es definida como la diferencia de polarización entre la fase ferroeléctrica y una fase centrosimétrica (ver Anexo,) correspondiente a su estado base, que queda bien definida al agregar la parte electrónica más la parte iónica por un múltiplo  $\frac{e\mathbf{R}}{\Omega}$ , donde  $e$  es la carga del electrón,  $\mathbf{R}$  es el vector de red en la dirección de la polarización y  $\Omega$  es el volumen de la celda unidad.

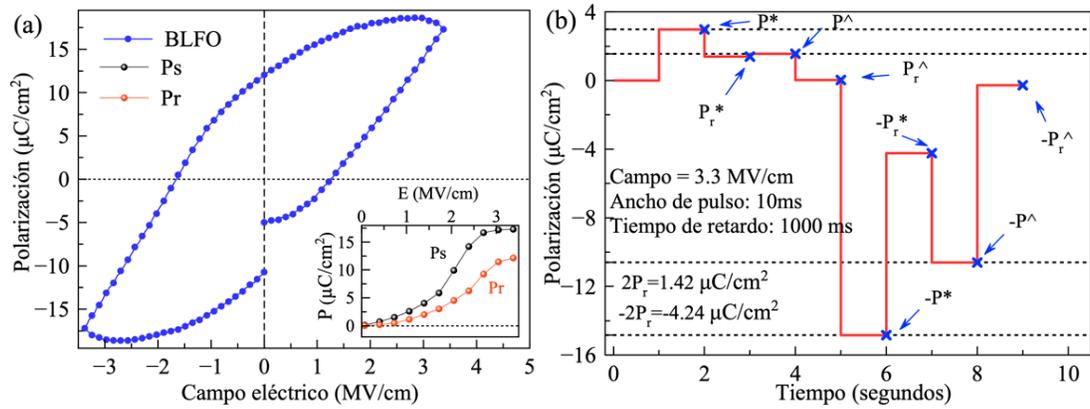
El cálculo de la polarización para la supercelda de  $1 \times 1 \times 5$  se realizó en cada uno de los ejes, obteniendo como resultado la componente de polarización en la dirección  $[111]$  de la celda romboédrica. El valor de la polarización determinado para el BFO resultó en  $90.16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , un resultado muy similar al determinado por otros autores (Neaton *et al*, 2005; Wang *et al*, 2003; Manoj *et al*, 2006), mientras que para el BLFO la polarización calculada es de  $103.76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , similar a la reportada experimentalmente por Yan *et al*. (2010). El incremento en la polarización es un indicativo del mejoramiento de las propiedades ferroeléctricas en el BLFO, siendo esta mayor por  $13.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  que el valor determinado en el BFO puro. Además, el campo eléctrico inducido por la polarización, es mayor que el observado en una unión  $p-n$ , por lo que la separación de los portadores de carga, en principio, puede ser más eficiente. (Liu, 2014; Alexe, 2011; Yang *et al*, 2010)

Experimentalmente mostramos los ciclos de histéresis de las películas de BLFO y BFO depositadas

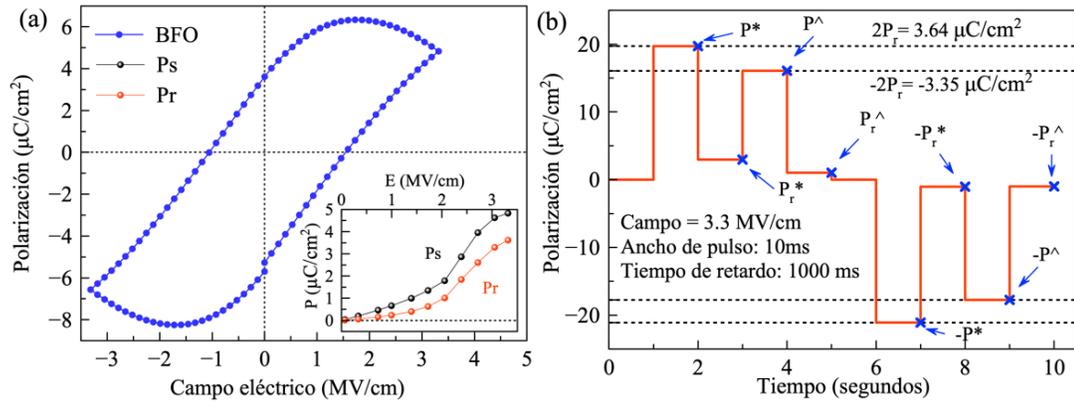
bajo las mismas condiciones. Los resultados reportados en la Figura 28 y Figura 29 corresponden a los ciclos realizados a 1 KHz con campo eléctrico máximo de 3.3 MV/cm, el ciclo de histéresis de la película de BLFO se muestra en la Figura 28 (a), el contorno semi redondeado que se forma por arriba de la polarización de saturación ( $P_s$ ) durante la inversión del campo aplicado es indicativo de las pérdidas por corrientes de fuga, típicamente observadas en películas delgadas de  $\text{BiFeO}_3$  policristalinas (Naganuma *et al.*, 2008; Raja *et al.*, 2018 ), además, el lazo de histéresis no es completamente simétrico, que junto con las pérdidas hacen imposible determinar con precisión el valor real de la polarización remanente, por lo que se realizaron mediciones de la polarización por pulsos o característica PUND (por sus siglas en inglés, positive up and negative down). La Figura 28 (b) muestra los resultados de la medición por pulsos en la película de BLFO; el primer pulso (no se muestra) preselecciona el estado de polarización de la muestra, el segundo pulso (positivo) conmuta a la polarización y de él se extrae el valor de polarización de saturación junto con la corriente de fuga. Como siguiente paso se realiza una segunda medición sin conmutación, aplicando un tercer pulso idéntico al segundo, esto se hace después de llevar a cero voltios y posterior a un tiempo de retardo, teóricamente, después de estas mediciones sólo queda la corriente debida a la  $P_s$ .

Los pulsos (negativos) cuarto y quinto reflejan los pulsos segundo y tercero, pero apuntando en la dirección opuesta. De estas mediciones se puede determinar el valor de  $P_r$  como:  $2P_r \approx P^* - P^\wedge$ , donde  $P^*$  es la polarización conmutada y  $P^\wedge$  es la polarización sin conmutar (el desglose de todas las P se describe en los anexos). El valor de  $2P_r$  para el BLFO en pulsos positivos es de  $1.42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , mientras que para pulsos negativos es de  $-4.24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , indicando que los dominios ferroeléctricos son más fáciles de conmutar durante la inversión del campo eléctrico aplicado, además, en campos positivos existen mayores pérdidas, esto se distingue al observar el valor de  $P_r^*$ , muy cercano al de  $P^\wedge$ , por lo que las pérdidas no permiten una alineación completa de los dominios ferroeléctricos, adicionalmente y como se mostró en DRX, las películas son policristalinas, por lo tanto, la acumulación de cargas en las fronteras de grano pueden afectar a la conductividad del sistema y, por consiguiente, a la alineación de los dominios ferroeléctricos bajo la acción del campo eléctrico aplicado.

Para la película de BFO, en la Figura 29 (a), se muestra el ciclo de histéresis que resulta bastante simétrico en comparación al observado en la película de BLFO, sin embargo, el contorno semi redondeado es indicativo de las pérdidas, por lo que la respuesta real de la  $P_r$  se determinó a partir de la característica PUND mostrada en la Figura 29 (b), donde  $2P_r = 3.64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , valor que es muy cercano al observado para pulsos negativos por lo que existe una conmutación completa de los dominios ferroeléctricos bajo estas condiciones de medición, dejando un claro indicativo de la respuesta ferroeléctrica del BLFO y BFO.



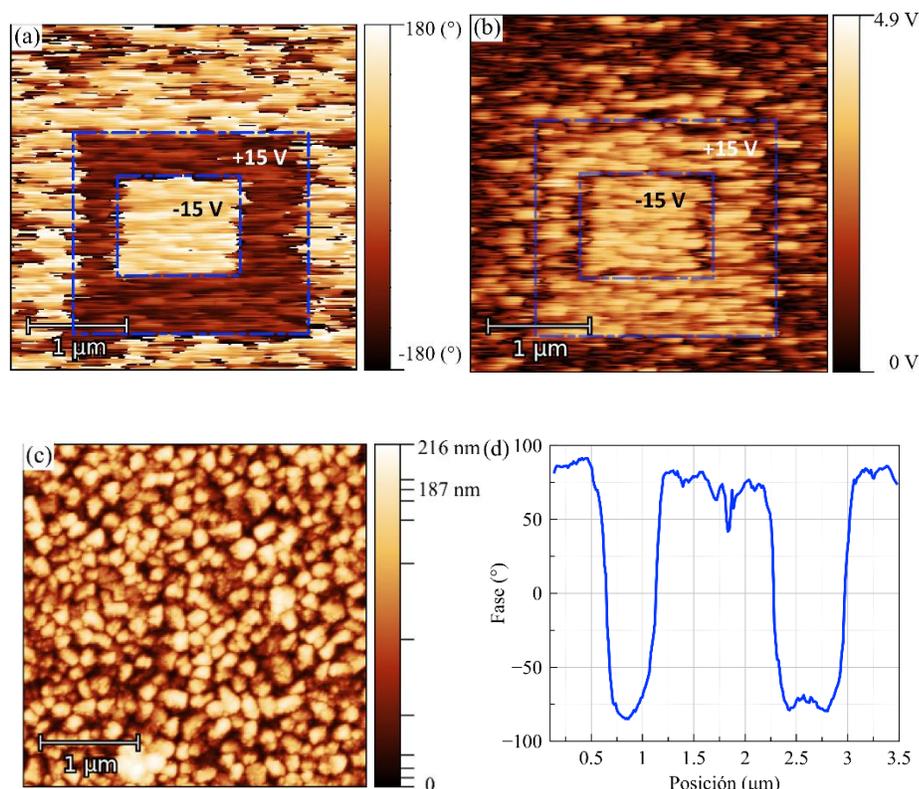
**Figura 28.** (a) Histéresis ferroeléctrica de la película de BLFO y (b) característica PUND. El inserto dentro del lazo de histéresis señala la variación de la  $P_r$  y  $P_s$  en función del campo eléctrico aplicado.



**Figura 29.** Histéresis ferroeléctrica de (a) BFO y (b) característica PUND del BLFO. El inserto dentro del lazo de histéresis señalan la variación de la  $P_r$  y  $P_s$  en función del campo eléctrico aplicado.

Adicionalmente se muestran las imágenes de microscopía de piezofuerza (PFM). La Figura 30 (a) ilustra el análisis de fase, donde las regiones señaladas con cuadros concéntricos se polarizaron con +15 V y -15 V. Los bordes perimetrales observados en la señal de fase de piezorespuesta (Figura 30 (a)) se encuentran claramente contrastados, indicando la alineación de los dominios ferroeléctricos bajo la acción del campo eléctrico aplicado, es decir, los dominios se encuentran polarizados de manera opuesta entre sí, orientados fuera y hacia dentro del plano de medición. En la Figura 30 (b) se muestra la señal de amplitud para la piezorespuesta, donde los contornos formados entre las regiones polarizadas con +15 V y -15 V limitan a las regiones con valores de expansión y contracción similar, además, en la Figura 30 (c)

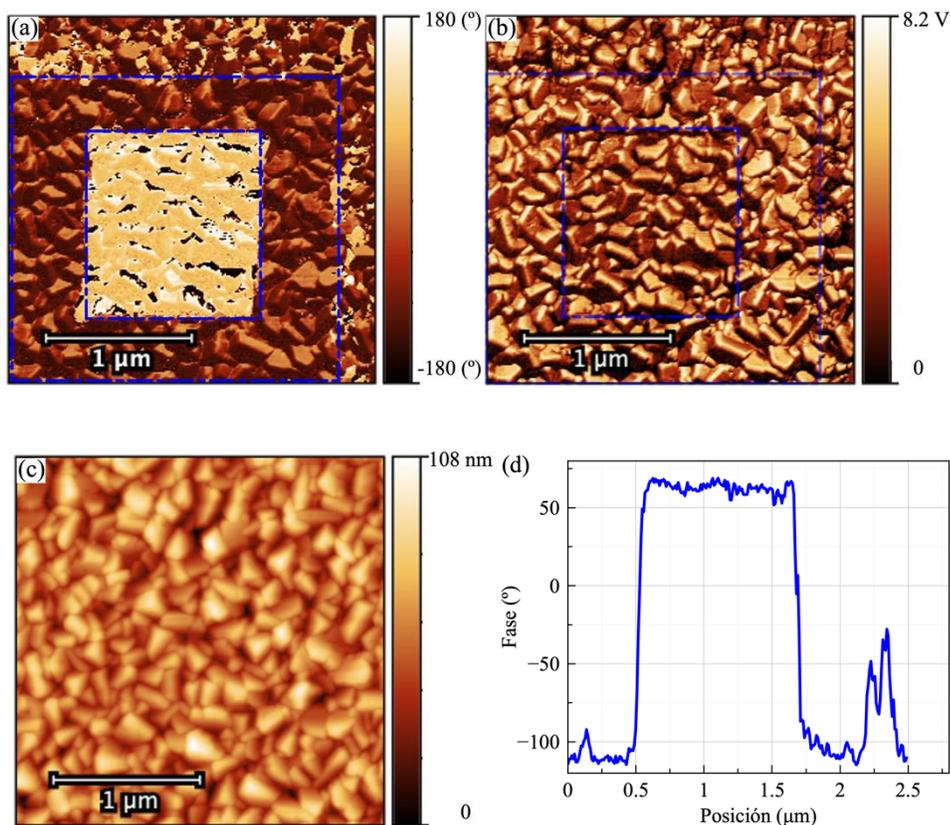
de la topografía no se aprecian daños como resultado del campo eléctrico aplicado, por lo que los contornos antes mencionados son asociados a la pared de dominios ferroeléctricos. Por último, la gráfica de la Figura 30 (d) muestra que la estructura de dominios ferroeléctricos se encuentra caracterizada por paredes de dominios de  $\sim 162^\circ$ .



**Figura 30.** Imágenes de PFM fuera del plano después de polarizar de (a) Fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la película de BFO.

En la Figura 31 (a) se presenta la imagen de fase de PFM de la película de BLFO, a partir de los contrastes se puede distinguir que existen dos regiones claramente diferenciadas, la primera que corresponde al recuadro externo se polarizó con +15 y la segunda asignada al cuadro central que se polarizó con  $-15$  V, dando a entender que los dominios ferroeléctricos responden al estímulo eléctrico aplicado y como se hace evidente en la topografía, no existen daños físicos ocasionados por el campo eléctrico aplicado; esto se puede determinar de la Figura 31 (c). Por otra parte, en la Figura 31 (b) se muestra la imagen de amplitud de PFM, donde el contorno formado entre las regiones de +15 V y -15 V, limita a las regiones con expansión y contracción similar, esto no es tan evidente para el contorno formado entre el cuadro concéntrico más externo y el resto de la muestra que lo rodea, entendiéndose que las

pérdidas se incrementan al polarizar dicha región con +15 V, imposibilitando la observación de la pared de dominios para este caso. A pesar de ello es posible caracterizar a la pared de dominios ferroeléctricos, formada entre las regiones contrariamente polarizadas, con un ángulo de  $\sim 170^\circ$  (Figura 31 (d)).

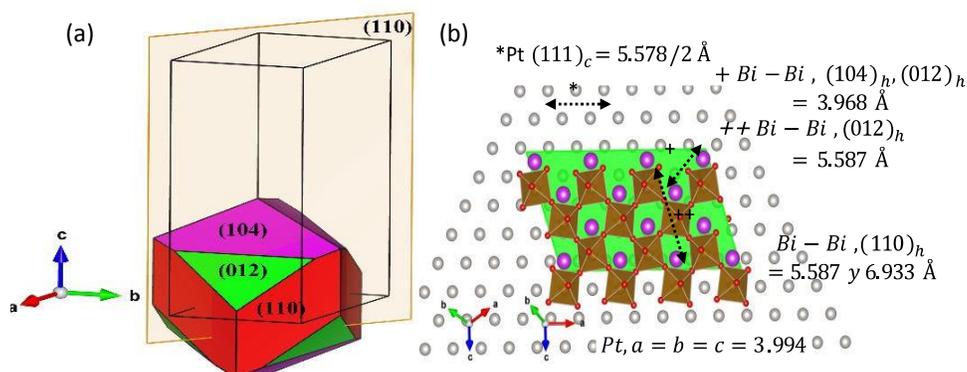


**Figura 31.** Imágenes de PFM fuera del plano después de polarizar de (a) Fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la película de BLFO.

Retomando la respuesta policristalina tanto del BFO como del BLFO (ver Figura 22 (a) y 22 (b)), es importante notar que los distintos picos característicos, especialmente aquéllos relacionados con los planos (104), (012) y (110) evidencian un cierto grado de orientación en el crecimiento de las películas y, por tanto, de los dominios asociados a tales índices. Por lo que las pérdidas asociadas a la acumulación de cargas libres en las fronteras de grano y el grado de orientación relativo de las películas puede explicar, parcialmente, la baja respuesta de la  $P_r$  observada en los lazos de histéresis, y los efectos observados en las imágenes de PFM. Para ello en la Figura 32 (a) se muestran los planos relacionados a los índices de Miller indicados en DRX. Dichos planos (midiendo el ciclo de histéresis con electrodos perpendiculares al plano) contienen un valor de polarización asociada exclusivamente a la proyección del vector polar,

originalmente sobre el plano (110) y con magnitud idéntica al valor de polarización determinado teóricamente. Como ejemplo se ilustra en la Figura 32 (b), el crecimiento de la película de BFO o BLFO sobre el sustrato de Pt (111).

Sobre la superficie del Pt (111), tres tipos posibles de arreglo pueden presentarse debido al parámetro del Pt ( $5.578 \text{ \AA} / 2$ ). En la Figura 32 (b), se aprecian las posibles distancias interatómicas para cada plano cristalino,  $5.587 \text{ \AA}$  para el plano (012),  $3.968 \text{ \AA}$  para los planos (104) y (012) y por último  $6.933 \text{ \AA}$  y  $5.87 \text{ \AA}$  para el plano (110), todo esto indica que es factible un grado de ordenamiento. Además, en la Tabla 2 se muestran las componentes de la polarización proyectada sobre cada plano. El resultado del BLFO indica que la polarización medible sobre el plano (012) y (104) debería ser como máximo de  $73 \text{ \mu C/cm}^2$  y  $102.97 \text{ \mu C/cm}^2$ , sin embargo, al contemplar la respuesta perpendicular al plano, se observa una disminución hasta  $33.04 \text{ \mu C/cm}^2$  y  $46.13 \text{ \mu C/cm}^2$ , evidenciando el efecto que produce el grado de orientación sobre la polarización. El mismo análisis se realizó para el BFO, dando como resultado una disminución de  $29 \text{ \mu C/cm}^2$  y  $40.31 \text{ \mu C/cm}^2$  para los planos (012) y (104), respectivamente.



**Figura 32.** (a) Planos de crecimiento de la película de BFO y (b) plano (111) del Pt. En verde se representa el plano de crecimiento  $(012)_{\text{BFO}}/(111)_{\text{Pt}}$ .

**Tabla 2** Proyección del vector polar de BFO ( $90.16 \text{ \mu C/cm}^2$ ) y BLFO ( $103.76 \text{ \mu C/cm}^2$ ) sobre los planos (104) y (012). El ángulo se obtiene de la relación del vector polar y el plano de interés.

Compuesto	Plano	Ángulo	$P_s$	
			Sobre el plano ( $\mu\text{C/cm}^2$ )	Perpendicular al plano ( $\mu\text{C/cm}^2$ )
BLFO	(012)	$44.75^\circ$	73.46	33.04
	(104)	$59.71^\circ$	102.97	46.13
BFO	(012)	$44.75^\circ$	64.75	29.01
	(104)	$59.71^\circ$	89.98	40.31

### 3.3 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas son calculadas usando la función dieléctrica de la Ecuación 44, la cual describe la respuesta lineal del sistema a la radiación electromagnética y el comportamiento del vector de propagación de onda en el medio. El campo local y los efectos de excitación no se consideran en este trabajo. Así, la función dieléctrica se define como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega) \quad (44)$$

donde  $\varepsilon_r(\omega)$  y  $\varepsilon_i(\omega)$  son la parte real e imaginaria de la función dieléctrica y  $\omega$  es la frecuencia.

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (45)$$

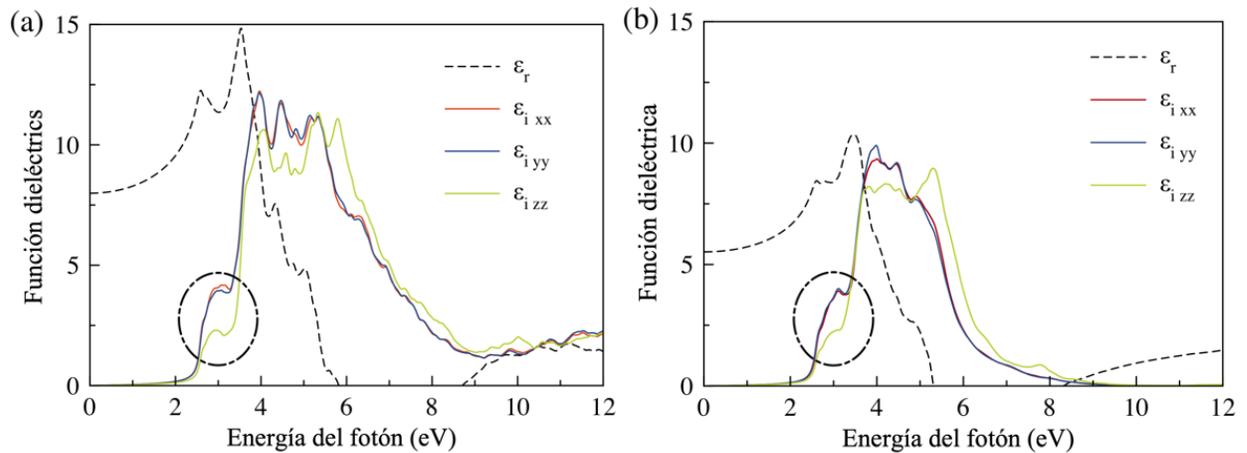
$\varepsilon_i(\omega)$  es asociada a la transición directa entre estados ocupados y desocupados y está dada por Shen *et al.* (2014).

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3 \mathbf{K} \sum_{nn'} |\langle \mathbf{K}n | \mathbf{P} | \mathbf{K}n' \rangle|^2 \times f(\mathbf{K}n)(1 - f(\mathbf{K}n')) \delta(E_{\mathbf{K}n} - E_{\mathbf{K}n'} - \hbar\omega) \quad (46)$$

donde  $\mathbf{P}$  es el operador momento, y  $f(\mathbf{K}n)$  es la función de Fermi.

Los cálculos de la función dieléctrica, parte real e imaginaria, de los sistemas en cuestión se ilustran en la Figura 33, de donde es posible distinguir una disminución de la constante dieléctrica estática ( $\varepsilon_r(0)$ ), de 8.14 (Figura 33 (a)) a 5.5 (Figura 33 (b)) para el BFO y BLFO, respectivamente. En ambos casos, se hace notar (región encerrada en un círculo) que la magnitud de las tres componentes de  $\varepsilon$  son ordenadas como  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$ ; en principio, esto resulta de la interacción entre los estados del Fe-3d, Bi-6p, y O-2p por arriba de 2 eV. Por tanto, es evidente la existencia de una asimetría en  $\varepsilon_{zz}$  (eje Z), coincidente con la dirección de polarización [111], lo cual indica una anisotropía relacionada al mismo eje polar (Zhang *et al.*,

2017); consecuentemente, ambos compuestos pueden presentar diferentes propiedades ópticas en la dirección de polarización en el eje Z y en la dirección [111] de la celda romboédrica.

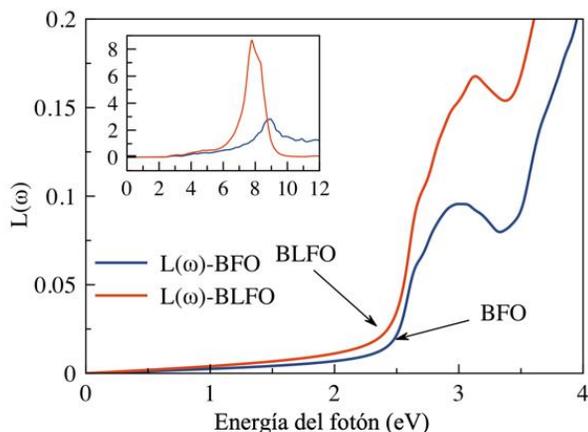


**Figura 33.** Propiedades ópticas de (a) BFO y (b) BLFO. Las líneas entrecortadas indican la parte real de la función dieléctrica, el resto pertenecen a la parte imaginaria.

El cálculo de las pérdidas de energía tanto en BFO como en BLFO se ha determinado con la función de pérdidas  $L(\omega)$  mediante la expresión:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_i(\omega)}{\varepsilon_r^2(\omega) + \varepsilon_i^2(\omega)} \quad (47)$$

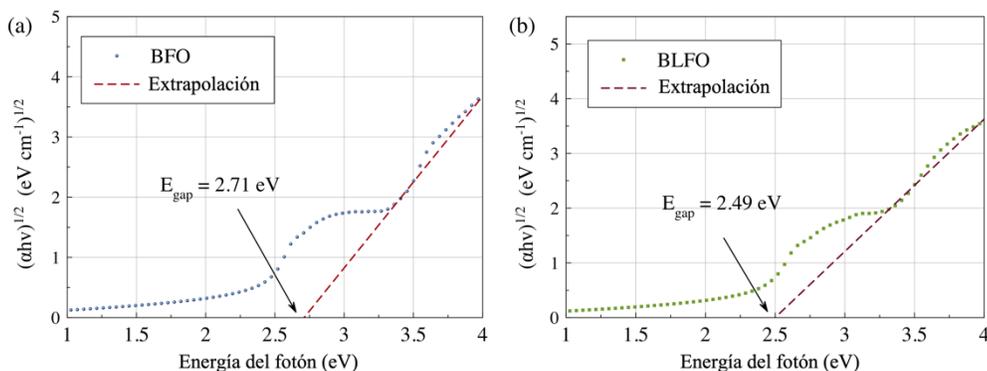
De la Figura 34, es fácil distinguir que las pérdidas asociadas a ambos compuestos se comportan linealmente hasta 2.49 eV para el BFO y 2.40 eV para el BLFO, ambas por debajo de 0.1. Por arriba de esas energías, las pérdidas del BLFO aumentan abruptamente, más rápido que las observadas en BFO, la relación con la conductividad se muestra en el Anexo. Esto indica que para energías superiores a 2.40 eV (BLFO) y 2.49 eV (BFO), los electrones serán capaces de moverse más fácilmente dentro del material; este proceso puede relacionarse a la transición electrónica entre los estados del O-2p, Bi-6s y Fe-3d que se encuentran en el MBC.



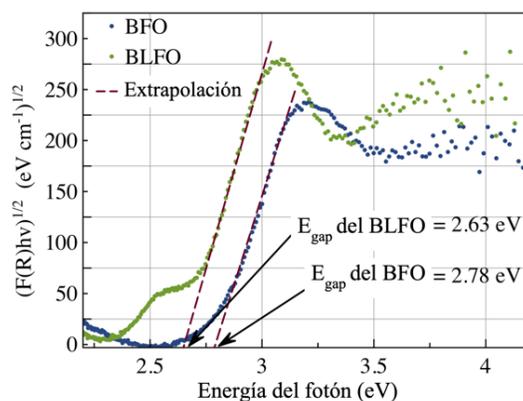
**Figura 34.** Función de pérdidas de energía para BFO y BLFO. En la imagen insertada, las pérdidas son observadas desde 0 hasta 12 eV.

Como es bien sabido, una parte importante de las propiedades ópticas de un sólido tiene que ver con el coeficiente de absorción, a partir del cual se puede determinar el gap óptico de un material. El coeficiente de absorción se puede obtener de la función dieléctrica y, en conjunto con el método de la gráfica de Tauc se obtuvo el valor del band gap óptico, indicado en la Figura 35 (a) y 35 (b) para BFO y BLFO, respectivamente. Por lo tanto, la impurificación con 10 % de La, reduce el gap óptico del BFO en 0.22 eV, lo cual es consistente con la estructura de bandas electrónica y por lo tanto el BLFO es más sensible al espectro visible.

Experimentalmente se corrobora la existencia de una disminución del gap (Figura 36), el BFO presenta un gap de 2.78 eV, mientras que el BLFO muestra un gap de 2.63 eV. La diferencia, producto de la incorporación de La es de 0.15 eV, un valor muy aproximado al observado teóricamente.



