



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“Análisis estructural, composicional y eléctrico de heteroestructuras
ITO/BiFeO₃/Si”**

*Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Lic. Jaqueline Vázquez Zúñiga # 223470527

Dirigida por:

***Dr. José Alberto Luna López
Director***

***Dr. Karim Monfil Leyva
Co-Director***

***Dra. Zaira Jocelyn Hernández Simón
Co-Director Externo***

©BUAP, noviembre 2025.

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #4004106

Agradecimientos

A mis asesores, el Doctor José Alberto Luna López y Doctor Karim Monfil Leyva por el apoyo recibido a lo largo de este proyecto, el cual fue muy importante para su culminación.

A la Doctora Zaira Jocelyn Hernández Simón por todo el conocimiento compartido, la paciencia, guía y ser un apoyo tanto en la parte académica como fuera de ella.

Al Doctor Gabriel Omar Mendoza Conde por todos los consejos compartidos que fueron de gran ayuda en el desarrollo de esta investigación.

A SECIHTI por asignarme la beca #4004106

A los proyectos CBF-2025-G-952 y VIEP/518-PV/2025

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Eje IV. Modelo de Investigación abierta y compartida. Objetivo 13. Formar recursos humanos que impacten positivamente el contexto social y científico como consecuencia de su accionar en una comunidad para lograr una educación desarrolladora de la transformación. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2021-2025.

A Dios por permitirme concluir con éxito este proyecto

A mi familia por siempre apoyarme en todo y nunca ponerme límites

A mi querido amigo y compañero en esta aventura, Ing. A. David Quintero González.

Contenido

Capítulo 1	1
Introducción.....	1
Resumen.....	1
1.1 Introducción.....	3
1.2 Antecedentes	4
1.3 Justificación.....	5
1.4 Objetivos.....	6
1.4.1 Objetivo General	6
1.4.2 Objetivos Particulares	7
1.5 Organización de la tesis	8
1.6 Bibliografía.....	9
Capítulo 2	13
Marco Teórico	13
2.1 Ferroelectricidad	14
2.2 Ferromagnetismo	15
2.3 Materiales multiferroicos	16
2.4 Ferrita de Bismuto (BiFeO ₃)	17
2.5 Técnica de Rocío pirolítico.....	18
2.6 Caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales	19
2.6.1 Difracción de Rayos X (XRD)	20
2.6.2 Micro Raman	22
2.6.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	22
2.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	23
2.7 Bibliografía.....	25
Capítulo 3	29
Proceso experimental.....	29
3.1 Fabricación de soluciones.....	30
3.1.1 BiFeO ₃	30
3.1.2 ITO	32
3.2 Formación de heteroestructuras ITO/BFO/Si/Au.....	32
3.2.1 Depósito de microestructuras de BFO	32
3.2.2 Depósito de contactos superiores de ITO.....	34

3.2.3 Depósito de contactos posteriores de oro	35
3.3 Bibliografía.....	37
Capítulo 4	38
Resultados y análisis de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales del BiFeO ₃	38
4.1 Espectros de Difracción de Rayos X (XRD)	39
4.2 Análisis micro Raman.....	49
4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	55
4.4 XPS	60
4.5 Bibliografía.....	70
Capítulo 5	73
Resultados y análisis de las propiedades eléctricas de las estructuras ITO/BFO/Si fabricadas	73
5.1 Curvas Corriente vs voltaje (I-V).....	74
5.1.1 BFO 0%.....	76
5.1.2 BFO 5%, 10% y 15% depositadas sobre silicio tipo n	77
5.1.3 BFO -5%, -10% y -15% depositadas sobre silicio tipo n	80
5.1.4 BFO 5%, 10% y 15% depositadas sobre sustrato tipo p	82
5.1.5 BFO 5%, 10% y 15% depositadas sobre sustrato tipo p	85
5.2 Curvas I-λ	87
5.2.1 Curvas $I - \lambda$ de la muestra BFO 0%.....	88
5.2.2 Curvas I-λ de las muestras BFO -5%, -10% y -15% depositados sobre silicio tipo n	91
5.2.3 Curvas I-λ de las muestras BFO 5%, 10% y 15% depositados sobre silicio tipo p ...	93
5.2.4 Curvas I-λ de las muestras BFO -5%, -10% y -15% depositados sobre silicio tipo p	95
5.2.5 Curvas I-λ de la muestra BFO 0% depositado sobre silicio tipo n aplicando 0 V	96
5.2.6 Curvas I-λ de las muestras BFO 5%, 10% y 15% depositados sobre silicio tipo n aplicando 0 V	98
5.2.7 Curvas I-λ de las muestras BFO -5%, -10% y -15% depositados sobre silicio tipo n aplicando 0 V	99
5.3 Curvas de respuesta espectral.....	101
5.4 Bibliografía.....	104
Capítulo 6	105
Conclusiones	105
6.1 En relación con las caracterizaciones morfológicas y composicionales	106

6.2 Con relación a las curvas I-V	107
6.3 Conclusiones de curvas de corriente contra longitud de onda	108
Anexo 1	110

Capítulo 1

Introducción

Resumen

En este trabajo de investigación se utilizó la ferrita de bismuto (BiFeO_3) también conocida como BFO, la cual es uno de los pocos materiales que presentan propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas a temperatura ambiente. El propósito de este estudio fue conocer las propiedades eléctricas de las heteroestructuras tipo MOS, las cuales fueron depositadas utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico la cual presenta bastantes ventajas. Esta técnica ofrece múltiples beneficios incluyendo una reducción en los costos y una mayor eficiencia en la producción a gran escala.

Para cumplir el objetivo de investigación, se implementó la fabricación de siete soluciones distintas de BFO, donde para cada una de ellas se realizó una variación en la cantidad de nitrato de bismuto utilizado para su preparación. Además, se establecieron diversos tiempos de depósito y se emplearon dos tipos de sustratos (silicio tipo n y tipo p) con el fin de evaluar sus propiedades eléctricas y morfológicas mediante diversas técnicas.

Utilizando la técnica de difracción de rayos X se corroboró la obtención del material requerido con fase cristalina hexagonal, además de la presencia de picos de óxido de bismuto y con micro Raman se identificaron los 13 modos activos reportados para el BFO, donde se encuentran 4 modos A y 9 modos E.

Mediante microscopia electrónica de barrido SEM, se encontró que las microestructuras depositadas tienen forma esférica con un tamaño promedio de 2.5 μm , además de cúmulos que llegan a alcanzar hasta 10 μm . El tamaño de estas microesferas varía de acuerdo con el porcentaje de bismuto utilizado en cada solución. Por medio de espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) se encontraron estados de oxidación para el bismuto reportados en la formación del BFO, además se observan cambios en los picos asociados a la formación de vacancias de oxígeno.

Finalmente se fabricaron heteroestructuras tipo MOS ITO/BiFeO₃/Si y se obtuvieron mediciones eléctricas como curvas I-V, así como caracterizaciones fotoeléctricas como curvas de corriente contra longitud de onda y de respuesta espectral.

Las curvas I-V presentan un comportamiento típico para una estructura MOS con sustrato tipo p y n en cada caso, además de mostrar la presencia de ciclos de histéresis. Las muestras en su mayoría presentaron una respuesta fotoconductive, sin embargo, aquellas con mayor porcentaje de bismuto fueron las que obtuvieron una mejor respuesta con incremento en la fotocorriente de hasta seis órdenes de magnitud.

Las gráficas de corriente contra longitud de onda muestran curvas anchas donde la mayor fotorespuesta se encuentra en los rangos de 550 a 650 nm. Mientras que las gráficas de respuesta espectral presentan una mayor fotorespuesta en el rango de 420 nm a 450 nm el cual está dentro de la región visible del espectro electromagnético y corresponde a un color violeta – azulado.

1.1 Introducción

La construcción de la primera celda solar de silicio data de 1954 gracias al grupo de Chapin [1] y desde entonces la búsqueda e investigación con el fin de generar celdas solares más eficientes, a menor costo y capaces de adaptarse a diversas superficies está en continuo desarrollo (para diversas aplicaciones como tecnología vestible [2], edificios inteligentes [3], comunicación óptica [4], etc.). Aunque se podría considerar que el principio físico detrás de estos dispositivos es simple, ya que se basa en la separación de electrones y huecos fotogenerados para formar una fotocorriente [5], el voltaje de circuito abierto de las celdas solares de unión p-n está controlado por la estructura de bandas de energía de las capas de tipo p y n y el estado coincidente de la brecha de energía. Por lo tanto, la eficiencia de conversión fotoeléctrica teórica de las celdas solares de una sola unión p-n es de alrededor del 30 % y está restringida por el llamado límite de Shockley-Queisser [6].

Actualmente varios materiales han sido investigados como alternativa a las celdas solares de silicio, entre ellos los materiales ferroeléctricos, ferromagnéticos o multiferroicos han llamado mucho la atención en el campo de la fotovoltaica [7-12]. Un material ferromagnético presenta la alineación de los momentos magnéticos que se pueden conmutar aplicando un campo magnético; en el caso de los materiales ferroeléctricos, la orientación de la polarización se puede conmutar por un campo eléctrico [13]. Un material multiferroico se define como aquel que combina dos o más de los ordenamientos ferroicos primarios en la misma fase por lo que ocurren fenómenos de ferroelectricidad y ferromagnetismo de manera simultánea, lo que hace a estos materiales sumamente atractivos para novedosas aplicaciones [14-18], dentro de estos materiales, el BiFeO_3 (BFO) es un óxido con estructura perovskita, el cual es uno de los pocos materiales multiferroicos que existen a temperatura ambiente.

Las características del BFO lo hacen uno de los materiales de investigación clave para el desarrollo de dispositivos que pretendan utilizar energía solar debido a que el voltaje de circuito abierto no está limitado por su banda prohibida y también porque posee una absorción significativa de luz visible debido a su estrecha banda prohibida ($\sim 2,2$ eV) [19]. Al mismo tiempo, el campo interconstruido generado por el dipolo eléctrico en materiales del tipo ferroeléctricos facilita la separación de los portadores fotogenerados durante el proceso del efecto fotovoltaico [5].

Debido a las ventajas mencionadas del uso de BFO en aplicaciones fotovoltaicas, en el presente proyecto se busca investigar las características ópticas, estructurales y eléctricas del BFO depositado mediante rocío pirolítico, una técnica que es poco reportada para la obtención de este tipo de materiales, la cual presenta ventajas no solo económicas sino que además es sencilla de utilizar y podría ser una alternativa para el depósito de este material en diferentes tipos de superficies y se podría depositar un área mucho mayor si así se requiere. Además, la respuesta eléctrica y fotovoltaica del BFO brindaría una gran ventaja tecnológica, importante para su aplicación en energías alternativas como es la solar.

1.2 Antecedentes

Hoy en día, los materiales ferroeléctricos han recibido un interés particular por sus propiedades fotovoltaicas [20]. Se ha reportado en varias investigaciones que estos materiales no requieren la presencia de una unión del tipo p-n para producir la fotocorriente, tal que puede ser observada en cristales puros [21].

Los ferroeléctricos, que más se han estudiado para estas aplicaciones son el Niobato de litio (LiNbO_3) [22-24] y el Titanato de bario (BaTiO_3) [25-27], con investigaciones principalmente dedicadas a la comprensión de los orígenes de este fenómeno en este tipo de materiales. No obstante, su uso es limitado en lo que a eficiencia energética se refiere, razón por la cual, se han hecho estudios en diversos sistemas que mejoren su rendimiento, tal es el caso del Ferrato de Bismuto (BFO) el cual posee una banda prohibida pequeña en comparación con otros

ferroeléctricos; por consiguiente, se le ha catalogado como poseedor de propiedades fotovoltaicas altamente aprovechables.

Respecto a las investigaciones del origen del efecto fotovoltaico en los materiales ferroeléctricos, este es controversial, especialmente en el BFO, hasta el momento no hay una explicación clara sobre cómo se produce. Por ello y en principio, se ha discutido este comportamiento en términos de 3 tipos de fenómenos; causado por efectos extrínsecos, causado por efectos dependientes de la polarización en la interfaz metal/ferroeléctrico y finalmente por los efectos intrínsecos del material (tal como la polarización asimétrica inducida a través de procesos ópticos no lineales) [28].

En este contexto, el estudio del efecto fotovoltaico en el BFO es un tema que aún tiene mucho que explorar. En una investigación previa para obtener el BFO por la técnica de rocío pirolítico se lograron obtener microestructuras del material utilizando una baja temperatura de depósito, además se observó una importante generación de fotocorriente con un incremento de 5 órdenes de magnitud respecto a la corriente de oscuridad, sin embargo, no se profundizó lo suficiente en el tema. Por este motivo en el presente trabajo se pretende dar continuidad a este tema de investigación variando la cantidad de Bismuto incorporado a la solución del BFO, pues como es bien sabido y reportado, la cinética de la formación de fases en este material conduce con mayor frecuencia a fases de impurezas, como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ [29], esto debido a la pérdida de Bismuto que ocurre naturalmente con la temperatura, el cambio en la estequiometría del BFO podría impactar de manera beneficiosa o perjudicial en la respuesta fotovoltaica dada la migración de oxígenos como se ha reportado en otro tipo de materiales [30,31], destacándose esto como una parte fundamental en el estudio del BFO para su efecto fotovoltaico.

1.3 Justificación

El efecto fotovoltaico reportado en el BFO, como se ha mencionado, es uno de los temas que más llaman la atención dentro de las aplicaciones tecnológicas de

este material, este efecto está relacionado con un campo eléctrico de polarización que se ha reportado, produce una fotocorriente en diferentes direcciones bajo el efecto del campo eléctrico polarizante, por lo que, la dirección del efecto fotovoltaico se puede cambiar aplicando un voltaje externo [10]. Para películas delgadas de BFO, hasta ahora se ha reportado efecto fotovoltaico principalmente en películas monocristalinas, sin embargo, el proceso de preparación de BFO monocristalino es complejo y tiene un costo elevado [32]. En este sentido, la investigación sobre el efecto fotovoltaico en BFO policristalino depositado mediante técnicas de bajo costo como la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, es importante para su aplicación, además de que este tipo de investigaciones han sido poco reportadas y estudiadas. La técnica de depósito por rocío pirolítico permite mediante la modulación de los parámetros de composición en la solución, flujo y temperatura de sustrato, cambios estructurales y morfológicos importantes. En el caso del BFO, se sabe que este tipo de cambios afectan sustancialmente las propiedades fotónicas del material cambiando propiedades como el ancho de banda prohibida, es por este motivo que en el presente trabajo de investigación se plantea realizar el depósito de microestructuras de BFO utilizando un sistema de rocío pirolítico armado en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS), donde se utilizarán temperaturas bajas de depósito, la obtención de este tipo de materiales a bajas temperaturas permite una gran variedad de aplicaciones potenciales aún por explorar. Se pretende, además, estudiar en detalle las características estructurales y optoelectrónicas, así como su efecto fotovoltaico, la tensión de circuito abierto, la corriente de cortocircuito, la densidad de fotocorriente y el cambio que ocurre en estas dada la modificación en el contenido de Bismuto.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Caracterizar estructural, óptica y eléctricamente microestructuras de BiFeO_3 con diferentes porcentajes de exceso de bismuto, obtenidas con la técnica de rocío

pirolítico, así como analizar la respuesta eléctrica y fotovoltaica presente en el material.

1.4.2 Objetivos Particulares

1. Realizar el depósito de microestructuras de BFO con diferentes tiempos y modificaciones en el contenido de Bismuto, utilizando la técnica de rocío pirolítico .
2. Evaluar el depósito de las microestructuras de BFO, mediante diversas técnicas de caracterización óptica y estructural.
3. Realizar las heteroestructuras ITO/BFO/Si-p.
4. Realizar las heteroestructuras ITO/BFO/Si-n.
5. Realizar el estudio de las propiedades eléctricas y fotovoltaicas en las heteroestructuras ITO/BFO/Si.

1.5 Organización de la tesis

Capítulo 1

En este capítulo se muestra el marco teórico donde se brinda un resumen de la información que hay sobre el material, así como una breve explicación de las técnicas de caracterización utilizadas.

Capítulo 2

Este capítulo describe el proceso experimental para la fabricación de las soluciones, depósito de las microestructuras y la obtención de las heteroestructuras ITO/BFO/Si.

Capítulo 3

Este capítulo corresponde a la presentación y discusión de los resultados de las caracterizaciones morfológicas, estructurales y composicionales, XRD, SEM, micro Raman y XPS.

Capítulo 4

En este capítulo se presentan los resultados de las mediciones eléctricas realizadas a las heteroestructuras.

Capítulo 5

En este capítulo se muestran las conclusiones generales de este trabajo de investigación

1.6 Bibliografía

- [1] Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of applied physics*, 25(5), 676-677.
- [2] Hashemi, S. A., Ramakrishna, S., & Aberle, A. G. (2020). Recent progress in flexible–wearable solar cells for self-powered electronic devices. *Energy & Environmental Science*, 13(3), 685-743.
- [3] Hu, J., & Li, P. (2022). Energy-sharing method of smart buildings with distributed photovoltaic systems in area. *Energy Reports*, 8, 622-627.
- [4] Tavakkolnia, I., Jagadamma, L. K., Bian, R., Manousiadis, P. P., Videv, S., Turnbull, G. A., ... & Haas, H. (2021). Organic photovoltaics for simultaneous energy harvesting and high-speed MIMO optical wireless communications. *Light: Science & Applications*, 10(1), 1-11.
- [5] Castelli, I. E., Olsen, T., & Chen, Y. (2019). Towards photoferroic materials by design: recent progress and perspectives. *Journal of Physics: Energy*, 2(1), 011001.
- [6] Chen, G., Chen, J., Pei, W., Lu, Y., Zhang, Q., Zhang, Q., & He, Y. (2019). Bismuth ferrite materials for solar cells: current status and prospects. *Materials Research Bulletin*, 110, 39-49.
- [7] Chen, X. Y., Su, K. R., Ling, S. W., Li, C. S., Lai, G. X., Luo, G. P., ... & Tang, J. J. (2022). Theoretical study on the multiferroic materials In_2FeX ($X = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$, and Ni) O_6 for high photovoltaics and photocatalysis performance. *Results in Physics*, 35, 105368.
- [8] Guo, K., Zhang, R., Fu, Z., Zhang, L., Wang, X., & Deng, C. (2021). Regulation of photovoltaic response in ZSO-based multiferroic BFCO/BFCNT heterojunction photoelectrodes via magnetization and polarization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(30), 35657-35663.
- [9] Zeng, T., Liu, Z., Huang, G., Hou, J., & Zhang, G. (2022). Visible-light photovoltaic effect in multiferroic $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ thin film. *Materials Letters*, 309, 131411.

- [10] Gupta, R., Singh, S. P., Walia, R., Kumar, V., & Verma, V. (2022). Modification in photovoltaic and photocatalytic properties of bismuth ferrites by tailoring band-gap and ferroelectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 164602.
- [11] Yan, J. M., Wang, K., Xu, Z. X., Ying, J. S., Chen, T. W., Yuan, G. L., ... & Zheng, R. K. (2021). Large ferroelectric-polarization-modulated photovoltaic effects in bismuth layered multiferroic/semiconductor heterostructure devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(9), 3287-3294.
- [12] Khan, B., Singh, M. K., Kumar, A., Pandey, A., Dwivedi, S., Kumar, U., ... & Roy, S. C. (2022). Multiferroic, optical and magneto-dielectric properties with enhanced magneto-impedance characteristic of KBiFe₂O₅. *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162225.
- [13] Spaldin, N. A., Cheong, S. W., & Ramesh, R. (2010). Multiferroics: Past, present, and future. *Phys. Today*, 63(10), 38-43.
- [14] Vopson, M. M. (2015). Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40(4), 223-250.
- [15] Jasrotia, R., Khargotra, R., Verma, A., Sharma, I., & Verma, R. (2021). Applications of Multiferroics. In *Ferrites and Multiferroics* (pp. 195-213). Springer, Singapore.
- [16] Tang, X., & Kou, L. (2019). Two-dimensional ferroics and multiferroics: platforms for new physics and applications. *The journal of physical chemistry letters*, 10(21), 6634-6649.
- [17] Cano, A., Meier, D., & Trassin, M. (Eds.). (2021). *Multiferroics: fundamentals and applications*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [18] Liu, M., & Zhou, Z. (Eds.). (2019). *Integrated Multiferroic Heterostructures and Applications*. John Wiley & Sons.
- [19] Liang, K. Y., Wang, Y. F., Yang, Z., Zhang, S. P., Jia, S. Y., & Zeng, J. H. (2021). Above-Band-Gap Voltage from Oriented Bismuth Ferrite Ceramic Photovoltaic Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 4(11), 12703-12708.
- [20] Han, X., Ji, Y., & Yang, Y. (2021). Ferroelectric Photovoltaic Materials and Devices. *Advanced Functional Materials*, 2109625.

- [21] Heo, Y., & Alexe, M. (2022). Boosting Piezoelectricity under Illumination via the Bulk Photovoltaic Effect and the Schottky Barrier Effect in BiFeO₃. *Advanced Materials*, 34(5), 2105845.
- [22] Pilyak, F. S., Kulikov, A. G., Fridkin, V. M., Pisarevsky, Y. V., Marchenkov, N. V., Blagov, A. E., & Kovalchuk, M. V. (2021). Bulk piezo-photovoltaic effect in LiNbO₃. *Physica B: Condensed Matter*, 604, 412706.
- [23] Madhu, M. J., & Dwivedi, P. P. (2021). Overview of Physical Properties and Applications: Ferroelectric Lithium Niobate (LiNbO₃). *Advances in Materials Processing and Manufacturing Applications: Proceedings of ICADMA 2020*, 345.
- [24] Puerto, A., Torres, E., Rico, M. C., Bella, J. L., López_Fernández, C., & García-Cabañes, A. (2021, June). Bio-droplet manipulation and characterization by ferroelectric photovoltaic platforms. In *Optical Methods for Inspection, Characterization, and Imaging of Biomaterials V* (Vol. 11786, p. 117860V). International Society for Optics and Photonics.
- [25] Noguchi, Y., Inoue, R., & Matsuo, H. (2021). Domain-wall photovoltaic effect in Fe-doped BaTiO₃ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 129(8), 084101.
- [26] Pal, S., Muthukrishnan, S., Sadhukhan, B., NV, S., Murali, D., & Murugavel, P. (2021). Bulk photovoltaic effect in BaTiO₃-based ferroelectric oxides: An experimental and theoretical study. *Journal of Applied Physics*, 129(8), 084106.
- [27] Wei, L., Li, C., Guan, L., & Guo, J. (2021). Enhancing ferroelectric photovoltaic effect of BaTiO₃ by the lateral interface. *Surface and Interface Analysis*, 53(9), 773-778.
- [28] Qiao, H., Wang, C., Choi, W. S., Park, M. H., & Kim, Y. (2021). Ultra-thin ferroelectrics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 145, 100622.
- [29] Aung, L., Khine, A., Win, K. N., & Maung, M. M. (2020). SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NICKEL DOPED BISMUTH FERRITE MATERIALS, *J. Myanmar Acad. Arts Sci*, 18(2A).
- [30] Yang, T., Wei, J., Guo, Y., Lv, Z., Xu, Z., & Cheng, Z. (2019). Manipulation of oxygen vacancy for high photovoltaic output in bismuth ferrite films. *ACS applied materials & interfaces*, 11(26), 23372-23381.

[31] Guo, Y., Guo, B., Dong, W., Li, H., & Liu, H. (2013). Evidence for oxygen vacancy or ferroelectric polarization induced switchable diode and photovoltaic effects in BiFeO₃ based thin films. *Nanotechnology*, 24(27), 275201.

[32] Liu, Y., Wang, S., Chen, Z., & Xiao, L. (2016). Applications of ferroelectrics in photovoltaic devices. *Science China Materials*, 59(10), 851-866.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo se abordarán algunas definiciones, así como antecedentes que serán importantes para entender el desarrollo de este proyecto de investigación.

2.1 Ferroelectricidad

El estudio de los materiales ferroeléctricos comenzó hace poco más de un siglo, observado por primera vez en 1920 por Joseph Valasek cuando trabajaba con la sal de Rochelle [1][2]. Valasek publicó sus resultados en el artículo titulado “Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt”. Posteriormente, en los años 40 se observó un comportamiento ferroeléctrico en el BaTiO_3 y algunos otros óxidos con estructura tipo perovskita, impulsando así el estudio de esta propiedad. [3]

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que exhiben polarización espontánea reversible, esto indica que poseen polarización diferente de cero incluso en ausencia de un campo eléctrico externo. Las regiones dentro del material que presentan una polarización uniforme son llamados dominios y estos pueden ser orientados a voluntad mediante la aplicación de un campo eléctrico externo.

La ferroelectricidad puede surgir en materiales que cristalizan en un grupo puntual que carece de simetría de inversión, por lo que los materiales ferroeléctricos tienen una estructura cristalina no centrosimétrica y muestran un ciclo de histéresis en mediciones de polarización contra campo eléctrico. [4,5]

La temperatura de Curie constituye un factor determinante en la gama de aplicaciones de estos materiales, ya que cerca de esta, la constante dieléctrica alcanza un máximo y se presentan modificaciones estructurales causando que la estructura cristalina adquiera un centro de simetría y entonces se pierda la ferroelectricidad [6], también se inducirá una tensión mecánica que cambiará el volumen, la forma del material y el índice de refracción óptica.

Es importante mencionar que los materiales ferroeléctricos pueden exhibir también propiedades como la piroelectricidad y piezoelectricidad, por lo que pueden

ser utilizados en capacitores, micrófonos y transductores, entre muchas otras aplicaciones.

2.2 Ferromagnetismo

En los materiales ferromagnéticos, los momentos magnéticos apuntan en la misma dirección. Si se aplica un campo magnético, todos los dominios se magnetizarán en la misma dirección del campo y permanecerán aun cuando el campo externo desaparezca, a este fenómeno se le conoce como magnetización remanente y al realizarse mediciones de magnetización contra campo magnético se presenta una histéresis característica análogamente a los materiales ferroeléctricos.

El ferromagnetismo puede explicarse mediante los momentos magnéticos locales en cationes con electrones parcialmente llenos en las capas d o f , o mediante electrones deslocalizados y bandas de energía estrechas [7]. La temperatura de Curie juega un papel importante en este fenómeno, ya que, por encima de esta, los materiales ferromagnéticos pierden sus propiedades características, es decir pasan a un estado paramagnético, sin embargo, las recuperan al enfriarse.

Cuando un ferromagneto está desmagnetizado, se puede dividir en pequeñas regiones llamadas dominios. Cuando se aplica un campo, estos dominios son magnetizados. La magnetización se logra cuando todos los dominios se alinean en la misma dirección del campo.

En el caso de los materiales antiferromagnéticos, los espines electrónicos no compensados asociados a los cationes vecinos se orientan por debajo de una temperatura conocida como temperatura de Néel, de tal manera que sus magnetizaciones se neutralizan entre sí y la magnetización total es cero [8].

Los materiales ferromagnéticos son comúnmente utilizados en el almacenamiento de información, como discos duros magnéticos, donde la

información se almacena cambiando el estado magnético mediante un campo magnético [9].

2.3 Materiales multiferroicos

Los materiales multiferróicos se definen como aquellos que presentan dos o más propiedades ferroicas como la ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad de forma simultánea [10]. Dentro de los materiales multiferroicos, aquellos que presentan la coexistencia de la ferroelectricidad y el ferromagnetismo son los más buscados, ya que puede producir el efecto magnetoeléctrico (ME), este se ha observado en algunos materiales monofásicos naturales como el BiFeO_3 [11].

Los materiales multiferroicos se clasifican dependiendo del mecanismo de multiferroicidad y su naturaleza [12]. Hay dos tipos de multiferroicos, de tipo I donde el magnetismo y la ferroelectricidad tienen orígenes distintos y el tipo II, donde la ferroelectricidad se origina del magnetismo interno del sistema. [13]

Este tipo de materiales ofrece la posibilidad para controlar el ferromagnetismo con campos eléctricos, lo que reduciría considerablemente el consumo de energía y permitiría una mejor miniaturización en dispositivos [14]. Sin embargo, obtener materiales multiferroicos monofásicos que puedan trabajar a temperatura ambiente es muy difícil, por lo que se está trabajando para lograr sintetizar materiales con este tipo de propiedades, algunos métodos que se han considerado para desarrollar materiales multiferroicos, incluyen dopar iones magnéticos en materiales ferroeléctricos, inyectar cationes ferroeléctricos en materiales magnéticos, fabricar una multicapa o composición entre materiales ferromagnéticos y materiales ferroeléctricos, entre otros.

2.4 Ferrita de Bismuto (BiFeO_3)

Uno de los materiales que ha suscitado un interés particular debido a sus propiedades y potenciales aplicaciones en el almacenamiento de información, sensores y actuadores, es la ferrita de bismuto. Este material pertenece a la familia de los minerales de perovskita, cuya fórmula química se representa como BiFeO_3 (BFO) [15]. El BFO es un material multiferroico que exhibe estados ferroeléctricos y antiferromagnéticos a temperatura ambiente, posee una temperatura de Neel (T_N) de 643 K y una temperatura de Curie T_c de 1100 K, su ancho de banda es de 2.67 eV, el cual es menor a otras perovskitas que también presentan propiedades ferroeléctricas [16].

A temperatura ambiente presenta una estructura romboédrica distorsionada con grupo espacial $R3c$, con diez átomos en cada celda unitaria como se muestra en la Figura 2.1. Se caracteriza por desplazamientos de los cationes Bi^{3+} y Fe^{3+} de sus posiciones centrosimétricas, lo que da lugar un momento dipolar permanente que es requerido para el ordenamiento ferroeléctrico [17].

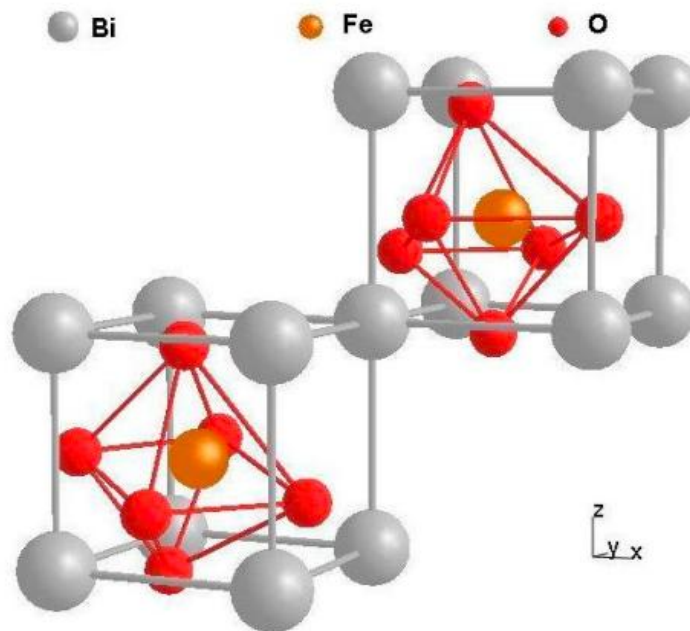


Figura 2.1 Celda unitaria de BiFeO_3 con simetría $R3c$.

La síntesis de BFO es complicada debido a la formación de fases secundarias como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, Bi_2O_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Se han utilizado distintos métodos de síntesis, los cuales incluyen reacciones en estado sólido, activación mecánica, sol-gel y métodos químicos húmedos (hidrotermal, coprecipitación, etc.) [18].

Gracias a que no presenta plomo en su composición, además de su alta polarización remanente y su temperatura de Curie, es un material atractivo para el desarrollo de dispositivos amigables con el medio ambiente, además seguros para el ser humano por la ausencia de plomo.

2.5 Técnica de Rocío pirolítico

La búsqueda de técnicas económicas y sencillas para producir películas delgadas condujo al estudio de los denominados “métodos químicos”, uno de los más prometedores es la técnica de rocío pirolítico, la cual ha sido una de las principales técnicas para depositar materiales en forma de película delgada de buena calidad, además se pueden sintetizar polvos, nano y microestructuras de óxidos metálicos. Se destaca por ser muy sencilla y de bajo costo, además de permitir un control de la morfología y la composición química al utilizar soluciones como fuentes precursoras.

En esta técnica de depósito para obtener materiales de buena calidad es necesario cuidar algunos parámetros como la temperatura de la superficie del sustrato (la cual influirá directamente en la cristalinidad que tengan las películas depositadas), además de la velocidad de flujo, la concentración de la solución (afecta la morfología y las propiedades de las películas), entre otras [19].

Su principio de funcionamiento consiste en tres principales etapas: Generación de gotas, transporte y transformación [20].

En la generación de gotas, se utilizan ondas ultrasónicas para crear gotas a partir de una solución precursora.

Para la etapa de transporte las gotas son dirigidas a una cámara caliente donde eventualmente se evapora el solvente y ocurre la precipitación. Durante esta etapa es importante que se transporten la mayor cantidad de gotas posibles al sustrato.

Finalmente, en la etapa de dispersión de la gota se evaporan los residuos de solvente, las gotas se dispersan sobre el sustrato y se descomponen.

En la Figura 2.2 se muestra el esquema básico de un sistema de depósito por rocío pirolítico.

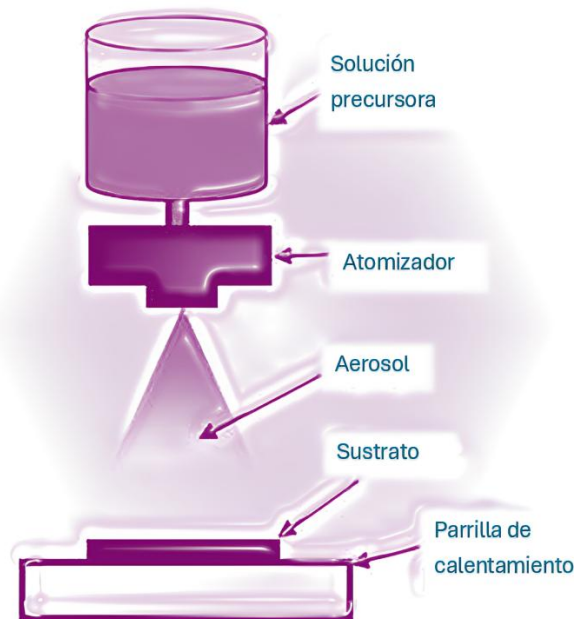


Figura 2.1 Sistema de Rocío pirolítico

2.6 Caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales

Las técnicas de caracterización de materiales son fundamentales en el avance científico, ya que permiten comprender y analizar las propiedades físicas, químicas y composicionales de los materiales.

A continuación, se mencionan los principios básicos de las técnicas de caracterización que se emplearán para el desarrollo de esta investigación.

2.6.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva que proporciona información sobre la disposición de los átomos en un material cristalino, las dimensiones de la red cristalina, la estructura y la composición química de un material [21].

Se basa en la interferencia de ondas de rayos X dispersadas elásticamente por una serie de átomos orientados a lo largo de una dirección particular de un cristal.

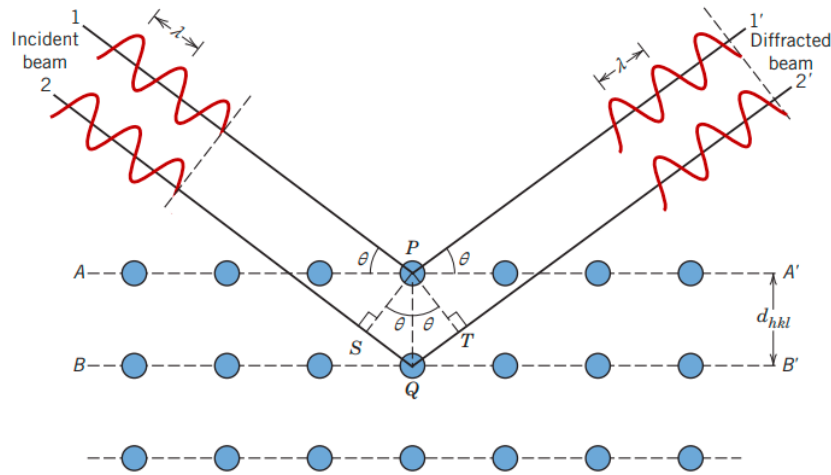
Su fundamento está en la relación de intensidad y ángulo de difracción de las señales detectadas como consecuencia de la interacción de un haz de rayos X con la muestra, es decir, el fenómeno de interferencia (destruktiva y constructiva) de radiación de rayos X dispersados que luego se detecta y se procesa para mostrar un patrón de difracción.

La ley de Bragg establece las condiciones en las que ocurrirá la dispersión de acuerdo con criterios geométricos definidos por los índices de Miller, se representa a través de la siguiente expresión:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Donde se tiene que n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción o ángulo de Bragg.

La figura 2.3 representa el proceso de difracción de rayos X en dos planos paralelos de átomos $A-A'$ y $B-B'$ donde se incide un haz de rayos X de longitud de onda λ con un ángulo θ los cuales son dispersados por los átomos P y Q.



2.3 Difracción de rayos X por los planos (A-A' y B-B') [22]

Cuando se cumplen las condiciones de la Ley de Bragg los rayos X se difractan generando un patrón que depende de la disposición de los átomos dentro de la muestra.

Cada fase del material produce un patrón de difracción único debido a su disposición atómica, por lo que las imperfecciones en la muestra afectan el patrón de la señal difractada. A partir del patrón de difracción se puede identificar el tipo y la cantidad de la fase cristalina del material, es decir, identificar si el material es amorfo, policristalino o monocristalino, así como el grupo espacial (fase).

El ancho del pico revela el tamaño del cristalito promedio, los picos agudos indican un gran tamaño de cristalito mientras que los picos anchos indican cristalitos más pequeños. El término cristalito se refiere a los dominios de materia presentes en estado sólido, los cuales tienen la misma estructura y la misma orientación cristalográfica formando sólidos policristalinos [23]

Para identificar las fases presentes en un material se comparan los patrones de difracción obtenidos con las bases de datos cristalográficas estándar como al perteneciente al centro internacional de datos de difracción (ICDD por sus siglas en inglés) [24].

2.6.2 Micro Raman

El micro-Raman es una técnica no destructiva y no invasiva basada en la interacción entre la luz y la materia. Permite estudiar los cambios estructurales y la composición de los grupos funcionales, ya que depende de interacciones electrón-fonón.

La técnica consiste en utilizar una luz de una sola longitud de onda (generalmente se utiliza un láser verde de 532 nm) sobre una muestra. Cuando los fotones interactúan con una molécula se produce un cambio en la longitud de onda, la diferencia entre la energía del fotón incidente y el fotón dispersado se denomina desplazamiento Raman [25]. Los fotones dispersados se recogen y analizan midiendo variaciones en las frecuencias vibracionales como consecuencia del cambio de energía del haz incidente en relación con la del dispersado [26, 27] con estos datos se genera un espectro; los resultados proporcionan datos de los modos vibracionales de las moléculas de la muestra. Las propiedades de estos modos vibracionales estarán determinadas por la masa, el tipo de enlaces, la simetría de los átomos, etc [28].

La técnica tiene ventajas como operar desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, permite trabajar en condiciones extremas de presión y temperatura, además de poder trabajar con cantidades mínimas de muestra, permite realizar estudios en disoluciones acuosas y en condiciones críticas.

Aunque la microscopía Raman ofrece información química (así como estructural y conformacional) con alta resolución, no es suficiente cuando se trata de fenómenos, moléculas y enlaces desde unos pocos angstroms hasta unos pocos nanómetros, por lo que se necesita uso de algunas otras técnicas [29].

2.6.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos desde la escala micrométrica hasta la nanométrica. Además, se

obtienen imágenes tipo tridimensionales y se emplea para la caracterización de una amplia variedad de materiales.

La técnica se fundamenta en el análisis de un micro volumen que es irradiado por un haz de electrones, el cual puede barrer una superficie para determinar su morfología y realizar un análisis de su composición.

Se emplea un haz de electrones focalizado que barre una superficie y determina su morfología, además de la composición química de los materiales.

La formación de las imágenes SEM son producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra. La interacción del haz de electrones con la muestra da lugar a la formación de diversas señales que son detectadas, algunas de estas son los electrones secundarios (SE). Estos son los electrones que provienen de la superficie de la muestra debido a la ionización de los átomos a causa de la radiación primaria incidente.

Los electrones retrodispersados (BSE) son aquellos que vienen de la dispersión elástica de los electrones con la muestra. Estas señales aportan información cualitativa de la composición de la muestra, debido a que la señal emitida se encuentra relacionada con el número atómico (Z) de los componentes de la muestra. Por último, están los Rayos X, los cuales son generados como consecuencia de la remoción de un electrón de los orbitales más internos, los cuales permiten identificar y cuantificar la abundancia de elementos en la muestra.

La técnica puede trabajar con muestras como películas delgadas, partículas microscópicas, muestras biológicas, muestras húmedas o muestras no conductoras, aunque estas son un tipo de muestras especiales que requieren una preparación. También puede trabajar con material en volumen, sólidos, conductores o semiconductores [30].

2.6.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de XPS proporciona información sobre la composición elemental de un material, permite un análisis cuantitativo y cualitativo que además proporciona

el estado químico de los elementos de la superficie del material, excepto el hidrógeno y helio utilizando un haz de rayos X.