**Figura 35.** Gráfica de Tauc (teórica) para el (a) BFO y (b) BLFO. La línea entrecortada indica el ajuste extrapolado para la obtención del gap óptico.

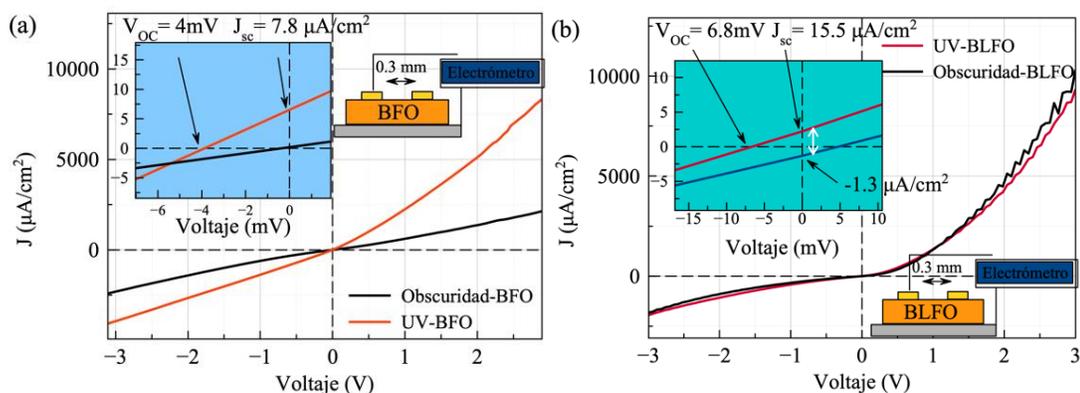


**Figura 36.** Gráfica de Tauc (experimental) y función de Kubelka-Munk del BFO y BLFO. Las líneas de color rojo indican el ajuste extrapolado para la obtención del gap óptico.

### 3.4 Corriente-voltaje y corriente-tiempo

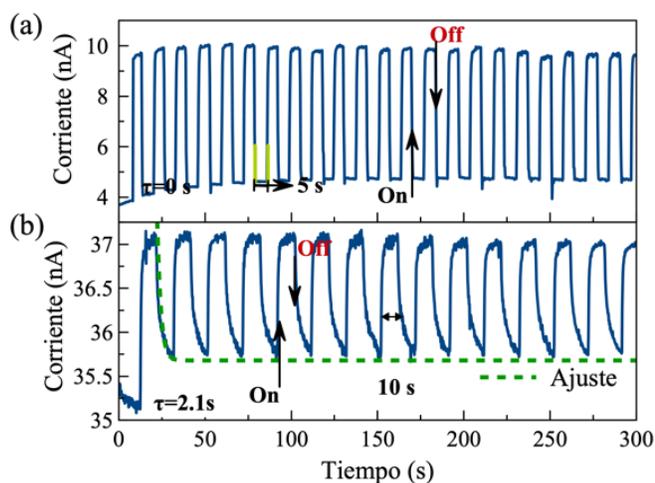
Para su caracterización, las muestras fueron iluminadas con una lámpara UV de 365 nm de longitud de onda, con intensidad de  $500 \text{ mW/cm}^2$ . Los resultados de la caracterización se muestran en la Figura 37. La respuesta en obscuridad del BFO (Figura 37 (a)) presenta una tendencia lineal al voltaje aplicado, mientras que bajo la acción de la iluminación, se distingue un incremento en la conductividad de la muestra (curva de color rojo). Esto se acentúa en la región de voltaje cero, donde la densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) alcanza un máximo de  $7.8 \mu\text{A/cm}^2$ . Por otro lado, el BLFO (Figura 37 (b)) presenta una  $J_{sc}$  igual a  $15.5 \mu\text{A/cm}^2$ , prácticamente el doble a lo observado en el BFO, sin embargo, en obscuridad existe conductividad acentuada con una corriente de  $-1.3 \mu\text{A/cm}^2$ , indicando que la polarización intrínseca del sistema juega un papel importante en la separación de los portadores de carga. Además, debido a la forma de las curvas, es posible distinguir un comportamiento tipo semiconductor en el BLFO. Esto se evidencia en el intervalo de 0 - 3 V, donde las curvas tienen un incremento abrupto de corriente.

El hecho de que la curva bajo iluminación (BLFO, línea roja) representa una aparente tendencia a disminuir la conductividad, es indicativo de la polarización del sistema y deja en evidencia la direccionalidad del movimiento de los portadores de carga, esto es que pueden ser controlados con el estado polar de la muestra.



**Figura 37.** Curva característica J-V de (a) Pt/BFO/Au y (b) Pt/BLFO/Au. El inserto dentro de las gráficas identifica la región de cero voltaje.

Los cálculos teóricos y la respuesta experimental muestran la reducción del gap y una mejor respuesta fotovoltaica en el BLFO al compararlo con el BFO, sin embargo, el decremento no es el suficiente para aproximarse al valor de 1.4 eV, valor ideal para aplicaciones fotovoltaicas (Basu *et al.*, 2008). Con ello en mente se realizaron pruebas para identificar si el BFO y BLFO son capaces de funcionar como dispositivos sensibles en una región cercana a su intervalo de absorción. Para esto se realizó una caracterización dinámica, donde las películas fueron expuestas a iluminación UV de 365 nm de longitud de onda en un intervalo de 300 segundos (Figura 38). Como es de esperar, la fotocorriente producida en el BFO es baja, de  $\sim 2$  nA; para el BLFO, es de  $\sim 5$  nA, ambas respuestas corresponden a la propiedad aislante intrínseca de un ferroeléctrico. La característica transitoria mostrada en la Figura 38 (a), evidencia qué tan rápido responden los dos dispositivos, tanto el BFO y BLFO, a la variación de la iluminación. El BLFO, bajo pulsos de 5 s, responde de manera casi instantánea a los estados ON-OFF de iluminación, sin evidenciar degradación ni tiempo apreciable de relajación dentro de los 300 s. El BFO, a diferencia del BLFO, exhibe un tiempo de relajación de aproximadamente 2.1 s ( $\tau$  obtenida a partir del ajuste, línea verde), lo que claramente indica que el compuesto BLFO es más sensible a los cambios de iluminación, por lo que sería factible la construcción de sensores UV que aproveche la respuesta foto-ferroeléctrica del BLFO.



**Figura 38.** Curvas transitorias de corriente contra tiempo de (a) BLFO y (b) BFO bajo la acción de luz UV de 365 nm de longitud de onda.

### 3.5 Conclusiones parciales

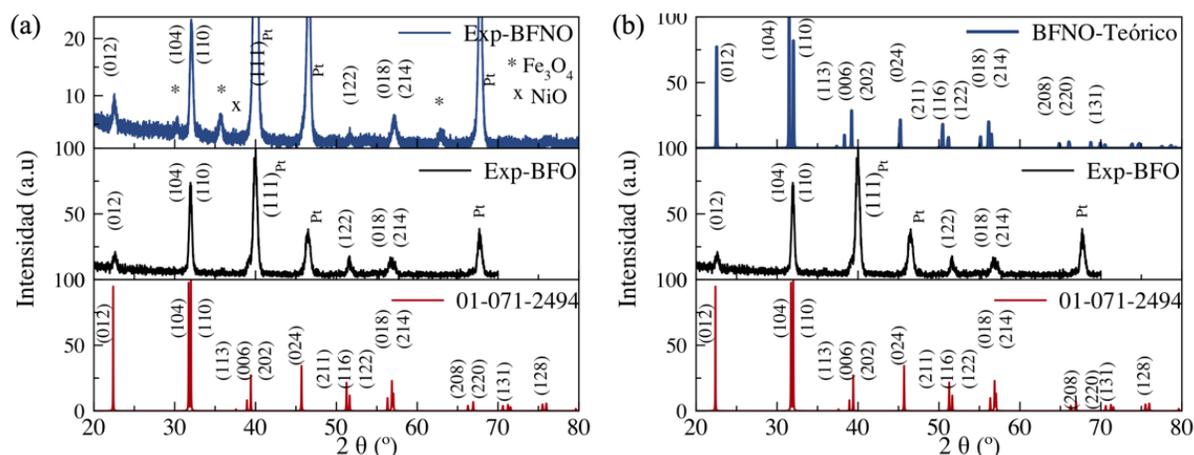
Las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del BFO y BLFO se investigaron usando el formalismo de DFT + U. De acuerdo a los resultados, teórica y experimentalmente, se observa una permanencia en el grupo espacial R3c, aunque existen variaciones en los parámetros de red que fueron indicados como causa de la incorporación de La. El 10% de impurificación de La es suficiente para producir cambios ópticos, estructurales y ferroeléctricos en el BFO. Presentándose una reducción del gap óptico de hasta 0.22 eV, y un incremento en la polarización en un factor de 12 %, determinado teóricamente. La respuesta fotovoltaica se evidenció bajo la acción de la iluminación con la que se alcanzó un máximo de  $7.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y  $15.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para el BFO y BLFO, respectivamente.

## Capítulo 4. $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})\text{O}_3$ (BFNO)

En este capítulo se presentan los resultados teórico experimentales del BFNO en el camino de la reducción del gap del BFO al ser impurificado con el 10% de Ni en el sitio B de la estructura tipo perovskita. Se muestran reducciones importantes en el gap, al mismo tiempo de la existencia de un comportamiento semimetálico para uno de los canales de espín. Con ayuda de la teoría moderna de la polarización fue posible determinar la  $\mathbf{P}_s$  del BFNO. El capítulo concluye con los análisis ferroeléctricos, la característica J-V y J-t, ésta última describe su comportamiento ante los cambios de iluminación con respecto al tiempo.

### 4.1 Estructura del BFNO

Experimentalmente, se observan los patrones de difracción de rayos-X de las películas crecidas sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(111). La presencia de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y NiO es evidente en la Figura 39 (a) donde las fases secundarias que se observan se deben a deficiencia de Bi, esto, debido a la erosión preferencial del bismuto en el blanco durante el proceso de depósito, lo que conduce a un empobrecimiento de bismuto. Del análisis de DRX se obtuvieron los parámetros experimentales mostrados en la Tabla 3, donde se observa una reducción de 0.25 % de los parámetros de red del BFNO con respecto a los del BFO. Por otra parte, los ángulos  $\alpha = \beta = \gamma$  son incrementados en 0.75 % cuando se introduce un 10 % de Ni en el BFO.



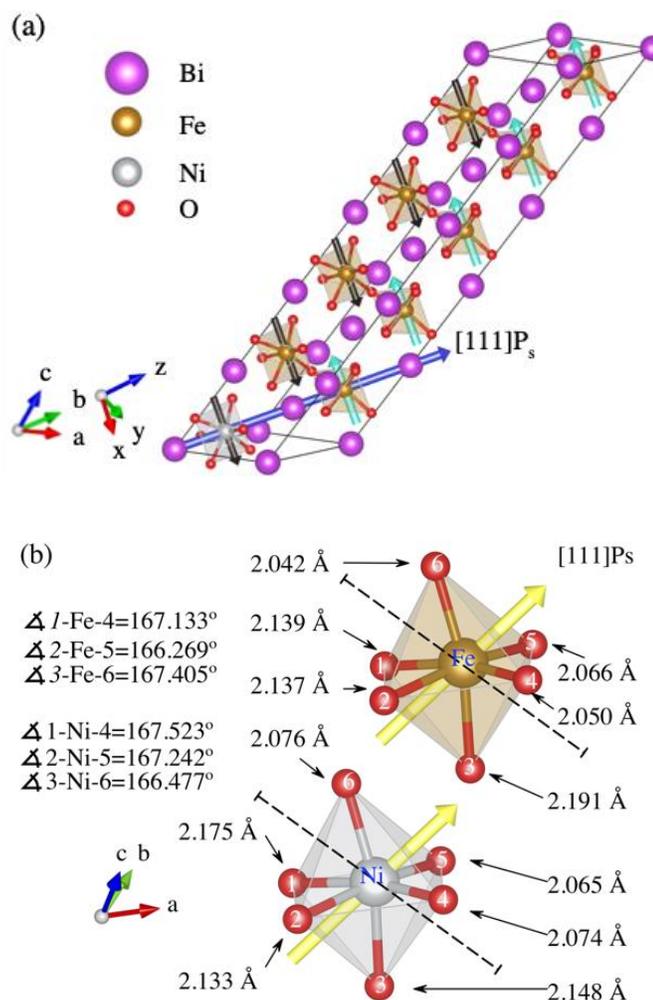
**Figura 39.** Análisis de DRX para películas de (a) BFNO obtenida experimentalmente y (b) BFNO obtenida teóricamente.

La estructura mostrada en la Figura 40 (a) representa la celda de BFNO posterior a su relajación. Los parámetros estructurales obtenidos teóricamente son comparados con la base de datos (JCPDS No. 01-071-2494) del BFO estándar y se muestran en la Tabla 3. A partir de ella se identifica una contracción en los parámetros de red, aproximadamente en 0.05 % similar a la reducción experimental observada por Iyyappa *et al.* (2017), y esto es debido a la incorporación del Ni, donde el radio iónico, en coordinación seis, del Fe es de 0.645 Å (Shanon, 1976; Jia, 1991) mientras que el radio iónico del Ni es de 0.60 Å (Shanon, 1976; Jia, 1991). Por otra parte, los ángulos de la celda romboédrica se ven reducidos en un 0.89 %. Estos resultados son consistentes con lo observado en el análisis experimental. Por lo que al considerar la similitud de los radios iónicos y los efectos observados en la estructura se puede pensar que los efectos son asociados a la interacción del Ni con los oxígenos de coordinación. Para distinguir los efectos del Ni, se estudiaron la DOS, PDOS Y ELF (propiedades electrónicas).

Como se aprecia en la Figura 40 (b), existe una deformación de los oxígenos vecinos en la dirección [111] de la celda primitiva, tanto para el FeO<sub>6</sub> como para el NiO<sub>6</sub>, dando como resultado una distancia de enlace promedio Ni-O de 2.112 Å y Fe-O de 2.108 Å; esta variación en 0.18% se ajusta a las dimensiones del radio iónico; además, existe una reducción de la distancia entre Bi en la dirección [111] de la celda primitiva, de 7.164 Å observado originalmente en el BFO a 7.159 Å y 7.117 Å que se observan únicamente por arriba y por debajo del Ni. El resto de los átomos de Bi mantienen un promedio similar al BFO puro. Por otra parte, la sustitución de Ni conlleva a una distorsión en la interacción O-Fe-O, donde el ángulo promedio del octaedro FeO<sub>6</sub> es de 166.936°, para el octaedro de NiO<sub>6</sub> el ángulo es de 167.080°, ambos ángulos mayores al observado en la estructura de BFO calculada teóricamente (166.339°), estos cambios son importantes al considerar las propiedades magnéticas y el traslape entre los átomos de O y Fe (Yang, 2012), a saber.

**Tabla 3** Comparación de los parámetros estructurales obtenidos teóricamente y experimentalmente para el BFO y BFNO.

Compuesto	Constante de red y ángulos	Teórico	Experimental	Base de Datos
BiFeO <sub>3</sub>	$a = b = c$ (Å)	5.8062	5.577(5)	5.6368
	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	59.424	59.42	59.4240
Bi(Fe <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> )O <sub>3</sub>	$a = b = c$ (Å)	5.8032	5.562(1)	
	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	58.894	59.87	

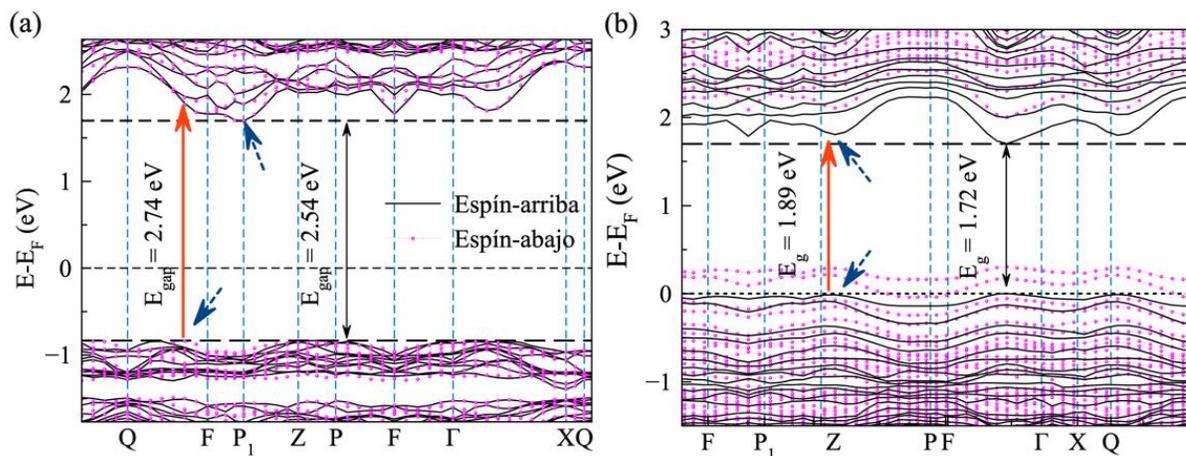


**Figura 40.** (a) Estructura utilizada para calcular las propiedades del BFNO. Seis oxígenos alrededor del ion Fe representan al octaedro  $\text{FeO}_6$ , similar para el octaedro del  $\text{NiO}_6$ . Las flechas color cian y color negro representan al espín-arriba y espín-abajo. La flecha azul indica el vector de polarización en la dirección  $[111]$  de la celda primitiva del BFO. (b) octaedros de  $\text{NiO}_6$  y  $\text{FeO}_6$ , longitud de los enlaces de O-Fe y O-Ni. La línea entrecortada indica la división imaginaria en la dirección  $[111]$  de la celda primitiva.

## 4.2 Propiedades electrónicas

Para determinar el ancho de la banda prohibida del BFNO y compararlo con el del BFO, se ajustaron los cálculos de la estructura de bandas. Para esto se consideró la polarización de espín del electrón y la configuración AFM como punto de partida. En la Figura 41 la energía de Fermi es ajustada a cero, por lo que es fácil distinguir que existen estados por arriba del nivel de Fermi, esto es en el compuesto BFNO, donde el canal de espín-abajo introduce estados en la región prohibida del BFO puro, dando un carácter medio metal para el canal de espín-abajo, lo que conlleva a la pérdida del estado AFM (Figura 41

(b)). Por otra parte, el canal de espín-arriba muestra un gap de 1.89 eV y 1.72 eV, para gap directo e indirecto, respectivamente. Estos valores son muy similares a los reportados por Iyyapa *et al.* (2017) donde también observó un comportamiento medio-metálico para uno de los canales en el BFO impurificado con Ni. En nuestro caso en particular, el comportamiento medio-metal, experimentalmente implicaría la ausencia de polarización espontánea en el sistema.

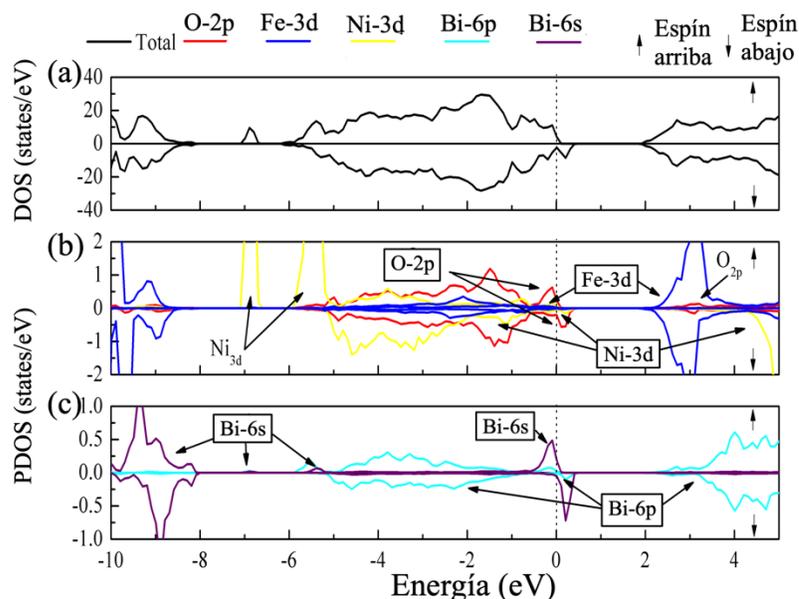


**Figura 41.** Estructura de bandas del (a) BFO y (b) BFNO. Las flechas color rojo indican el gap directo.

Para distinguir la naturaleza de lo observado en la estructura de bandas, se realizaron los cálculos de la DOS y PDOS. En la Figura 42 (a) es posible distinguir el comportamiento no AFM, producto de estados introducidos en el canal de espín-arriba por arriba del nivel de Fermi, desde 0 hasta 0.35 eV, además, se encuentran estados localizados en -7 eV, que pertenecen enteramente a los estados del Ni-3d. Lo anterior se hace evidente en la Figura 42 (b) donde se aprecia en el MBV y para el canal de espín-arriba una mayoría de estados asociados al O-2p, mientras que para el canal de espín-abajo la presencia mayoritaria de O-2p sufre una hibridación con los estados del Bi-6p y otra con el Ni-3d, por lo que existe un desplazamiento hacia valores de energía por arriba del nivel de Fermi y una magnetización neta se hace presente, reduciendo el estado AFM a uno de débil ferromagnetismo.

Para ambos canales, el MBC se encuentra gobernado por los estados de Fe-3d, por tanto, el gap del BFNO y BFO, es producto de la diferencia de energías entre los estados del O-2p y Fe-3d. En la Figura 42 (c) del BFNO, es posible distinguir efectos sobre los estados del par aislado Bi-6s que se encuentran en el intervalo de -8 a -10 eV por debajo del nivel de Fermi; estos estados presentan una disminución de su densidad, producto de la mezcla entre los estados del Ni-3d y los estados del Bi-6s para energías localizadas

en -7 eV. En principio, la interacción entre los O-2*p*, Ni-3*d* y Bi-6*s*, producen un enlace débilmente covalente, por lo que la deslocalización del par aislado, producto de la covalencia, debe de repercutir en la disminución de la respuesta polar en el BFNO.

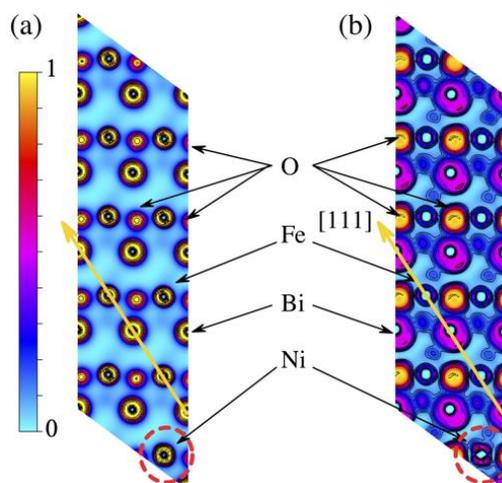


**Figura 42.** Densidad de estados (a) total, (b) parcial de los metales de transición y (c) de Bi-6*s* y Bi-6*p* en el BFNO.

Para corroborar el tipo de enlace presente en el BFNO se realizó el análisis de ELF que puede proveer una medida de la influencia local de la repulsión de Pauli en el comportamiento de los electrones (Silvi y Savin, 1994), así como el análisis de la densidad electrónica. De los resultados mostrados en la Figura 43 (a) se distingue que el tipo de enlace predominante es iónico; también para los iones de Ni (Figura 43, región encerrada en un círculo) y sus vecinos más cercanos, sin embargo, en la Figura 43 (b) se puede apreciar la existencia de una pequeña contribución covalente, también en la región encerrada en un círculo, donde el níquel comparte electrones con los átomos de oxígeno, confirmando lo señalado en la DOS y PDOS, donde se atribuye este comportamiento a la hibridación de los estados O-2*p* con los estados del Ni-3*d* y Bi-6*s*.

Similar a la respuesta del BFO en su estado puro (ver Figura 27 (a)) se aprecia que los iones del par aislado del Bi-6*s* forman un lóbulo localizado en la dirección [111] de la celda primitiva. El lóbulo antes

mencionado es consecuencia de la mezcla entre los estados del Fe-3*d*, O-2*p* y la hibridación entre los estados del Bi-6*s* y Bi-6*p*, sin embargo, existe una reducción de los estados 6*p* del Bi por su hibridación con los estados del Ni. Efectos directos sobre la carga del par aislado no son apreciables en ELF.

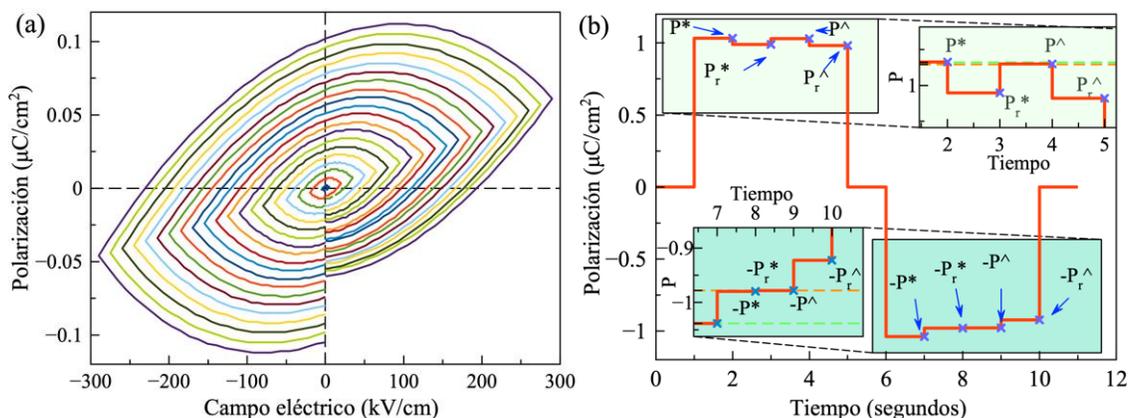


**Figura 43.** Imágenes de (a) densidad electrónica y (b) función de localización del electrón en el plano  $(\bar{1}10)$ . La región encerrada en un círculo señala la posición de los iones de Ni y su interacción con los vecinos más cercanos. La flecha amarilla señala la dirección  $[111]$  de la polarización en la celda primitiva y los contornos en la ELF indican la compartición de electrones.

Con el fin de identificar los efectos directos sobre la polarización del BFO al incorporar 10% de Ni, se realizaron los cálculos con la teoría moderna de la polarización, donde la componente de la polarización resultante en la dirección  $[111]$  del BFO es  $90.16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , mientras que para el BFNO es de  $61.37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , una reducción considerable y que al analizar los resultados previos es producto del par aislado del Bi-6*s*. La parte iónica de la polarización se ve fuertemente afectada por la separación de los centros de carga asociados al Bi, por lo que la reducción entre Bi por arriba y por debajo del Ni produce una disminución en la polarización neta.

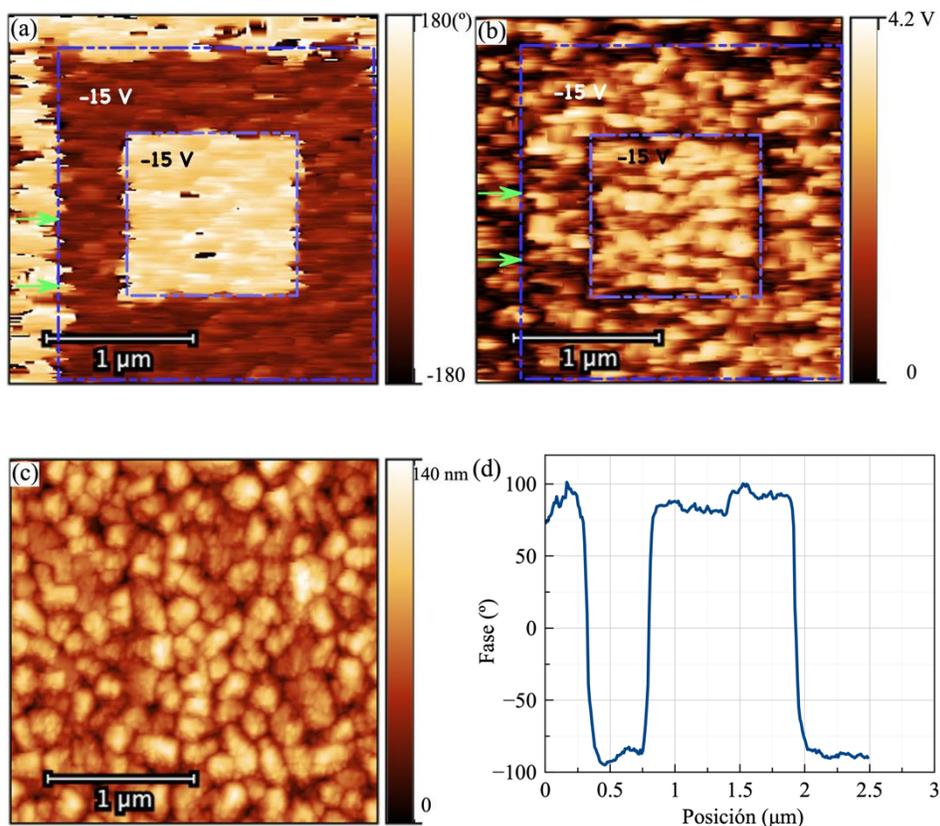
Experimentalmente la respuesta polar se ve atenuada debido a pérdidas por conductividad, esto es evidente en cada uno de los ciclos de histéresis mostrados en la Figura 44 (a), los resultados corroborarían parte de los cálculos DFT, que indican un comportamiento medio metálico del BFNO, no obstante, se realizaron medidas características PUND con el objetivo de identificar la  $\mathbf{P}_s$  en la película.

En la Figura 44 (b) se muestra la existencia de una  $P_r$ , la diferencia de los pulsos positivos, entre  $P^*$  y  $P^\wedge$  es de  $0.006 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , en tanto los pulsos negativos muestran un valor de  $2P_r$  de  $0.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , indicando la existencia de una débil polarización, sin embargo, este valor es atenuado por la alta conductividad apreciada al comparar  $P_r^*$  con los valores de  $P^\wedge$ , que en el caso de los pulsos negativos es apenas mayor a  $-P^\wedge$ , de modo que con un ciclo de histéresis convencional es imposible obtener los valores reales de la polarización remanente y los valores de PUND muestran que el BFNO si es polarizable.



**Figura 44.** Ciclo de histéresis y PUND para la película de BFNO.

Otra manera de corroborar la ferroelectricidad en la película de BFNO es por análisis de PFM. Las imágenes tomadas fuera del plano evidencian a los recuadros concéntricos que se polarizaron con +15 V y -15 V (Figura 45 (a)), el recuadro mayor se ve claramente desplazado hacia la derecha, esto puede ser ocasionado por el *drift* térmico y por la acumulación de cargas superficiales (Wu *et al.*, 2019), no obstante, es posible identificar una diferencia de contraste que se puede asociar a la orientación de los dominios ferroeléctricos bajo la acción del campo eléctrico aplicado, confirmando con ello el comportamiento polar de la película. Por otra parte, en la Figura 45 (b) correspondiente a la amplitud del análisis de piezofuerza, se aprecia el desplazamiento del recuadro exterior, esto puede ocurrir por la acumulación de las cargas sobre la superficie, a pesar de esto, se distinguen los bordes de las regiones con valores de expansión y contracción similar, por lo que los bordes están asociados a la pared de dominios ferroeléctricos. La Figura 45 (c) no muestra evidencia de daños a causa del campo eléctrico aplicado, y de la gráfica (Figura 45 (d)) es posible determinar un desfase entre las regiones polarizadas de  $\sim 170^\circ$ .

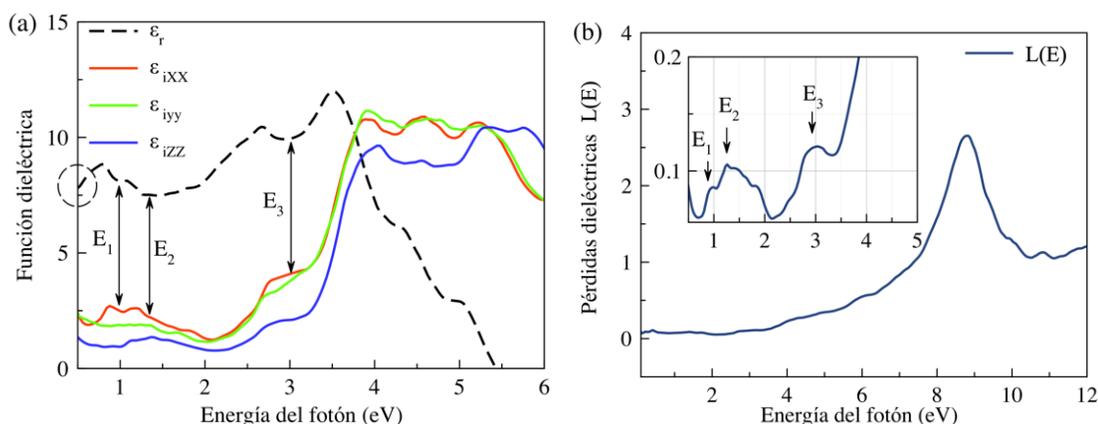


**Figura 45.** Imágenes de PFM fuera del plano después de polarizar de (a) Fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la película de BFNO. Los recuadros punteados en la fase y amplitud se insertan como identificadores de la región polarizadas con -15 V y +15 V.

### 4.3 Propiedades ópticas

Teóricamente se presenta la respuesta óptica lineal del BFNO bajo radiación electromagnética en la Figura 46, donde se representa el cálculo de la función dieléctrica. En la región encerrada en un círculo entrecortado (Figura 46 (a)) se indica la respuesta de la constante dieléctrica estática, que presenta un valor de polarizabilidad del medio de 7.63 menor en 0.51 al ser comparado con la del BFO en su estado puro. Tal como se observó en el BFO, el BFNO también evidencia una relación de  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$ . Esto indica una anisotropía en la dirección del vector de polarización (Zhang *et al.*, 2017), también en  $\epsilon_{zz}$  que coincide con el eje Z, sin embargo, y a diferencia del BFO, el BFNO presenta un corrimiento de 0.1 eV para  $\epsilon_{zz}$ . La interacción del Fe-3d, O-2p, Ni-3d y Bi-6p cercanos al nivel de Fermi producen los picos observados en  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  lo cual es generado por el cambio de los centros de carga durante la absorción (Sipe y Shkrebtii, 1999), esto es a causa de los estados que introduce el Ni por arriba del nivel Fermi y su

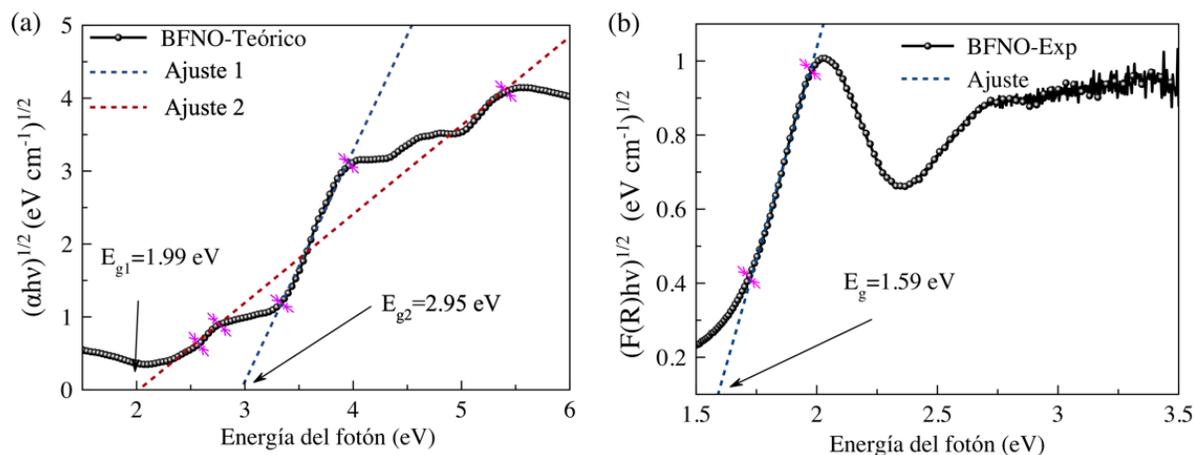
hibridación con los estados del Bi-6s (ver PDOS del BFNO). Para identificar como los picos producto del cambio de los centros de carga afectan a las pérdidas del BFNO, se ilustra la respuesta en la Figura 46 (b). Las pérdidas son ilustradas desde 0 y hasta 12 eV, en la gráfica insertada se distinguen los tres picos observados en la parte imaginaria de la función dieléctrica. Aquí es claro que cada pico representa un máximo en las pérdidas, y se encuentran por arriba de 0.1, lo que indica que el BFNO presentará una relativa facilidad de movimiento de electrones a causa de la transición electrónica entre los estados del O-2p que se encuentra en el MBV y el Ni-3d y Fe-3d que se encuentran por arriba y en el MBC, respectivamente.



**Figura 46.** (a) Función dieléctrica del BFNO. La parte real de la función se encuentra ilustrada por una línea punteada, las líneas continuas, roja, verde y azul representan la parte compleja en el eje X, Y y Z respectivamente. (b) Función de pérdidas de energía. Las flechas en  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  indican los picos ópticos principales y se asocian con los cambios observados en la parte real e imaginaria de la función dieléctrica.

Como parte de las propiedades ópticas, se determinó teóricamente el gap óptico que se ilustra en la Figura 47 (a). A partir de ella se distinguen dos transiciones; la primera se relaciona a un gap indirecto de 1.99 eV y que se explica por las transiciones presentes entre los estados del O-2p y Fe-3d. El segundo ancho de banda prohibida es de 2.95 eV y se explica por las múltiples transiciones que ocurren desde los estados del O-2p desde el MBV, incluyendo los estados del Ni, hasta los Bi-6p que se encuentran en 3 eV por arriba del nivel de Fermi, lo que muestra un cambio de centro de carga durante la absorción. A manera de comparación se ha incluido la respuesta experimental (Figura 47 (b)) de las películas de BFNO crecidas sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(111). La respuesta óptica se obtuvo con la función de Kubelka-Munk. El gap óptico indirecto presenta un valor de 1.59 eV con apenas 0.4 eV de diferencia con la primera transición observada en la respuesta teórica y considerablemente menor al valor de 2.78 eV del BFO en su fase pura. El estudio

del gap del BFNO determinado teóricamente y experimentalmente, evidencia una disminución que se aproxima al valor ideal de 1.4 eV para dispositivos fotovoltaicos.

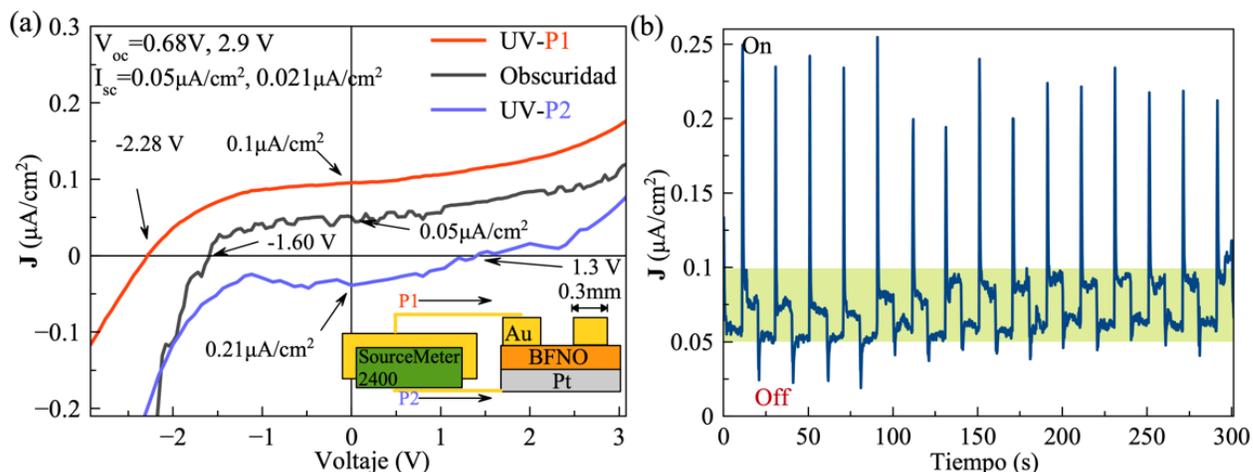


**Figura 47.** Gráfica de Tauc para el (a) BFNO-teórico y (b) función de Kubelka-Munk de la película de BFNO crecida sobre Pt. Las líneas entrecortadas indican la región de extrapolación y las cotas indican el punto de inflexión tomado para realizar el ajuste.

#### 4.4 Corriente-voltaje y corriente-tiempo

La curva característica J-V ilustrada en la Figura 48 (a) muestra la fotocorriente y el fotovoltaje producidos durante iluminación con luz UV de 365 nm de longitud de onda. La línea negra corresponde a la respuesta bajo obscuridad. A partir de ella se puede inferir la conductividad de la muestra para valores de voltaje aplicado superiores a -1.6 V, que también origina un comportamiento tipo semiconductor; esto es evidente en el tercer cuadrante. Además, la corriente de  $0.05 \mu\text{A}$  observada en obscuridad, es producto de la acumulación de cargas durante el ciclo de corriente-voltaje. Por otra parte la respuesta J-V bajo iluminación, indica una fotocorriente producida por la exposición a luz UV, resultando en una  $J_{sc}$  máxima de  $0.05 \mu\text{A/cm}^2$  y un fotovoltaje ( $V_{oc}$ ) de 0.068 V, para el caso en que la muestra es polarizada en positivo (P1), para el caso negativo (P2), se registran valores  $J_{sc}$  de  $0.021 \mu\text{A/cm}^2$  y un  $V_{oc}$  de 2.9 V. Una característica a tomar en cuenta es el desplazamiento de la curva hacia los cuadrantes positivos (P1), mientras que para P2 se desplaza hacia el cuarto cuadrante, esto señala la direccionalidad en el movimiento de los portadores de carga, fenómeno asociado exclusivamente a materiales no-centrosimétricos (Glass *et al.*, 1975).

En la Figura 48 (b) se representa la respuesta dinámica del BFNO; es claro que la fotocorriente producida se desplaza del origen; esto es a causa de la conductividad en la muestra. Al mismo tiempo se puede identificar una variación de la meseta entre pulsos, señalando la degradación de la fotocorriente que puede ocurrir por las pérdidas del BFNO. Sin embargo, la respuesta a los cambios de iluminación es relativamente rápida al compararla con la del BFO en su fase pura (ver Figura 38), aunque con una disminución considerable de la corriente.



**Figura 48.** (a) Curva característica J-V. En el cuarto cuadrante se representa la configuración empleada para medir la muestra. (b) Gráfica J-t iluminada con luz UV de 385nm de longitud de onda en pulsos de 10 s.

## 4.5 Conclusiones parciales

Las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del BFNO, fueron comparadas con los resultados obtenidos para el BFO. Del análisis estructural se observó una contracción en los parámetros de red en aproximadamente 0.05 % para el BFNO, esto se justifica por el radio iónico del  $\text{Ni}^{3+}$  ligeramente menor al del  $\text{Fe}^{3+}$ . A partir del análisis electrónico se concluyó que el comportamiento AFM en el BFO es suprimido por los estados que introduce el Ni-3d por arriba del nivel de Fermi. A su vez, teóricamente se identificó un gap óptico indirecto de 1.99 eV y experimentalmente de 1.59 eV. Un ajuste razonable si se contempla el carácter medio metálico en el BFNO. Por otra parte, la polarización del BFNO se ve disminuida con la reducción del gap, siendo casi nula. Además, a partir de las curvas J-V fue posible identificar la direccionalidad en el movimiento de los portadores de carga. Por último, se determinó que las pérdidas afectan a la fotocorriente produciendo una degradación en la curva dinámica del BFNO.

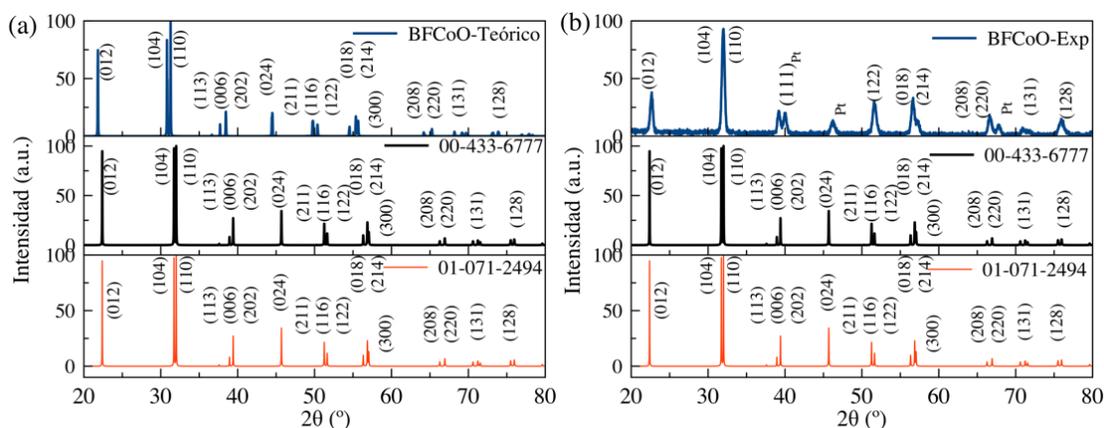
## Capítulo 5. $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$ (BFCoO)

Los efectos de la impurificación con Co al 10% en la matriz de BFO son presentados en este capítulo. Propiedades estructurales, electrónicas y ópticas son determinadas con ayuda de la DFT + U y se comparan con resultados experimentales. Estructuralmente se observó la reducción del parámetro de red del BFO al ser impurificado con Co al 10%, presentándose una reducción del gap del BFO así como de la polarización espontánea. En la parte final del capítulo se muestran las curvas características J-V y J-t del BFCoO.

### 5.1 Estructura BFCoO

El estudio teórico-experimental del compuesto  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$  arrojó los siguientes resultados: En la Tabla 4 se muestra el análisis realizado al patrón de difracción de rayos-X teórico (Figura 49), a partir del cual se obtiene una reducción del parámetro de red, de 5.806 Å para el BFO en su fase pura, a 5.797 Å por la sustitución del 10 % de Co, además, los ángulos  $\alpha = \beta = \gamma$  se ven disminuidos a  $59.06^\circ$  en comparación a los observados teóricamente con el BFO puro, sin resultar en cambios aparentes en el grupo espacial.

Por otra parte, la información experimental de la película de BFCoO, indica una reducción de apenas 0.26 % con respecto al parámetro de red obtenido experimentalmente para el BFO puro (5.577 Å), mientras los ángulos se ven incrementados desde  $59.42^\circ$  (para el BFO) a  $59.87^\circ$  (para el BFCoO). Las variaciones observadas permiten mantener el grupo espacial del BFCoO como  $R3c$ , ajustándose al patrón COD# 004336777.



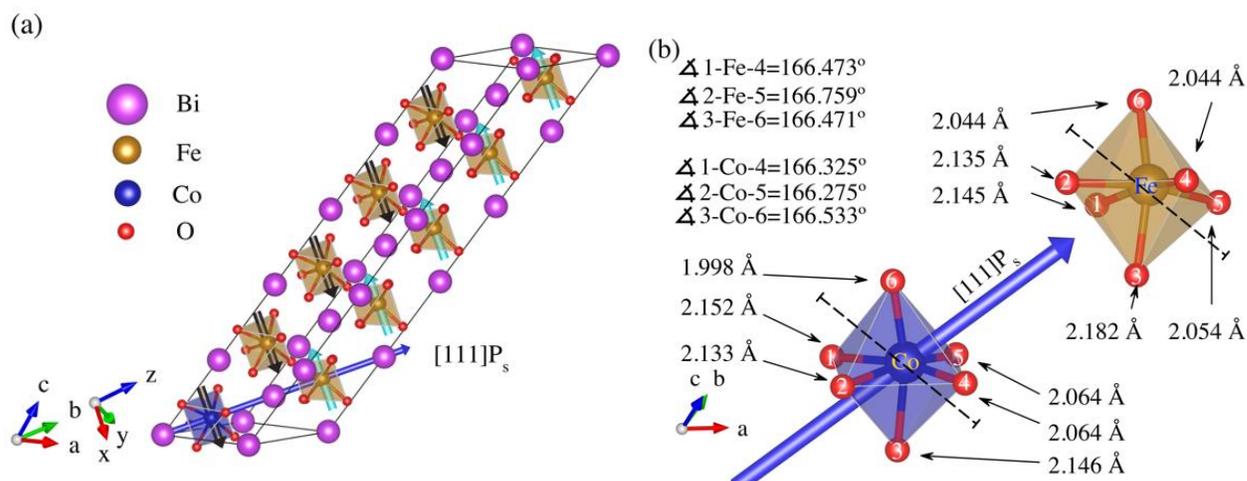
**Figura 49.** DRX para (a) BFCoO determinado teóricamente y (b) BFCoO obtenido experimentalmente.

**Tabla 4** Comparación de los parámetros estructurales obtenidos teórica y experimentalmente para el BFO y BFCoO.

Compuesto	Constante de red y ángulos	Teórico	Experimental	Base de Datos
BiFeO <sub>3</sub>	$a = b = c$ (Å)	5.8062	5.577(5)	5.6368
	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	59.424	59.42	59.424
Bi(Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> )O <sub>3</sub>	$a = b = c$ (Å)	5.80	5.562(3)	5.5995
	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	59.058	59.87	59.476

Por otra parte, la estructura relajada del BFCoO (Figura 50 (a)) evidencia efectos locales de la incorporación del 10 % de Co en la matriz de BFO. Esto se puede distinguir con mayor facilidad en la Figura 50 (b) donde el octaedro de CoO<sub>6</sub>, presenta tres enlaces Co-O promediados en 2.143 Å, que se encuentran direccionados sobre el eje polar, es decir, en la dirección [111], en tanto los tres oxígenos restantes se encuentran enlazados con una media de longitud de enlace Co-O de 2.042 Å. Por su parte, el octaedro de FeO<sub>6</sub>, presenta un comportamiento similar, con la variante de tres enlaces Fe-O promediados en 2.154 Å y el resto con una media de enlace Fe-O de 2.047 Å. De la comparación anterior se distingue un decremento en la interacción Co-O de 0.86 % en comparación con los octaedros FeO<sub>6</sub>. Este comportamiento es de esperar a causa del radio iónico del ion Co<sup>3+</sup> de 0.545 Å (Shanon, 1976) un poco menor al radio del Fe<sup>3+</sup>.

Al considerar la distancia existente entre Bi-Bi en la dirección del vector de polarización, es evidente la reducción de la distancia, de 7.164 Å para el BFO puro, hasta 7.148 Å para el BFCoO. La distancia Bi-Bi, mediada por el octaedro CoO<sub>6</sub> es de 7.139 Å, indicando la reducción local entre iones que presentan al par aislado, por lo que se espera una reducción en la polarización iónica y electrónica del sistema. Aunado a lo anterior, existe una diferencia en la rotación de los octaedros; esto se sabe por la modificación que sufre el ángulo O-Fe-O y O-Co-O, promediándose en 166.567° y 166.378° para los octaedros de FeO<sub>6</sub> y CoO<sub>6</sub>, respectivamente. La variación en los ángulos (Figura 50 (b)) 1-Co-4, 2-Co-5 y 3-Co-6 puede producir cambios en la propiedad ferroeléctrica (Nirat y Umesh, 2008) principalmente, al considerar los efectos de la distribución electrónica entre Co-O que se revisaran en el apartado de propiedades electrónicas.

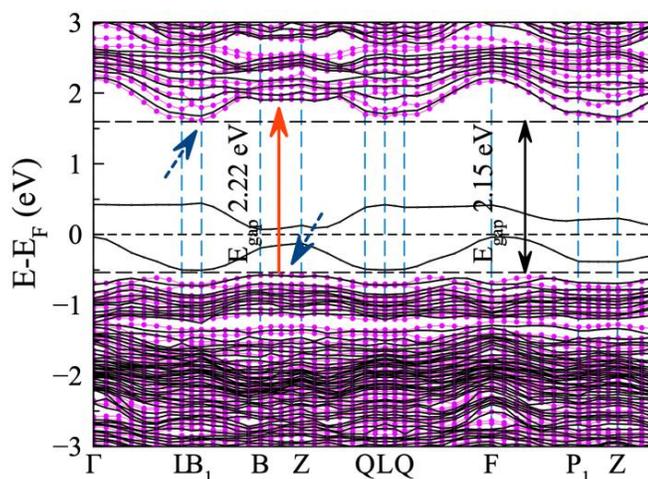


**Figura 50.** (a) Estructura relajada de BFCoO. Las flechas color cian y negro representan la configuración de espín-arriba y espín-abajo, respectivamente. La flecha color azul indica el vector de polarización en la dirección  $[111]$  de la celda primitiva del BFO. (b) Octaedro de  $CoO_6$  y  $FeO_6$  y sus respectivas distancias con los seis oxígenos de coordinación.

## 5.2 Propiedades electrónicas

A partir de la estructura de bandas del BFCoO, Figura 51, es posible identificar un comportamiento no AFM que se distingue por la asimetría del espín, particularmente en el canal de espín-abajo, que introduce estados por arriba del nivel de Fermi, eliminando el carácter AFM del BFO en su fase pura y prediciendo una débil magnetización neta del BFCoO, similar a lo reportado por (Quin Yan *et al.*, 2015). El comportamiento débil FM puede ser atribuido a la inclinación de los octaedros o bien a la ruptura de la subred magnética de los  $Fe^{3+}$  por la introducción de un ion con diferente valencia (Eerenstein *et al.*, 2005; Ueda y Tabata, 1999). Por lo que la magnetización en el BFCoO puede ser producida por la diferencia de momento magnético entre el  $Fe^{3+}$  y el  $Co^{3+}$ .

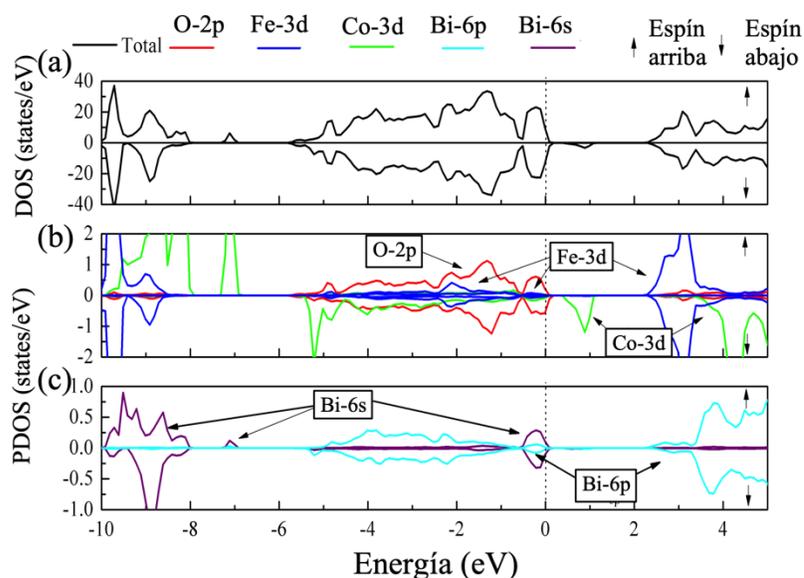
Pese al comportamiento débil FM, es posible distinguir que el canal de espín-arriba presenta un gap directo e indirecto de 2.22 eV y 2.15 eV, respectivamente, ambos están indicados en la Figura 51. En el mejor de los escenarios, los estados introducidos por el canal de espín-abajo, por arriba del nivel de Fermi, podrán ser empleados como puente para disminuir la energía de transición, conllevando a una fotorespuesta mas eficiente.



**Figura 51.** Estructura de bandas del BFCoO. Las flechas entrecortadas indican el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. La flecha color rojo representa la diferencia de energía para el gap directo y la flecha color negro señala el valor de gap indirecto del BFCoO.

Unas de las herramientas empleadas para identificar la naturaleza del gap, son las DOS y PDOS. En la Figura 52 (a) se muestra la contribución total a la densidad de estados, a partir de la cual se comprueba el comportamiento antes observado en la estructura de bandas, donde el FM es dado por una polarización de espín del 100% en el nivel de Fermi, determinado con la relación  $P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$  donde  $N$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi y los subíndices hacen referencia a los estados de espín-arriba y espín-abajo (Mazin, 1999). Al mismo tiempo, es posible confirmar la reducción del gap indirecto hasta 2.15 eV en relación al valor del BFO en su fase pura. Por otra parte, la densidad de estados proyectados, en la Figura 52 (b), clarifica que los estados presentes entre el MBC y el MBV pertenecen exclusivamente al Co-3d, por lo que el Co introduce estados donadores en el BFO, debido a su número de electrones. Mientras que el MBV es gobernado por los estados O-2p y Bi-6s, y el MBC es gobernado por los Fe-3d. Es importante destacar que los estados presentes en la banda prohibida entre MBV y MBC pueden jugar un papel importante al ser empleados como puente reductor entre transiciones (Yu *et al.*, 2015).