Con esta técnica se pueden analizar varios tipos de materiales como metales, aleaciones, materiales cerámicos, polímeros, vidrios, semiconductores, y cualquier superficie compatible con sistemas de ultra-alto vacío [31].

La técnica consiste en analizar los fotoelectrones emitidos después de exponer las muestras a un haz de rayos X. La interacción entre la muestra y el haz de rayos X provoca la emisión de electrones con distintas energías. El espectro se obtiene midiendo la energía cinética que proporciona la energía de enlace y el número de electrones que escapan de la superficie de dichos materiales y solo analiza la composición elemental de la superficie debido a que tiene un perfil de profundidad cercano a 10 nm [32, 33].

2.7 Bibliografía

- [1] Hill, N. A. (2000). Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal Of Physical Chemistry B*, 104(29), 6694-6709. <https://doi.org/10.1021/jp000114x>
- [2] Ferroelectricity: 100 years on. (2020, November 10). *Physics World*.
- [3] Yang, S. Y., Martin, L. W., Byrnes, S. J., Conry, T. E., Basu, S. R., Paran, D., Reichertz, L., Ihlefeld, J., Adamo, C., Melville, A., Chu, Y.-H. ., Yang, C.-H. ., Musfeldt, J. L., Schlom, D. G., Ager, J. W., & Ramesh, R. (2009). Photovoltaic effects in BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 95(6), 062909. doi 10.10631.3204695
- [4] Schönweger, G., Islam, M. R., & Fichtner, S. (2023). Structural and ferroelectric properties of Al_{1-x}Sc_xN. En *Semiconductors and semimetals* (pp. 71-99). <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2023.09.017>.
- [5] Askeland, D. R., Humberto, J., Fulay, P. P., Wright, W. J., & Jorge Hernández Lanto. (2012). *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage Learning.
- [6] Singh, G., Sharma, M., Bowen, C., & Rahul Vaish. (2022). Ferroelectric ceramics and glass ceramics for photocatalysis. *Elsevier EBooks*, 297–322. doi.org/10.1016/b978-0-323-89956-7.00019-x
- [7] Coey, J. M. D. (2005). d₀ ferromagnetism. *Solid State Sciences*, 7(6), 660-667. doi.10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.0122
- [8] Marghussian, V. (2015). Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics. *Nano-Glass Ceramics*, 181–223. doi b978-0-323-35386-1.00004-9
- [9] Coey, J. M. D. (2005). ferromagnetism. *Solid State Sciences*, 7(6), 660–667. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.012
- [10] Vahak Marghussian. (2015). *Nano-Glass Ceramics*. William Andrew.
- [11] Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). *Multiferroic and magnetoelectric materials*. *Nature*, 442(7104), 759–765. doi:10.1038/nature05023
- [12] Huang, W., Yang, S., & Li, X. (2015). *Multiferroic heterostructures and tunneling junctions*. *Journal of Materiomics*, 1(4), 263–284. doi:10.1016/j.jmat.2015.08.002
- [13] Achary, S. N., Jayakumar, O. D., & Tyagi, A. K. (2012). *Multiferroic Materials*. *Functional Materials*, 155–191. doi:10.1016/b978-0-12-385142-0.00004-0

- [14] Jitendra Pal Singh, Keun Hwa Chae, Ramesh Chandra Srivastava, & Ovidiu Florin Caltun. (2023). *Ferrite Nanostructured Magnetic Materials*. Woodhead Publishing.
- [15] Fischer, P. (2011). *Exploring nanoscale magnetism in advanced materials with polarized X-rays*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72(5), 81–95. doi:10.1016/j.mser.2011.03.002
- [16] Yang, S. Y., Martin, L. W., Byrnes, S. J., Conry, T. E., Basu, S. R., Paran, D., Reichertz, L., Ihlefeld, J., Adamo, C., Melville, A., Chu, Y.-H., Yang, C.-H., Musfeldt, J. L., Schlom, D. G., Ager III, J. W., & Ramesh, R. (2009). Photovoltaic effects in BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 95(6), 062909. doi.org/10.1063/1.32046952
- [17] Nieto, A., Ortiz, F., Caneiro, A., J, S. G., & Villaquirán, C. F. (2016). Efecto de la sustitución catiónica en las propiedades estructurales, microestructurales y magnéticas del sistema bifeo₃. *Revista Latinoamericana de Metalurgia Y Materiales/Revista Latinoamericana de Metalurg a Y Materiales*, 36(2), 144–154.
- [18] Silva, J., Reyes, A., Esparza, H., Camacho, H., & Fuentes, L. (2011)1. BiFeO₃: A review on synthesis, doping and crystal structure2. *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, 126(1), 47-59. doi.org/10.1080/10584587.2011.5749863
- [19] Patil, P. S. (1999). *Versatility of chemical spray pyrolysis technique*. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3), 185–198. doi:10.1016/s0254-0584(99)00049-8
- [20] Rahemi Ardekani, S., Sabour Rouh Aghdam, A., Nazari, M., Bayat, A., Yazdani, E., & Saievar-Iranizad, E. (2019). A Comprehensive Review on Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique: Mechanism, Main Parameters and Applications in Condensed Matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104631. doi:10.1016/j.jaap.2019.104631
- [21] Mohamed, M. A., Hir, Z. A. M., Mokthar, W. N. A. W., & Osman, N. S. (2019). Features of metal oxide colloidal nanocrystal characterization. En *Elsevier eBooks* (pp. 83-122). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813357-6.00008-5>
- [22] Callister Jr., W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering: An introduction* (10th Australia and New Zealand ed., p. 84). Wiley.

- [23] Hassanzadeh-Tabrizi, S. (2023). Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal Of Alloys And Compounds*, 968, 171914. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171914>
- [24] Sergio Tonini Button, & Saleem Hashmi. (2014). Comprehensive materials processing. 3, Advanced forming technologies. Elsevier.
- [25] The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2025, 8 septiembere). Raman effect |Definition & Facts. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/Raman-effect>
- [26] Faust, J. A., & House, J. E. (2018b). Physical chemistry of gas-liquid interfaces. Elsevier.
- [27] Prats-Mateu, B., & Gierlinger, N. (2016). Tip in-light on: Advantages, challenges, and applications of combining AFM and Raman microscopy on biological samples. *Microscopy Research and Technique*, 80(1), 30–40. <https://doi.org/10.1002/jemt.22744>
- [28] Jimenez-Sandoval, S. (2000). Micro-Raman spectroscopy: a powerful technique for materials research. *Microelectronics Journal*, 31(6), 419-427. [https://doi.org/10.1016/s0026-2692\(00\)00011-2](https://doi.org/10.1016/s0026-2692(00)00011-2)
- [29] Huebschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R., & Herrmann, G. (2016). *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (Nde) Methods* (pp. 17–43). Woodhead Publishing Ltd.
- [30] Krishna, D. N. G., & Philip, J. (2022). Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances*, 12, 100332. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>
- [31] Raphaël Cornu, Gautier, L., & Arnaud Béduneau. (2023). *Preparation and characterization of PLGA nanoparticles*. 27–54. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-91215-0.00012-1>

[32] Karak, N. (2019). Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*, 1–45.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814615-6.00001-1>

[33] Graf, M. E., Sepliarsky, M. C., & Stachiotti, M. G. (2013). Development of an atomistic model for BiFeO₃. *Anales AFA*, 23(2), 71–74.

<https://doi.org/10.31527/analesafa.2013.23.2.71>

Capítulo 3

Proceso

experimental

En este capítulo se presenta el proceso utilizado para obtener las heteroestructuras ITO/BFO/Si/Au, objeto del análisis en la presente tesis, las cuales se muestran en la Figura 3.1.

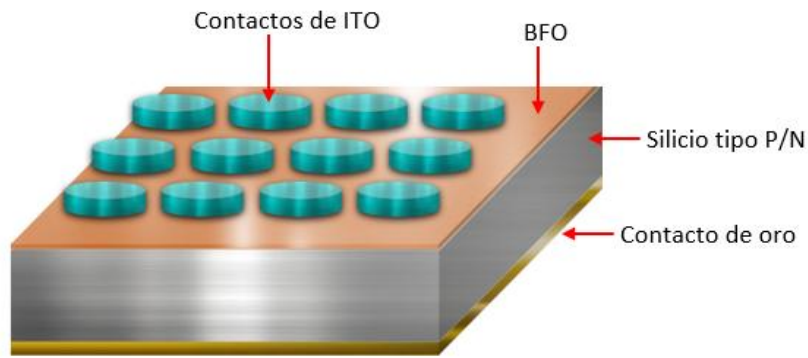


Fig. 3.1 Heteroestructura ITO/BFO/Si

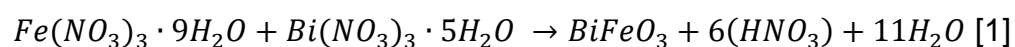
De manera general, el procedimiento para obtener las heteroestructuras ITO/BFO/Si/Au consta en primer lugar de la fabricación de las soluciones utilizadas para depositar el BFO e ITO, posteriormente se realiza la limpieza de los sustratos utilizados sobre los que posteriormente se depositaron las microestructuras. Lo siguiente a realizar es el depósito de BFO utilizando la técnica de rocío pirolítico. Finalmente, utilizando esta misma técnica se procede a efectuar el depósito de los contactos superiores de ITO y la colocación de los contactos posteriores de oro empleando un sistema de sputtering DC. Este proceso se describe de manera detallada a continuación.

3.1 Fabricación de soluciones

3.1.1 BiFeO₃

En el presente estudio se propone la obtención de BiFeO₃ mediante la técnica de rocío pirolítico con variaciones en el contenido de bismuto, con el objetivo de analizar la influencia de estos cambios en las propiedades ópticas, estructurales,

morfológicas y eléctricas del material. Para ello, se planteó incrementar y disminuir el contenido de bismuto mediante la creación de siete soluciones precursoras diferentes (una solución de BFO base, tres con incremento en la cantidad de bismuto y tres con disminución de la cantidad de bismuto mostradas en la Figura 3.2). La primera solución corresponde a la necesaria para obtener el BFO (BiFeO_3) sin modificaciones en el contenido de bismuto (BFO 0 %). Para la preparación de esta solución, se empleó nitrato de bismuto pentahidratado (98 %) (Sigma-Aldrich CAS: 10035-06-0) y nitrato de hierro nonahidratado (98 %) (Sigma-Aldrich CAS: 7782-61-8), lo que dio lugar a la siguiente reacción:



Además, se utilizó una molaridad de 0.3 M, según la cual se determinó la cantidad de gramos requerida de cada reactivo. En el caso del nitrato de hierro, una vez pesado, se disolvió en agua desionizada utilizando una tina ultrasónica como medio agitador. Para el nitrato de bismuto, se agregaron unas gotas de ácido nítrico hasta disolver los cristales de material. Una vez disueltos ambos reactivos, se procede a la mezcla de estos en un vaso de precipitados. Posteriormente, se añade agua desionizada a la solución hasta alcanzar el volumen requerido y se deja en reposo durante un día con la finalidad de asegurar que no ocurra ninguna precipitación lo cual indicaría que no hubo una completa disolución de los reactivos.



Fig. 3.2 Soluciones de BFO 0.3 M

Para la preparación de las seis soluciones restantes se siguió el proceso descrito anteriormente para la solución BFO 0 %, excepto por la cantidad de bismuto utilizada en cada solución. En las soluciones con incremento de bismuto, se utilizó un porcentaje en peso extra de nitrato de bismuto pentahidratado del 5%, 10% y 15% respecto a la cantidad calculada para la solución BFO 0 % y se les dio la nomenclatura de BFO +5%, BFO +10% y BFO +15% respectivamente. En el caso de las soluciones con deficiencia de bismuto, la cantidad de nitrato de bismuto pentahidratado se redujo en un 5%, 10% y 15% respecto a la cantidad calculada para el BFO 0 %, a estas soluciones se les dio la nomenclatura de BFO -5%, BFO -10% y BFO -15% respectivamente.

3.1.2 ITO

Fue preparada una solución de Cloruro de Estaño dopado con Indio (ITO) con un porcentaje de 8% de Estaño a una molaridad de 0.1 M. Para preparar la solución de ITO 0.1 M se utilizó cloruro de indio (InCl_3) y cloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ambos materiales fueron disueltos utilizando metanol como solvente, para ellos se hizo uso de una tina ultrasónica. Las soluciones y se retiraron de ella hasta que no quedó material visible sin disolver. Al igual que con las soluciones de BFO, la solución de ITO se dejó reposar un día antes de ser utilizada.

3.2 Formación de heteroestructuras ITO/BFO/Si/Au

3.2.1 Depósito de microestructuras de BFO

Para el depósito de las microestructuras de BFO utilizando la técnica de rocío pirolítico se utilizaron como sustrato obleas de silicio de tipo n y de tipo p con una resistividad de 1 a 10 ohms-cm y orientación (1 0 0), las cuales fueron sometidas a un proceso de limpieza estándar para obleas de silicio el cual consistió en el

desengrasado y la eliminación de residuos orgánicos mediante los procesos RCA1 y RCA2. El proceso detallado de limpieza se muestra en el Anexo 1.

Como pruebas preliminares para la obtención del material, fue necesario determinar la temperatura a la que se efectuarían los depósitos, para lo cual con las soluciones previamente preparadas se seleccionaron cinco temperaturas de sustrato para el depósito; 91°C, 92°C, 100°C, 105°C y 110°C (Figura 3.3), esto con base en reportes previos de la obtención del BFO utilizando el mismo sistema [1]. Posteriormente, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en un ambiente de oxígeno a una temperatura de 550°C durante una hora. Después de realizar el tratamiento térmico, se seleccionó la muestra depositada a 105°C tomando en consideración la adherencia, estabilidad y saturación de las microestructuras obtenidas.

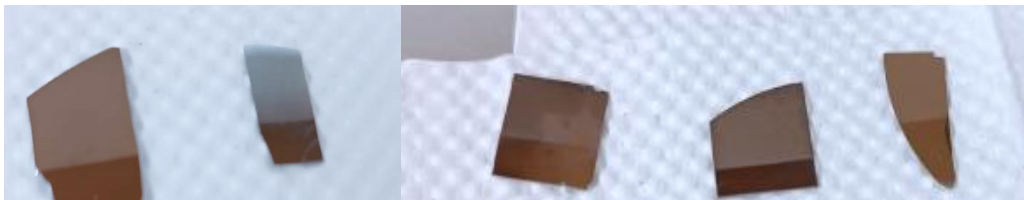


Fig. 3.3 Depósitos prueba de microestructuras BiFeO₃

Una vez determinado el parámetro de temperatura de sustrato, se seleccionaron tres tiempos de depósito para cada solución, utilizando 5, 10 y 15 minutos. Por lo tanto, tomando en consideración las 7 soluciones fabricadas (BFO 0%, BFO +5%, BFO +10%, BFO +15%, BFO -5%, BFO -10% y BFO -15%) y los tres tiempos de depósito, se obtienen un total de 21 depósitos sobre 2 sustratos diferentes, teniendo por lo tanto un total de 42 muestras.

En la tabla 1 se presentan las muestras de BFO depositadas sobre silicio tipo p y su etiquetado. Se utilizó el mismo sistema de etiquetado para las 22 muestras de BFO depositadas sobre silicio tipo n cambiando la última letra de la nomenclatura por una "N".

Tabla 1. Etiquetado de los depósitos de BFO sobre silicio tipo P

Tiempo	5 minutos	10 minutos	15 minutos
Concentración			
-15%	BFO -15% 5 P	BFO -15% 10 P	BFO -15% 15 P
-10%	BFO -10% 5 P	BFO -10% 10 P	BFO -10% 15 P
-5%	BFO -5% 5 P	BFO -5% 10 P	BFO -5% 15 P
0%	BFO 0% 5 P	BFO 0% 10 P	BFO 0% 15 P
5%	BFO 5% 5 P	BFO 5% 10 P	BFO 5% 15 P
10%	BFO 10% 5 P	BFO 10% 10 P	BFO 10% 15 P
15%	BFO 15% 5 P	BFO 15% 10 P	BFO 15% 15 P

3.2.2 Depósito de contactos superiores de ITO

Para obtener la película de ITO utilizada como contacto en las estructuras ITO/BFO/Si-p e ITO/BFO/Si-n, se realizaron pruebas preliminares para el depósito a un tiempo de 5 minutos utilizando la técnica de rocío pirolítico y la solución previamente descrita, haciendo variaciones en la temperatura de sustrato desde 290°C hasta 330°C con incrementos de 10°C, las películas obtenidas se muestran en la Figura 3.4.

Una vez concluidas las pruebas de depósito de ITO, estas fueron medidas utilizando un sistema Keithley 4200 SCS con el fin de observar cuál de esas condiciones presentaba una mejor conducción eléctrica. A partir de esto se determinó que la temperatura de depósito con mejores resultados era la prueba a 320°C. Finalmente, el tiempo de depósito de los contactos de ITO sobre el BFO fue

modificado a 10 minutos con la temperatura de 320°C, para este tiempo se obtiene una película de 576.25 nm de espesor.

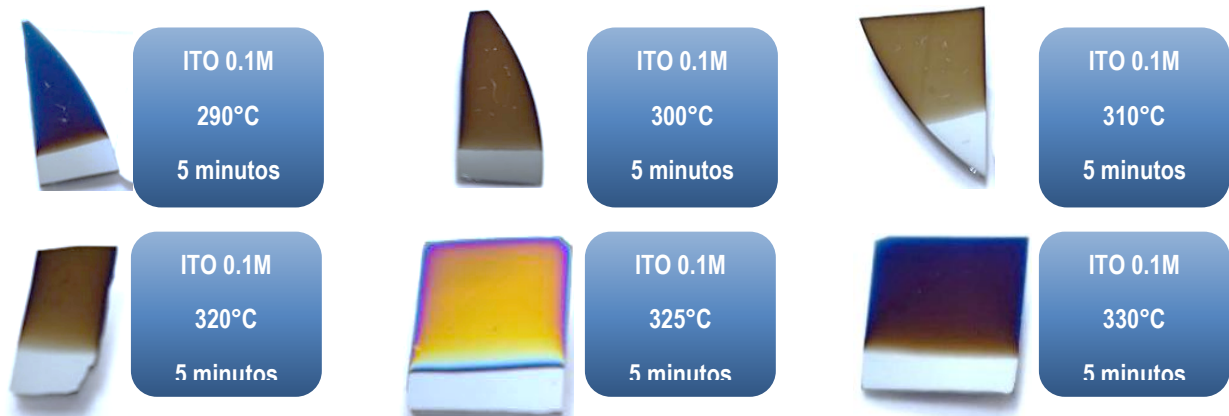


Fig. 3.4 Muestras control de ITO

Una vez obtenidas las 42 muestras planteadas en la tabla 1, se procedió a depositar por encima de las microestructuras de BFO la película de ITO con las condiciones descritas previamente. Para crear los contactos de ITO se utilizó una mascarilla con patrones circulares de diámetro de 2 mm, quedando los contactos superiores como se ejemplifica en la Figura 3.5.

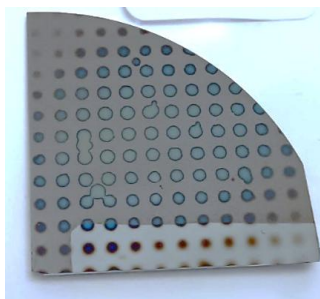


Fig. 3.5 Contactos de ITO 0.1 M

3.2.3 Depósito de contactos posteriores de oro

Finalmente, para el contacto posterior de la heteroestructura se depositó una película de oro utilizando un sistema de Sputtering DC Denton Vacuum Desk V, los

parámetros de depósito utilizados fueron una presión de vacío de 50 mTorr, una corriente DC de 25 mA y tiempo de 10 minutos (espesor de 90 nm), el blanco cuenta con una pureza 4N y los depósitos obtenidos se muestran en la Figura 3.6 b)

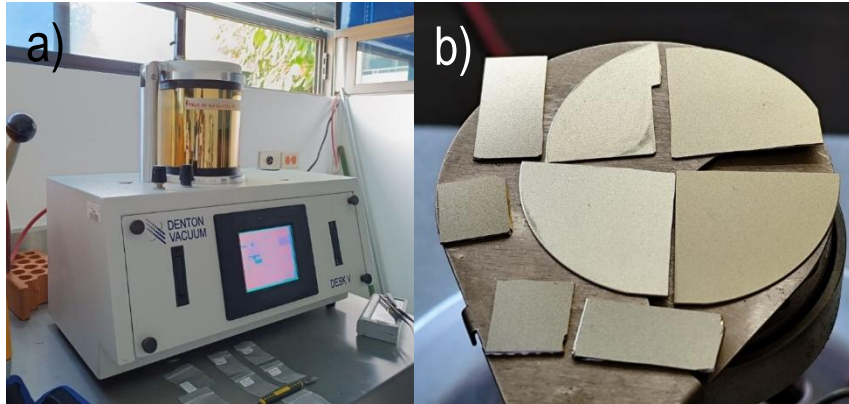


Fig. 3.6 a) Sputtering b) Contacto de oro depositado

3.3 Bibliografía

[1] Hernandez Simon, Z. J., Luna Lopez, J. A., Hernandez De La Luz, J. A., Mendoza Conde, G. O., Leyva, K. M., Raymond Herrera, O., Moreno Moreno, M., Martinez Hernandez, H. P., & Flores, E. (2023). *Outstanding photoelectrical response in BiFeO₃ hollow microspheres deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique*. SSRN. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4333525>

Capítulo 4

Resultados y análisis
de las
caracterizaciones
estructurales,
morfológicas y
composicionales del
 BiFeO_3

4.1 Espectros de Difracción de Rayos X (XRD)

Teniendo en consideración las aportaciones en la caracterización de materiales que se pueden obtener de la técnica de XRD, se realizaron mediciones a todas las muestras depositadas a 15 minutos correspondientes a todas las variaciones de bismuto utilizado en cada una de ellas y que fueron descritos en el proceso experimental (0%, 5%, -5%, 10%, -10%, 15% y -15%). Únicamente se utilizó este tiempo de depósito debido a que acorde a lo encontrado en investigaciones anteriores, el incremento en el tiempo de depósito para las microestructuras de BFO únicamente aumenta la concentración de microestructuras, sin modificar sus propiedades [1].