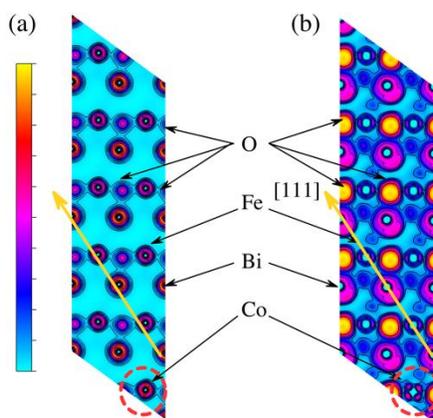
La hibridación existente entre Co-3d y O-2p cerca del nivel de Fermi es suficiente para producir el corrimiento de los estados hacia valores positivos para el canal de espín-abajo. Otra observación importante es la presencia de Co-3d en el intervalo de -8 eV a -10 eV, región que incluye al Bi-6s y donde se presenta una reducción de estados del Bi-6s (Figura 52 (c)), además de su redistribución hacia energías más estables en el canal de espín-abajo. El decremento y la nueva distribución de estados del Bi-6s adelantan la reducción de la polarización espontánea en el BFCoO.



**Figura 52.** (a) Densidad de estados total, (b) PDOS del Fe, Co y su interacción con el O-2p y (c) PDOS del Bi-6s y Bi-6p.

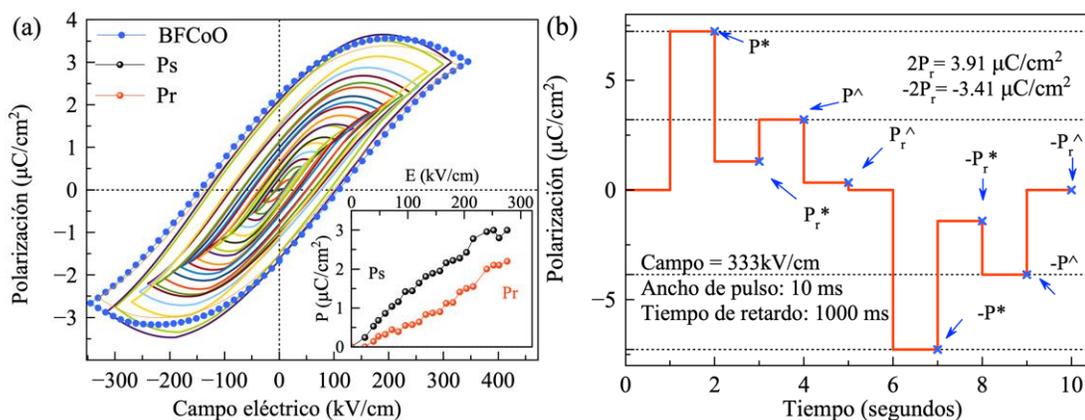
Como método para discriminar los diferentes tipos de enlace en el compuesto, utilizamos la densidad electrónica y la función de localización del electrón, a partir de las cuales se distingue un comportamiento mayoritariamente iónico y una pequeña presencia de interacción covalente, resaltada por los contornos mostrados en la Figura 53. Como se muestra en la densidad electrónica y en la ELF, el ion de Co no sólo produce cambios locales al incrementar la densidad electrónica, sino que también induce un cambio en la densidad de carga global al ser comparada con el BFO en su estado puro (véase Figura 27 (a)); esto se entiende por la introducción de estados de Co-3d cerca del nivel de Fermi y por la contribución de electrones del mismo ion Co.

Para dilucidar los efectos que el ion Co produce sobre la polarización, se realizaron los cálculos con la teoría moderna de la polarización, donde la resultante de la polarización del BFCoO en la dirección [111] es de  $58.23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , representando una reducción de  $31.93 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  en relación al valor de la polarización del BFO en su fase pura. La parte iónica de la polarización se ve afectada por la separación de los centros de carga asociados al Bi, que reducen su distancia en el eje polar, es decir la distancia que los separa en esa misma dirección y en presencia del ion Co. Aunado a esto, la redistribución del Bi-6s en presencia de Co-3d afecta fuertemente a la polarización electrónica del compuesto, representando una disminución de la polarización espontánea del sistema.



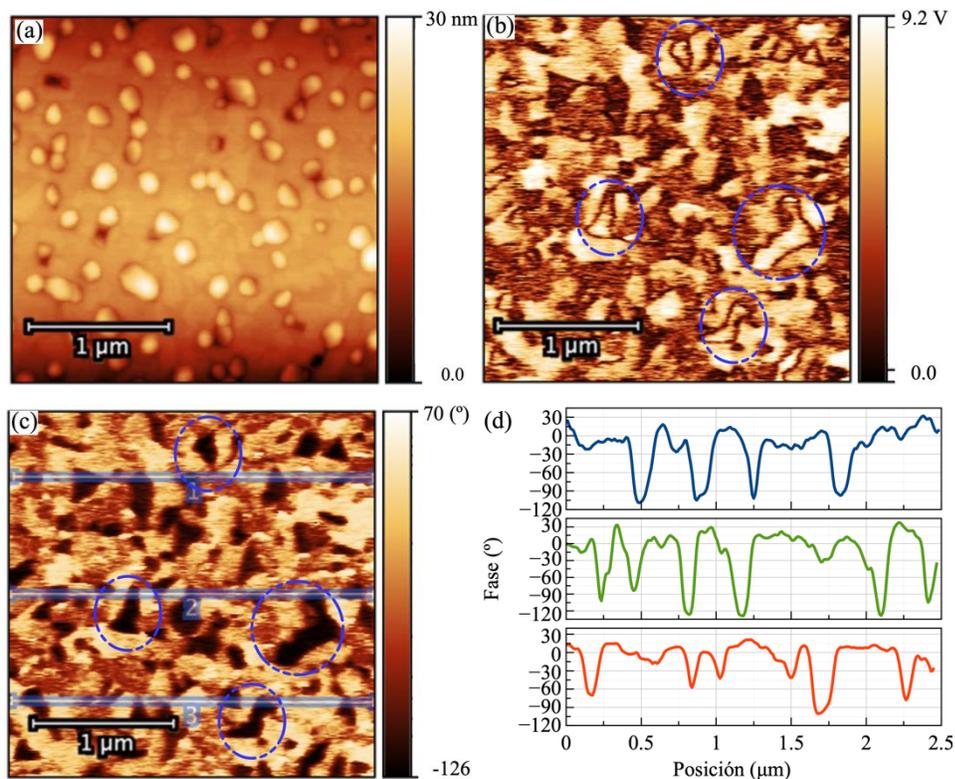
**Figura 53.** Imágenes de (a) densidad electrónica y (b) función de localización del electrón en el plano  $(\bar{1}10)$ . La zona marcada con un círculo indica la posición del átomo de Co, en color amarillo se indica el vector de polarización en la dirección  $[111]$  de la celda primitiva del BFO. La barra de colores señala de abajo hacia arriba, la mínima ocupación y la máxima ocupación de electrones, respectivamente.

Experimentalmente se midieron el lazo de histéresis y la característica PUND de la película delgada de BFCoO/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(111), Figura 54, a partir de la cual se distingue un lazo de histéresis simétrico con una  $P_r$  máxima de  $2.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y un campo coercitivo ( $E_c$ ) de  $103 \text{ kV}/\text{cm}$ , sin embargo se evidencian pérdidas que se identifican por la forma redondeada de la histéresis, por lo que el valor de  $P_r$  no puede ser estimado con precisión y tomando en cuenta que la película es policristalina, las corrientes de fuga podrían estar relacionadas con defectos estructurales, tamaño y acumulación de cargas en las frontera de grano. En la Figura 54 (b) el valor de  $2P_r$  es de  $3.91 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , resultado de la diferencia entre  $P^*$  y  $P^\wedge$  donde se eliminan las pérdidas ( $P_r^*$ ) de la respuesta polar, el caso de pulsos negativos es bastante similar al observado anteriormente, por lo que  $P_r$  puede promediarse como  $1.83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .



**Figura 54.** Lazo de histéresis y característica PUND de la película de BFCoO.

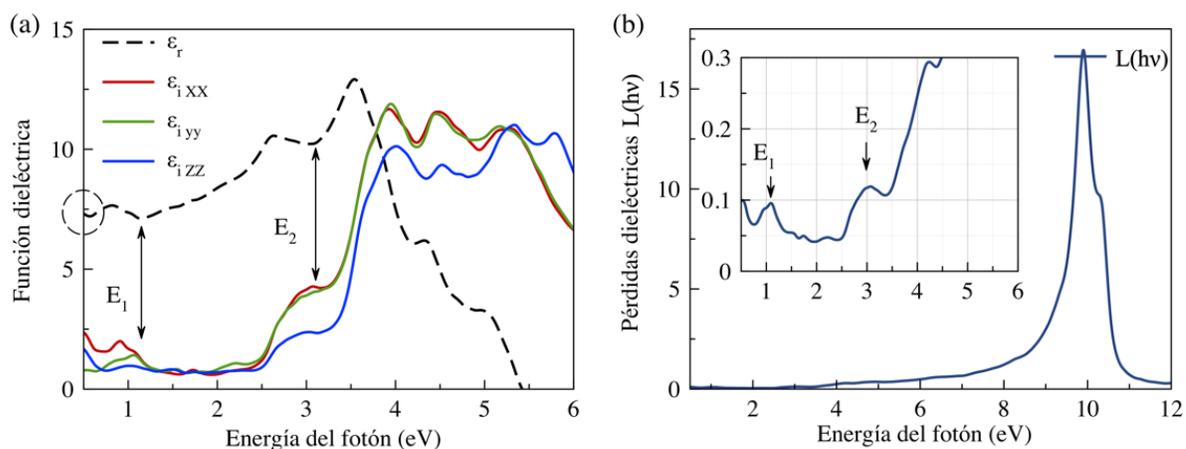
Como método alternativo, las películas de BFCoO, se analizaron por PFM en un área de  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ . Los resultados son mostrados en la Figura 55, en la imagen de topografía (Figura 55 (a)) no se aprecian daños superficiales, lo que indica que las señales de PFM pertenecen puramente a la respuesta piezoeléctrica de la película de BFCoO en su estado virgen. Como puede apreciarse de la Figura 55 (b), la señal de amplitud de la piezorespuesta muestra bordes bien definidos en las regiones encerradas en círculos, delimitando a los dominios ferroeléctricos y asociando los bordes a la pared de dominios; mientras la correspondiente fase de piezorespuesta (Figura 55 (c)) muestra regiones claramente contrastadas que corresponden a los dominios ferroeléctricos, es decir, dominios con polarización opuesta a lo largo de la orientación fuera del plano, que igual que en el caso anterior se muestran encerradas en círculos entre cortados. Además, el perfil de la fase de tres líneas indicadas en la Figura 55 (c) muestra que la estructura de dominios se caracteriza en  $\sim 120^\circ$ , indicando una ligera auto polarización de la película (Wu *et al.*, 2005).



**Figura 55.** Imágenes de PFM fuera del plano de la película en su estado virgen. (a) Topografía, (b) imagen de amplitud, (c) imagen de fase y (d) perfil de la fase. Las líneas 1, 2 y 3 son señaladas como los perfiles.

### 5.3 Propiedades ópticas

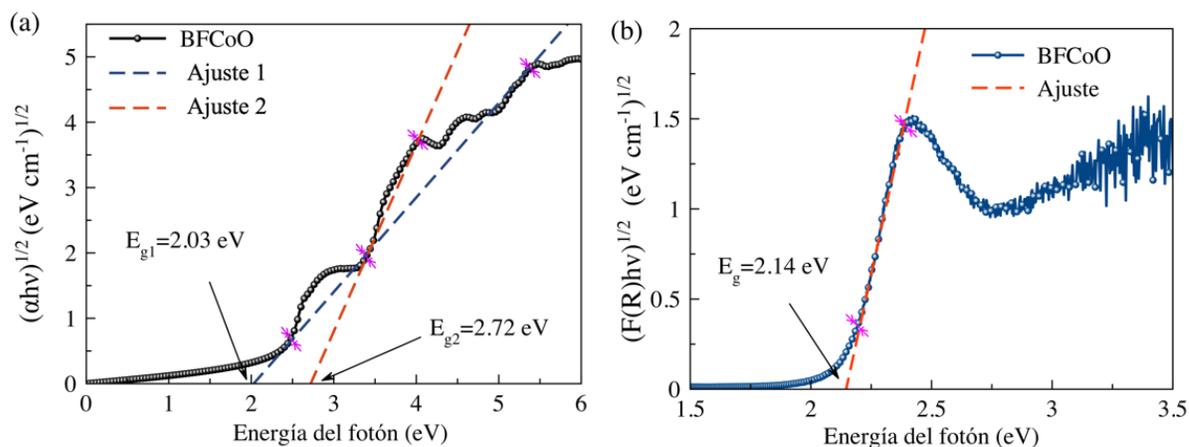
Teóricamente se ilustra la respuesta óptica lineal del BFCoO, en la Figura 56 (a) se presentan la parte real (línea entrecortada) y parte imaginaria de la función dieléctrica (líneas a color). La zona encerrada en un círculo negro señala la constante dieléctrica estática con un valor de 7.2, menor en 0.94 en relación a la del BFO en su fase pura. Esta disminución es considerable y consistente con la polarizabilidad del medio. Similar al análisis realizado para el BFO, existe una asimetría en la respuesta imaginaria, especialmente para  $\epsilon_{i\,zz}$  que coincide con el eje del vector polar y que representa un incremento en la energía necesaria para producir transiciones; esto se sabe por su corrimiento en 0.09 eV, mientras que  $\epsilon_{i\,xx} = \epsilon_{i\,yy}$  indican pérdidas asociadas a la posición de los picos  $E_1$  y  $E_2$ . Para corroborar tal observación se ha incluido la Figura 56 (b) de la función de pérdidas de energía. Aquí se comprueba que los picos principales tienen pérdidas asociadas cercanas a 0.1 y por arriba del mismo valor (inserto en la Figura 56 (b)), lo que en principio es asociado a los estados de Co-3d presentes en la banda prohibida, mientras que para  $E_2$  se asocian los estados del Fe-3d y Bi-6p que se encuentran por arriba del nivel de Fermi; lo anterior señala una primera y segunda transiciones en el BFCoO ocurrientes entre el MBV y el MBC; además, las transiciones y por tanto los picos asociados a tales pérdidas, también pueden asociarse al cambio de centros de carga durante la absorción (Sipe y Shkrebtii, 1999) de pasar de estados de Co-3d a Fe-3d, que se relaciona directamente a la asimetría del medio.



**Figura 56.** (a) Función dieléctrica del BFCoO. La parte real de la función se encuentra ilustrada por una línea punteada; las líneas continuas, roja, verde y azul representan la parte compleja en el eje X, Y y Z respectivamente. (b) Función de pérdidas de energía. Las flechas en  $E_1$ , y  $E_2$  indican los picos ópticos principales y se asocian con los cambios observados en la parte real e imaginaria de la función dieléctrica.

A modo de comparación se ha determinado la respuesta de absorción del BFCoO y su correspondiente gap óptico, tanto teórico, como experimental. Partiendo de la Figura 57 (a) es posible distinguir dos transiciones, la primera asociada a un gap de 2.03 eV y la segunda de 2.72 eV. Curiosamente, resulta en un gap óptico menor al gap electrónico determinado en la estructura de bandas y DOS, sin embargo, es posible tal reducción debido a los estados introducidos por el Co entre el MBV y el MBC. Cabe destacar que la primera transición es determinada entre el punto de inflexión para energías menores a 2.5 eV y el punto de inflexión para energías superiores a 5 eV. Por otra parte, la segunda transición es aproximada al valor del gap del BFO en su estado puro y esto sólo es posible en ausencia de Co. Consecuentemente, la primera transición es más adecuada para señalar el ancho de gap real del compuesto.

Experimentalmente se ilustra la función de Kubelka-Munk para medidas de reflectancia difusa. A partir de ella se determinó un gap óptico de 2.14 eV, bastante aproximado a lo encontrado en la estructura de bandas y la densidad de estados, lo que demuestra una reducción efectiva del gap del BFO en un 23 %, atribuible a la incorporación de 10 % de Co.

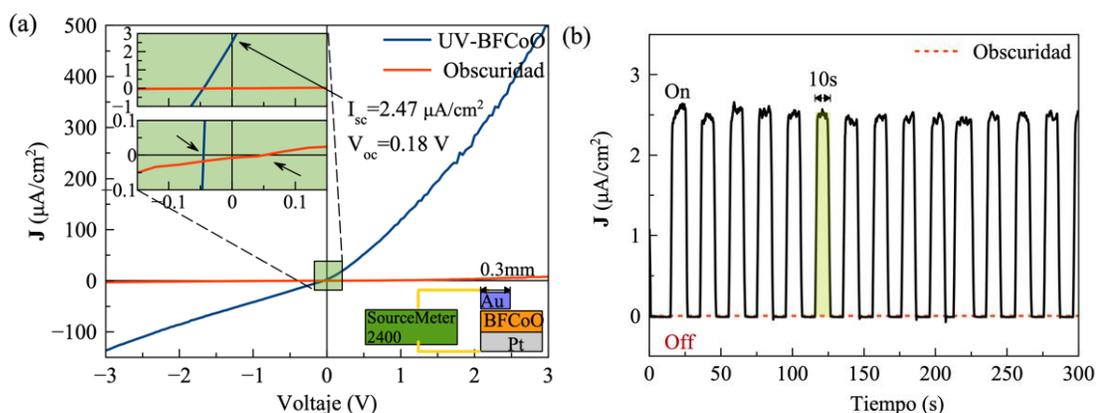


**Figura 57.** (a) Gráfica de Tauc determinada teóricamente para el BFCoO y (b) función de Kubelka-Munk para la película de BFCoO. Las líneas entrecortadas indican la región de extrapolación y las cotas indican los puntos de inflexión seleccionados para realizar el ajuste.

## 5.4 Característica J-V y J - tiempo

Con la reducción del gap y con una disminución de la polarización espontánea en el BFCoO, sólo resta identificar el comportamiento de la película de BFCoO en presencia de luz UV de 365 nm de longitud de onda. Para esto, se presentan las curvas J-V; en la Figura 58 (a) se observa la respuesta en obscuridad (línea roja), típica de un material dieléctrico, mientras que en presencia de luz UV se observa el efecto fotovoltaico evidenciado por el corrimiento de la curva hacia los cuadrantes positivos (curva azul). Una característica tipo semiconductor es mostrada en presencia de iluminación y es evidente en el primer cuadrante de la curva J-V. Del intervalo comprendido entre -0.1 V y 0.1 V se ha determinado el  $V_{oc}$  con un voltaje máximo de 0.18 V y una  $J_{sc}$  de  $2.47 \mu A/cm^2$ .

En la Figura 58 (b) se presenta la dependencia temporal de la fotocorriente en voltaje cero; la densidad de corriente medida bajo iluminación muestra una señal ruidosa que varía en  $0.09 \mu A$ . Esto puede atribuirse a la estabilización de las cargas entre los electrodos (Peng *et al.*, 2015): en la parte inferior, electrodos de Pt y en la parte superior de la película, Au. Por otra parte, la corriente máxima oscila entre  $2.41 \mu A/cm^2$  y  $2.51 \mu A/cm^2$ , bastante congruente con lo observado en las curvas J-V. Además, la densidad de la fotocorriente disminuye rápidamente a los valores originales de la corriente en obscuridad, por lo que la estabilidad dinámica de la densidad de corriente muestra la repetitividad del fotovoltaaje y su viabilidad como dispositivo fotovoltaico para aplicaciones prácticas. Por otra parte, de la gráfica de eficiencia cuántica en función de la energía del fotón, como único caso en el que se pudo medir (BFCoO) (ver anexo), se aprecia una eficiencia cuántica interna de  $\sim 2.5\%$ , por lo que sólo esa fracción de fotones absorbidos son aprovechados en la región intrínseca del BFO.



**Figura 58.** (a) Curva característica J-V. La región enmarcada señala la corriente de corto circuito y el voltaje en circuito abierto. (b) Curva dinámica de J-t. La iluminación se realizó con una lámpara UV de 365 nm de longitud de onda.

## 5.5 Conclusiones parciales

Las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del BFCoO, determinadas con ayuda del DFT + U han mostrado evidencias de una reducción del parámetro de red del BFCoO en 0.26 % con respecto al parámetro de red de la película de BFO. Por otra parte, la interacción existente entre Bi-Bi en la dirección del vector de polarización, mediada por el  $\text{CoO}_6$ , mostró una reducción de la distancia de los centros de carga y del par aislado, prediciendo la reducción de la polarización, misma que se confirmó vía la teoría moderna de la polarización, donde la polarización en la dirección [111] para el BFCoO resultó en  $58.23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Dentro de las propiedades ópticas estudiadas, la función dieléctrica y, en especial, su parte compleja, fue empleada para determinar el gap óptico del BFCoO, prediciendo un valor mínimo de 2.03 eV, muy cercano al obtenido experimentalmente de 2.14 eV. Por último, las curvas J-V y curvas J-t mostraron una fotocorriente estable que alcanza un máximo de  $2.51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , dejando en claro que es posible ajustar el gap óptico del BFO mediante impurificaciones simples con metales de transición.

## Capítulo 6. Bi(Fe<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> (BFCO)

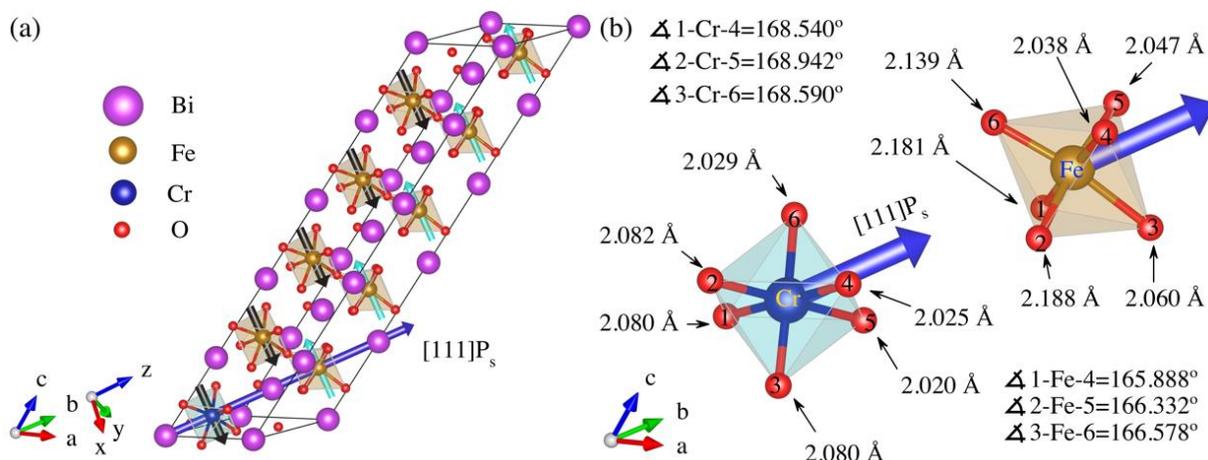
En este capítulo se describen, con cálculos de primeros principios, las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del BFCO. Aquí se ha demostrado que tanto la polarización y el gap del BFO, pueden ser modificados cuando se incorpora un 10 % de Cr dentro de la matriz del BFO. Adicionalmente se muestran los efectos del Cr en las propiedades magnéticas del BFO, así como la reducción de la polarización hasta un valor de 74.72  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  y, como último punto se discute la reducción del gap hasta un valor de 1.68 eV.

### 6.1 Propiedades estructurales

A partir de la estructura relajada (Figura 59 (a)) se determinaron los valores de la Tabla 5. Es evidente una disminución de los parámetros de red, desde 5.806 Å del BFO determinado teóricamente, hasta 5.743 Å cuando se substituye el 10 % de Cr en el sitio B de la estructura, lo que representa una variación del  $\sim 0.24$  % en la constante de red. Esto es debido a que el radio iónico del Cr<sup>3+</sup> es 0.615 Å (Shanon, 1976), mientras que el radio iónico del Fe<sup>3+</sup> es 0.645 Å. El factor de tolerancia de Goldschmidt (Goldschmidt, 1926) indica un ajuste del ion Cr<sup>3+</sup> de 0.15 %, es decir, que los oxígenos que rodean al Cr y forman al octaedro CrO<sub>6</sub>, se rotan para ajustarse a una celda más pequeña (Catalan y Scott, 2009). Esto se confirma con los ángulos de la celda, que apenas se ven alterados. Además, en la Figura 59 (b) se distinguen los octaedros de CrO<sub>6</sub> y FeO<sub>6</sub> donde el primero presenta una longitud media de enlace Cr-O de 2.053 Å y un ángulo promedio entre O-Cr-O de 168.69°, mientras que el segundo muestra un longitud media del enlace Fe-O de 2.114 Å y ángulo O-Fe-O de 166.27°. El aumento en el ángulo Cr-O-Cr es señal del incremento de simetría local, es decir, de la reducción de la distorsión octaedral. Por tanto, el reajuste de los oxígenos circundantes al ion Cr, produce una reducción neta de los parámetros de red.

**Tabla 5** Comparación de los parámetros de red cristalina determinados teóricamente para el BFO y el BFCO.

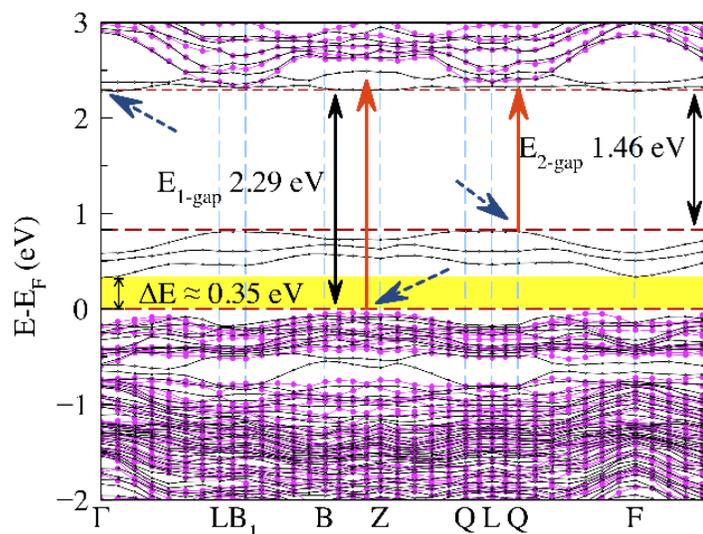
Compuesto	Constante de red y ángulos	Teórico	Experimental	Base de Datos
BiFeO <sub>3</sub>	$a = b = c$ (Å)	5.806	5.577(5)	5.6368
	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	59.42	59.42	59.4240
Bi(Fe <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> )O <sub>3</sub>	$a = b = c$ (Å)	5.792	---	---
	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	59.42		



**Figura 59.** (a) Estructura relajada de BFCO. Las flechas color cian y negro representan la configuración de espín-arriba y espín-abajo, respectivamente. La flecha color azul indica el vector de polarización en la dirección  $[111]$  de la celda primitiva del BFO. (b) Octaedro de  $CrO_6$  y  $FeO_6$  y sus respectivas distancias con los seis oxígenos de coordinación.

## 6.2 Propiedades electrónicas

Para arrojar luz sobre las propiedades electrónicas intrínsecas del BFCO, presentamos la estructura de bandas en la Figura 60. En ella se aprecian estados introducidos por el Cr; estos se encuentran en energías inferiores a 1 eV, con lo que se rompe el carácter AFM del BFO, dando lugar a una magnetización del sistema. Por otra parte, la reducción del ancho del gap es evidente, comenzando por la diferencia de energías entre el MBV y los estados introducidos por el Cr. Esto se hace notar en la franja coloreada en amarillo que presenta una diferencia de energía de 0.35 eV, por lo que se podrían medir dos valores de gap: uno que parte desde el MBV y el otro partiendo de los estados introducidos por el Cr; en ambos casos el ancho de la banda es indirecto, entre  $\Gamma$ -Z es 2.29 eV y para  $\Gamma$ -Q es 1.46 eV.



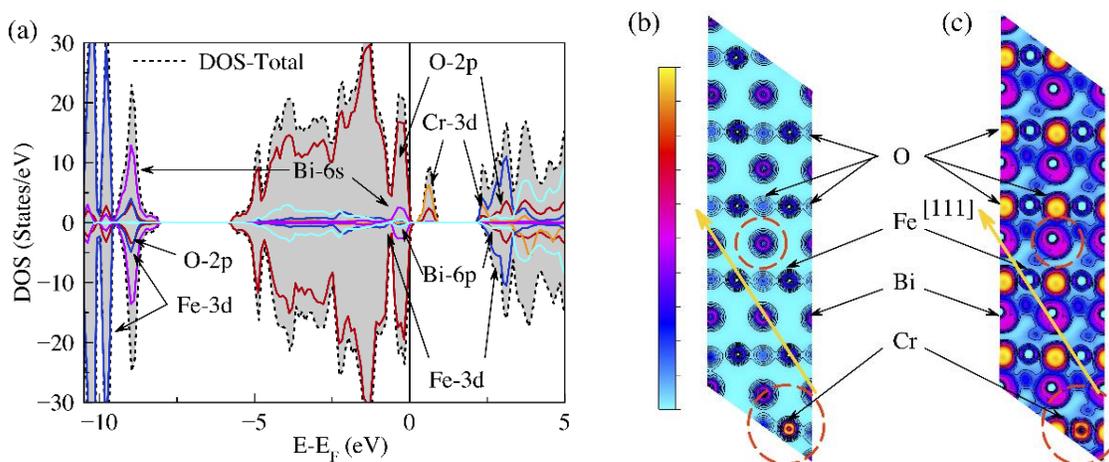
**Figura 60.** Estructura de bandas del BFCO. Las flechas color azul indican el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. La flecha roja, la más larga, indica el gap directo desde el MVB, la segunda flecha roja indica un posible gap desde los estados introducidos por el ion Cr. El valor del gap indirecto es establecido por las flechas entrecortadas de color azul.

La Figura 61 (a) ilustra la descomposición de la DOS para los distintos átomos y sus correspondientes estados. Como ya se observó en la estructura de bandas, existe una asimetría para los distintos canales de espín que rompen con la configuración AFM del BFO en su fase pura. La minoría de estados presenta una diferencia de energías entre el MBV y el MBC de 2.29 eV, mientras que el canal de espín-arriba presenta estados dentro del gap. Por esto, un comportamiento medio semiconductor puede ser predicho por la interacción del canal de espín-abajo junto con los estados presentes en la región prohibida en el canal de espín-alto (Junjie *et al.*, 2015).

Por otra parte, se distingue que el MBV es gobernado por los estados del O-2*p* y el MBC se encuentra representado por los estados del Fe-3*d* y Bi-6*p*, aunque también se hacen presentes los estados 3*d* del Cr, únicamente para el canal de espín-arriba. La fuerte hibridación entre los estados del O-2*p* y el Cr-3*d* permite su presencia por arriba del nivel de Fermi y apunta hacia una interacción covalente, dando lugar a un carácter aceptor por parte del ion Cr. Además, el ion Cr introduce estados que se localizan dentro de la brecha de energía del BFO, por lo que transiciones pueden verse favorecidas por el carácter aceptor del BFCO, con apenas una diferencia de energías entre el MBV y los estados introducidos en 0.35 eV.

Después de tomar en cuenta la diferencia entre los distintos canales de espín, se determinó que la magnetización total del sistema es de  $2.91 \mu_B/\text{celda}$ ; dicha magnetización es atribuida al espín del Cr, que presenta un valor de  $2.88 \mu_B$ , mientras que el Fe presenta una magnetización de  $4.15 \mu_B$  por lo que se concluye que el AFM de la estructura con  $\text{Fe}^{3+}$  es cancelado por el ion de  $\text{Cr}^{3+}$ , dando lugar a un carácter de débil FM, este resultado es similar al reportado teóricamente por Pio Baetting en  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  (Baetting y Nicola, 2005).

Como es bien sabido, el par aislado del Bi-6s es el origen principal de la ferroelectricidad en el BFO, por lo que es importante distinguir los cambios que en él se producen al incorporar el 10% de Cr. En la Figura 61 (a) los estados del par aislado se localizan cerca de  $-9 \text{ eV}$  por debajo del nivel de Fermi y cerca del MBV, donde se observa su hibridación con los estados del Bi-6p. Por lo que la presencia del Cr sólo produce un corrimiento de su nivel de localización hacia energías mayores.



**Figura 61.** (a) Densidad de estados total y densidad de estados proyectados del BFCO. (b) Densidad electrónica y (c) ELF para el BFCO en el plano  $(\bar{1}10)$ . Las flechas color amarillo señalan la dirección del vector de polarización, los contornos muestran la interacción electrónica entre las distintas especies del sistema y la barra presenta, de abajo hacia arriba, la mínima y máxima probabilidad de encontrar al electrón.

A modo de comparación, la densidad electrónica de los iones Cr y Fe es mostrada en la Figura 61 (b). A partir de ella se distingue que la probabilidad de encontrar electrones es mayor en el Cr lo que se manifiesta como un estado de débil FM del BFCO. Por otra parte, los contornos que rodean al Cr evidencian la interacción que este tiene con los oxígenos vecinos, lo anterior se hace explícito en la Figura 61 (c) donde un grado de covalencia se hace presente al identificar pequeños valores de ELF en los contornos compartidos entre Cr-O, que se deben a la fuerte hibridación entre los estados 3d del Cr y los estados 2p

del O. Por su parte, la ELF de Fe-O es mínima, por lo que se puede pensar en un comportamiento primario iónico, además, la localización del electrón se encuentra fuertemente influenciada por el Cr, demostrando su carácter aceptor.

Al mismo tiempo se presenta el lóbulo distorsionado del Bi-6s en la dirección del vector de polarización, y se manifiesta una mayor fracción de covalencia entre Bi y O, dejando en claro que se afecta la polarización debido al aumento en la covalencia (Zhou *et al.*, 2018).

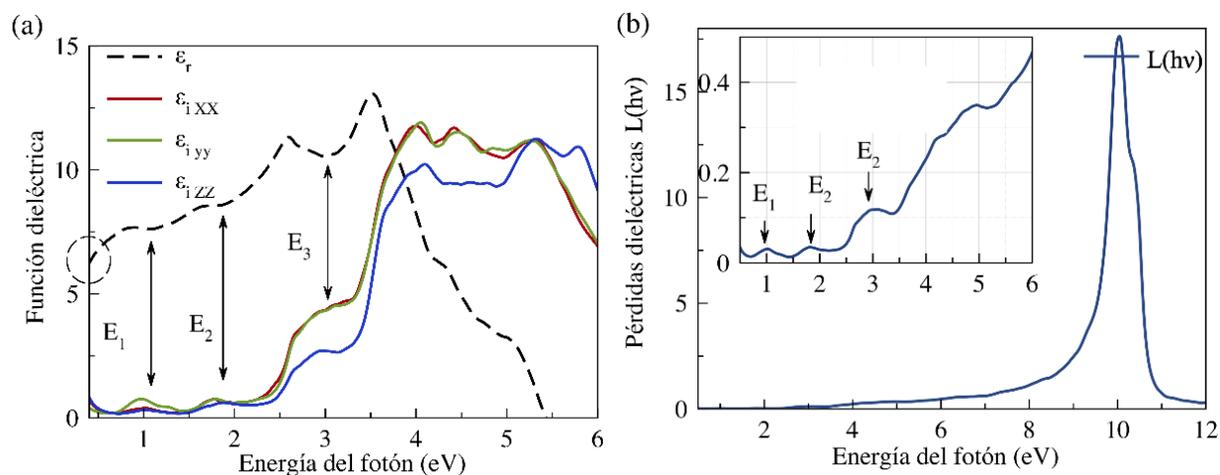
Utilizando el formalismo de la fase de Berry (King-Smith, 1993; Vanderbilt, 1994), se determinó la polarización del BFCO, a partir de la cual se establece la  $P_s$  de  $74.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , muy similar a la reportada por Baetting en 2004, (Baetting y Nicola, 2004), indicando que la ferroelectricidad sigue siendo a causa del par aislado del Bi-6s y su distorsión en la dirección [111] de la celda primitiva del BFO.

### 6.3 Propiedades ópticas

La Figura 62 (a) muestra los resultados de la función dieléctrica en función de la energía del fotón determinada con las Ecuaciones 42 y 43. De la parte imaginaria de la función dieléctrica es posible identificar una reducción de la constante dieléctrica estática ( $\epsilon_r(0)$ ) (señalada con un círculo entrecortado) de 8.14 en el BFO prístino (Ver figura 30 a) a 6.24 para el BFO cuando se impurifica con el 10 % de Cr. Los picos bajo los cuales ocurre un máximo de la parte real, observados en 2.6 eV y 3.5 eV son atribuidos principalmente al Bi-6p que se encuentra por arriba del nivel de Fermi. Para energías más elevadas se observa una caída en la polarizabilidad del medio. En cambio, en la parte imaginaria se hacen presente tres picos principales antes de los 4 eV; estos picos están relacionados con los cambios de centro de carga durante la absorción de la luz (Sipe y Shkrebtii, 1999) por ejemplo, el pico  $E_1$  es producto de las transiciones entre el O-2p (MBV) y Fe-3d, Cr-3d y en menor medida al Bi-6p que se encuentra en el MBC. Por debajo de dichas energías, lo ocurrido se asoció a los estados del Cr-3d presentes en la banda prohibida. El pico en  $E_2$  es asociado a transiciones entre el O-2p y el Fe-3d, y el pico  $E_3$  a transiciones entre el O-2p del MBV y los estados Cr-3d, Bi-6p y, en menor medida a estados del Fe-3d que se encuentran cercanos a estos niveles de energía.

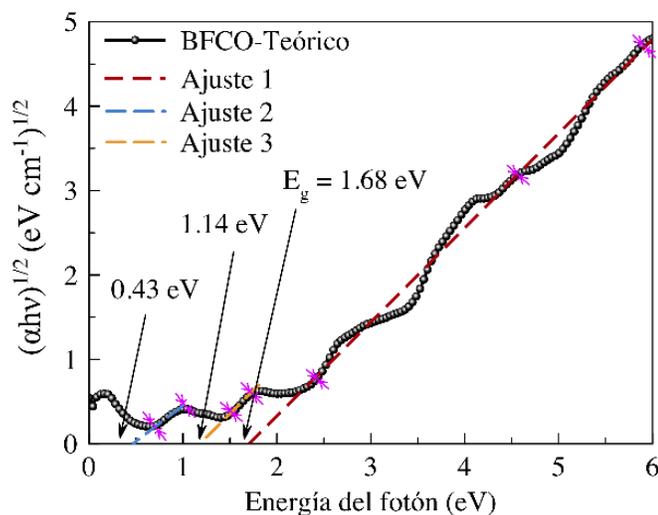
La función de pérdida de energía es mostrada en la Figura 62 (b)) donde se señalan (inserto) las pérdidas producidas por las transiciones, esto, para los primeros dos picos menores a 0.1 y para el tercer

pico mayor a 0.2, subrayando que las transiciones entre el O-2*p* y el Cr-3*d* producirán pérdidas comparativamente mayores a las observadas en BFO puro cuando ocurren transiciones entre el O-2*p* y el Fe-3*d*.



**Figura 62.** (a) Función dieléctrica del BFCO, parte real e imaginaria. La línea entrecortada pertenece a la parte real de la función dieléctrica y el resto a la parte imaginaria. (b) Pérdidas dieléctricas. Las flechas en  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  indican los picos ópticos principales y se asocian con los cambios observados en la parte real e imaginaria de la función dieléctrica.

Para concluir, la respuesta de absorción en función de la energía del fotón es presentada para comparación con los valores del gap reportados en la literatura, 1.48 eV, 1.9 eV, 1.2-1.4 eV y 1.4-1.6 eV (Zhen-Wen y Bang-Gui, 2013; Hiroki y Masaru, 2017; Lopez-Varo *et al.*, 2016; Nechache *et al.*, 2015). En la Figura 63 se muestran las brechas indirectas; de aquí, tres son las posibles transiciones: la primera de ellas, a 0.43 eV, la segunda a 1.14 eV y la tercera a 1.68 eV. El gap que mejor se ajusta a la respuesta del sistema calculado es de 1.68 eV y es también el que mejor se ajusta a la respuesta reportada experimental y teóricamente en la literatura.



**Figura 63.** Gráfica de Tauc para el BFCO determinada teóricamente a partir de la función dieléctrica.

### 6.3 Conclusiones parciales

Cálculos de primeros principios basados en la DFT fueron realizados para determinar las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$ . La incorporación del 10 % de Cr en el BFO puro produjo una variación de  $\sim 0.24$  % en la constante de red, indicando que el ion de  $\text{Cr}^{3+}$  apenas incrementa la simetría local del octaedro  $\text{FeO}_6$ . Aunado a esto, la configuración AFM del BFO se ve disminuida y se presentó una magnetización de  $2.91 \mu_B/\text{celda}$ , ambos comportamientos fueron atribuidos a la presencia del ion  $\text{Cr}^{3+}$ . Por otra parte, se determinó que el Cr introduce estados dentro de la región de energías prohibidas del BFO, estableciéndose con un carácter aceptor y gap electrónico de 2.29 eV, acompañados de una reducción de la  $P_s$  en  $15.43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Por último, se identificó un gap óptico de 1.68 eV calculado con la función dieléctrica, indicando que es posible modular al gap del BFO y aproximarlo al valor ideal de 1.4 eV para el aprovechamiento efectivo del espectro visible.

## Capítulo 7. Sistemas multicapa

---

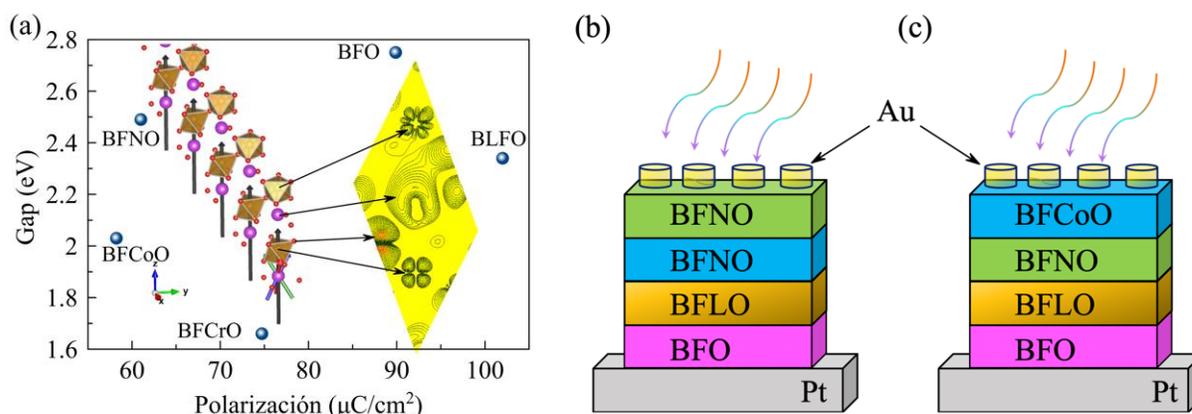
En este capítulo se exponen los resultados experimentales de dos sistemas multicapa. La propuesta de los sistemas multicapa contiene a cada una de las películas antes mencionadas (exceptuando al BFCO, del cual sólo se tienen resultados teóricos). De manera consecuente, el capítulo se enfoca en describir las propiedades estructurales, ópticas, ferroeléctricas y ferro-fotovoltaicas de los sistemas multicapa, finalizando con la discusión de los efectos observados en la multicapa y exponiendo la curva dinámica para cada sistema.

### 7.1. Sistemas multicapa

Dos sistemas multicapa se construyeron tomando en cuenta los resultados de la Tabla 6 y la Figura 64 (a). Estos representan un resumen de los cálculos teórico-experimentales obtenidos en capítulos anteriores. Debido a la energía presente en las distintas longitudes de onda, se ha considerado al gap como el parámetro más importante para el crecimiento de las películas, es decir, en el primer depósito se crece la película de BFO puro, posteriormente BLFO, BFCoO y culminando en BFNO. Como comparación se realizó una segunda película con BFCoO como capa final, estos sistemas multicapa se esquematizan en la Figura 64 (b) y 64 (c), donde la multicapa que termina en BFNO es denominada M1 y la que termina en BFCoO es nombrada M2. El espesor de las películas fue estimado por la técnica óptica de elipsometría, a partir de la cual se determinó un espesor de  $610 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ . Resultado que es consistente con el espesor de  $\sim 150 \text{ nm}$  para cada película depositada de manera independiente.

**Tabla 6** Comparación de los resultados de los sistemas de  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{R}_{0.1})\text{O}_3$  y  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$ . Aquí R es el ion de Ni y Co.

Sistema	Gap Teórico (eV)	Gap Experimental (eV)	Polarización teórica ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Polarización experimental ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
BFO	2.54	2.78	90.16	$\sim 0.45$
BLFO	2.49	2.63	103.76	$\sim 2.33$
BFNO	1.99	1.59	61.37	$\sim 0.03$
BFCoO	2.03	2.14	58.23	$\sim 2.1$



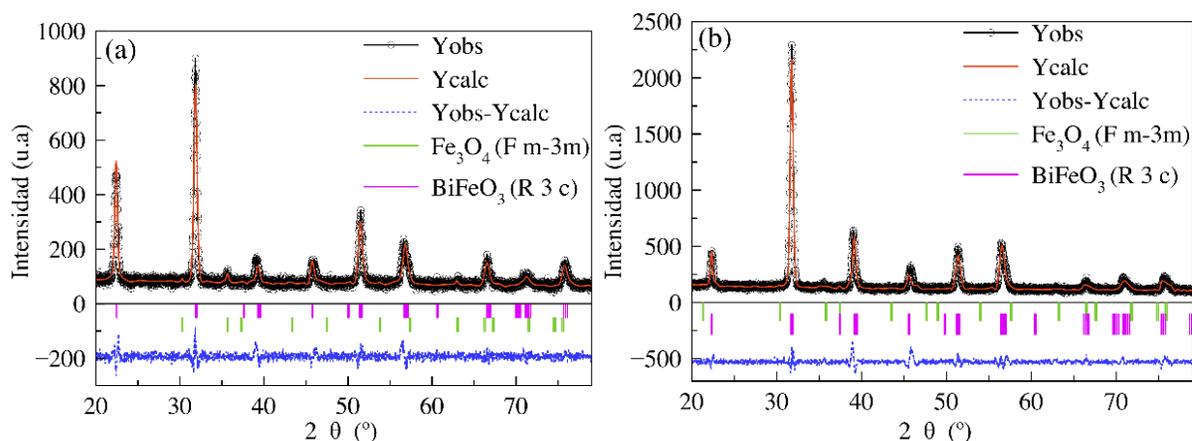
**Figura 64.** (a) Resumen teórico de los valores de gap-polarización y el esquema representativo de los sistemas multicapa en orden de depósito, de abajo hacia arriba (b) el sistema multicapa (M1) con terminación en BFNO y (c) sistemas multicapa (M2) con terminación en BFCoO. En ambos casos se utiliza Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(111) como sustrato y electrodo inferior, para el electrodo superior se realizaron depósitos de oro con un diámetro y separación de 0.3mm por electrodo.

## 7.2 Propiedades estructurales

La Figura 65 muestra el refinamiento del patrón de difracción de rayos-X de las muestras M1 y M2. Ambos sistemas multicapa evidencian una naturaleza policristalina, donde la estructura individual de cada capa se mantiene y es claramente observado por la presencia de la fase secundaria de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita), identificada con la tarjeta ICSD # 6493. Dicha fase se hace presente durante el co-depósito de Ni, por lo que es más evidente en la muestra M1 (Figura 65 (a)) en que se deposita como capa final al BFNO. La constante presencia de la fase R3c hace posible la realización del refinamiento Rietveld, a partir del cual se determinó que la fracción presente de BFO (grupo espacial R3c) es del 98.78%, mientras que la fase de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> representa una fracción del 1.22%, todo esto para la muestra M1. Por otra parte, la muestra M2 (Figura 65 (b)) presenta una fracción dominante de BFO (grupo espacial R3c) representando está el 99.84% del total y el resto corresponde a la magnetita. A temperatura ambiente el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es un material ferrimagnético con una temperatura crítica de 860° K y comportamiento metálico (Alexe *et al.*, 2009), por lo que se espera un incremento en las corrientes de fuga debido a su presencia.

Es importante notar que los sistemas multicapa presentan una relativa orientación preferencial, por lo tanto se evalúa cuantitativamente el valor del grado de orientación utilizando la expresión:  $\alpha_{110} = I_{110}/(I_{012} + I_{110} + I_{014} + I_{113} + I_{202} + I_{122} + I_{212})$ , donde  $I_{hkl}$  es la intensidad de los planos ( $hkl$ ) (Zheng *et al.*, 2008). En ambas muestras  $\alpha_{110}$  es la fracción dominante, en la muestra M1 representa el

40.65 % del total. Además, existe una orientación considerable en  $\alpha_{012}$  y  $\alpha_{122}$ , con porcentajes del 20.45 % y 16.81 %, respectivamente. En el caso de la muestra M2,  $\alpha_{110}$  representa el 40.11 % de la orientación total de los planos, mientras que  $\alpha_{104}$  y  $\alpha_{202}$  indican una orientación de los dominios en un 22.20 % y 15.48 %, respectivamente. Como ya es conocido, el grado de orientación de los dominios puede afectar a las medidas de polarización, por lo que es necesario identificar como afecta en un ciclo de histéresis.

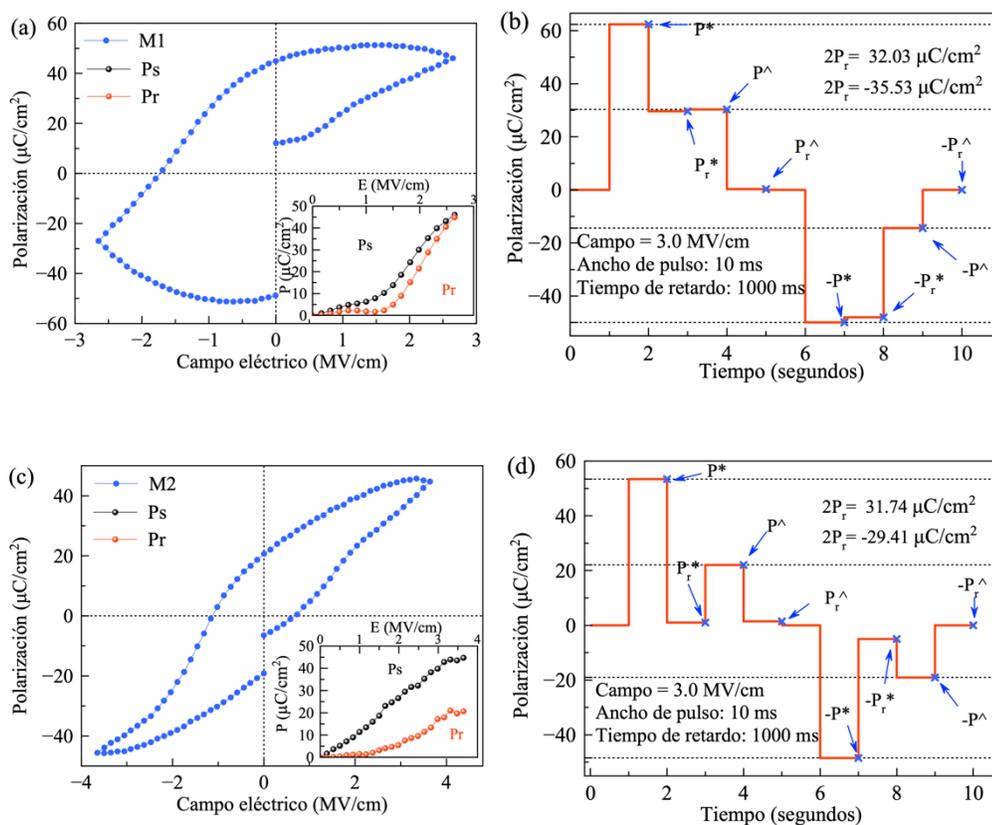


**Figura 65.** Refinamiento de las multicapas (a) M1 y (b) M2. Las posiciones de Bragg para las fases de  $\text{BiFeO}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  están indicadas en líneas sólidas, rosa y verde, respectivamente.

### 7.3 Propiedades ferroeléctricas

La Figura 66 expone el análisis ferroeléctrico de las multicapas; aquí la multicapa M1 (Figura 66 (a)) muestra un comportamiento ferroeléctrico con pérdidas, especialmente para valores negativos del campo eléctrico aplicado, por lo tanto y debido a las pérdidas, los valores de  $P_r$  no pueden ser determinados con precisión del ciclo de histéresis. Para obtener una mejor estimación de la  $P_r$  se muestra la Figura 66 (b) donde la característica PUND evidencia un valor de  $2P_r = 32.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , esto para pulsos positivos, mientras que para pulsos negativos se observa un valor de  $2P_r = -35.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , exhibiendo con ello la respuesta polar de la muestra M1, también, para pulsos negativos se observa una alta conductividad por arriba de  $-P_r$ , cuya observación puede justificarse por la presencia de la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de carácter metálico y que se presente en mayor cantidad en esta muestra, por lo tanto, del ciclo de histéresis sería imposible determinar el valor real de la  $P_r$ . Por otra parte, la multicapa M2 presenta un lazo de histéresis bastante simétrico (Figura 66 (c)), al ser comparado con el observado en M1, asimismo, la  $P_r$  es congruente con

dicha observación, pues la característica PUND (Figura 66 (d)) ostenta un valor de 15.87 y 14.71  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  para pulsos positivos y negativos, respectivamente. Pese a que también existe la fase de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , las pérdidas en esta muestra no son tan evidentes, sin embargo, sí afectan el valor de  $P_r$ , siendo una buena respuesta, la observada en la Figura 66 (d).

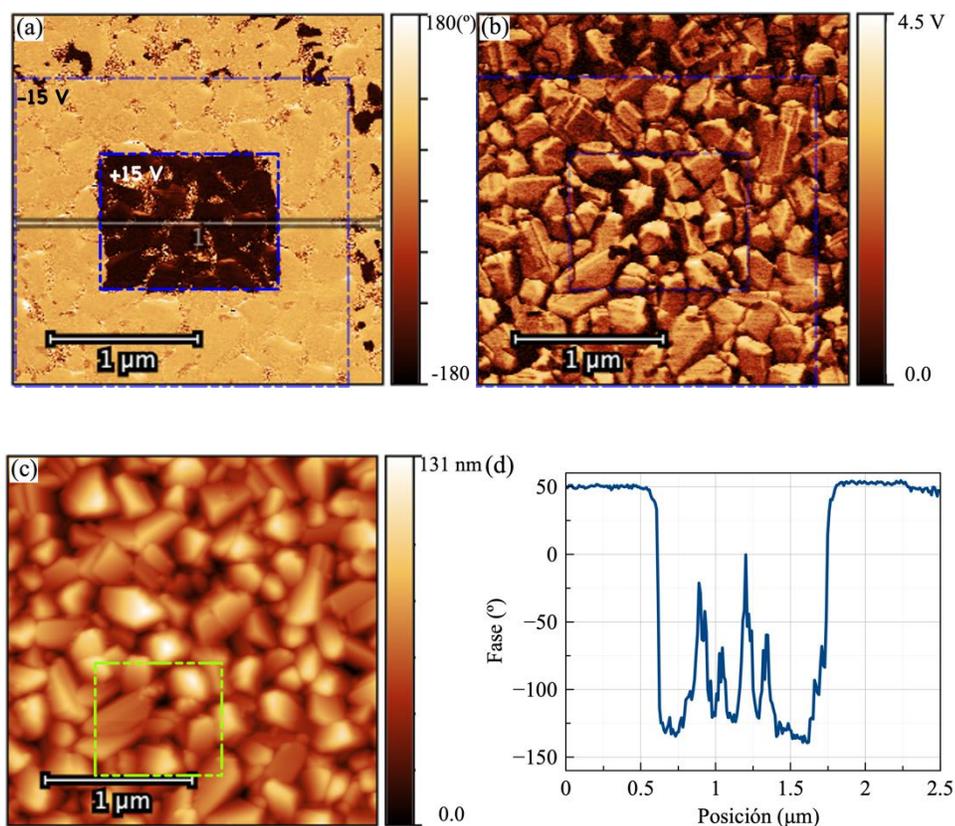


**Figura 66.** Ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente de la (a) multicapa M1 y (c) multicapa M2. (b) y (d) representan las medidas PUND. Las mediciones se realizaron con un campo eléctrico máximo de 3 MV/cm y una frecuencia de 1 kHz.