El equipo utilizado para realizar las mediciones fue un difractómetro Siemens D-5000 utilizando como condiciones de medición un haz rasante a 1° en un rango 2θ de 20° a 80° , sin embargo, con la finalidad de apreciar de mejor manera los cambios en los picos principales de difracción reportados para el BFO, las imágenes mostradas representan los difractogramas medidos abarcando un rango de 20° a 60° .

Para identificar los materiales presentes en cada una de las muestras se utilizaron las fichas del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).

A continuación, se muestran los difractogramas obtenidos, haciendo una comparación entre ellos para evaluar el impacto de la deficiencia y exceso de bismuto con el que se fabricó cada muestra.

En la Figura 4.1 se muestra el difractograma correspondiente al depósito de BFO sin modificaciones en la cantidad de bismuto (BFO 0%), el cual es tomado como base para la comparación. En el difractograma se observa la presencia del BiFeO_3 con estructura cristalina hexagonal y parámetros de red $a = b = 5.58 \text{ \AA}$ y $c = 13.86 \text{ \AA}$ con ángulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Esto de acuerdo con la coincidencia de los picos de difracción de la ficha ICDD 01-071-2494. Los dos picos principales de BiFeO_3 que están ubicados en 31.72° y 32.01° , corresponden a las orientaciones

cristalinas (104) y (110) respectivamente, siendo esta ultima la orientación preferencial.

También se identifica la presencia de picos de óxidos de bismuto y hierro en dos fases distintas, las cuales son $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ con la ficha ICDD 00-042-0201, sistema cristalino tetragonal, grupo espacial P-421c y número de grupo espacial 114.

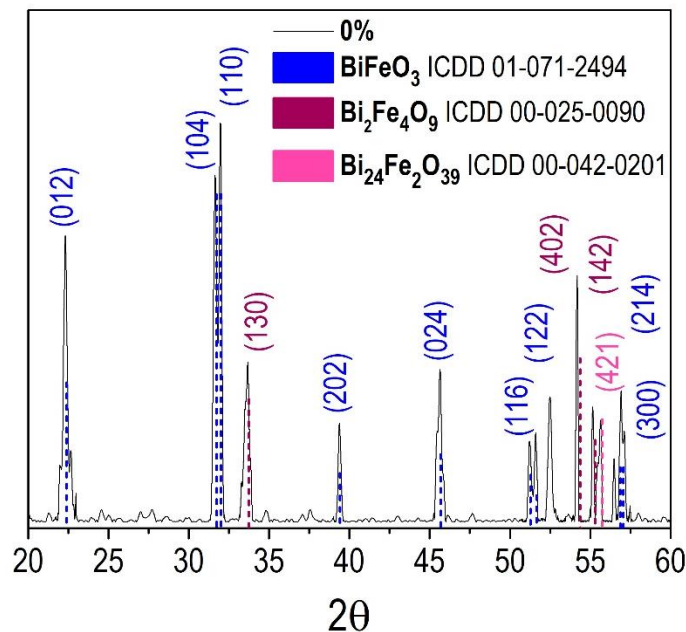


Fig. 4.1 Difractograma de la muestra BFO 0% depositada a 15 minutos

Sus parámetros de red son $a = b = 7.70 \text{ \AA}$ y $c = 5.66 \text{ \AA}$, y ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. De esta fase se encuentra un pico ubicado a 55.73° , además se identifica la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ con la ficha ICDD 00-025-0090, su sistema cristalino es ortorrómbico con grupo espacial Pbam y número de grupo espacial 55. Sus parámetros de red son $a = 7.96 \text{ \AA}$, $b = 8.44 \text{ \AA}$ y $c = 5.99 \text{ \AA}$, y ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. De esta fase se observan tres picos en 33.74° , 55.30° y 54.36° .

Las fases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ son comúnmente reportadas como fases impureza en la formación de BiFeO_3 , siendo la primera la más común dada la cercanía estequiométrica con el BFO [2]. En el caso de la segunda fase cristalina,

esta se forma en presencia de un exceso de bismuto [3] y cómo podemos apreciar en el difractograma, esta se ve identificada únicamente con un pequeño pico de difracción atribuido a la orientación (421), indicando una presencia mínima de esta fase en el material depositado.

En la Figura 4.2 se comparan los difractogramas de las muestras con la nomenclatura -5% y 5%, que corresponden a las que contienen una deficiencia del 5% de bismuto y a las que tienen un exceso del 5% de bismuto. En ambos difractogramas se puede identificar la presencia de BiFeO_3 utilizando nuevamente la ficha ICDD 01-071-2494.

Los tres picos de BiFeO_3 con mayor prominencia en ambas muestras corresponden a la orientación cristalográfica (012), (104) y (110), ubicados en 22.38° , 31.72° y 32.01° respectivamente. En cuanto a las orientaciones cristalinicas preferenciales, estas cambian entre una muestra y otra. La muestra BFO 5% presenta, al igual que la muestra BFO 0%, su orientación cristalina preferencial en el plano (110), mientras que la muestra BFO -5% tiene ahora su orientación preferencial en el plano (104). Como es bien sabido, la posición de los picos en XRD indica la estructura cristalina, mientras la intensidad de los picos muestra la dispersión de cada plano cristalino. En el caso del cambio en la orientación preferencial, los cristalitas pueden adoptar una dirección específica para minimizar el potencial termodinámico durante su crecimiento [4].

También se identifican en el difractograma picos atribuidos a la ficha cristalográfica de óxido de bismuto (Bi_2O_3) ICDD 00-022-0515 (marcados en rojo) los cuales corresponden a la fase tetragonal con parámetros de red $a= 10.94 \text{ \AA}$, $b= 10.94 \text{ \AA}$, $c=11.28 \text{ \AA}$, y ángulos α , β y $\gamma = 90^\circ$. De este material se identifican tres picos ubicados en 27.85° , 32.66° , 55.44° .

Además, se observan dos picos que corresponden al óxido de hierro $\text{Fe}_{8.7}\text{O}_{10}$, con la ficha ICDD 01-071-0161. Perteneciente al sistema cristalino ortorrómbico, con grupo espacial $\text{Abm}2$ y número de grupo espacial 39. Sus parámetros de red son $a = b = c = 21.47 \text{ \AA}$ y ángulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Al comparar estas muestras, se puede apreciar en -5% una disminución en el pico que corresponde al óxido de hierro (362), y un aumento en la intensidad del pico de BiFeO_3 (024), el cual se encuentra en 45.69° .

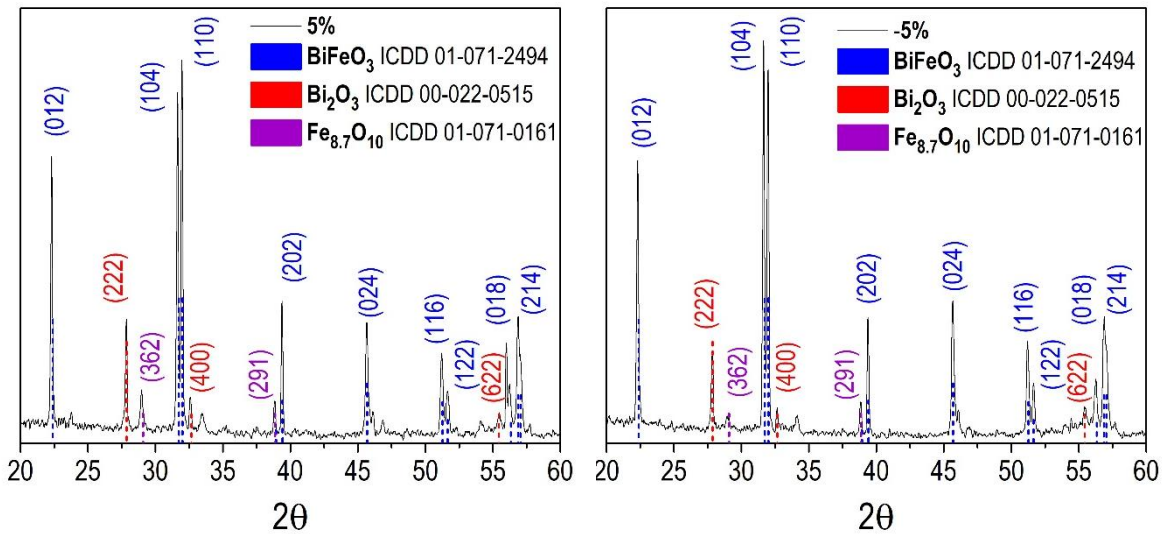


Fig. 4.2 Difractogramas de las muestras a) BFO 5% y b) BFO -5% depositadas a un tiempo de 15 minutos

Para las muestras de 10% y -10% depositadas a 15 minutos, los difractogramas correspondientes se observan en la Figura 4.3 con los incisos a) y b) respectivamente. En ellos se pueden identificar picos similares a las muestras de -5% y 5% correspondientes a las fases de ferrita de bismuto (BiFeO_3), óxido de bismuto (Bi_2O_3) y óxido de hierro ($\text{Fe}_{8.7}\text{O}_{10}$). Comparando ambos difractogramas se observa que la orientación preferencial de la fase BiFeO_3 es diferente para ambos porcentajes, teniendo una orientación preferencial en el plano (104) para el 10% y una orientación preferencial en el plano (110) para la muestra a -10%. Contrastando esto con las muestras a 5% y -5% ocurre nuevamente un cambio en las orientaciones preferenciales al incrementar o disminuir el porcentaje de bismuto.

Respecto a las fases impureza, hay una disminución marcada en la intensidad de los picos para el Bi_2O_3 en ambos porcentajes, mientras que para la fase $\text{Fe}_{8.7}\text{O}_{10}$ también ocurre una ligera disminución en la intensidad de los picos, sin embargo, para la muestra a -10% respecto a la de -5% esto es prácticamente

imperceptible. Finalmente, se aprecia que el pico de Bi_2O_3 con orientación (622) desaparece en la muestra de 10% y, por el contrario, en la de -10% desaparece el pico orientado en el plano (400).

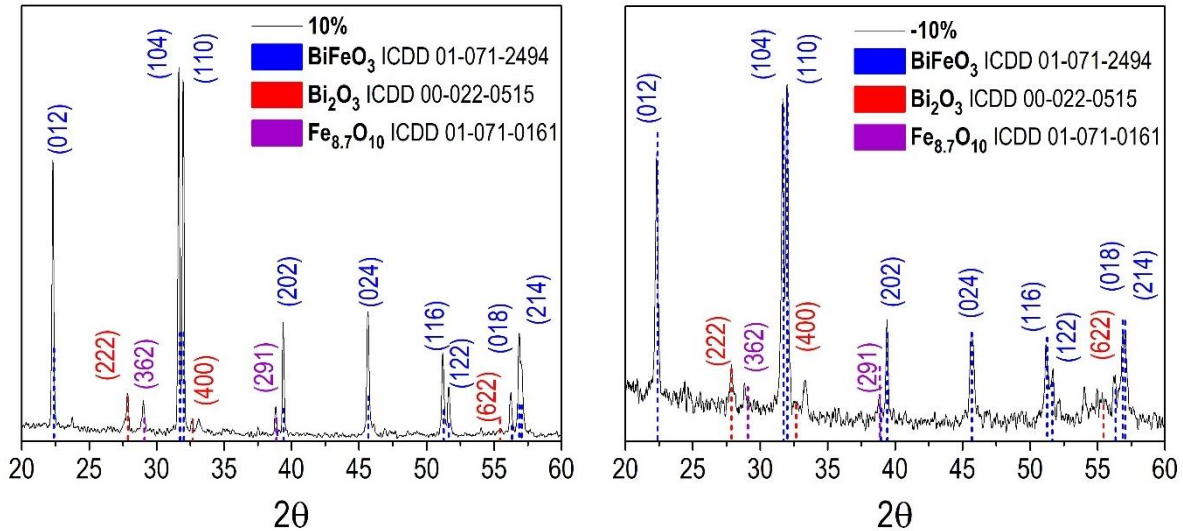


Fig. 4.3 Difractogramas de las muestras BFO 10% y -10% depositadas a 15 minutos

En la Figura 4.4 se muestran los difractogramas de las muestras de BFO 15% y -15% depositadas a 15 minutos, donde se identifican picos correspondientes a los compuestos mencionados anteriormente.

En la muestra de -15% el contenido de óxido de bismuto (Bi_2O_3) disminuye, esto se observa con la desaparición de los picos (400) y (622) ubicados en 32.66° y 55.44° respectivamente, sin embargo, se observa un aumento en la intensidad del pico correspondiente a óxido de hierro (362) al compararlo con la muestra a -10%, o cual es coherente ya que es la muestra con menor contenido de bismuto y este cristaliza en la fase de BiFeO_3 reduciendo así la formación de Bi_2O_3 , de igual forma, el incremento de la intensidad de los picos de óxido de hierro se asocia con la reducción en el porcentaje de bismuto.

En el caso de la muestra a 15% de exceso de bismuto, se muestra un incremento en la intensidad del pico atribuido a la orientación (222) del Bi_2O_3 , mientras que casi desaparece la orientación (362) del $\text{Fe}_{8.7}\text{O}_{10}$.

Para las orientaciones preferenciales del BiFeO₃ estas se mantienen iguales a las descritas en la Figura 4.3, donde para un incremento de la cantidad de bismuto la orientación preferencial es la (104) y al disminuir la cantidad de bismuto la orientación cambia a la (110), es importante destacar que la diferencia entre las orientaciones (104) y (110) es mínima.

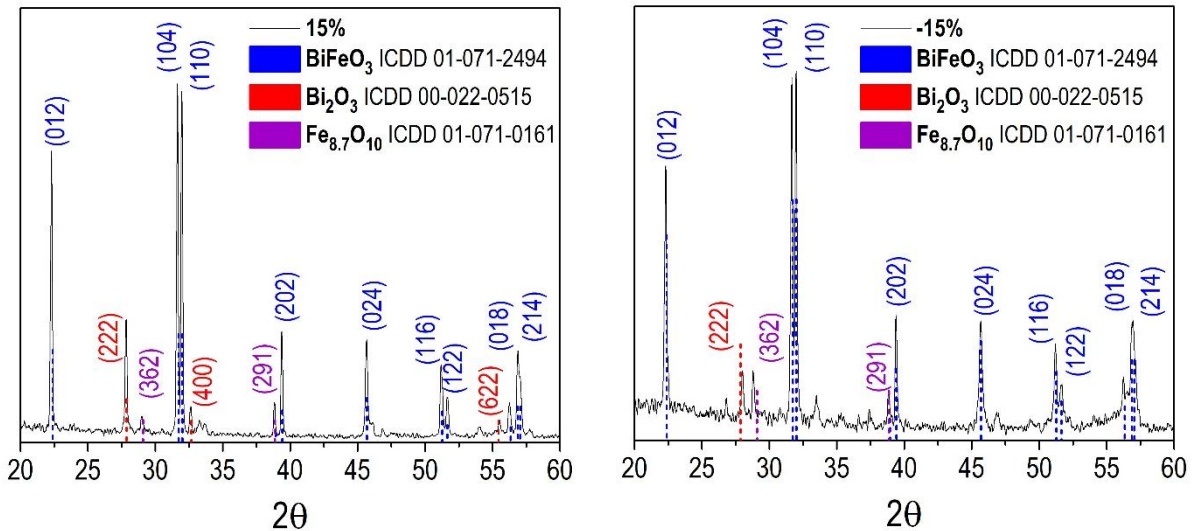


Fig. 4.4 Difractogramas de las muestras BFO 15% y -15% depositadas a 15 minutos

Con la finalidad de realizar un análisis más profundo respecto a los cambios que representan cada uno de los diferentes porcentajes de contenido de bismuto, se procedió a calcular el tamaño de cristalito del BFO obtenido en cada uno de los difractogramas. Esto se realizó utilizando el método Williamson-Hall, ya que este presenta la posibilidad de realizar el cálculo de la deformación intrínseca junto con el tamaño de partícula.

En esta metodología se parte del concepto bien conocido en el que el tamaño de los cristalitos y la microdeformación de la red cristalina causan un ensanchamiento de la línea física del pico de difracción de rayos X, lo cual se puede expresar de la siguiente manera:

$$\beta_{Total} = \beta_{Tamaño} + \beta_{Deformacion} \quad (1)$$

Además, esta metodología utiliza el modelo de deformación uniforme en el que se considera la tensión de naturaleza isotrópica, es decir que ocurre una tensión uniforme en todas las direcciones cristalográficas, que se introduce en los nanocristales debido a las imperfecciones. Esta deformación intrínseca afecta el ensanchamiento físico del perfil XRD y este ensanchamiento del pico inducido por la tensión se puede expresar como:

$$\beta_{Deformacion} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (2)$$

Por lo que la expresión (1) puede reescribirse como la ecuación (3), donde β es el ancho total a la mitad de la intensidad máxima para diferentes planos de difracción.

$$\beta = \frac{k\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (3)$$

Reorganizando los términos podemos llegar a la expresión siguiente:

$$\beta \cdot \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4) \quad [5]$$

La cual es la ecuación de una línea recta y en este contexto se conoce como la ecuación del modelo de deformación uniforme. En esta ecuación por lo tanto se puede considerar de acuerdo con su estructura, que en el eje X de la gráfica se muestra la naturaleza isotrópica de los cristales, con el término $(4 \sin \theta)$, mientras que en el eje Y se observa la contribución $(\beta \cdot \cos \theta)$ correspondiente a cada pico de difracción.

Al realizar la gráfica correspondiente de la expresión (4), la intersección de la línea recta proporciona el tamaño de cristalito, mientras que la pendiente proporciona el valor de la deformación. El confinamiento del cristalito en la red conduce a la formación de defectos lo que conduce a la deformación de la red cristalina. Una pendiente negativa en el gráfico del modelo de deformación uniforme indica una contracción en la red cristalina, mientras que la pendiente positiva indica la expansión de la red [6].

En el caso de los cálculos realizados para el BFO reportados en [1] se obtuvo una pendiente negativa, lo que indica una compresión en la red. Mientras que el tamaño de cristalito promedio obtenido de ese trabajo fue de 22 nm. Estos resultados son muy similares a los resultados obtenidos en la presente investigación, donde en todos los porcentajes de impurificado se obtuvo una pendiente negativa, indicando una compresión de la red cristalina, mientras que en el tamaño de cristalito promedio para la muestra BFO 0% fue de 17 nm.

En la Figura 4.5 a) se ejemplifica el cálculo del tamaño de cristalito y de las microdeformaciones mediante el método de Williamson Hall, mientras que el inciso b) se muestran los resultados obtenidos para cada una de las muestras.