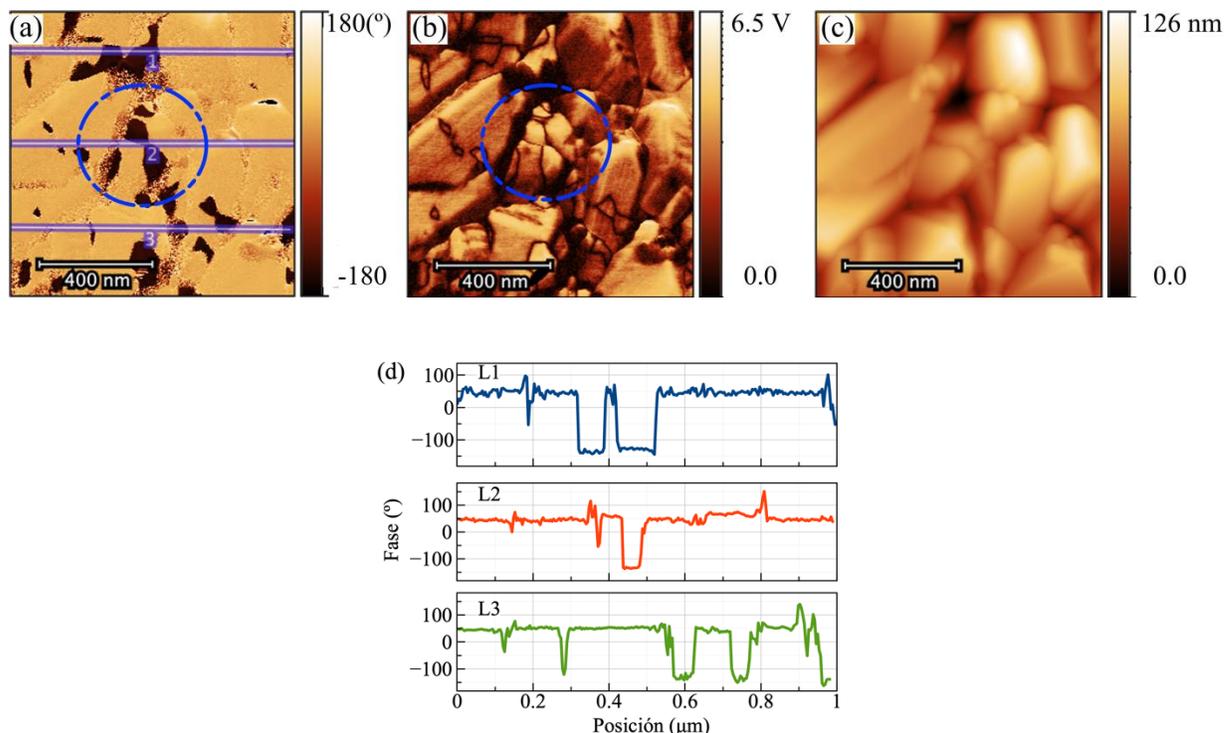
Además de los lazos de histéresis y la característica PUND, el comportamiento ferroeléctrico se estudió con medidas de PFM, realizadas en una superficie de  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ , sobre la cual se polarizaron dos cuadros concéntricos, de afuera hacia adentro con -15 V y +15V, respectivamente (Figura 67 (a)). Es evidente que el recuadro menor presenta un contraste más oscuro que el resto de la superficie, indicando que esa porción de material se orienta con mayor facilidad en campos positivos, mientras que el resto de la muestra permanece sin cambios aparentes. Sin embargo, de la imagen de amplitud de PFM (Figura 67 (b)) es posible distinguir un borde que limita al cuadro concéntrico del resto de la muestra, separando a la superficie en dos regiones; una en expansión y la otra en contracción, con lo que se intuye que estas

regiones pertenecen a los dominios ferroeléctricos. Además, en la Figura 67 (c) de topografía, no se observan daños ocasionados por el campo eléctrico aplicado, de modo que las respuestas de PFM observadas están asociadas a la naturaleza ferroeléctrica de la muestra. Aunado a esto, en la Figura 76 (d) se observa el perfil correspondiente a la línea de la imagen de fase de PFM, de donde se identifica un desfase de  $\sim 180^\circ$  entre las dos regiones polarizadas.

Alternativamente se muestra la respuesta de PFM de la multicapa M1 en su estado virgen, en la que se aprecian (Figura 68 (a)) regiones claramente contrastadas que son delimitadas por una pared de dominios, mostrada como contornos oscuros en la Figura 68 (b), además en la imagen de topografía no se aprecian efectos que pudieran producir tales respuestas, por lo que las señales de PFM son asociadas al comportamiento ferroeléctrico de la muestra. Asimismo, las líneas del perfil de la señal de fase, Figura 68 (d) evidencian un desfase cercano a los  $180^\circ$ , mostrando que la película presenta regiones naturalmente polarizadas.



**Figura 67.** Imágenes de PFM fuera del plano después de polarizar de (a) fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la multicapa M1. El recuadro color verde de la figura de topografía, corresponde a la sección analizada en su estado virgen.

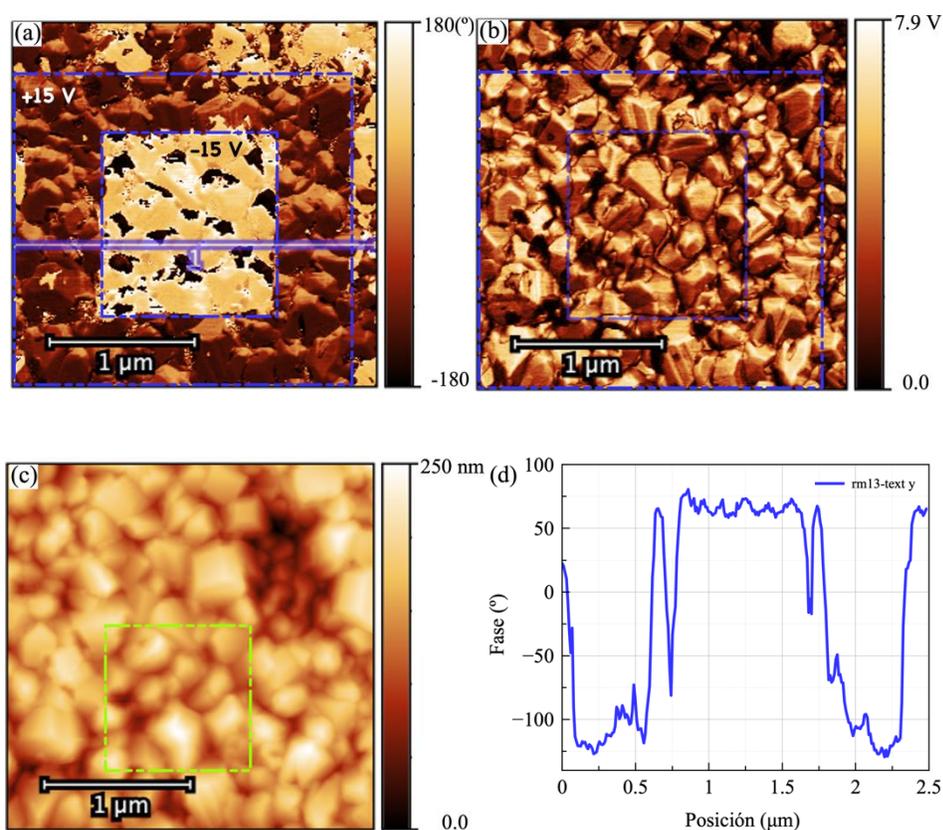


**Figura 68.** (a) Imagen de PFM-fase, (b) señal de amplitud de PFM, (c) topografía y (d) gráfica de perfiles de la fase.

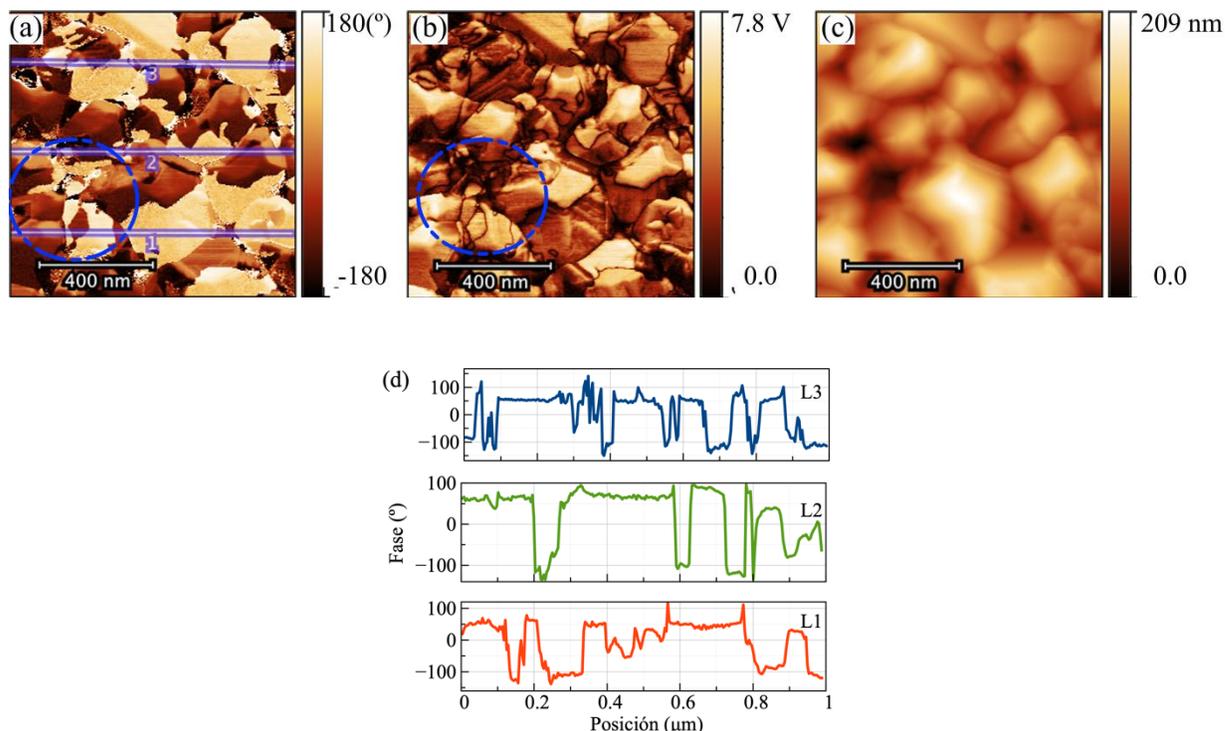
La fase de PFM de la multicapa M2 es ilustrada en la Figura 69 (a), en ella se grabaron dos cuadros concéntricos, al mayor se le aplicó un voltaje de +15 V y al menor uno de -15 V, los contrastes oscuro y claro revelan que los dominios ferroeléctricos son afectados por el campo eléctrico aplicado, es decir que se orientan de manera contraria entre ellos y hacia fuera del plano. En la Figura 69 (b) se aprecia la señal de amplitud de PFM, en la que las regiones orientadas en direcciones contrarias son limitadas por una pared de dominios ferroeléctricos, dicha pared es apenas apreciable pues su ancho es muy pequeño, aun así es apreciable como el borde de los recuadros grabados. Por otra parte, la comparación de la señal de fase y amplitud de PFM con las imágenes de topografía no evidencian daños físicos, por lo que las señales observadas se asocian únicamente a la naturaleza ferroeléctrica de la muestra. Por último, de la imagen de fase se obtuvo el perfil ilustrado en la Figura 69 (d), a partir del cual se puede caracterizar una diferencia de fase máxima de  $\sim 180^\circ$ .

De manera complementaria se muestra la respuesta de PFM de la película antes de su polarización, para esto se consideró el recuadro verde indicado en la imagen de topografía (Figura 69 (c)). El contraste en la Figura 70 (a) es determinado por la componente de polarización fuera del plano. De esta

imagen se observan, por lo menos tres contrastes distintos, uno claro, uno negro y otro rojo, indicando que las regiones de contraste oscuro y claro se encontrarían orientadas en direcciones opuestas, mientras que las zonas de contraste rojo pueden presentar una polarización sobre el plano o bien no estar polarizadas. Sin embargo, en la Figura 70 (b) se puede apreciar como existe una pared de dominios que limita a las regiones contrastadas, incluyendo a regiones de color rojo, por lo que se puede pensar que el contraste rojo corresponde a regiones polarizadas de manera perpendicular al campo eléctrico aplicado. Además, el perfil de las líneas marcadas en la imagen de fase, evidencia un desfase máximo entre regiones de  $175^\circ$ , y otro que ronda los  $120^\circ$ , por lo que se puede pensar que existe una región polarizada sobre el plano de la película.



**Figura 69.** Imágenes de PFM fuera del plano y después de polarizar de (a) fase, (b) imagen de amplitud, (c) topografía y (d) perfil de la fase de la multicapa M2. Los recuadros puntuados en la fase y amplitud se insertan como identificadores de la región polarizadas con -15 V y + 15 V y el recuadro color verde de la figura de topografía, corresponde a la sección analizada en su estado virgen.

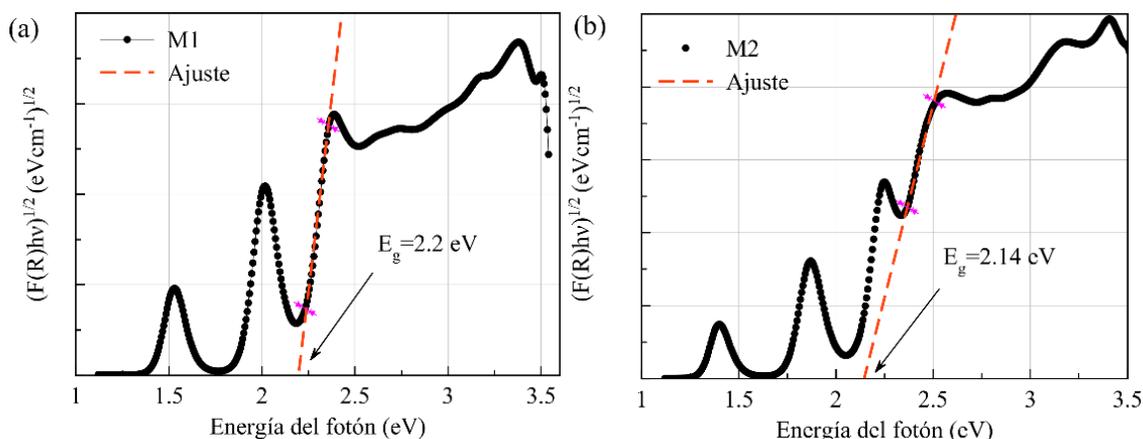


**Figura 70.** Imágenes de piezofuerza de la muestra M2. Imagens de (a) fase, (b) topografía y (c) amplitud. Los círculos presentes en cada imagen resaltan la diferencia entre dos regiones polarizadas de manera opuesta.

## 7.4 Gap óptico y curvas J-V

En la Figura 71 se ilustran las gráficas de Tauc para las muestras M1 y M2. La región extrapolada resultó en un gap óptico de 2.2 eV y 2.14 eV para las multicapas M1 y M2, respectivamente. Esto representa una reducción del 20% en comparación con el gap de la película de BFO crecida en este trabajo. Por otra parte, ambos sistemas evidencian una fuerte absorción para energías menores a 2.1 eV, esto es reforzado gracias a que cada capa presenta intervalos de absorción por debajo de 2.7 eV.

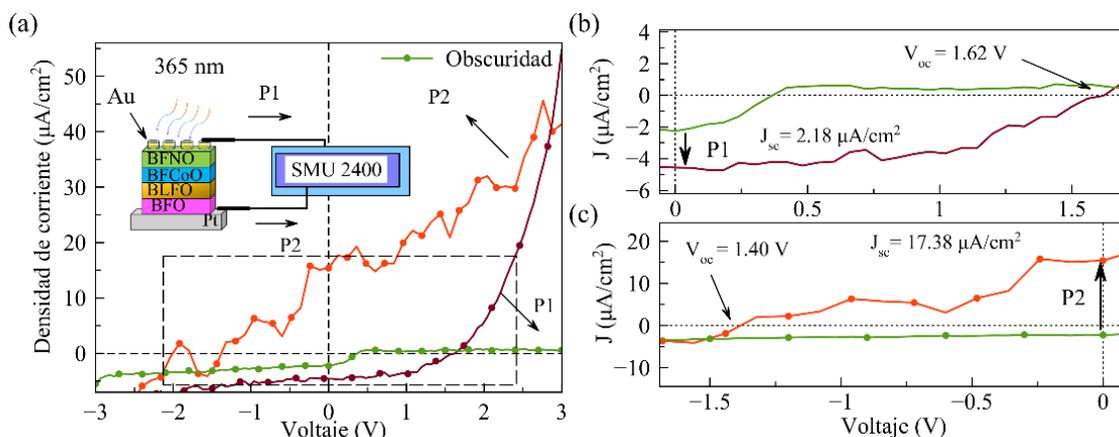
La diferencia existente entre los valores del gap para cada multicapa, puede ser ocasionada por la región de ajuste ya que ambos sistemas fueron fabricados bajo las mismas condiciones. Por otro lado, los defectos de tamaño de grano y la distorsión de red, además de los dominios, pueden resultar en una pequeña diferencia de gap (Shirahata y Oku, 2016). En este trabajo no se discuten efectos de la distorsión de red de las películas.



**Figura 71.** Gráfica de Tauc donde se gráfica la función de Kubelka-Munk vs la energía del foton de la multicapa (a) M1 y (b) M2. Ambos sistemas fueron crecidos sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(111) con electrodos superiores de oro.

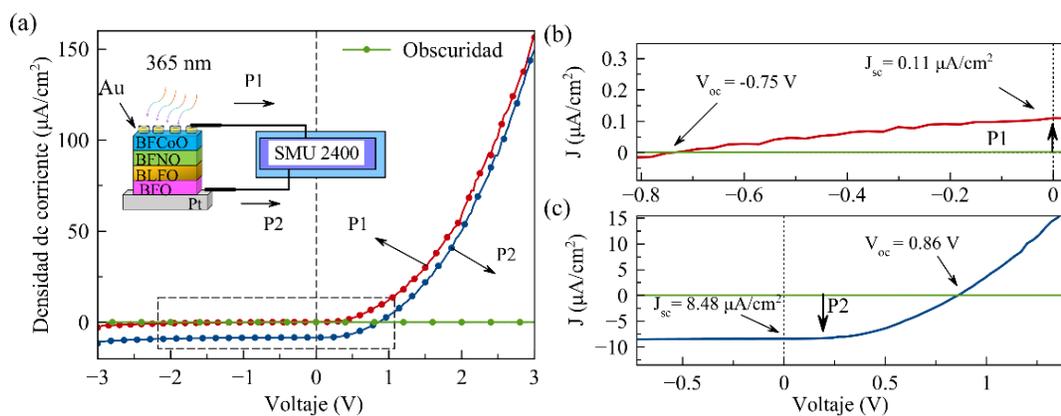
Los resultados de las curvas J-V son mostrados en la Figura 72 (a) y Figura 72 (b) Las mediciones fueron realizadas dentro de una micro estación con micro manipuladores a una temperatura de 18° C. En la muestra M1 (Figura 71 (a)) la línea de color verde representa la respuesta de la muestra bajo obscuridad. Es evidente que existe una pequeña corriente de fuga evidenciada por el corrimiento de la curva hacia valores negativos. Por otra parte, las medidas bajo iluminación se realizaron después de polarizar con +3V y -3V a cada muestra, el objetivo fue tratar de orientar la mayor cantidad de dominios ferroeléctricos y aprovechar con ello el campo interno que proporcione una suficiente separación de los portadores de carga.

En la Figura 72(a) se presenta la respuesta bajo iluminación de la muestra M1 posterior a su polarización con +3V (P1). Su respuesta indica un desplazamiento hacia el cuarto cuadrante donde la densidad de corriente alcanza un máximo de  $2.18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y el foto-voltaje máximo es de 1.62 V (Figura 72(b)), representando un campo interno de  $\sim 27 \text{ kV}/\text{cm}$ , el doble del reportado por la referencia (Yang *et al.*, 2009). En contraste, la polarización negativa (P2) parece incrementar la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) hasta un valor de  $17.38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y disminuir el voltaje de circuito abierto en 0.22 V (Figura 72 (c)). Este comportamiento es característico de los medios no centrosimétricos, donde la dirección de la fotocorriente y foto-voltaje pueden ser controladas por la dirección de polarización (Fridkin, 1974). Además, esta última medición muestra la existencia de un fuerte comportamiento tipo diodo, caracterizado por la presencia de corrientes de fuga en voltajes positivos ( $> 2 \text{ V}$ ).



**Figura 72.** (a) Curva característica J-V de la multicapa M1. (b) Curva característica medida después de polarizar con +3V y (c) curva característica después de polarizar con -3V.

En un análisis similar, en la Figura 73 (a) se presentan los resultados de la característica J-V de la multicapa M2. El comportamiento tipo diodo es evidenciado por corrientes de fuga que se presentan por arriba de 1 V y únicamente para valores positivos. La densidad de corriente obtenida para la muestra M2 polarizada con +3V es de  $0.11\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , mientras que  $V_{oc}$  es de  $-0.75\text{ V}$ , esto indica que la conmutación fotovoltaica se produce hacia el segundo cuadrante de la respuesta J-V. El caso contrario, señalado en la Figura 73 (c), claramente se identifica por un corrimiento hacia el cuarto cuadrante donde la  $J_{sc}$  es ajustada hasta  $8.48\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , mientras que el  $V$  alcanza un máximo de  $0.86\text{ V}$ . Cabe destacar que el campo eléctrico correspondiente al fotovoltaaje producido en la multicapa con espesor de  $\sim 600\text{ nm}$  es de  $\sim 14.33\text{ kV}/\text{cm}$ .



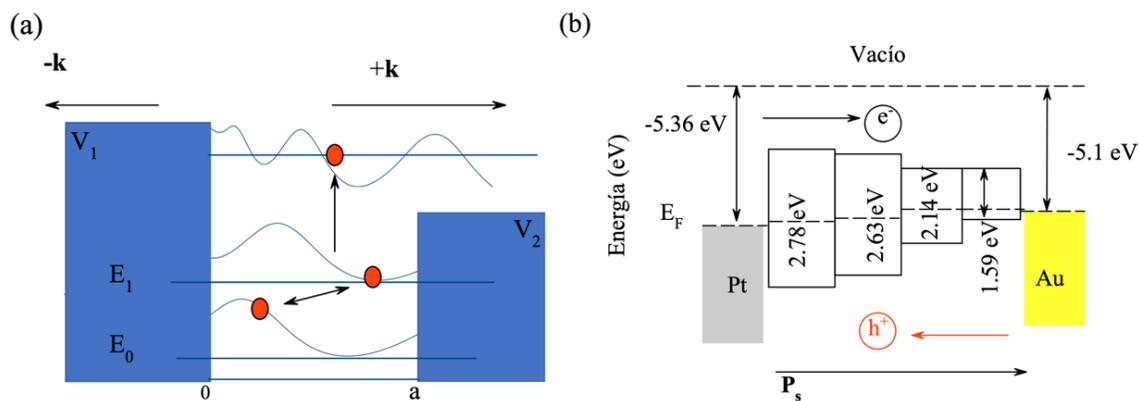
**Figura 73.** (a) Curva característica J-V de la multicapa M2. (b) Curva característica medida después de polarizar con +3V y (c) curva característica después de polarizar con -3V.

Por otra parte, la sensibilidad fotovoltaica de las multicapas fue determinada por el coeficiente de Glass que caracteriza el rendimiento de la excitación y se determina como:  $G_{ijl} = \alpha^{-1}\beta_{ijl}$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $G$  es el coeficiente de Glass y  $\beta$  es el tensor fotovoltaico. (Sturman y Fridkin, 1992). Teniendo en cuenta las componentes distintas de cero para el grupo puntual 3m, al cual pertenece el grupo espacial del BFO (R3c) (Tuersun *et al.*, 2018), es posible obtener la expresión para la corriente producida cuando la luz se propaga en el eje-Z; siendo ésta determinada por:  $J_y^l = \beta_{11}^l I \text{sen}(2\varphi)$ , donde  $I$  es la intensidad de la luz ( $500\mu\text{W}/\text{cm}^2$  para la lámpara UV de 365nm utilizada en este experimento),  $\varphi$  es el ángulo entre el vector de la luz incidente y el eje-Y. (Batirov *et al.*, 1998) Por lo que el coeficiente de Glass resultante para la muestra M1 (en P2) es de  $3.51 \times 10^{-9} \text{ cm V}^{-1}$ , mientras que la muestra M2 (en P2) presenta un coeficiente de Glass de  $1.708 \times 10^{-9} \text{ cm V}^{-1}$ . Ambos valores se encuentran aproximados al observado en  $\text{LiNbO}_3$  dopado con Fe (Glass *et al.*, 1975). Estos resultados indican que cuando las muestras M1 y M2 se encuentran en P2, la primera resultará un 48.72% más efectiva para producir portadores de carga que la muestra M2.

Por otra parte, si consideramos el esquema de la Figura 74 (a), y suponemos que cada rectángulo representa un potencial asimétrico, la excitación de un electrón entre los estados  $E_0$  y  $E_1$  conllevará a un desplazamiento del electrón, tal como se indica en la Figura 74 (b), esto a su vez puede resultar en un cambio de la polarización espontánea (Fridkin, 1979) y si el electrón excitado tiene una energía de  $V_2 < E < V_1$ , este se desplazará dentro de un estado libre con un vector de onda  $+\hat{k}$ , que resulta paralelo a la polarización espontánea. Por lo tanto, la probabilidad de que un electrón con vector de onda  $-\hat{k}$  penetre la barrera de potencial es mucho menor que su parte contraria, pudiendo resultar en una reducción de la fotocorriente resultante, efecto que es observado en la característica J-V para P1. Además, después de que el electrón es excitado dentro de la banda, el centro ionizado se desplaza a lo largo de la dirección de polarización espontánea, esto ocurre a causa de la interacción con el modo óptico suave (relajación de Frank-Condon) (Fridkin y Popov, 1978). Por tanto, la  $\mathbf{P}_s$  es quien gobierna la asimetría de la barrera de potencial.

Por último, utilizando la expresión de Fridkin:  $J_1 \approx \frac{q\alpha l}{\hbar\omega} \langle l \rangle$  (Fridkin, 1979) que asocia la densidad de corriente fotovoltaica producida, con la probabilidad de penetración de las barreras de potencial rectangulares  $V_1$  y  $V_2$  y donde se asume que  $V_2 \ll V_1$ , se puede determinar el desplazamiento promedio del electrón  $\langle l_0 \rangle$ . En el caso ideal se asume que sólo ocurre  $J_1$ , por lo que no se consideran pérdidas por recombinación, así  $J_1$  es idéntica a  $J_{sc}$ . El resultado de tal consideración es un desplazamiento promedio del electrón en  $2.58 \text{ \AA}$  para la muestra M1 (2.2 eV), para M2 (2.1 eV) resulta en desplazamiento de  $0.58 \text{ \AA}$ ,

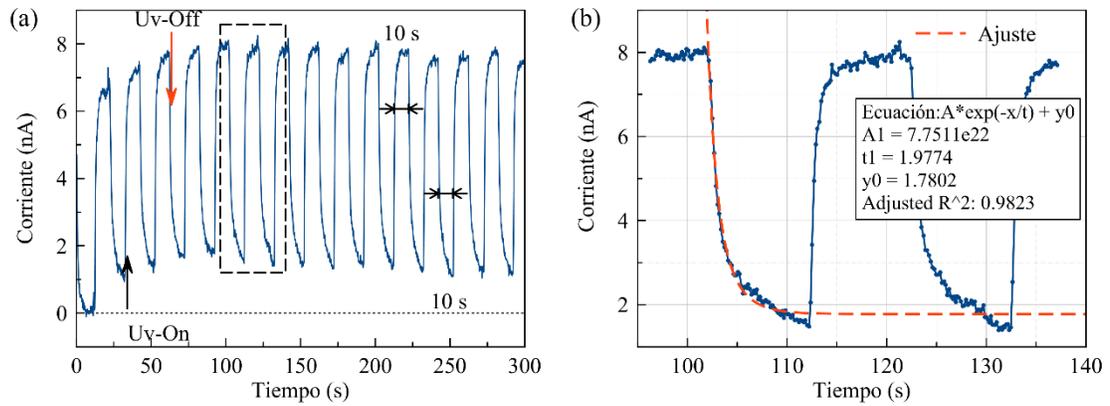
resultado similar al obtenido teóricamente por Steve M Young para el  $\text{BiFeO}_3$  (Young *et al.*, 2012). La diferencia entre M1 y M2 representa un desplazamiento 78 % veces mayor en la muestra M1, lo que concuerda con los resultados previos, donde la muestra M1 es 48.72% más efectiva para producir portadores de carga que la muestra M2, indicando un impacto importante en el desplazamiento promedio del electrón  $\langle l_0 \rangle$ . Con esta información se esquematiza un posible diagrama de bandas de la multicapa en la que se indica la dirección del desplazamiento de los electrones (Figura 74 (b)).



**Figura 74.** (a) Potencial asimétrico de centros impuros en un ferroeléctrico y (b) esquema del diagrama de bandas en la multicapa; las flechas indican la probable dirección de desplazamiento del electrón.

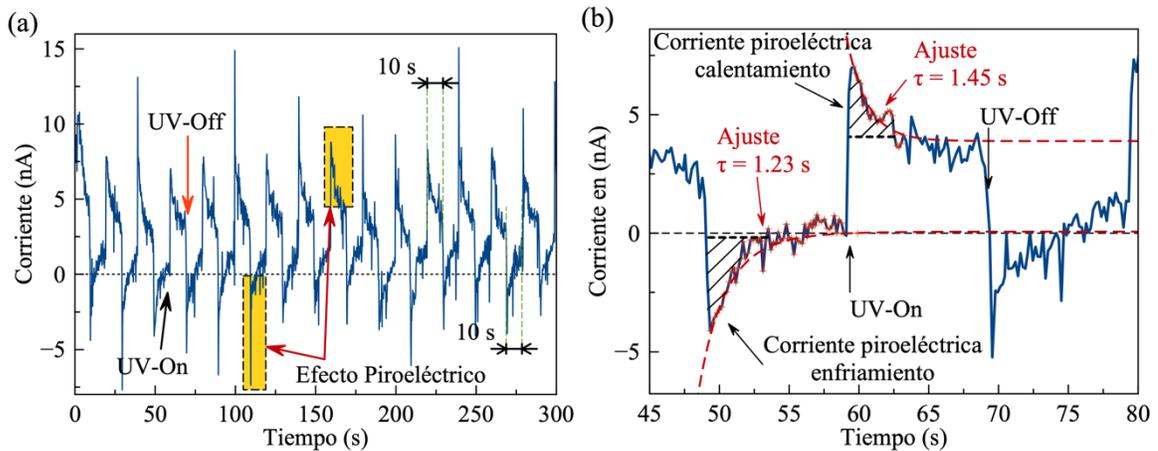
## 7.5 Curvas dinámicas

La respuesta de la corriente dependiente del tiempo para M1 se ilustra en la Figura 75 (a), este resultado muestra una retención apropiada del efecto fotovoltaico, exhibiendo poca degradación para 300 s. La corriente máxima producida es de  $\sim 8$  nA, que se estabiliza a medida que incrementa el número de ciclos. Por otra parte, se determinó un tiempo de relajación posterior a la eliminación de la luz. Este resultado (Figura 75 (b)) indica un tiempo de 1.97 s, dejando claro que existe un retardo ocasionado por la acumulación de cargas entre los electrodos en la última y primera capa en M1 y M2 (Peng *et al.*, 2015) afectando la respuesta neta de la foto-corriente, es decir, mientras mayor sea el tiempo de relajación existirá más probabilidad de acumulación de cargas y con ello una reducción de la fotocorriente neta producida.



**Figura 75.** (a) Respuesta dinámica de la multicapa M1 bajo la acción de luz UV de 365 nm de longitud de onda con intervalo de 10 s entre la incidencia y la ausencia de iluminación. (b) Ajuste del tiempo de relajación entre 100 s y 150 s.

La respuesta dinámica de la muestra M2 se ilustra en la Figura 76. El intervalo entre la aplicación de luz UV y oscuridad es de 10 s, tiempo suficiente para observar la variación de la corriente en función de la iluminación. A partir de ésta se obtiene la fotocorriente máxima producida, siendo de aproximadamente 4 nA. Esta muestra en particular evidencia un incremento repentino de la corriente, observado en los primeros segundos de la incidencia de luz UV, ocurriendo lo mismo para los segundos inmediatos a la ausencia de luz (Figura 76 (b)), sugiriendo la generación de corriente por calentamiento debido a la absorción de la luz (Chen, 1969), esto es por el efecto piroeléctrico. Lo anterior se hace evidente cuando la corriente decae con un  $\tau$  de 1.45 s con una corriente de 2 nA, manteniéndose una relativa constancia de la corriente producida por la luz UV.



**Figura 76.** (a) Respuesta dinámica de la multicapa M2 bajo la acción de luz UV de 365 nm de longitud de onda con intervalo de 10 s entre la incidencia y la ausencia de iluminación. (b) Observaciones piroeléctricas de la muestra M2.

## 7.6 Conclusiones parciales

Experimentalmente se construyeron dos sistemas multicapa crecidos sobre sustratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(111). Con soporte del refinamiento Rietveld se determinó que las multicapas finales, M1 y M2, presentaron una fracción de BFO puro en 98.78 % y 99.84 %, respectivamente. Las propiedades ferroeléctricas y específicamente la polarización, resultó en  $\sim 17.76$  y  $15.87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  para las muestras M1 y M2, respectivamente. Se concluyó que la polarización puede ser afectada por el grado de orientación de la película y por la fase secundaria de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dentro de la respuesta óptica fue posible determinar un gap de 2.2 eV para la muestra M1 y 2.14 eV para la muestra M2 implicando una reducción del gap al compararlo con películas de BFO en su fase pura. La respuesta fotovoltaica permitió determinar un incremento en la densidad de corriente foto producida, alcanzado un máximo de  $17.38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  cuando la muestra M1 es polarizada negativamente, confirmando que la polarización puede controlar la fotorespuesta resultante. Además, fue posible realizar una aproximación para determinar el coeficiente de Glass, obteniéndose un valor óptimo de  $3.51 \times 10^{-9} \text{ cm V}^{-1}$ , lo que demuestra que la película M1 es 48.72% más efectiva que la muestra M2 para producir portadores de carga. Aunado a esto, fue posible aproximar el desplazamiento medio de los electrones, dando como resultado un máximo  $2.58 \text{ \AA}$  y  $0.6 \text{ \AA}$ , para las muestras M1 y M2, respectivamente, con lo que se destaca la importancia del desplazamiento promedio del electrón  $\langle l_0 \rangle$ . Por último se presentaron las curvas dinámicas de cada muestra, donde se observa una apropiada retención de la fotocorriente producida (M1) y otra en la que se hace presente el efecto piroeléctrico (M2). Se observaron pocos cambios en el  $V_{oc}$  de las muestras por lo que se requieren de estudios más detallados para determinar la explicación correcta de lo que ocurre con esta propiedad en particular.

## Capítulo 8. Conclusiones

---

A lo largo del trabajo se ha demostrado que la ingeniería de ordenamiento catiónica, desde el punto de vista teórico-experimental, es una alternativa prometedora en la aproximación y reducción del gap del BFO en rangos del espectro visible, empleando simples sustituciones y realizando depósitos por magnetron sputtering. Por lo tanto, de manera general se concluye que con cálculos de primeros principios y de experimentación, ha sido posible optimizar las propiedades del  $\text{BiFeO}_3$  mediante su impurificación con metales de transición y con una tierra rara (La). Con esto se redujo su banda prohibida, aproximándola a un intervalo de absorción más cercano al espectro visible, además de esto, fue posible distinguir efectos que las impurificaciones producen sobre las propiedades ferroeléctricas del BFO y que a su vez impactan en las observaciones fotovoltaicas.

En particular, las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del  $\text{BiFeO}_3$  y  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{FeO}_3$  se investigaron usando el formalismo de DFT más la aproximación de Hubbard. De acuerdo a los resultados teóricos y experimentales, se observa una permanencia del grupo espacial  $R3c$ , aunque existen variaciones en los parámetros de red que fueron indicados como causa de la incorporación de La. El 10% de impurificación de La, es suficiente para producir cambios ópticos, estructurales y ferroeléctricos en el BFO. Presentándose una reducción del Gap óptico de hasta 0.22 eV, y un incremento en la polarización en un factor de 12%.

Por su parte, las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del BFNO, fueron comparadas con los resultados obtenidos para el BFO. Del análisis estructural se observó una contracción en los parámetros de red en aproximadamente 0.05 % para el BFNO. Esto se justifica por el efecto del radio iónico del  $\text{Ni}^{3+}$ . A partir del análisis electrónico se concluyó que el comportamiento AFM en el BFO es suprimido por los estados que introduce el Ni-3d por arriba del nivel de Fermi. A su vez, se identificó una reducción del gap a 1.72 eV. Un ajuste razonable si se contempla el carácter medio-metal en el BFNO. Por otra parte, la polarización del BFO se ve disminuida con la reducción del gap. Por último, se determinó que las pérdidas afectan a la fotocorriente producida y que existe una degradación en la curva dinámica del BFNO.

Las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del BFCoO, determinadas con ayuda de DFT han mostrado evidencias de una reducción del parámetro de red del BFCoO en 0.26 % con respecto al parámetro de red de la película de BFO. Por otra parte, la interacción existente entre Bi-Bi en la dirección del vector de polarización, mediada por el  $\text{CoO}_6$ , mostró una reducción de la distancia de los centros de

carga y del par aislado, prediciendo la reducción de la polarización, misma que se confirmó vía la teoría moderna de la polarización, donde la polarización en la dirección [111] para el BFCoO resultó en  $58.23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Dentro de las propiedades ópticas estudiadas, la función dieléctrica  $\epsilon$ , en especial, su parte compleja, fue empleada para determinar el gap óptico del BFCoO, prediciendo un valor mínimo de 2.03 eV, muy cercano al obtenido experimentalmente de 2.14 eV. Como último, las curvas J-V y curvas J-t mostraron una fotocorriente estable que alcanza un máximo de  $2.51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , dejando en claro que es posible ajustar el gap óptico del BFO mediante impurificaciones simples con metales de transición.

Cálculos de primeros principios basados en la DFT fueron realizados para determinar las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})\text{O}_3$ . La incorporación del 10 % de Cr en el BFO puro, produjo una variación de  $\sim 0.24$  % en la constante de red, indicando que el ion de  $\text{Cr}^{3+}$  apenas incrementa la simetría local del octaedro  $\text{FeO}_6$ . Aunado a esto, la configuración AFM del BFO se ve disminuida y se presentó una magnetización de  $2.91 \mu_B/\text{celda}$ , comportamiento que fue atribuido al ion  $\text{Cr}^{3+}$ . Por otra parte, se determinó que el Cr introduce estados dentro de la región de energías prohibidas del BFO, estableciéndose con un carácter aceptor y gap electrónico de 2.29 eV, acompañados de una reducción de la  $P_s$  en  $15.43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Por último se identificó un gap óptico de 1.68 eV calculado con la función dieléctrica, indicando que es posible modular al gap del BFO y aproximarlos al valor ideal de 1.4 eV para el aprovechamiento efectivo del espectro visible de la radiación solar.

Experimentalmente se construyeron dos sistemas multicapa crecidos sobre sustratos de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ . Con soporte del refinamiento Rietveld se determinó que las multicapas finales, M1 y M2, presentaron una fracción de la fase cristalina R3c de 98.78 % y 99.84 %, respectivamente. Las propiedades ferroeléctricas, y específicamente la polarización, resultó en  $\sim 17.76$  y  $15.87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  para las muestras M1 y M2, respectivamente. Se concluyó que la polarización puede ser afectada por el grado de orientación de la película y por la fase secundaria de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dentro de las respuestas ópticas fue posible determinar un gap de 2.2 eV para la muestra M1 y 2.14 eV para la muestra M2, implicando una reducción del gap al compararlo con películas de BFO en su fase pura. Las respuestas fotovoltaicas permitieron determinar un incremento en la densidad de corriente foto producida, alcanzado un máximo de  $17.38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  cuando la muestra M1 es polarizada negativamente, confirmando que la polarización puede controlar la fotorespuesta resultante. Además fue posible realizar una aproximación para determinar el coeficiente de Glass, obteniéndose un valor óptimo de  $3.51 \times 10^{-9} \text{ cm V}^{-1}$ , lo que demuestra que la película M1 es 48.72% más efectiva que la muestra M2 para producir portadores de carga. Aunado a esto, fue posible aproximar el desplazamiento medio de los electrones, dando como resultado un máximo  $2.58 \text{ \AA}$  y  $0.6 \text{ \AA}$ , para las muestras M1 y M2, respectivamente, con lo que se destaca la importancia del

desplazamiento promedio del electrón  $\langle l_0 \rangle$ . Por último se presentaron las curvas dinámicas de cada muestra, donde se observa una apropiada retención de la fotocorriente producida (M1) y otra en la que se hace presente el efecto piroeléctrico (M2). Se observaron pocos cambios en el  $V_{oc}$  de las muestras por lo que se requieren de estudios más detallados para determinar explicar correctamente lo que ocurre con esta propiedad en particular.

## 8.1 Trabajo futuro

Los resultados observados a lo largo del trabajo, apuntan a nuevas oportunidades de investigación y de desarrollo en la exploración y entendimiento de los fenómenos relacionados al efecto fotovoltaico presente en materiales no centrosimétricos y particularmente en los ferroeléctricos. Aunque el enfoque de la tesis se desarrollo en el ordenamiento catiónico vía simples substituciones, aun queda mucho trabajo por explorar, por ejemplo; la búsqueda de substitutos del sitio A de la estructura tipo perovskita, particularmente con el uso de tierras raras, que como ya se estudio con el La, puede mejorar la polarización y al mismo tiempo proporcionar una reducción en el gap del BFO. Aunado a esto, existe la posibilidad de producir variaciones más significativas en el factor de tolerancia, que modificarían en gran medida las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas, no solo del BFO, si no de una gran gama de sistemas ferroeléctricos con estructura tipo perovskita.

Los cálculos descritos en este trabajo se han limitado al estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas, sin involucrar a la fenomenología de los procesos ópticos de segundo orden ocurrentes en esta clase de materiales, dejando una línea de investigación dedicada a la exploración y entendimiento de esta clase de fenómenos, un ejemplo de ellos es la conocida *shift current*, que hasta la fecha se ha estudiado en una cantidad mínima de compuestos.

Como último punto, fue posible observar variaciones magnéticas del BFO, modificando su estado AFM a uno del tipo débil FM, la combinación de las propiedades magnéticas y fotovoltaicas (magnetofotovoltaica) podría explorarse como una alternativa para explotar el EFVB en materiales no centrosimétricos, generando una nueva línea de investigación enfocada en su exploración y comprensión.

## Literatura citada

---

- Alexe M, Ziese M, Hesse D, Esquinazi P, Yamauchi K, Fukushima T, Picozzi S, y Gösele U, (2009) Ferroelectric Switching in Multiferroic Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Thin Films, *Adv. Mater.* **21**, 4452-4455.
- Alexe M and Hesse D 2011 *Nat. Commun.* **2** 256
- Anisimov V. I, J. Zaanen y O.K. Andersen, (1991) *Phys. Rev. B* **44**.
- Anisimov V. I. *et al.*, (1997) *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 767.
- Australia, U. (2015). UNSW Australia. Recuperad el 3 de febrero de 2017, de <http://www.unsw.edu.au/>
- Bachelet G B, Hamann D R, Schlüter M, (1982) "Pseudopotentials that work: From H to Pu", *Physical Review B, American Physical Society*, **26** (8), pp. 4199–4228,
- Baettig P, y Nicola A. S, (2005) Ab initio prediction of a multiferroic with large polarization and magnetization, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012505
- Basu S. R, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. C. Rai, X. Xu, and J. L. Musfeldt, (2008) Photoconductivity in  $\text{BiFeO}_3$  thin films. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 091905.
- Batirov T, R Djalalov, E.Dobovik, B.Miu y V.Fridkin, (1998) The linear and circular bulk photovoltaic effect in the piezoelectric crystal  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  with different impurities, *Ferroekmir Lerters*, Vol. **24**, pp 9-12.
- Bube R H, 1960 Photoconductivity of Solids, *Wiley*, New York
- Catalan G, J.F. Scott, (2009) Physics and applications of bismuth ferrite, *Adv. Mater.* **21** 2463–2485.
- Chen F S, (1969) Optically Induced Change of Refractive Indices in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ , *J.AP*, volume **40**, 8.
- Chigo E Anota y Rivas Silva J F, (2005) Fallas de la aproximación LDA (Local Density Approximation) en la teoría DFT (Density Functional Theory) en la descripción de sistemas fuertemente correlacionados, *R Colombiana de Física*, **37**, 2.
- Dan Guo, Guoxin Xie y Jianbin Luo, (2014) Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications, *J. Phys D:* **47**.
- Donald G. Fink, H. Wayne Beaty, Johb M. Carrol, (1981) Manual práctico de electricidad para ingenieros, *editorial reverté*, pp 190-192.
- Eerenstein W., F. D. Morrison, J. Dho, M. G. Blamire, J. F. Scott, N. D. Mathur, (2005) *Science* **307** 1203.
- Fridkin V, A. Grekov and M. Malitskaya, (1970) "Photovoltages in ferroelectric crystal of SBSJ type", *Sov. Crystallographic Reports* **14**(6), 500
- Fridkin V, Grekov A and P. Ionov, (1974) "Photocurrents and photovoltaics in ferroelectrics," *Ferroelectrics* **8**(3), 433.
- Fridkin V M and Popov B N, (1978) Anomalous photovoltaic effect in ferroelectrics, *SOV PHYS USPEKHI*, **21** (12), 981-991

- Fridkin V M, (1979). Photoferroelectrics. *Springer*; New York. 173 pp.
- Fridkin V M, (2013) Parity Nonconservation and Bulk Photovoltaic Effect in a Crystal Without Symmetry Center, *IEEE*, **60**, 8 1554.
- Fuerkaiti Xiaerding, Mamatrishat Mamat y Qun Jing, (2018) First-principles studies on mechanical, electronic, magnetic and optical properties of new multiferroic members BiLaFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>FeMnO<sub>6</sub>:Originated from BiFeO<sub>3</sub>, *Current Applied Physics* **18** 1473–1479
- Fuller, C. S. y Pearson, G. L. A, New (1954). Silicon *p-n* Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *Journal of Applied Physics* (**24**), 676-677.
- Glass A M, D. von der Linde y T. Negran, (1974) Steady state current in LiNBO<sub>3</sub>:Fe, *Appl. Phys. Lett.* **25** (3), 233.
- Glass A M, and D. von der Linde, Auston D H, Negram T H, (1975) *J Electron Mater* **4**, **915**.
- Glass A M, and D. von der Linde, (1976) *Ferroelectrics* **10**, 163.
- Goldschmidt V M, (1926) *Naturwissenschaften* **14** 477–485.
- Green M A, (2002) Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond.
- Hamann D R, Schlüter M, Chiang C, (1979) Norm-Conserving Pseudopotentials, *Physical Review Letters*. **43** (20): 1494-1497.
- Hanghui Chen, (2012) Tesis:A first Principles Study on Oxide Interfaces, *Yale University*,.
- Hiroki Matsuo, Yuji Noguchi & Masaru Miyayama, (2017) Gap-state engineering of visible-light-active ferroelectrics for photovoltaic applications, *Nature Communications* **41** 467 -00245-9.
- Hohenberg P. y W. Kohn. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**(3B):B864-B871, Nov.
- Iyyappa P Rajan, S Mahalakshmi, and S Chandra, (2017) Establishment of half-metallicity, ferrimagnetic ordering and double exchange interactions in Ni-doped BiFeO<sub>3</sub> – A first-principles study. *Comput. Mater. Sci.* **130**, 84.
- Jia, Y.Q., (1991) *J. Solid State Chem.* **95**, 184.
- Keith T. Butler, Jarvist M. Frost and Aron Walsh, (2015) Ferroelectric materials for solar energy conversion: *photoferroics revisited*, RSC.
- King-Smith R D and Vanderbilt D, (1993) *Phys. Rev. B* **47**
- Kohn W. and L. J. Sham, (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140** (4A):A1133–A1138, Nov.
- Kreisel, J., Alexe, M. y Thomas, P. A, (2012) A photoferroelectric material is more than the sum of its parts, *Nature Materials* volume **11**, page 260.
- Luque A. y S. Hagedus, (2002) Hanbook of photovoltaic science and engineering, *editorial wiley*, pp 1117.

- Manoj K *et al.*, (2006) Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry *Appl. Phys. Lett.* **88**, 042907.
- Mazumdar D *et al.*, (2016) *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* **208** 63
- Mazin I.I., (1999) *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1427.
- Naganuma H, Inoue Y, and Okamura S, (2008) Evaluation of Electrical Properties of Leaky BiFeO<sub>3</sub> Films in High Electric Field Region by High-Speed Positive-Up–Negative-Down Measurement, *Applied Physics Express* **1** 061601
- Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A and Rabe K M, (2005) First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> *Phys. Rev B* **71**, 014113.
- Nechache R, *et al.*, (2009) Epitaxial thin films of the multiferroic double perovskite Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> grown on (100)-oriented SrTiO<sub>3</sub> substrates: growth, characterization, and optimization. *J. Appl. Phys.* **105**, 061621.
- Nechache R., Harnagea C., Cardenas S. L., Huang W., Chakrabartty J and Rosei F, (2015) Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells, *Nature Photonics*, **7**.
- Nirat Ray and Umesh V. Waghmare, (2008) Coupling between magnetic ordering and structural instabilities in perovskite biferroics: A first-principles study *Physical Review B* **77**, 134112.
- Pankove, J. I. (1975) *Optical Processes in semiconductors*. New York: Dover.
- Pecharsky V K, and Zavalij P Y, (2003) *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Giannozzi Paolo *et al.*, (2009) *Journal of Physics: Condensed Matter*. **21** (39).
- Lopez-Varo Pilar *et al.*, (2016) Physical aspects of ferroelectric semiconductors for photovoltaic solar energy conversion, *Physics Reports* **653** 1–40.
- Pintilie L, Stancu V and 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.
- Raja W. V, Arumugam M, Pandirengan T, Durairaj M and Reddy V. R, (2018) Multiferroic Consequence of Porous (BiFeO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>–(BiCrO<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> Composite Thin Films by Novel Sol–Gel Method, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **31**, 299–307.
- Rappe A M, Rabe K M, Kaxiras E and Joannopoulos J D (1990) *Phys. Rev. B* **41** 1227.
- Ramer N J and Rappe A M, (1999) *Phys. Rev. B* **59** 12471-12478.
- Ramanathan S, (*Springer*, 2010). Thin film metal-oxides.
- Richard J.D Tilley, (2016) *Perovskites Structure-Property Relationships*, Wiley pag 302.
- Ryvkin S M, (1963) *Photoelectric Phenomena in Semiconductors Fizmatgiz Moscow*.

- Roberto G Parr y Weitao Yang, (1989) Theory of atoms and molecules, university of north Carolina, *oxford university press*, Newyork.
- Schwerdtfeger, P. (2011) The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory, *Chem Phys Chem*, **12**: 3143-3155.
- Seidel, J., Deyi, Fu., Seung-Yeul, Y., Alarcón-Llado, E., Wu, J., Ramesh, R. and Joel, W. Ager, III, (2011) Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 126805.
- Seshan K. (2002) Handbook of thin-film deposition processes and techniques. Santa Clara, California: *Noyes Publications*. pp 650.
- Shannon R D, (1976) *Acta Crystallography*. **A32**, 751.
- Shen T, Hu C, Dai H L, Yang W L, Liu H C, Wei X L, (2014) First principles study of structural, electronic and optical properties of BiFeO<sub>3</sub> in ferroelectric and paraelectric phases. *Mater. Res. Innov.* **19**, 684–688,
- Shockley W and Queisser H J, (1961) Detailed Balance Limit of Efficiency of *pn* Junction Solar Cells, *Journal Applied Physics*, **32** 3.
- Silvi B and Savin A, (1994) *Nature* (London) **371**, 683.
- Sipe J E and Shkrebtii A I, (1999) Second-order optical response in semiconductors, *Phys, review B*. **61** 5337.
- Zhe-Wen Song and Bang-Gui Liu, (2013) Electronic structure and magnetic and optical properties of double perovskite Bi<sub>2</sub>FeCrO<sub>6</sub> from first-principles investigation, *Chin. Phys. B* Vol. **22**, No. 4.
- Spaldin N A, (2012) A Beginner`s Guide to the Modern Theory of Polarization, *Journal of Solid State Chemistry*, **195**, p. 2-10
- Steve M Young, Fan Z, and Andrew M Rappe, (2012) First-Principles Calculation of the Bulk Photovoltaic Effect in Bismuth Ferrite. *Physical Review Letters*. **109** (23).
- Sturman B and Fridkin V, (1992) The Photovoltaic and Photorefractive Effect in Noncentrosymmetric Materials."Philadelphia, Pa, Gordon and Breach.
- Tauc J, (1968) "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si". *Materials Research Bulletin*. **3**, pp 37-46.
- Ueda K H, Tabata T Kawai, (1999) *Appl. Phys. Lett.* **75** 555.
- Vanderbilt D R and King-Smith D, (1994) *Phys. Rev. B* **48** 4442–4455.
- Volk T R, Grekov A A, Malitskaya M A, Spitzina V D, Fridkin V M, (1972) *Kristallografiya* **15**, 500
- Wang J. *et al.*, (2003) *Science* **299**, 1719.
- Wu A, Vilariho P M, Shvartsman V V, Suchanek G, and Kolkin A L, (2005) Domain populations in lead zirconate titanate thin films of different compositions via piezoresponse force microscopy, *Nanotechnology* **16** 2587–2595.

- Wu S, Zhang J, Liu X, Lv S, Gao R, Cai W, Wang F and Fu C, (2019) Micro-Area Ferroelectric, Piezoelectric and Conductive Properties of Single BiFeO<sub>3</sub> Nanowire by Scanning Probe Microscopy, *Nanomaterials*, **9**, 190.
- Wurfel P, (2009) Physics of Solar Cells. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH, 188 pp.
- Yan F, Zhu T.J, Lai M.O and Lu L (2010) Enhanced multiferroic properties and domain structure of La-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films *scripta materialia* **63**, 780-783.
- Yang C.H, D. Kan, I. Takeuchi, V. Nagarajan, J. Seidel, (2010) Doping in BiFeO<sub>3</sub>: approaches and enhanced functionality, *Phys. Chem. Chem.* **14** 15953–15962.
- Yang S Y, *et al.*, (2010) Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nat Nanotechnol*: **5** 143-7.
- Yang S. Y., *et al.*, (2009) Photovoltaic effects in BiFeO<sub>3</sub>, Cite as: *Appl. Phys. Lett.* **95**, 062909.
- Yasojima Y, Ohmozi Y, Inuishi Y, (1973) Tech. Report, Osaka University **22** 575.
- 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.
- Young S M and Rappe, A M, (2012) First principles calculation of the shift current photovoltaic effect in ferroelectrics. *Physical Review Letters*, **109** (11).
- Yu Sui , Chao Xin, Xingquan Zhang, Yi Wang, Yang Wang, Xianjie Wang, Zhiguo Liu, Bingsheng Li, Xiaoyang Liu, (2015) Enhancement of multiferroic in BiFeO<sub>3</sub> by Co doping, *Journal of Alloys and Compounds* **645** 78–84.
- Yuan Y, Zhengguo X, Bin Y and Jinsong H, (2014) Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *Journal of Materials Chemistry A*, **15**, 27-41.
- Yun K Y, Noda M and Okuyama M (2003) *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3981
- Zhou Yunhua, *et al.*, (2018) Effect of Fe-site isovalent and aliovalent doping on the magnetic, electric and optical properties of BiFe<sub>0.875</sub>Cr<sub>0.125</sub>O<sub>3</sub>, *Solid State Communications* **270**, 12–16.
- Peng Zengwei, Yinglong Wang, Baoting Liu, (2015) Evidence of interface dominated photovoltaic effect of Pt-sandwiched polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> thin film capacitors, *Materials Science in Semiconductor Processing* **35** 115–119.
- Zhang R, Zhou Y, Zhu Y *et al.*, (2017) *J Supercond Nov Magn* **30**: 2471-2479.
- Zheng FG, Xu J, Fang L, Shen MR, Wu XL, (2008) *Appl Phys Lett* **93**:172101.

## Anexo

### Relajación

La relajación estructural se realizó permitiendo el libre movimiento de los átomos dentro de la celda y posteriormente se realizó una variación del volumen de la celda, para esto los parámetros de red fueron variados (Figura 77).

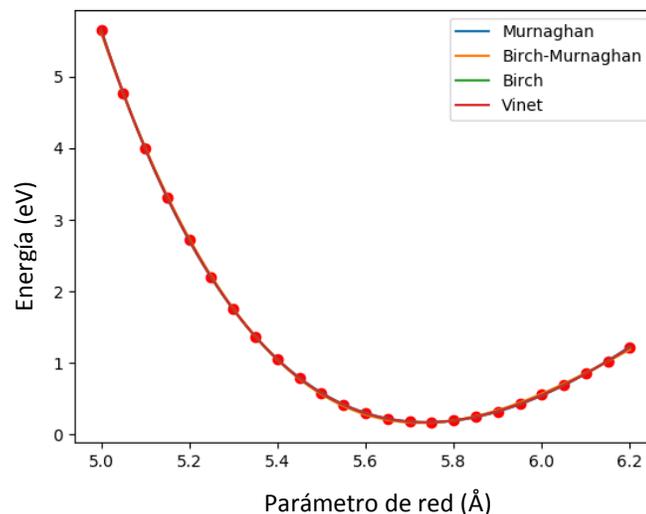
### EOS

La ecuación de estado (EOS, por sus siglas en inglés) es una relación de presión-volumen o energía-volumen que describe el comportamiento de un sólido bajo compresión o expansión. La EOS isotérmica de Birch-Murnaghan de tercer orden está descrita como:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\}$$

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}$$

Los resultados de la EOS se muestran en la Tabla 7.