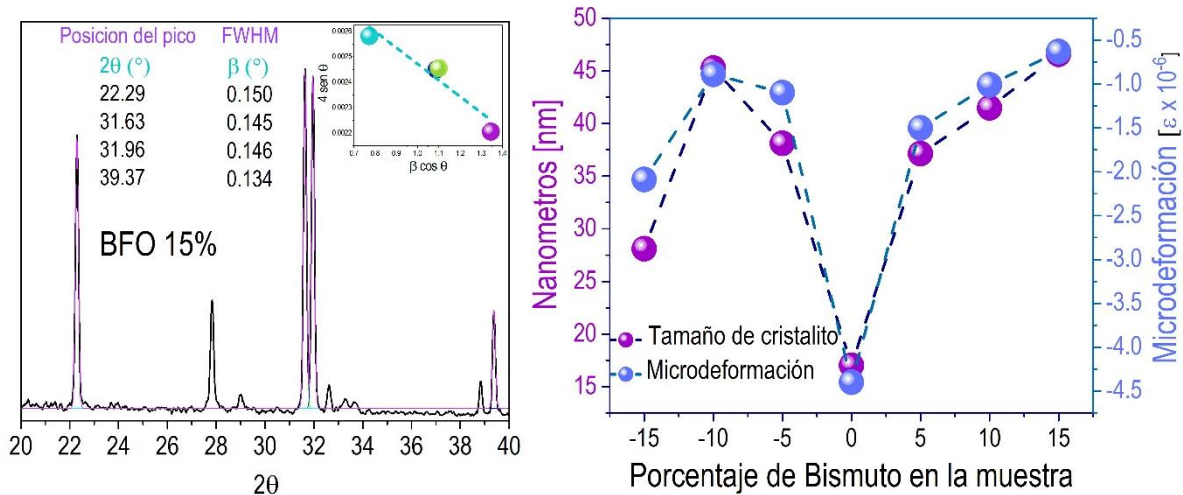


Fig. 4.5 a) Cálculo del tamaño de cristalito mediante el método de Williamson Hall para la muestra BFO 15% b) resultados obtenidos del cálculo del tamaño de cristalito y microdeformaciones para todas las muestras.

De la Figura 4.5 b) se puede apreciar que el tamaño de cristalito más pequeño, así como la microdeformación más grande es para la muestra BFO 0%. Para las muestras con exceso de bismuto se observa que ocurre un crecimiento lineal del tamaño de cristalito conforme aumenta el porcentaje de bismuto, mientras que la deformación en la red cristalina disminuye. En el caso de las muestras con deficiencia de bismuto las muestras BFO -5% y BFO -10% siguen esta tendencia, con un incremento del tamaño de cristalito ligeramente mayor al compararlas con su contraparte con exceso de bismuto. Sin embargo, la muestra BFO -15% no sigue

esta tendencia teniendo el menor tamaño de cristalito y la mayor microdeformación de todas las muestras impurificadas.

El aumento del tamaño de cristalito con la correspondiente disminución de las microdeformaciones de la red cristalina ya ha sido reportado y se atribuye a la coalescencia del material que promueve el crecimiento cristalino lo que produce menos límites de grano y una reducción de algunos defectos como las distorsiones y dislocaciones de la red, que son la fuente de la microdeformación [7,8], por lo que analizando todos los resultados de la caracterización por XRD se puede establecer que el agregar o disminuir la cantidad de bismuto en la solución precursora conduce a una reducción muy drástica de las fases impureza $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$ observadas en la muestra BFO 0%. Y por el contrario estas son reemplazadas por las fases Bi_2O_3 y $\text{Fe}_{8.7}\text{O}_{10}$, las cuales como tendencia general incrementan o disminuyen acorde al contenido de bismuto, especialmente la fase Bi_2O_3 , exceptuando para los casos BFO 10% y BFO -10% en los que la presencia de estas 2 fases es muy similar.

De lo anterior se puede inferir que el aumento en la cantidad de Bismuto segrega las fases impureza $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$, propiciando la cristalinidad en la formación del BFO y la disminución de distorsiones en la red, lo cual modifica las propiedades del BFO, esto será discutido a detalle en las secciones posteriores de la presente tesis.

Para complementar el análisis se realizó el cálculo de tamaño de cristalito para las fases impureza de Bi_2O_3 y $\text{Fe}_{8.7}\text{O}_{10}$ (Fig. 4.6) utilizando la ecuación de Scherrer, donde se relaciona el ancho medio de pico a la mitad de su intensidad máxima (β), el ángulo de Bragg (θ) y la longitud de onda de los rayos X (λ). El cálculo se realiza con la siguiente expresión:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde D es el tamaño del cristalito y k es la constante de Scherrer la cual depende de la forma del cristalito y cuyos valores pueden ir desde 0.89 a 0.94. [9].

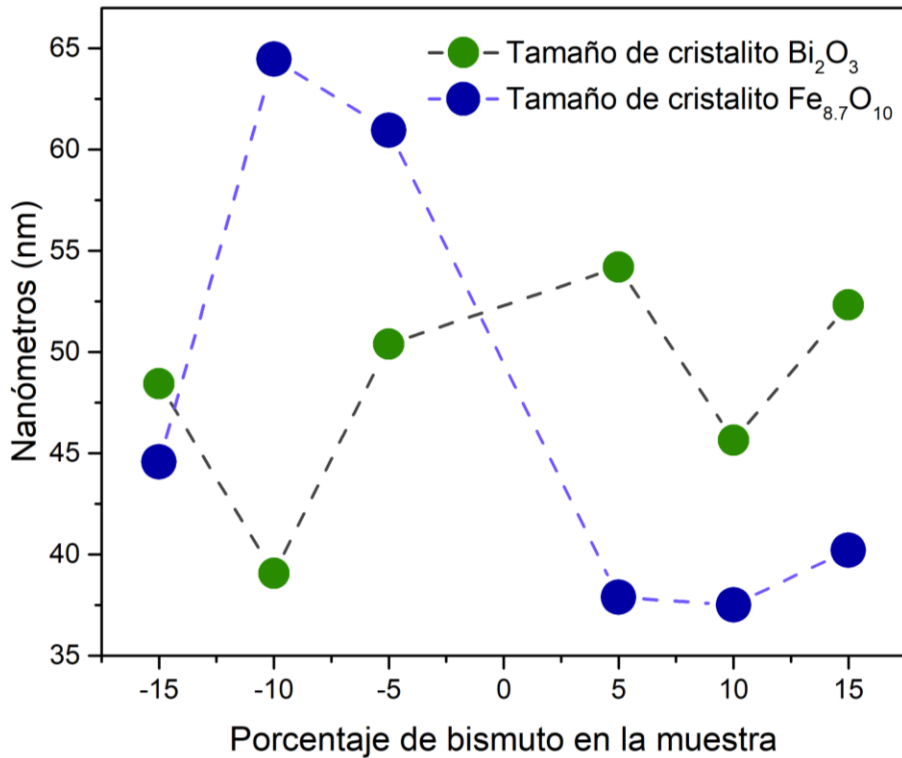


Fig. 4.6 Resultados del cálculo del tamaño de cristalito mediante el método de Scherrer para las muestras con exceso y deficiencia de bismuto.

Los resultados muestran que el tamaño de cristalito de las fases parásitas es mayor al calculado para la fase de BiFeO_3 en algunas muestras. Se observa que las muestras con exceso de Bismuto presentan el menor tamaño de cristalito para $\text{Fe}_{8.7}\text{O}_{10}$, mientras que aquellas con deficiencia tienen un tamaño mayor.

Para la fase de Bi_2O_3 se identifica que el tamaño de cristalito varía en menor medida para todas las muestras, aunque este es ligeramente menor en aquellas con deficiencia de Bismuto, contrario al comportamiento identificado para la fase de óxido de hierro.

4.2 Análisis micro Raman

La técnica de microscopia Raman es importante debido a que permite obtener información sobre la composición química de los materiales, así como información de su estructura.

La teoría de grupos predice los modos vibracionales del BFO como $4A_1+5A_2+9E$, donde los modos A_1 y E son activos en Raman e IR, mientras que los modos A_2 son inactivos [10]. En cuanto a las posiciones de los picos se tienen diversos reportes por ejemplo Fukumura y colaboradores [11] expusieron los 13 modos Raman predichos por la teoría de grupos para BFO que consisten en cuatro modos A_1 a 147, 176, 227 y 490 cm^{-1} y los modos E restantes a 77, 136, 265, 279, 351, 375, 437, 473 y 525 cm^{-1} . Por otro lado, Singh y colaboradores [12] informaron de 10 modos activos Raman para una película delgada epitaxial de BFO orientada (1 1 1) con estructura R3c, los cuales incluyen los modos A_{1-1} , A_{1-2} y A_{1-3} a 136, 168 y 211 cm^{-1} , respectivamente mostrando una fuerte intensidad de dispersión; el modo A_{1-4} a 425 cm^{-1} con una intensidad de dispersión muy débil; y seis modos E a 275, 335, 365, 456, 549 y 597 cm^{-1} con una intensidad de dispersión media. Yuan y colaboradores por su parte, informaron de 10 modos Raman para películas de BFO [13] que consisten en tres modos A_1 a 152, 177 y 224 cm^{-1} , y seis modos E a 270, 298, 354, 473, 554 y 618 cm^{-1} respectivamente [14].

Como se puede apreciar por lo tanto existen ligeras variaciones en cuanto a la posición de los picos atribuidos a cada uno de los modos activos en Raman. Los cambios en las posiciones de los picos, se sabe que dependen del tamaño de las partículas, cambios en los enlaces especialmente con los oxígenos y desorden estructural en las muestras [15]. En el caso de los ensanchamientos de los picos están estrechamente relacionados con el aumento de varios defectos, incluidos las vacantes en la red y los trastornos locales [16].

Otro de los parámetros importantes a considerar en el análisis Raman del BFO es la relación de intensidad entre los modos presentes, el modo A_{1-1} es atribuido de manera importante al modo vibracional entre el bismuto y el oxígeno

(Bi-O₁), por lo que su intensidad está directamente relacionada con la cantidad de estos enlaces. Los modos E-1 y E-2 también se encuentran relacionados con los átomos de bismuto, mientras que los modos A₁-2 y A₁-3 tienen una participación importante de los átomos de hierro. En lo que respecta a los demás modos estos son dominados por los átomos de oxígeno [17].

En cuanto a los resultados obtenidos de las muestras de BFO realizadas se tiene lo siguiente:

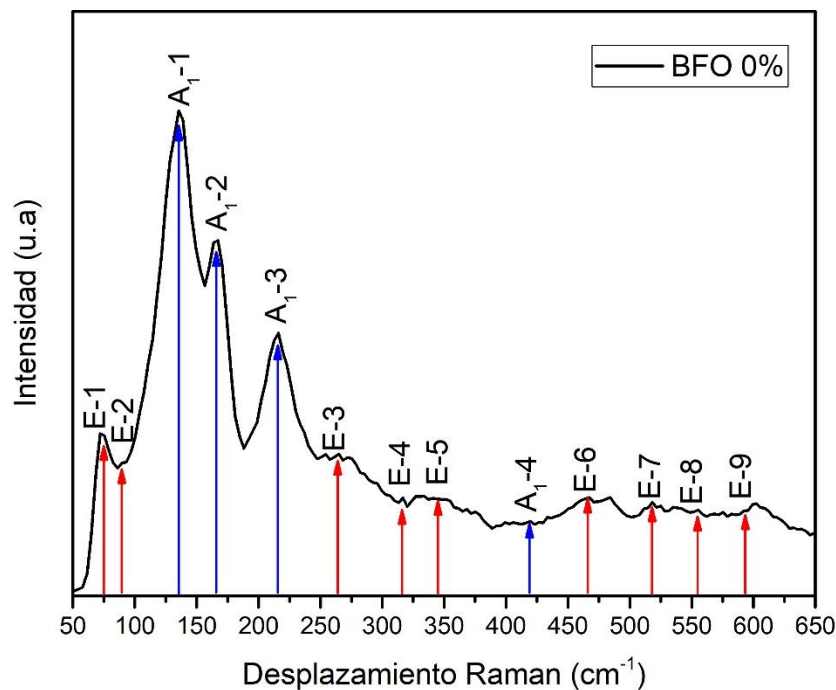


Fig. 4.7 Espectro Raman de la muestra BFO 0%

En la Figura 4.7 se muestra el espectro Raman para la muestra de BFO 0% donde se pueden identificar 13 picos activos que han sido reportados para el BFO, se encuentran 4 modos A (flechas azules) ubicados en A₁-1 137 cm⁻¹, A₁-2 166 cm⁻¹, A₁-3 215 cm⁻¹, A₁-4 419 cm⁻¹ y 9 modos E (flechas rojas), que están en las posiciones E1 75 cm⁻¹, E2 89.5 cm⁻¹, E3 264 cm⁻¹, E4 316 cm⁻¹, E5 345 cm⁻¹, E6 466 cm⁻¹, E7 518 cm⁻¹, E8 554.7 cm⁻¹, E9 595.3 cm⁻¹. La aparición de estos picos

respalda los resultados observados mediante XRD respecto a la presencia del material.

Respecto al ancho de los picos, se observa un pico muy ancho que solapa los modos A₁-1 y A₁-2, por lo que esta muestra estructuralmente presenta diversos defectos que pueden ser atribuidos como se mostró en los resultados de XRD a las fases impureza Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₄Fe₂O₃₉, puesto que ambos modos representan las contribuciones de bismuto y hierro respectivamente. En cuanto a la relación de intensidad se observa que esta es muy cercana entre los modos A₁-1 y A₁-2, que se ha reportado está relacionada con una disminución de tamaño de partícula.

En la Figura 4.8 se encuentran los espectros de las muestras de 5%, 10% y 15%, donde ahora se encontraron 12 modos vibracionales para las muestras de 5% y 10% en lugar de los 13 mencionados antes, ya que el pico E-2 desaparece, que como se mencionó anteriormente, este pico se encuentra ligado a los átomos de bismuto, por lo que comparándolo con los resultados de XRD su desaparición podría estar relacionada con la desaparición de la fase Bi₂₄Fe₂O₃₉. Para la muestra de 15% se encontraron 11 modos vibracionales, ya que además del pico E-2, también desaparece el pico A₁-4 relacionado con los átomos de oxígeno, indicando posiblemente una disminución de defectos.

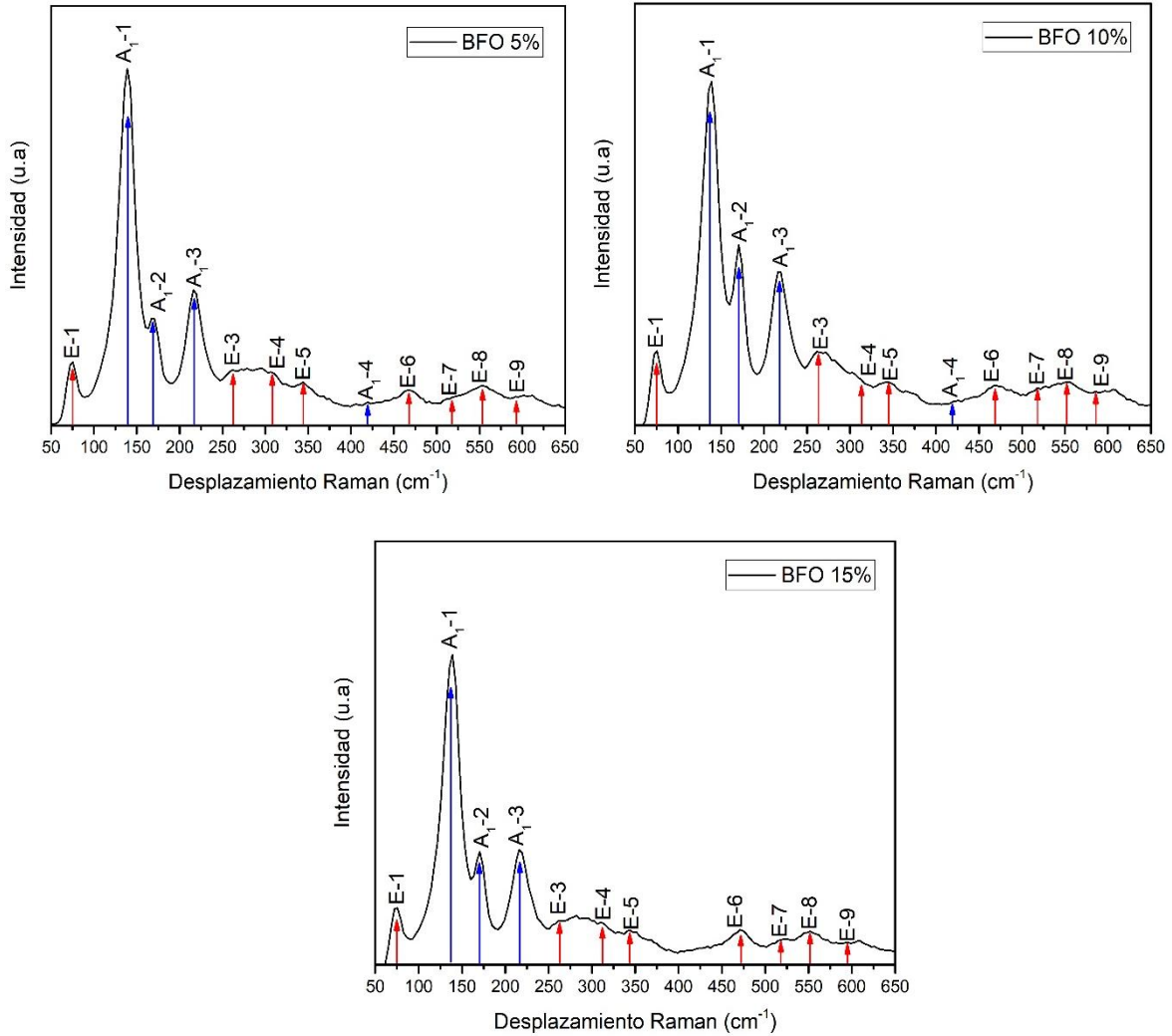


Fig. 4.8 Espectros Raman de las muestras BFO 5%, 10% y 15% depositadas a 15 minutos

Es importante mencionar que la intensidad del modo A_{1-2} se ve disminuida en prácticamente todas las muestras con exceso de bismuto, recordando que se encuentra atribuido a los átomos de hierro, este sería un indicio más del cambio composicional que presentan las muestras al incorporar el bismuto, que se encuentra muy relacionado a la formación de la fase Bi_2O_3 de acuerdo con los resultados de la sección anterior.

En cuanto al pico A_{1-1} este se muestra más delgado y definido comparándolo con la muestra BFO 0% reforzando lo mencionado respecto a la reducción de defectos.

Para la Figura 4.9 se observan los espectros correspondientes a las muestras -5%, -10% y -15%.

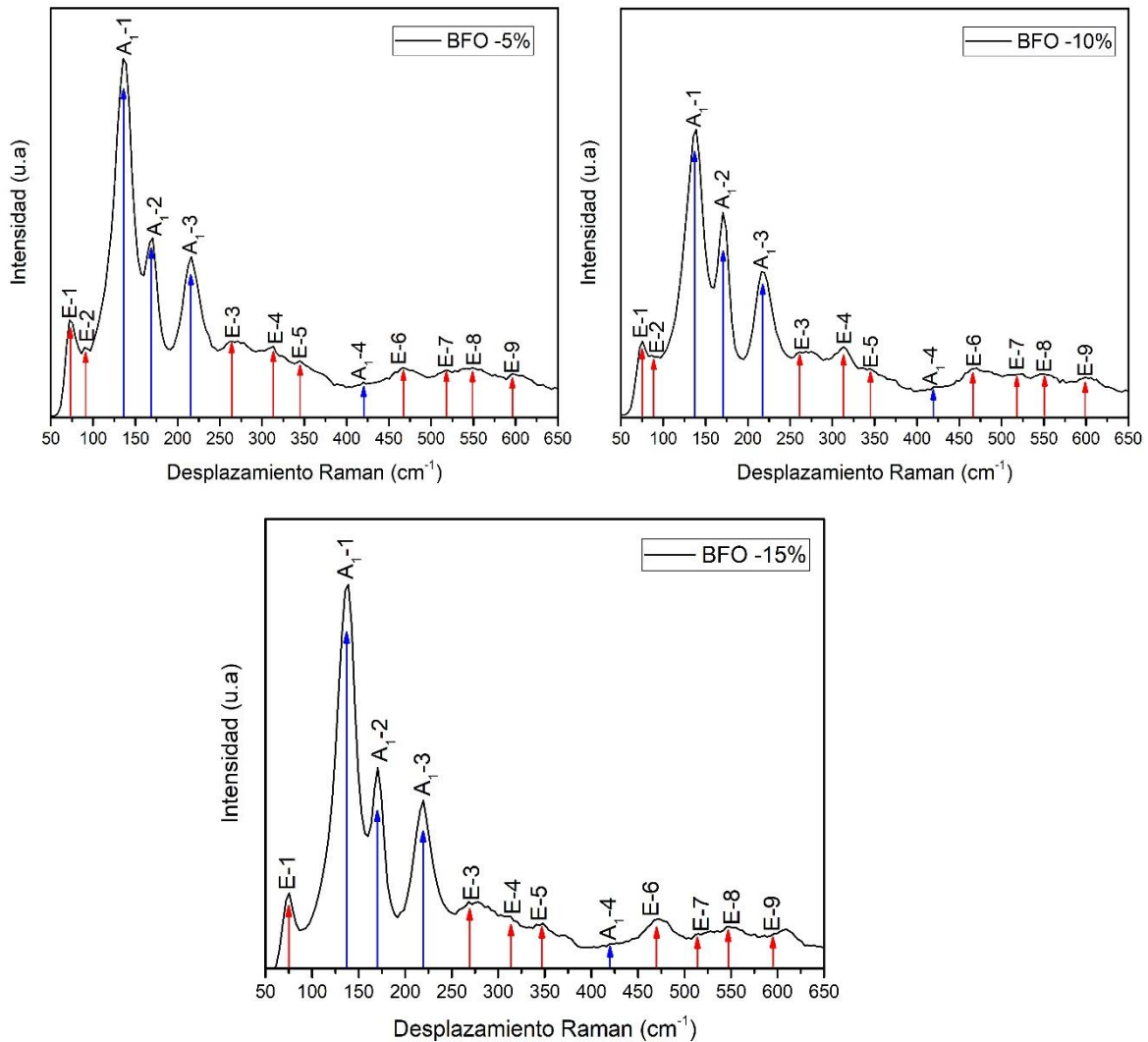


Fig. 4.9 Espectros Raman de las muestras BFO -5%, -10% y -15% depositadas a 15 minutos

En las muestras de -5% y -10% se vuelve a encontrar el pico E-2, el cual había desaparecido en las muestras con exceso de bismuto, por lo que obtenemos los 13 modos vibracionales activos que son atribuidos al BFO en las muestras BFO -5% y BFO -10%, sin embargo, se observa que a medida que el contenido de bismuto disminuye, la intensidad de este pico también lo hace, culminando con su desaparición en el espectro correspondiente a -15%.

Para estas muestras con deficiencia de bismuto además ocurre un incremento del modo A₁-2 respecto a las muestras con incremento de la cantidad de bismuto. Este pico como se mencionó está relacionado con los átomos de hierro, por lo que al igual que en lo observado por XRD esto puede ser atribuido a la presencia de las fases impureza relacionadas con el hierro como la observada Fe_{8.7}O₁₀.

Finalmente, en la muestra BFO -10% hay una disminución en la intensidad del modo A₁-1 relacionado con los enlaces Bi-O₁.

4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para conocer la morfología de las muestras se realizaron mediciones con SEM (microscopio electrónico de barrido) y se analizaron las muestras con EDS. Los resultados se muestran a continuación:

La Figura 4.10 muestra la micrografía correspondiente a la muestra de BFO 5% depositada a 15 minutos, en ella se observa la presencia de microestructuras con forma de esferas. De estas se pueden identificar dos zonas: la primera zona es la esfera en sí, la cual está marcada en amarillo y la zona 2 marcada con el recuadro verde, la cual se observa como una fina capa de material depositado alrededor de la esfera.

La tabla 2 y 3 muestran los resultados de EDS donde se observa que la microesfera de BFO tiene un mayor contenido de bismuto, mientras que la zona que se forma alrededor de la esfera es una capa delgada (razón por la cual se aprecia un alto contenido de silicio) compuesta mayoritariamente por bismuto y oxígeno, por lo que esta capa podría estar compuesta por Bi_2O_3 , respaldando lo observado mediante XRD. Por su parte, los resultados de EDS de la zona de la esfera muestran la presencia de silicio, esto podría deberse a que las microesferas presentan poros en su superficie, además de ser huecas, por lo tanto, la señal detectada pertenece al sustrato de silicio.

Tabla. 2
Resultados de EDS de zona 1 de la muestra BFO 5% 15 min

EDS Esferas		
Element	Weight%	Atomic%
O K	18.94	58.80
Si K	9.11	16.11
Fe K	12.26	10.91
Bi M	59.68	14.18
Total	100.00	

Tabla. 3
Resultados de EDS de zona 2 de la muestra BFO 5% 15 min

EDS capas		
Element	Weight%	Atomic%
O K	6.23	11.28
Si K	84.78	87.39
Fe K	0.22	0.11
Bi M	8.77	1.22
Total	100.00	

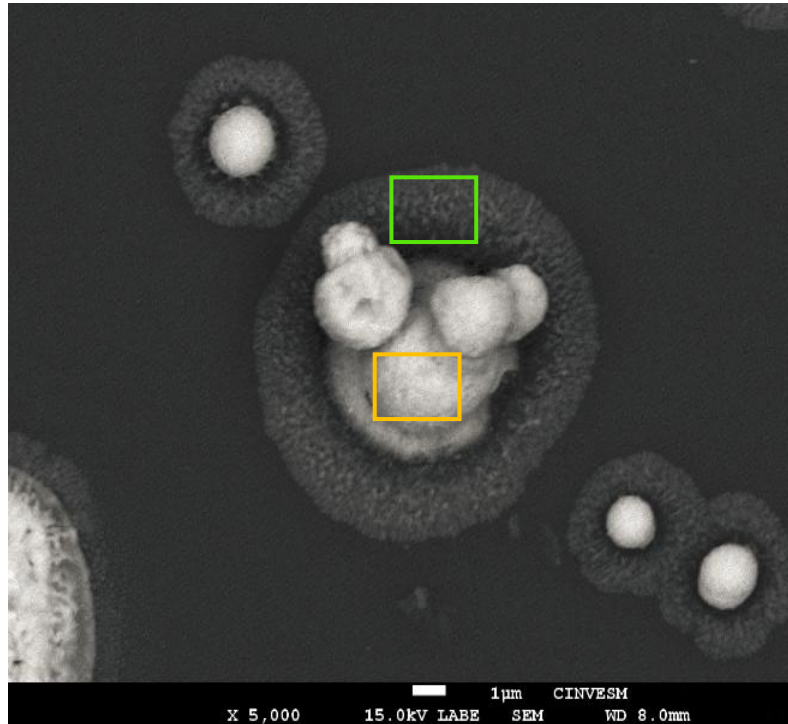


Fig. 4.10 Micrografía de BFO 5% 15 min

En la Figura 4.11 a) se presenta una micrografía de la misma muestra a un menor aumento, en esta se encuentran otro tipo de microestructuras de mayor tamaño las cuales están compuestas por la acumulación de microesferas en una sola región, en esta micrografía además se observa que todas tienen la película de material a su alrededor mostrado en la Figura 4.10.

Hernández y colaboradores publicaron en 2022 un artículo en el que se describe el estudio del BFO depositado por la técnica de rocío pirolítico, donde reportan la presencia de microestructuras en forma de esferas huecas, además se encontraron algunas con forma de “flor”, las cuales están compuestas de BiFeO_3 - Bi_2O_3 . La formación de estas microesferas es atribuida al proceso de maduración de Ostwald, el cual consiste en que los cristales más grandes crecen a partir de los más pequeños ya que tienen mayor solubilidad, propiciando así su crecimiento. [1]

La Figura 4.11 muestra la comparación de las micrografías correspondientes a las muestras de 5% y -5% depositadas a 15 minutos, en estas se puede notar que la formación de cúmulos en la muestra de -5% disminuye y por

el contrario hay aumento en la formación de las esferas, mientras que en la muestra de 5%, las esferas presentes son de mayor tamaño, pero hay mayor presencia de cúmulos.

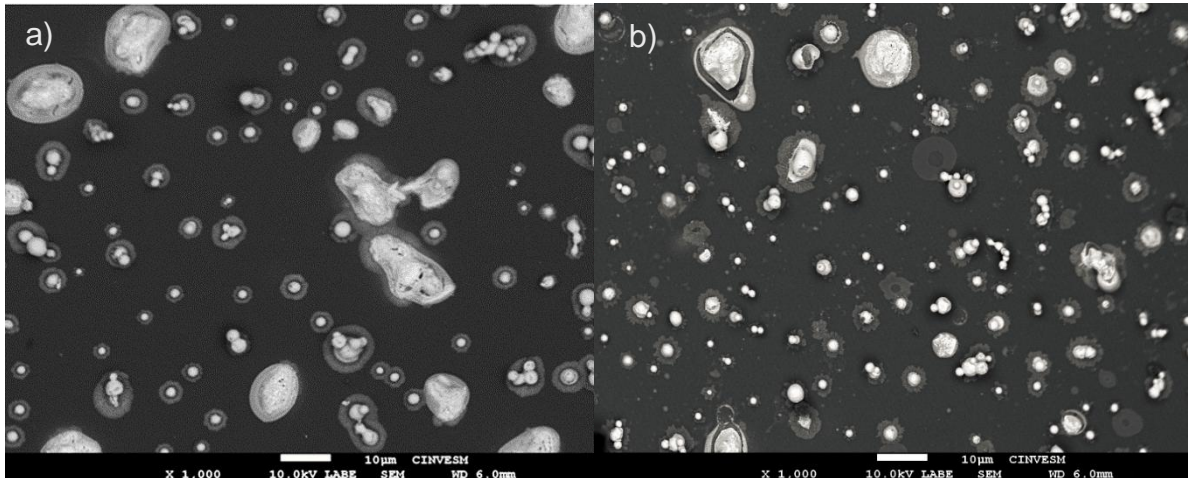


Fig. 4.11 Micrografías de a) BFO 5% 15 min y b) -5% 15 min

En la Figura 4.12 se hace la comparación entre las muestras de 10% y -10%, donde se puede observar una notable diferencia entre la cantidad de esferas formadas. Mientras que la muestra de 10% presenta una amplia formación de esferas con poca presencia de cúmulos.

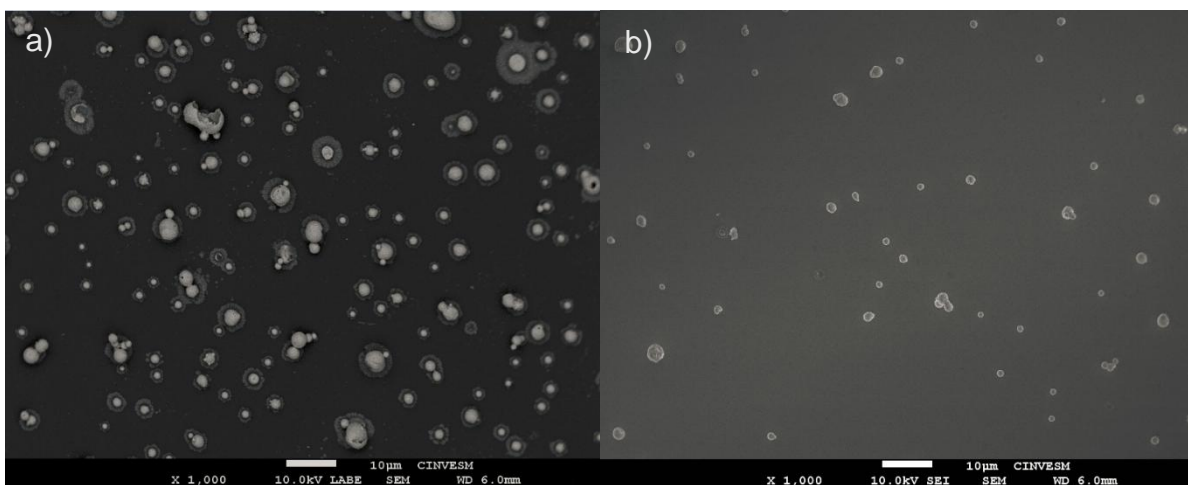


Fig. 4.12 Micrografías de a) BFO 10% 15 min y b) -10% 15 min

Por el contrario, la muestra de -10% presenta una menor cantidad de material depositado ya que hay una menor cantidad de esferas que además no tienen la formación de la capa de material alrededor de ellas como se ve en las otras muestras, esto se puede observar de mejor manera en la Figura 4.13 a) y 4.13 b), en la cual se hace la comparación de una esfera de 10 y -10%.

La Figura 4.13 c) presenta una microestructura en forma de nuez la cual pertenece a la muestra de BFO -10%. En esta muestra se observó no solo la disminución de la capa de material depositado alrededor de las microestructuras, sino también un cambio en la morfología de estas.

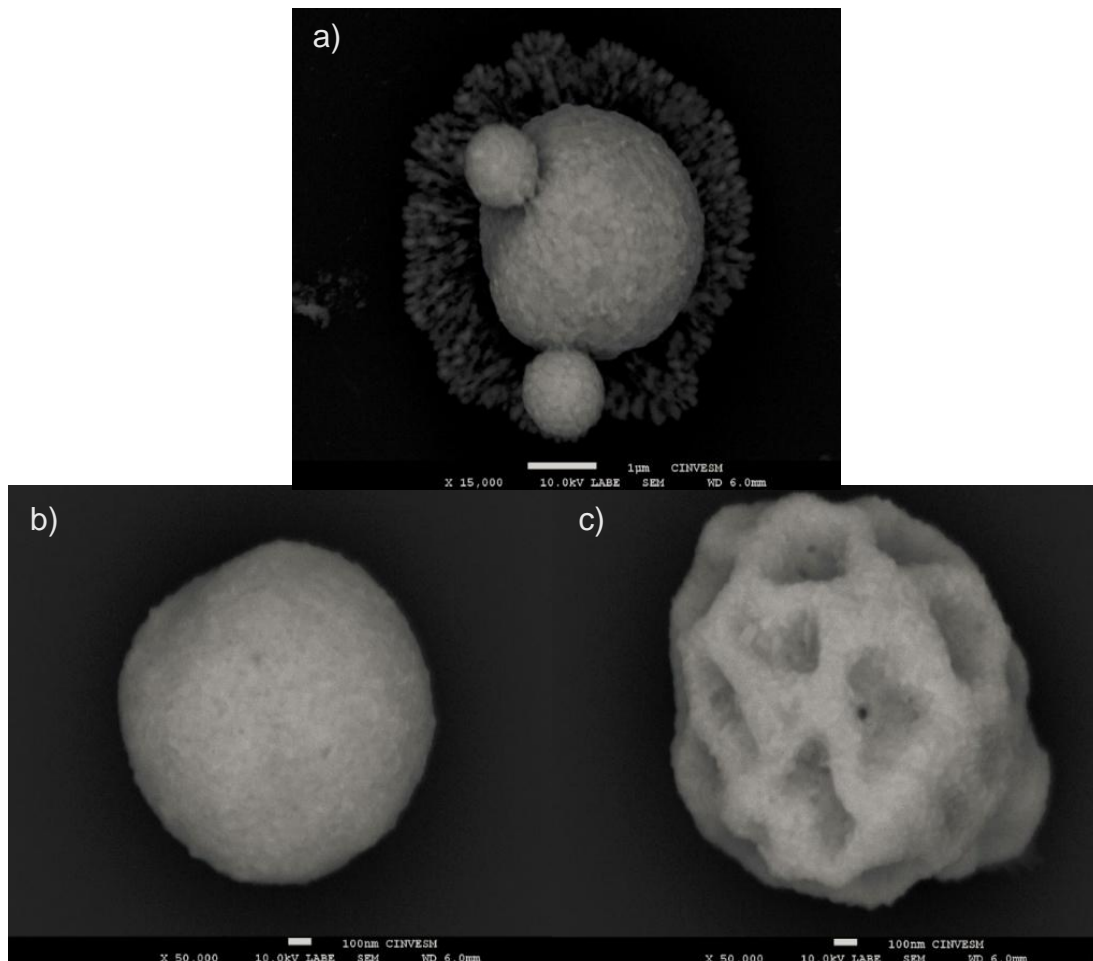


Fig. 4.13 Micrografías de a) BFO 10% 15 min, b) y c) BFO -10% 15 min

Finalmente, la Figura 4.14 muestra la comparación de las muestras de 15% y -15% depositadas a 15 minutos. En la imagen correspondiente a -15% se puede

ver una disminución en la formación de las esferas, además hay una mayor cantidad de material en forma de capa depositado alrededor de las microestructuras, en comparación a la muestra correspondiente a 15% donde el área de las capas de material alrededor de las microestructuras disminuye considerablemente.

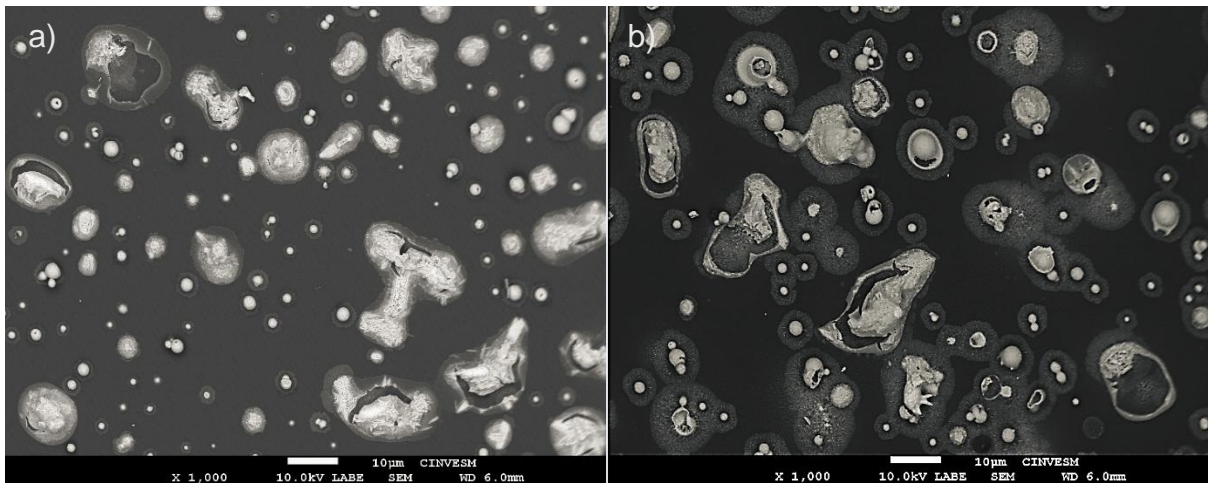


Fig. 4.14 Micrografías de a) BFO 15% 15 min y b) BFO -15% 15 min

4.4 XPS

Finalmente, para complementar las técnicas de caracterización, se realizó la técnica de espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) para las muestras depositadas a 15 minutos.

Esta técnica permite la obtención de información de la composición química y los estados de oxidación basados en las energías de enlace.

Las mediciones se llevaron a cabo con un analizador de electrones hemisférico de doble enfoque de 180° del instrumento instrumento K-Alpha Thermo Fisher Scientific, utilizando el ánodo Al K α .

A lo largo de esta sección se hará una descripción de los espectros obtenidos por esta técnica con el fin de observar los cambios en cada una de ellas.

La Figura 4.15 a) muestra el espectro de barrido obtenido de la muestra 0% con un rango de energías de 0 a 800 eV, en ella se identifican picos correspondientes a los elementos presentes en el material, bismuto (Bi 5d, Bi 5p, Bi 4f, Bi 4d y Bi 4p), hierro (Fe 3s y Fe 2p) y oxígeno (O 1s), además de un pico de C 1s, (típicamente reportado para muestras expuestas al aire). De igual forma se observan dos picos de argón, Ar 2s (320 eV) y Ar 2p (244 eV), estos son atribuidos al proceso de grabado (etching), el cual actúa como una preparación de la muestra con el fin de eliminar impurezas en la superficie y realizar análisis más profundos y detallados implantando iones de argón en la superficie de la muestra [17].

Finalmente, se encuentran picos de silicio, lo cual es congruente ya que fue el sustrato utilizado para el depósito de las muestras.