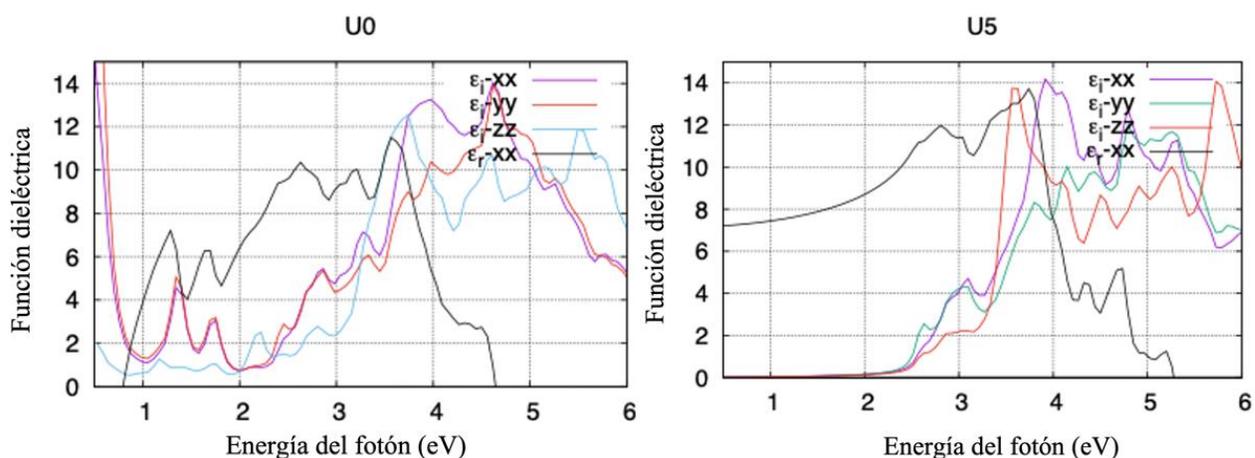
**Figura 77.** Curvas de energía vs parámetro de red, con las que se determinó la EOS y su correspondiente ajuste con la expresión de Birch-Murnaghan.

**Tabla 7.** Resultados de la EOS determinada para el BLFO, modulo de bulto B0 y su primera derivada con respecto a la presión Bp, volumen mínimo V0, y energía E0.

$E_0 = -2662.369 \text{ eV}$
$B_0 = 135.346 \text{ GPa}$
$B_p = 5.887$
$V_0 = 5.730 \text{ \AA}^3$

## Selección de U

El valor de la función dieléctrica se ve fuertemente afectado por el valor de U, ello es apreciable en la Figura 78, donde sólo se muestran los valores de  $U=0 \text{ eV}$  y  $U=5 \text{ eV}$ , el cual describe la mejor aproximación al valor real de la función dieléctrica.



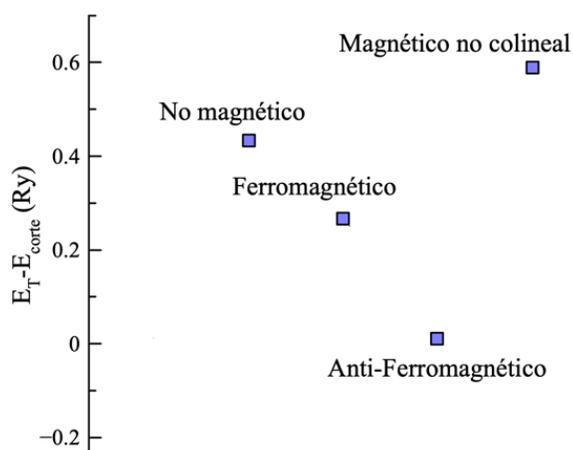
**Figura 78.** De esta gráfica podemos leer que el valor de la constante dieléctrica estática es cercana a 8, apenas por arriba del valor experimental.

Los valores de U afectan en gran medida a la carga del ion Fe y al valor del gap. En la Tabla 8 se muestran la variación de carga y del gap para distintos valores de U, siendo el valor de  $U=5 \text{ eV}$  el caso ideal para determinar un gap similar al intervalo observado experimentalmente, y que con ayuda de la Figura 78 (b) se ajustan al valor de la función dieléctrica.

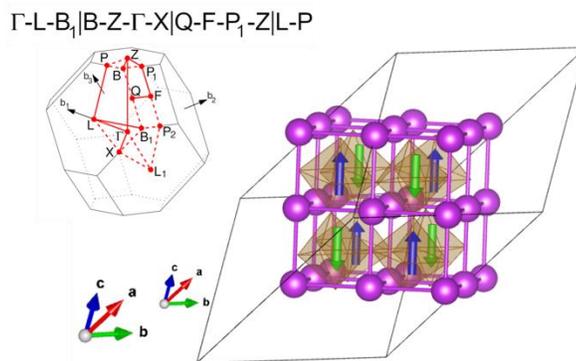
**Tabla 8.** Carga de ion Fe y gap en función del valor de U.

U (eV)	Carga Fe (e)	Gap directo (eV)	Gap indirecto (eV)
1	4.0535	2.634	2.180
2	4.0800	2.658	2.304
3	4.1068	2.694	2.438
4	4.1346	2.740	2.497
5	4.1646	2.744	2.542
6	4.1971	2.896	2.553
7	4.2336	3.006	2.599
8	4.2750	3.142	2.664
9	4.3219	3.291	2.703
10	4.3731	3.405	2.791
0	3.9872	2.582	2.170

Las propiedades magnéticas del BFO se analizaron en función de su estabilidad energética, en la Figura 79 se gráficán las energías de los estados no magnético, ferromagnético (FM), anti-ferromagnético (AFM) y magnético colineal, donde la estabilidad del sistema concuerda con el caso AFM. Posteriormente, en la Figura 80, se ilustra la distribución del espín para el caso AFM y la zona de Brillouin mostrada para determinar el gap del sistema.



**Figura 79.** Análisis de estabilidad de energía para la configuración magnética, no magnética, anti ferromagnética y magnética no colineal para el BFO.



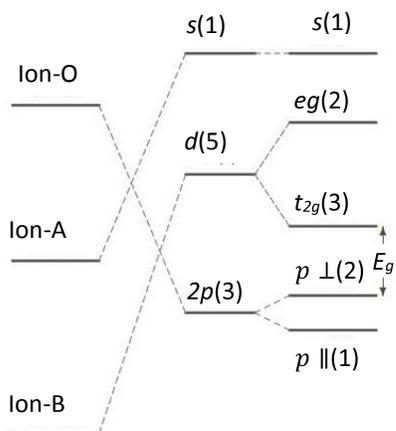
**Figura 80.** Construcción de la celda con ordenamiento AFM tipo-G, y la zona de Brillouin de la celda R3c del BFO en la que se ilustran los puntos críticos de alta simetría.

## Inclinaciones Octaédricas

Las inclinaciones octaédricas surgen de un autoajuste ocasionado por la interacción de los orbitales (Figura 81) del Fe-O dentro de la celda unidad de la celda pseudocúbica de perovskita; el incremento de los parámetros de red dentro de esta estructura conduce a una reducción de las inclinaciones octaédricas. Tales efectos se han observado al dopar con La, Cr, Ni y Co al sistema BFO puro. En las perovskitas, el ángulo de inclinación está directamente relacionado al factor de tolerancia de Goldschmidt, que se define como  $\tau = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}(d_{B-O})}$ , donde  $d_{A-O}$  es la distancia entre el sitio A, bismuto y el oxígeno, y  $d_{B-O}$  es la distancia entre el catión central y el oxígeno (Tabla 9). Cuando este factor es menor a 1 se producen rotaciones que ajustan al octaedro dentro del pseudo cubo.

**Tabla 9.** Relación de la inclinación octaédrica con la distancia Fe-O de los distintos compuestos estudiados.

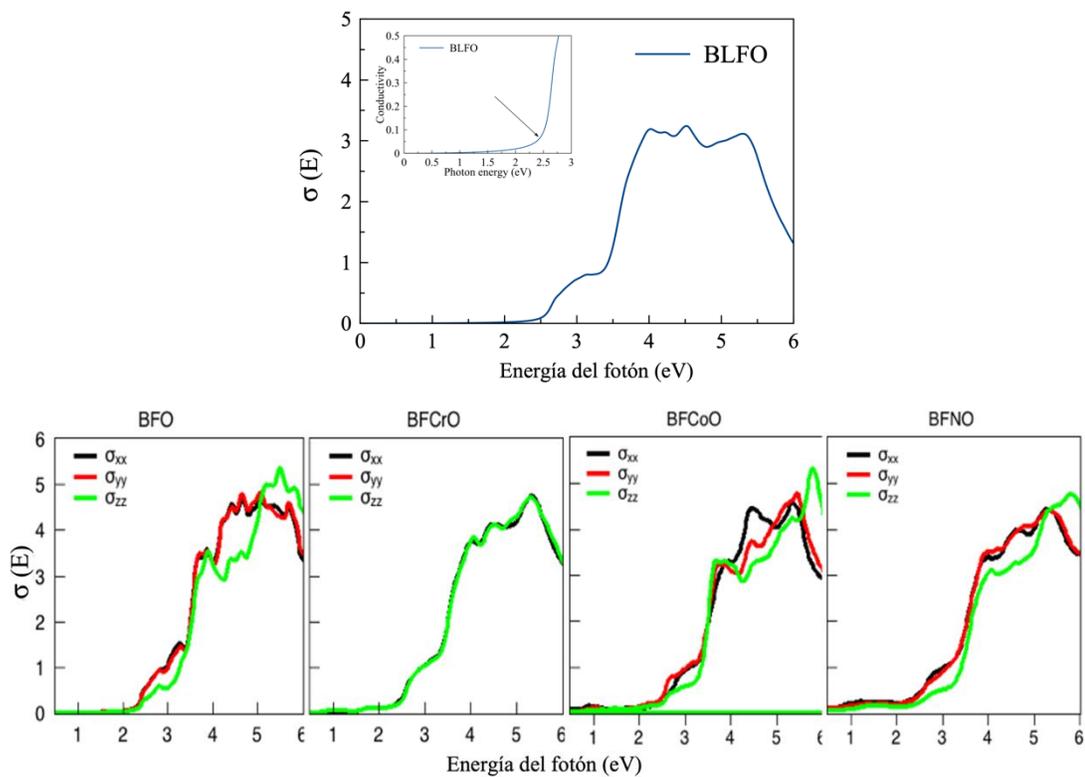
Sistema	Distancia R-O (Å)	Distancia Bi-O (Å)	Factor de rotación	Ángulo $\varphi_z$ (°)
BFO	2.101	2.427	0.816	15.38
BFO/Co	2.082	2.417	0.820	15.00
BFO/Cr	2.053	2.4206	0.833	14.92
BFO/La	2.083	2.410	0.818	15.07
BFO/Ni	2.099	2.382	0.802	15.14



**Figura 81.** Interacción de los orbitales del O-2p y del Fe-3d como origen del gap y como origen de las distorsiones octaedrales.

### Conductividad-óptica

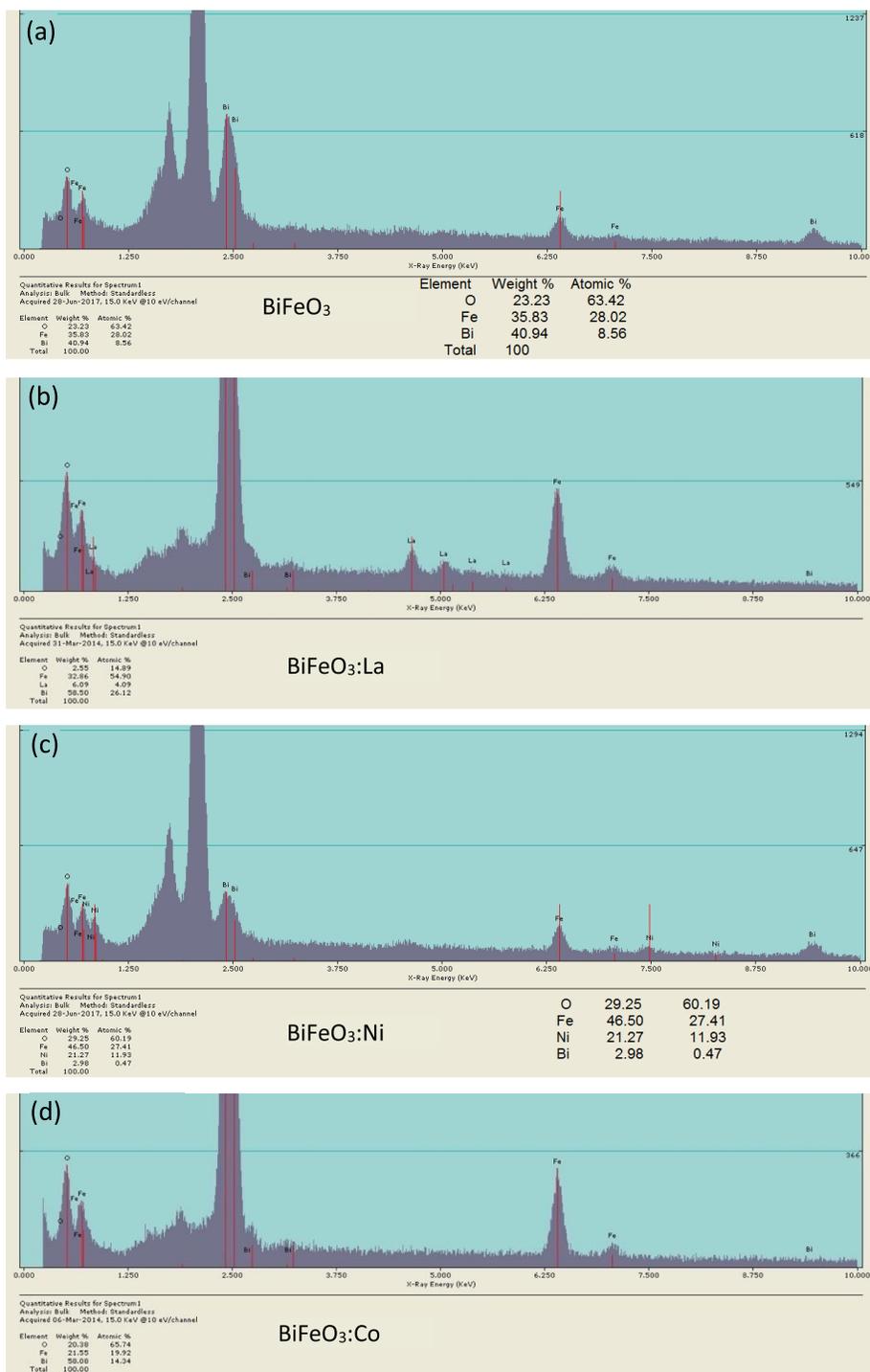
La conductividad óptica o frecuencia fundamental de excitación de cada compuesto están ilustradas en la Figura 82.



**Figura 82.** Conductividad óptica de los compuestos estudiados en este trabajo.

## Medidas EDS

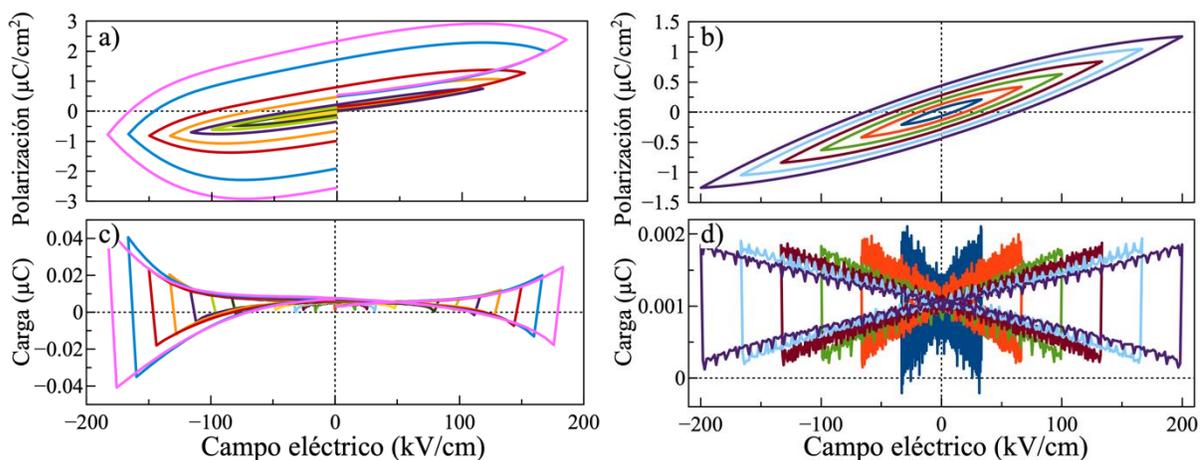
Las mediciones de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) permitieron corroborar la presencia de O, Bi, y Fe para las películas de BFO y BLFO, además de la presencia de Ni para la película de BFNO, y Co en su caso correspondiente.



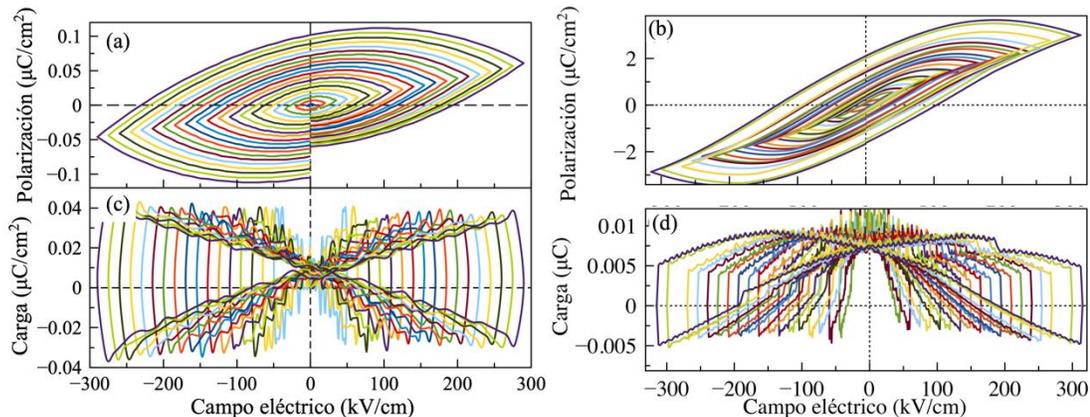
**Figura 83.** EDS de las películas de (a) BFO, (b) BLFO, (c) BFNO y (d) BFCO.

### Ciclo de histéresis de las películas estudiadas a baja frecuencia.

Conjunto de ciclo de histéresis de todas las muestras estudiadas y medidas a temperatura ambiente y con un campo eléctrico máximo de 300 kV/cm y una frecuencia de 10 Hz.



**Figura 84** Histéresis ferroeléctrica del (a) BFO, (b) BLFO ciclo de carga del BLFO y (c) Histéresis ferroeléctrica y (d) ciclo de carga del BFO.



**Figura 85.** (a) Lazo de histéresis y (c) ciclo de carga del BFNO y (b) lazo de histéresis y ciclo de carga del BFCO.

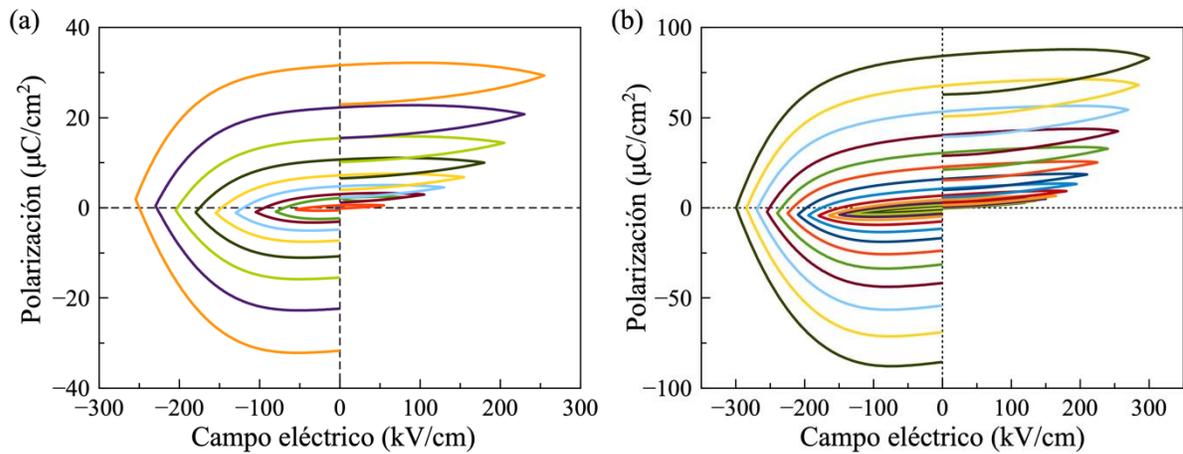


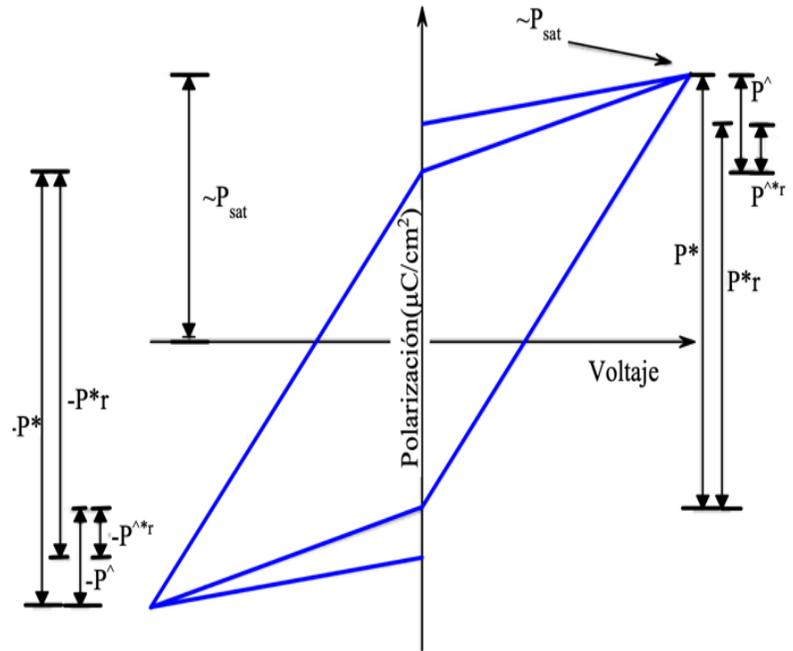
Figura 86 (a) Multicapa M1 y (b) multicapa M2.

### Medidas PUND

La medición PUND es una caracterización empleada para medir la polarización remanente de un ferroeléctrico basada en una serie de cinco pulsos. El pulso inicial se usa para preajustar la muestra al estado de polarización opuesto al signo de  $V_{Max}$ . No se realiza ninguna medición como resultado de este pulso. El segundo pulso cambia el signo de la polarización y mide la cantidad de polarización conmutada. Después de la medición, la muestra vuelve a cero voltios y se deja descansar para que se disipe todo el cambio de polarización no remanente. Después de este período, se realiza una segunda medición a 0.0 voltios. El tercer pulso es un gemelo del segundo, con las mismas mediciones que se realizan. En este caso, la muestra no se está cambiando, por lo que la polarización medida representará el contenido no remanente de la muestra. Los pulsos cuarto y quinto reflejan el segundo y el tercero, cambiando la muestra en la dirección  $-V_{Max}$ . Tanto la medición de conmutación como la de no conmutación se realizan tal como se describe para los pulsos dos y tres. La medición PUND establece ocho parámetros medidos, comúnmente encontrados en la literatura ferroeléctrica. La Tabla 10 muestra las características de cada uno de los pulsos PUND. La Figura 87 relaciona la conmutación de polarización con la aplicación de los voltajes para cada pulso.

**Tabla 10.** Característica y nomenclatura de los pulsos.

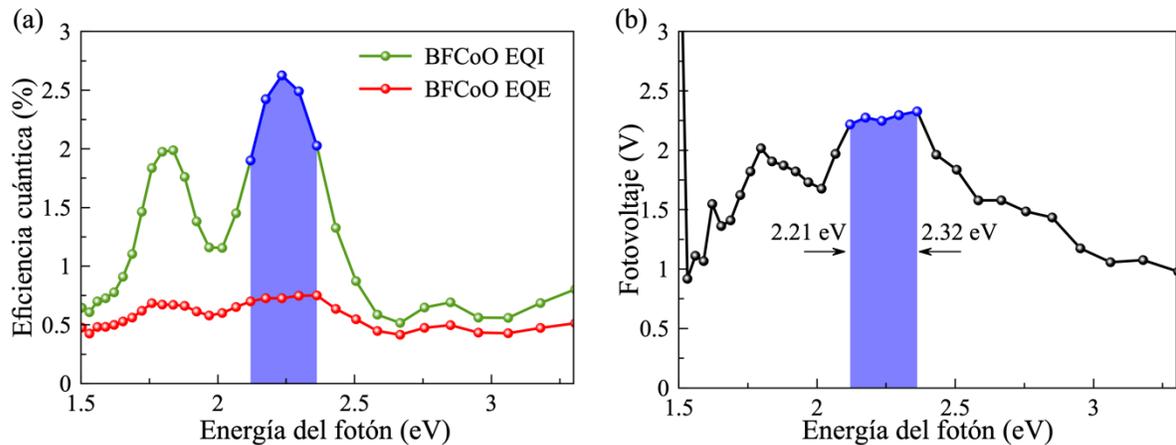
Pulso	Voltaje aplicado	Valor medido
1	-VMax	None
2	VMax	$P^*$
	0.0	$P^*_{r}$
3	VMax	$P^{\wedge}$
	0.0	$P^{\wedge}_{r}$
4	-VMax	$-P^*$
	0.0	$-P^*_{r}$
5	-VMax	$-P^{\wedge}$
	0.0	$-P^{\wedge}_{r}$

**Figura 87.** Relación de la polarización conmutada en función del voltaje aplicado para cada pulso.

## Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés) nos da información sobre la fracción de fotones incidentes que se están convirtiendo en portadores de carga en el dispositivo. Por otra parte la eficiencia cuántica interna (IQE, por sus siglas en inglés) nos da la fracción de fotones absorbidos que se están convirtiendo en portadores de carga en el dispositivo y se calcula como  $IQE = EQE / (1-R)$ , donde  $R$  es la reflectancia de la superficie de la muestra. En la Figura 88 (a) se muestra la eficiencia cuántica de la película de BFCO que alcanza una EQI máxima en 2.3 eV y en la Figura 88 (b) se aprecia un fotovoltaje, relativamente constante, desde 2.1 a 2.32 eV.

En general, IQE es mayor que EQE dado que el factor  $1-R$  siempre es menor que 1.



**Figura 88.** (a) Respuesta de EQE y EQI en función de la longitud de onda incidente y (b) fotovoltaje producido en función de la energía del fotón.

#### Desplazamiento promedio del electrón $\langle l_0 \rangle$ :

%V=1.62/1000, %cen=10<sup>-7</sup>, %d=600\*cen %nanómetros en centímetros, %E=V/d, % 500μW/cm<sup>2</sup> Intensidades relativas de onda larga a 7.6cm de separación, %coeficiente de Glass para M1  
 JL1=17.38\*1.0E-6; % amperes /cm2, I=500\*1.0E-6; %micro watts /cm2  
 B11\_1=JL1./(I\*sin(2\*90)), abs1=(0.1239\*1.0E+7).^-1  
 abs2=(0.4665\*1.0E+7).^-1, JL2=2.18\*1.0E-6; % amperes /cm2  
 I=500\*1.0E-6; %micro watts /cm2  
 B11\_2=JL2./(I\*sin(2\*90))  
 G1=abs1\*B11\_1,G2=abs2\*B11\_2  
 %#####, %coeficiente de Glass para M2 ; JLM21=8.48\*1.0E-6; % amperes /cm2 ; I=500\*1.0E-6 ; %micro watts /cm2 ; B11\_M1=JLM21./(I\*sin(2\*90)) ; absM21=(0.1239\*1.0E+7).^-1 ; absM22=(0.4665\*1.0E+7).^-1 ; JLM22=0.11\*1.0E-6; % amperes /cm2  
 I=500\*1.0E-6; %micro watts /cm2; B11\_M2=JLM22./(I\*sin(2\*90)); G1M=absM21\*B11\_M1  
 G2M=absM22\*B11\_M2 ; Ef=(G1-G1M/G1)\*100 ; Ef2=((G1M-G2)/G1M)\*100  
 %Desplazamiento del electrón. - 1.6 x 10<sup>-19</sup> Coulomb ; q = -1.6\*10<sup>-19</sup>%Carg del electrón; hc= 6.582119624\*10E-16 hb=1.054571818\*10<sup>-34</sup>; c=3\*10E8 ; fz=2.1/hc ; Po=53.68\*1E-5 ; Efoton=2.2 %eV ; ele=(JL1\*fz\*hb./((1/abs1)\*I\*q))/1E-8