Las Figuras 4.15 b), c) y d) muestran los espectros XPS de alta resolución para los niveles Bi 4f y Fe 2p y O 1s. Los efectos de carga fueron corregidos alineando todos los espectros XPS de alta resolución con el pico C 1s con energía de enlace (BE) de 284.9 eV, los cuales corresponden a enlaces C-C. [18]

La Figura 4.15 b) muestra el espectro XPS de alta resolución de Bi 4f, donde se identifican dos dobletes correspondientes a los estados de oxidación Bi³⁺ ubicados en 164.3 eV y 159 eV. La presencia del estado de oxidación Bi³⁺ es

reportada con la formación de BFO tipo perovskita [19], además se encuentra el estado de oxidación Bi^0 centrado en 162.2 eV ($\text{Bi}^0 4f_{5/2}$) y 156.9 eV ($\text{Bi}^0 4f_{7/2}$), siendo

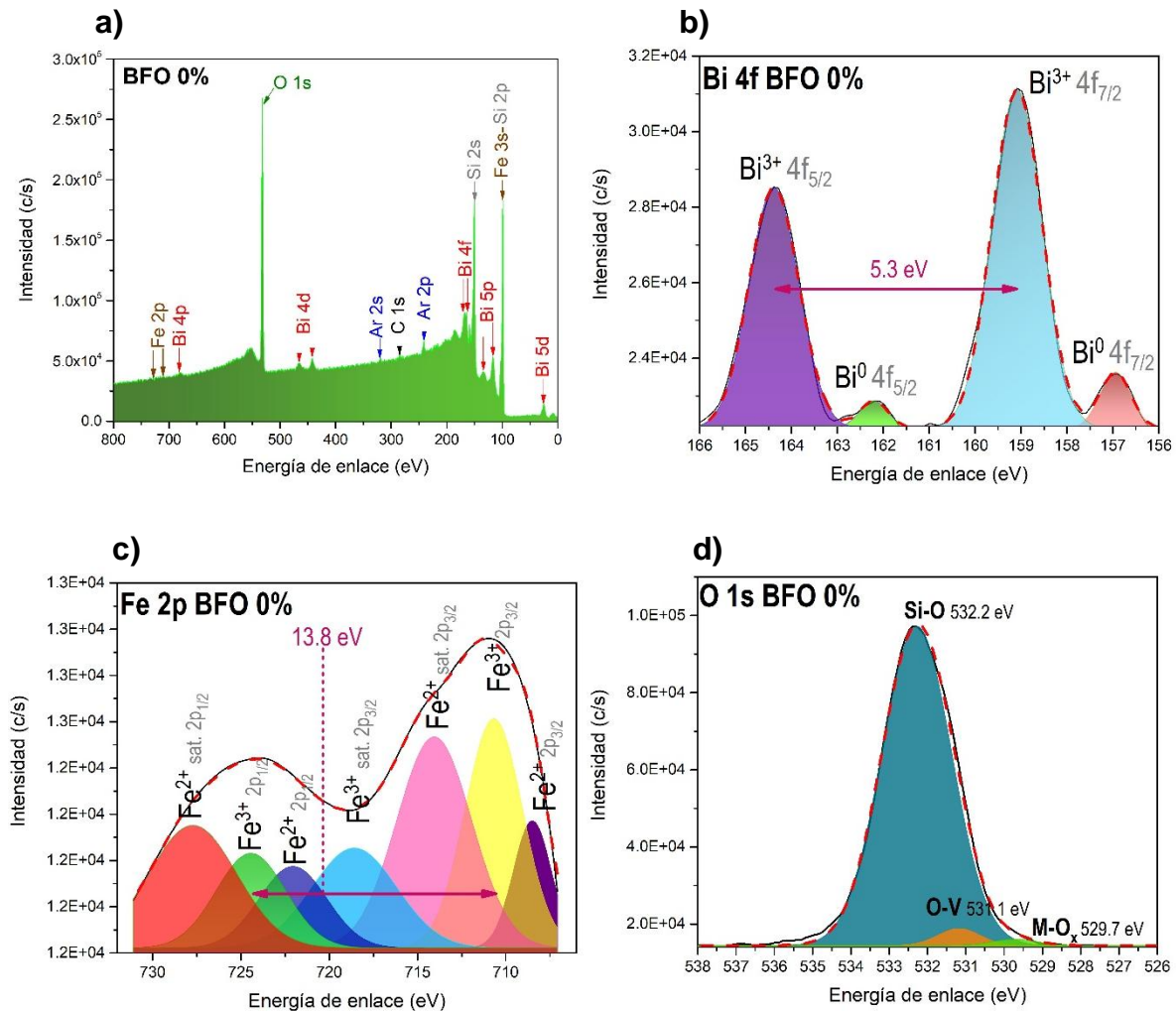


Fig. 4.15 a) espectro de reconocimiento de la muestra BFO 0%, b) espectro de alta resolución del nivel central Bi 4f BFO 0% c) espectro de alta resolución del nivel central Fe 2p BFO 0%, d) espectro de alta resolución del nivel central O 1s BFO 0%

Este último el correspondiente a especies de bismuto metálico [19,20]. El desdoblamiento spín-órbita del Bi^0 es de 5.3 eV, lo cual coincide con los datos reportados en otros trabajos. La presencia de Bi^0 se asocia a el proceso de grabado, el cual elimina el oxígeno dejando una mayor cantidad de bismuto en la superficie de la muestra [19].

La Figura 4.15 c) muestra el espectro de alta resolución del Fe 2p deconvolucionado. En este se identifica un doblete atribuido a Fe³⁺ en 710.6 eV para Fe³⁺2p_{3/2} y en 724.4 eV para Fe³⁺2p_{1/2}, el desdoblamiento espín-órbita de 13.8 eV, con un pico satélite para Fe³⁺2p_{3/2} en 718.5 eV.

Como resultado de la pérdida de oxígeno surge un estado de oxidación Fe²⁺, estos picos se encuentran centrados en 708.4 eV para Fe²⁺2p_{3/2} y en 722.7 eV para Fe²⁺2p_{1/2}, de igual forma se observa la presencia de picos satélite atribuidos a este estado de oxidación centrados 714 eV y 727.7 eV respectivamente. El desdoblamiento espín-órbita para este estado de oxidación es de 14.3 eV [17,20].

Los cambios que se observan en los estados químicos de Bi y Fe en el BFO están asociados a la formación de vacancias de oxígeno [23].

Finalmente, la imagen 4.15 inciso d) muestra el espectro XPS de alta resolución del nivel O 1s, en este se identifican tres componentes asociados a enlaces metal-oxígeno (M-Ox) en 529.7 eV, estas fotoemisiones están relacionadas con las fases puras de BFO, Bi-O y Fe-O; se encuentra una segunda contribución en 531.1 eV la cual se atribuye a la presencia de enlaces colgantes por vacancias en la superficie, aunque también pueden presentarse por fotoemisiones de los enlaces cortos de Fe-O o enlaces Bi-O en el BFO [21, 17] y el último componente centrado en 532.2 eV se asocia a enlaces Si-O [22].

La razón de intensidad del pico relativo (RIR) se calcula como $[RIR=(M-O) / (O-V + \text{oxígeno absorbido})]$, la concentración relativa calculada de vacancias de oxígeno en la superficie es 0.38 sin considerar el pico de 532.2 eV que está atribuido al sustrato de silicio. Un bajo valor de RIR representa una mayor concentración de las vacancias de oxígeno [24].

La Figura 4.16 muestra la comparación de los espectros XPS de barrido para las muestras con exceso de bismuto, en ellas se pueden encontrar los elementos que conforman el material tal como se detalló con el espectro de la muestra BFO 0%, además se pueden apreciar los cambios que hay en la intensidad de los picos al aumentar la cantidad de bismuto en cada muestra.

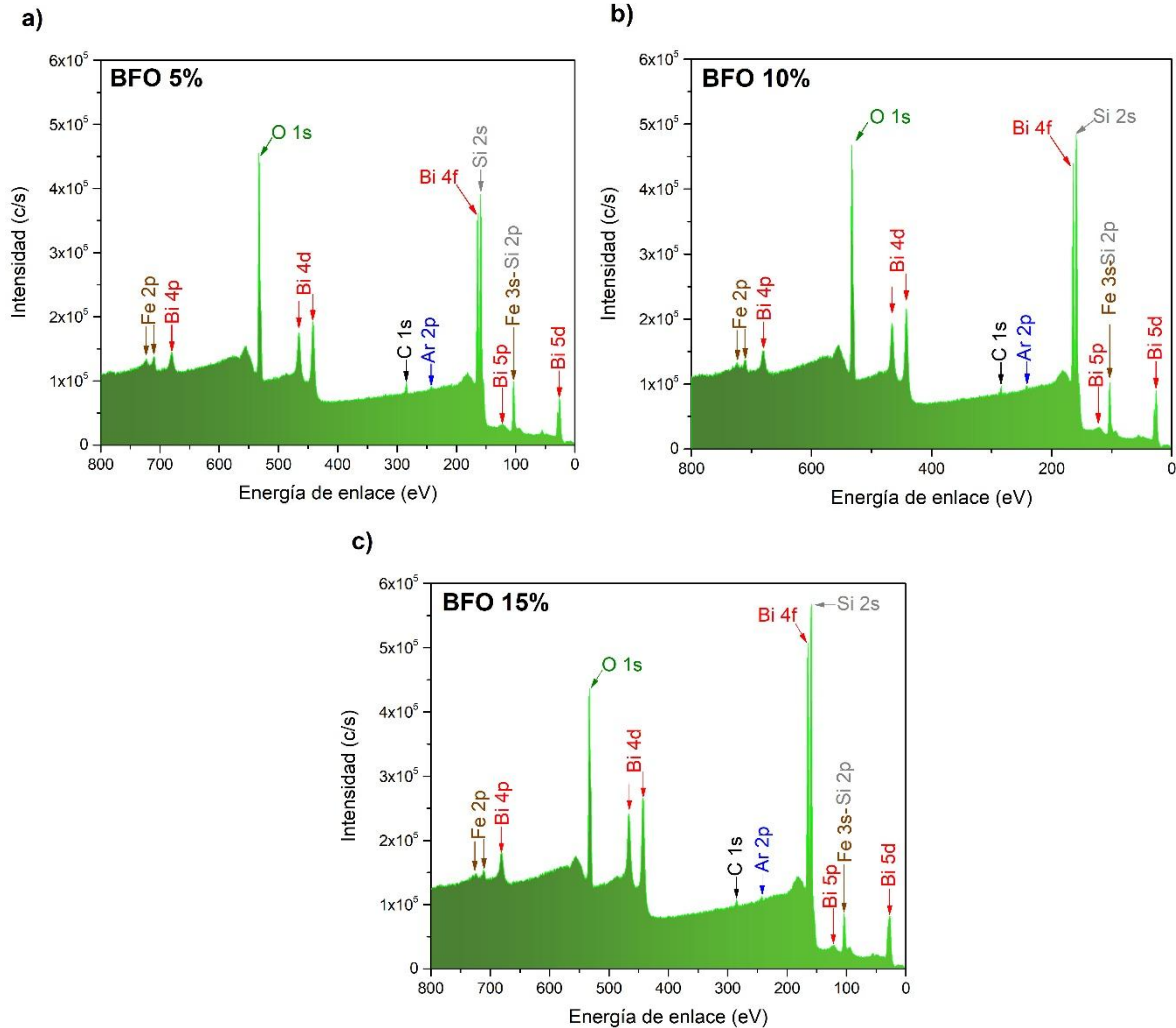


Fig. 4.16 a) Espectro de reconocimiento BFO 5%, b) Espectro de reconocimiento BFO 10% y c) Espectro de reconocimiento BFO 15%

De igual forma, la Figura 4.17 muestra la comparación entre los espectros de barrido, pero ahora para las muestras con deficiencia de bismuto, es decir, las muestras de -5%, -10% y -15%. En estos también se puede observar la diferencia de intensidades de los picos, sin embargo, los picos de la muestra BFO -10% son menos intensos que los correspondientes a la muestra de -15%.

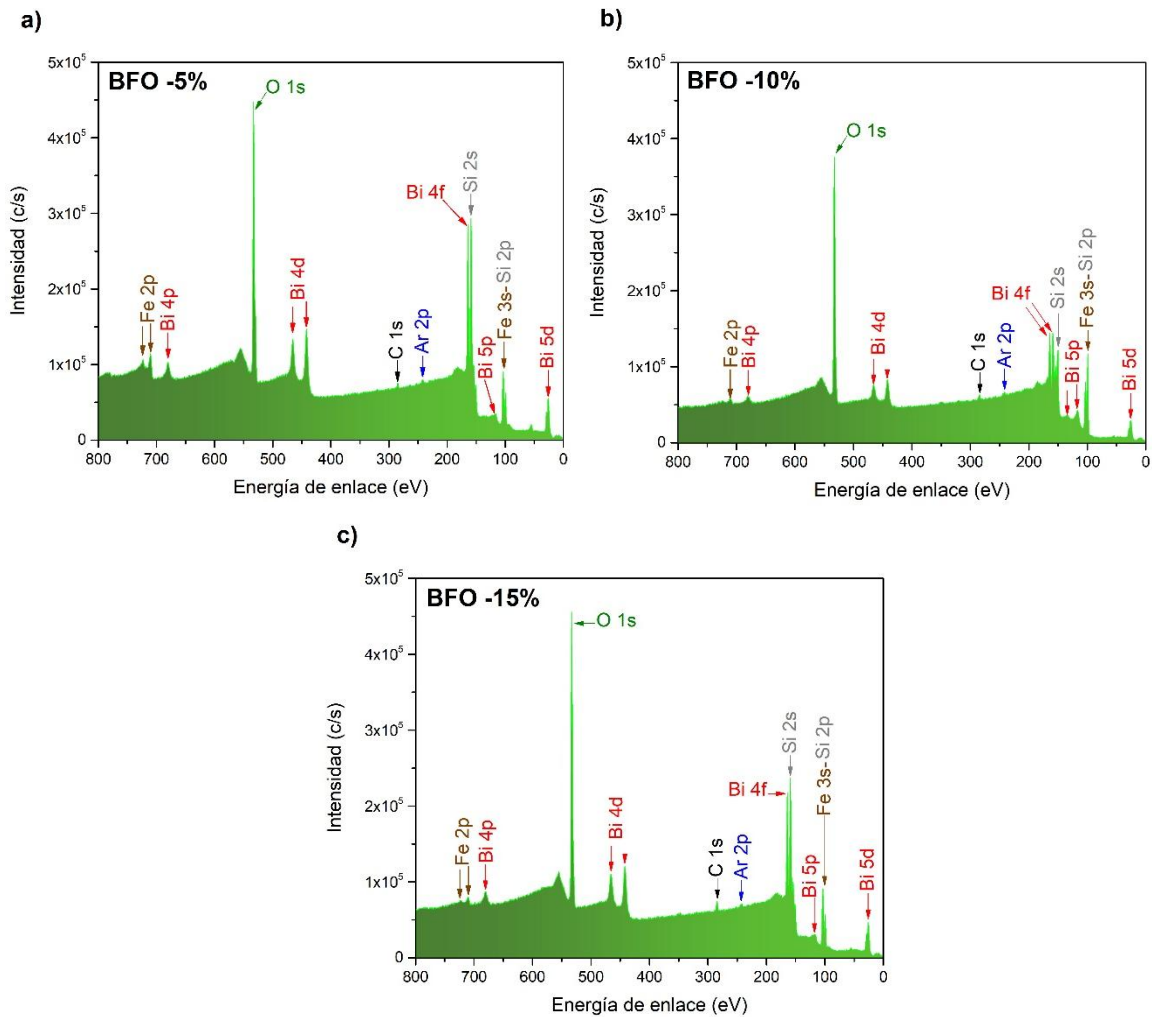


Fig. 4.17 a) Espectro de reconocimiento BFO -5%, b) Espectro de reconocimiento BFO -10% y c) Espectro de reconocimiento BFO -15%

La Figura 4.18 muestra la comparación entre todos los espectros XPS de alta resolución correspondientes a O 1s donde se pueden observar las diferencias entre la intensidad de los picos, siendo las muestras de 15% y -10% las que presentan una menor intensidad en el pico correspondiente a los enlaces Si-O.

Las muestras con deficiencia de bismuto muestran una disminución considerable del pico de las vacancias de oxígeno O-V y M-O en comparación de las muestras con exceso de bismuto, siendo la muestra de -15% la que presenta intensidades más bajas.

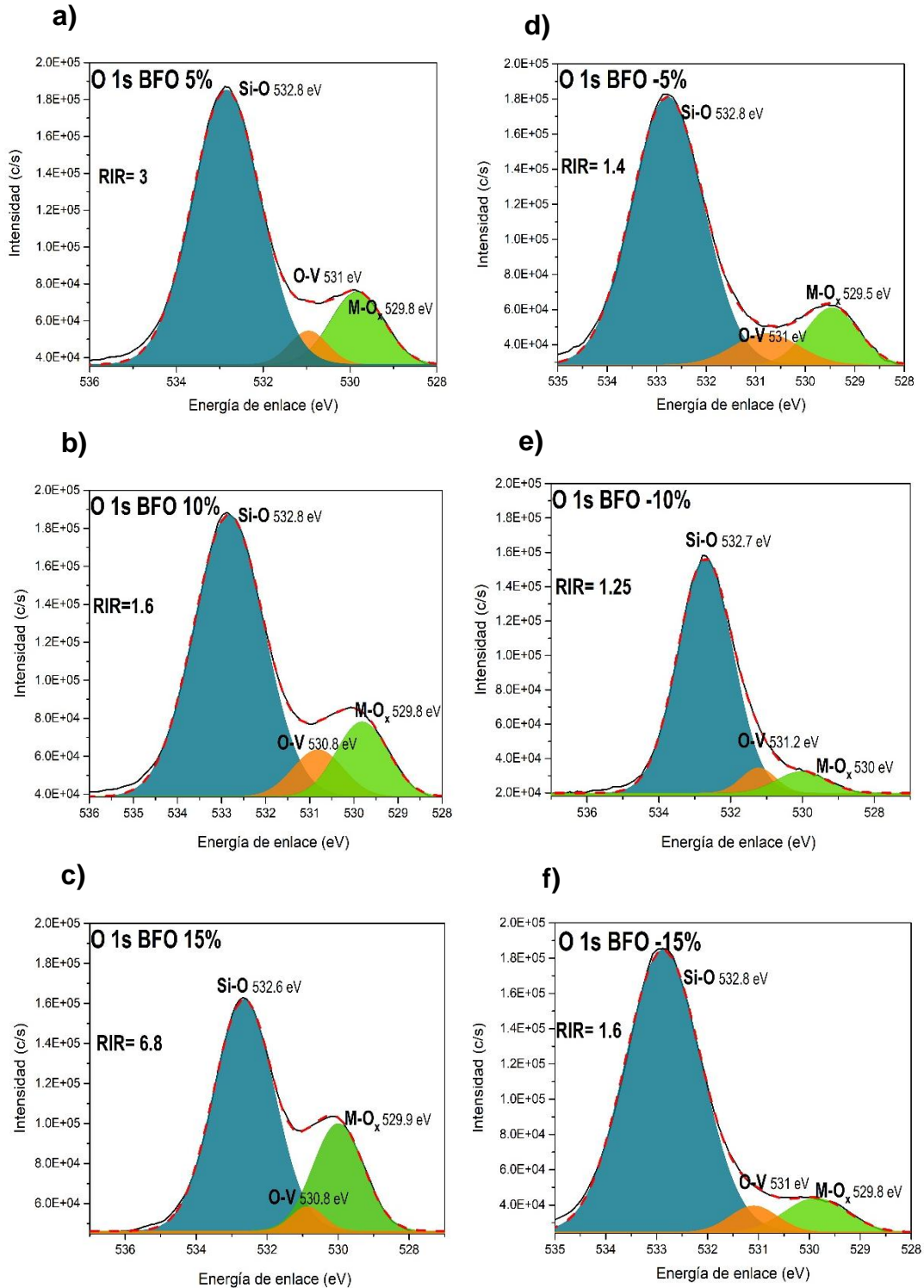


Fig. 4.18 a) Espectro XPS de alta resolución del nivel central O 1s BFO 5%, b) Espectro XPS de alta resolución del nivel central O 1s BFO 10%, c) Espectro XPS de alta resolución del nivel central O 1s BFO 15%, d) Espectro XPS de alta resolución del nivel central O 1s BFO -5%, e) Espectro XPS de alta resolución del nivel central O 1s BFO -10% y f) Espectro XPS de alta resolución del nivel central O 1s BFO -15%

El pico correspondiente a los enlaces M-O muestra cambios considerables en su intensidad de acuerdo con el porcentaje de bismuto utilizado, siendo el espectro de 15% el que presenta una mayor intensidad y el espectro de -15% el que presenta la menor intensidad para este.

En la figura 4.19 se pueden observar los espectros XPS de alta resolución para Fe 2p de todas las muestras. A comparación del espectro de 0% donde se identificaron 7 picos, en las muestras con exceso o deficiencia de bismuto se identifica un pico más centrado en 731.8 aproximadamente, siendo un pico satélite de $\text{Fe}^{3+}2p_{1/2}$, además de observarse un cambio en la intensidad de los espectros, siendo los de las muestras con exceso de bismuto (BFO 5%, 10% y 15%) las que presentan una intensidad más alta en comparación de las muestras con deficiencia de bismuto, donde la intensidad de estas se reduce a la mitad.

Se observa también que hay variaciones en la intensidad los picos deconvolucionados, especialmente en el pico principal correspondiente a $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ (710.9 eV) y para $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ (709.4 eV), la distancia entre los dobletes principales se mantiene entre 13.1 eV y 13.8 eV.

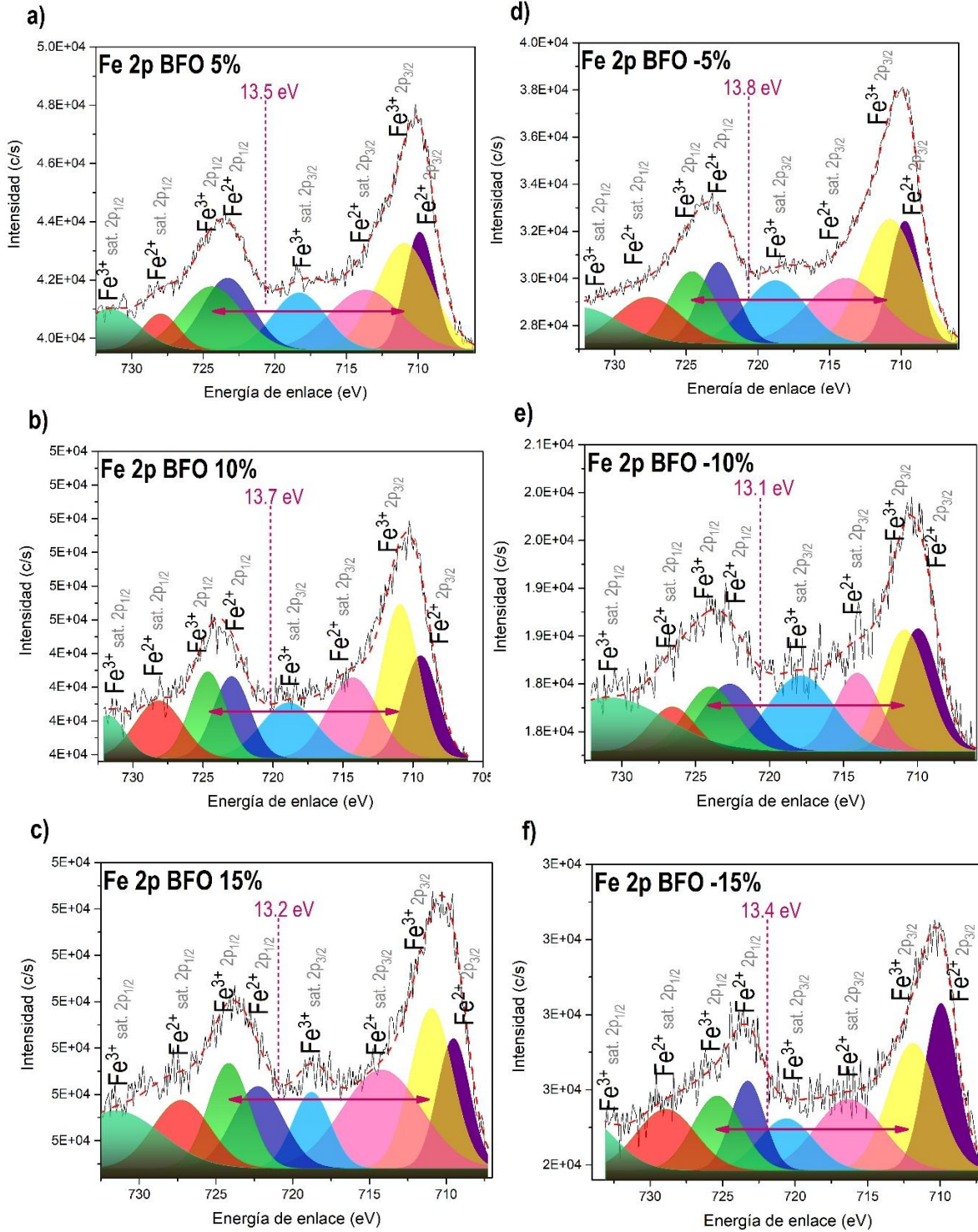


Fig. 4.19 a) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Fe 2p BFO 5%, b) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Fe 2p BFO 10%, c) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Fe 2p BFO 15%, d) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Fe 2p BFO -5%, e) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Fe 2p BFO -10% y f) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Fe 2p BFO -15%

Finalmente se muestran los espectros XPS de alta resolución de Bi 4f (Fig. 4.20).

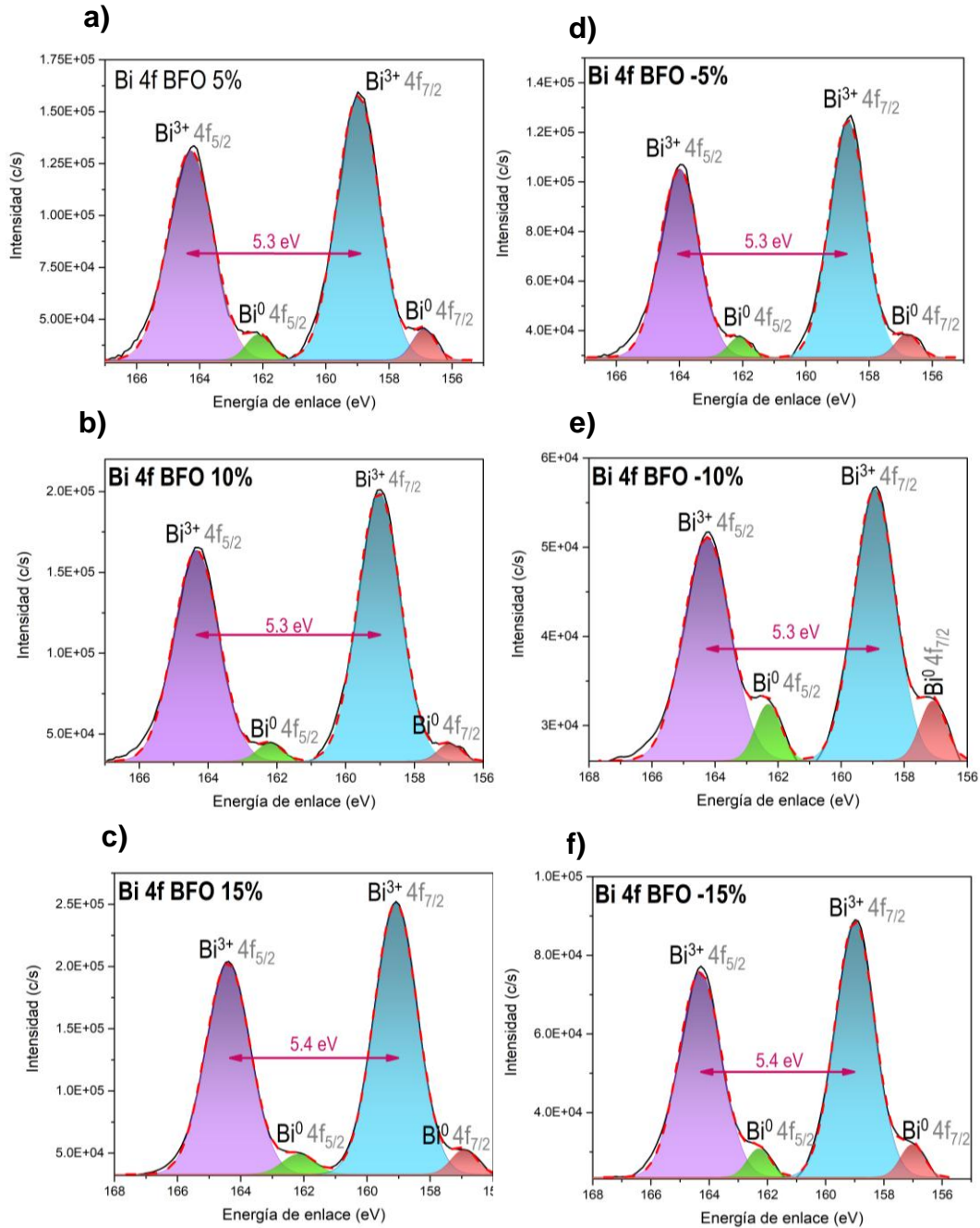


Fig. 4.20 a) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Bi 4f BFO 5%, b) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Bi 4f BFO 10%, c) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Bi 4f BFO 15%, d) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Bi 4f BFO -5%, e) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Bi 4f BFO -10% y f) Espectro XPS de alta resolución del nivel central Bi 4f BFO -15%

Nuevamente la principal diferencia es el cambio de intensidades en los picos, principalmente en el espectro de BFO -10%, mientras que los espectros de BFO 10% y BFO 15% son los que tienen mayores intensidades.

Por su parte, los desdoblamientos spín-órbita se mantienen entre 5.3 eV y 5.4 eV.

4.5 Bibliografía

- [1] Hernandez Simon, Z. J., Luna Lopez, J. A., Hernandez De La Luz, J. A., Mendoza Conde, G. O., Leyva, K. M., Raymond Herrera, O., Moreno Moreno, M., Martinez Hernandez, H. P., & Flores, E. (2023). *Outstanding photoelectrical response in BiFeO₃ hollow microspheres deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique*. SSRN. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4333525>
- [2] Yan, H. R., Ding, N. F., Wu, G., Yang, P. X., Chu, J. H., & Deng, H. M. (2013, April). The Influence of Bi Content on the Properties of Bismuth Ferrite Thin Films Fabricated by Magnetron Sputtering. In *Materials Science Forum* (Vol. 745, pp. 131-135). Trans Tech Publications Ltd.
- [3] Riaz, S., Shah, S. M. H., Akbar, A., Kayani, Z. N., & Naseem, S. (2014). Effect of Bi/Fe ratio on the structural and magnetic properties of BiFeO₃ thin films by sol-gel. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(8), 1-4.
- [4] Rani, S., Shekhar, M., Kumar, P., & Prasad, S. (2022). Study on quantitative Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of bismuth ferrite. *Applied Physics A*, 128(12), 1046.
- [5] Himabindu, B., Devi, N. L., & Kanth, B. R. (2021). Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson-Hall models; A review. *Materials Today: Proceedings*, 47, 4891-4896.
- [6] Zak, A. K., Majid, W. A., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1), 251-256.
- [7] Upadhyay, S., Parekh, K., & Pandey, B. (2016). Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 678, 478-485.
- [8] Waje, S. B., Hashim, M., Yusoff, W. D. W., & Abbas, Z. (2010). X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering. *Applied Surface Science*, 256(10), 3122-3127.

- [9] Miranda, M. A. R., & Sasaki, J. M. (2017). The limit of application of the Scherrer equation. *Acta Crystallographica Section A Foundations And Advances*, 74(1), 54-65. <https://doi.org/10.1107/s2053273317014929>
- [10] Porporati, A. A., Tsuji, K., Valant, M., Axelsson, A. K., & Pezzotti, G. (2010). Raman tensor elements for multiferroic BiFeO₃ with rhombohedral R3c symmetry. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, 41(1), 84-87.
- [11] Fukumura, H., Harima, H., Kisoda, K., Tamada, M., Noguchi, Y., & Miyayama, M. (2007). Raman scattering study of multiferroic BiFeO₃ single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2), e367-e369.
- [12] Singh, M. K., Jang, H. M., Ryu, S., & Jo, M. H. (2006). Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO₃ epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry. *Applied Physics Letters*, 88(4).
- [13] Yuan, G. L., Or, S. W., Chan, H. L. W., & Liu, Z. G. (2007). Reduced ferroelectric coercivity in multiferroic Bi_{0.825}Nd_{0.175}FeO₃ thin film. *Journal of applied physics*, 101(2).
- [14] Kothari, D., Reddy, V. R., Sathe, V. G., Gupta, A., Banerjee, A., & Awasthi, A. M. (2008). Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(3-4), 548-552.
- [15] Nandy, S., Mocherla, P. S., & Sudakar, C. (2024). Temperature-dependent Raman spectral evidence of local structural changes in BiFeO₃ thin films: Influence of substrate and oxygen vacancies. *Journal of Applied Physics*, 135(2).
- [16] Yang, Y., Sun, J. Y., Zhu, K., Liu, Y. L., & Wan, L. (2008). Structure properties of BiFeO₃ films studied by micro-Raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 103(9).
- [17] Eledath, M., & Chandran, M. (2023). Raman study of BiFeO₃ nanostructures using different excitation wavelengths: Effects of crystallite size on vibrational modes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 172, 111060.

- [18] Gomez-Iriarte, G.A.; Pentón-Madrigal, A.; de Oliveira, L.A.S.; Sinnecker, J.P. XPS Study in BiFeO₃ Surface Modified by Argon Etching. *Materials* 2022, 15, 4285. <https://doi.org/10.3390/ma15124285>
- [19] Morales, C., Flores, E., Yoda, S., Niño, M. A., Martín y Marero, D., Soriano, L., ... Sánchez, C. (2019). *An XPS investigation on the influence of the substrate and growth conditions on pyrite thin films surface composition. Applied Surface Science*, 492, 651–660. doi:10.1016/j.apsusc.2019.06.214
- [20] Ibrahim, Sara, et al. "Tailoring the Structural and Optical Properties of Bismuth Oxide Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering for Photocatalytic Application." *Materials Chemistry and Physics*, vol. 243, Mar. 2020, p. 122580, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122580>. Accessed 16 Mar. 2025.
- [21] Yamashita, T., & Hayes, P. (2008). *Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. Applied Surface Science*, 254(8), 2441–2449. doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.063
- [22] O. Ceballos-Sanchez, A. Sanchez-Martinez, F.J. Flores-Ruiz, A.M. Huerta-Flores, Torres-Martínez, L. M., Ruelas, R., & M. García-Guaderrama. (2020). Study of BiFeO₃ thin film obtained by a simple chemical method for the heterojunction-type solar cell design. *Journal of Alloys and Compounds*, 832, 154923–154923. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154923>
- [23] Yang, Qianqian, et al. "The Positive Temperature Coefficient of Resistivity in BiFeO₃ Films." *Nanomaterials*, vol. 12, no. 6, 8 Mar. 2022, p. 892, <https://doi.org/10.3390/nano12060892>. Accessed 15 Jan. 2023.
- [24] Çopuroğlu, M., Sezen, H., Opila, R. L., & Suzer, S. (2013). *Band-Bending at Buried SiO₂/Si Interface as Probed by XPS. ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(12), 5875–5881. doi:10.1021/am401696e
- [25] D. Chen, F. Niu, L. Qin, S. Wang, N. Zhang, Y. Huang, Defective BiFeO₃ with surface oxygen vacancies: Facile synthesis and mechanism insight into photocatalytic performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 171 (2017) 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.021>.

Capítulo 5

Resultados y análisis
de las propiedades
eléctricas de las
estructuras
ITO/BFO/Si
fabricadas

En este capítulo se muestran los resultados de las mediciones eléctricas y fotoeléctricas realizadas a las estructuras ITO/BFO/Si/Au. La caracterización eléctrica de las estructuras tiene como objetivo estudiar las propiedades eléctricas, fotoeléctricas y fotoconductoras de las mismas. Mediante la obtención de las curvas I-V en condiciones de oscuridad e iluminación, se puede observar el comportamiento fotosensible de las estructuras.

5.1 Curvas Corriente vs voltaje (I-V)

Se realizaron mediciones de corriente-voltaje con el fin de observar el comportamiento eléctrico de los dispositivos tipo MOS.

Las mediciones de las curvas I-V fueron realizadas en el laboratorio de Mediciones Fotoeléctricas del Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores de la BUAP, se utilizó el equipo Keithley 4200 SCS (Semiconductor Characterization System).

Con las condiciones de los cambios en el porcentaje de bismuto (exceso y deficiencia), las variaciones en el tiempo y el tipo de sustrato utilizado (Las cuales se muestran en el capítulo 3), se obtuvieron en total 42 muestras; 21 depositadas sobre silicio tipo p y 21 sobre silicio tipo n. Cada una de estas estructuras contiene alrededor de 35 dispositivos (identificados por los contactos de ITO), de los cuales se midieron 4 dispositivos en forma vertical, es decir, entre el contacto de oro y el de ITO, tal como se observa en la Figura 4.1. Se utilizó un sistema de coordenadas (Fig. 5.1) para identificar los dispositivos a medir.

Los barridos de voltaje realizados fueron duales, es decir, primero en polarización positiva de 0V a 10 V y de 10V a 0V y posteriormente en polarización negativa de 0 V a -10 V y de -10V a 0V, el paso de voltaje utilizado para todas las mediciones fue de 25 mV y a cada uno de los dispositivos se les realizaron 3 barridos diferentes.

La primera curva medida se le denominó como “prístina” y fue en condiciones de oscuridad (representada con la curva gris), la segunda medición fue nuevamente en condiciones de oscuridad (curva azul) y finalmente la tercera medición (curva amarilla) se realizó en condiciones de luz utilizando una lámpara LED con una potencia de 5 mW/cm^2 , el espectro de la lámpara se observa en la figura 5.1 c).

En total se realizaron 504 mediciones a las 42 estructuras obtenidas, a continuación, se presentan los resultados representativos típicos de cada muestra:

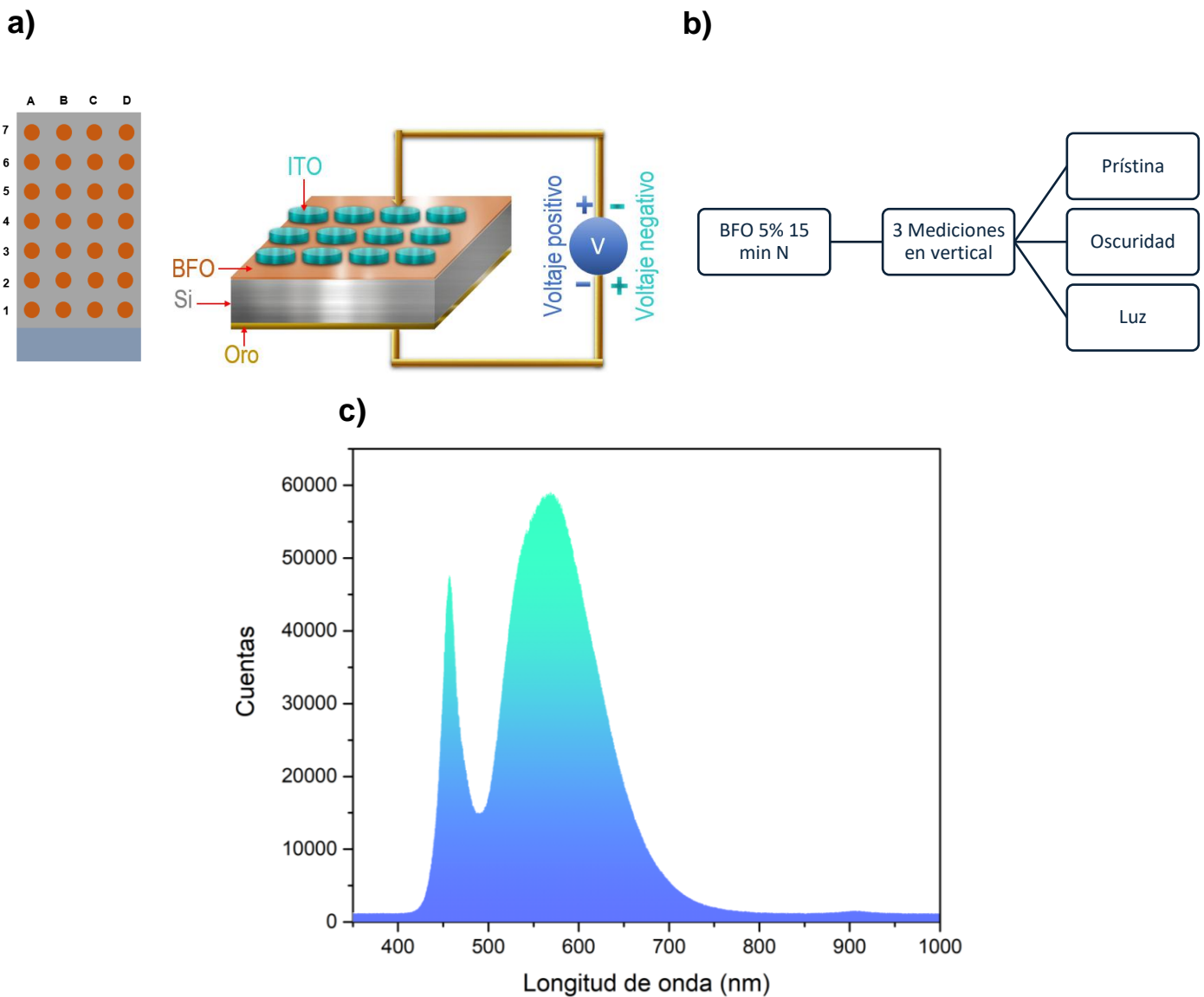


Fig. 5.1 a) Esquema de medición eléctrica vertical b) Ejemplo de esquema de medición de curvas I-V para la muestra BFO 5% 15 min depositada sobre silicio tipo n y c) espectro de la lámpara LED.

5.1.1 BFO 0%

La Figura 5.2 muestra las curvas representativas correspondientes a las muestras de 0% depositadas sobre silicio tipo n y silicio tipo p, donde se observa que las gráficas presentan el comportamiento típico de una estructura tipo MOS con sustrato tipo n y p respectivamente.

En la Figura 5.2 inciso a) se puede observar que la curva prístina y de oscuridad presentan una pequeña histéresis en las regiones tanto positivas como negativas.

En la región positiva de la gráfica donde se encuentra la región de acumulación, la curva con condiciones de luz también presenta una histéresis más pronunciada, la cual se observa desde 0 V hasta 6.7 V y a partir de ese punto se observan pequeños saltos en la corriente que se corrigen rápidamente. La diferencia entre la fotocorriente y la corriente en oscuridad en el punto de 10 V es de un orden de magnitud.

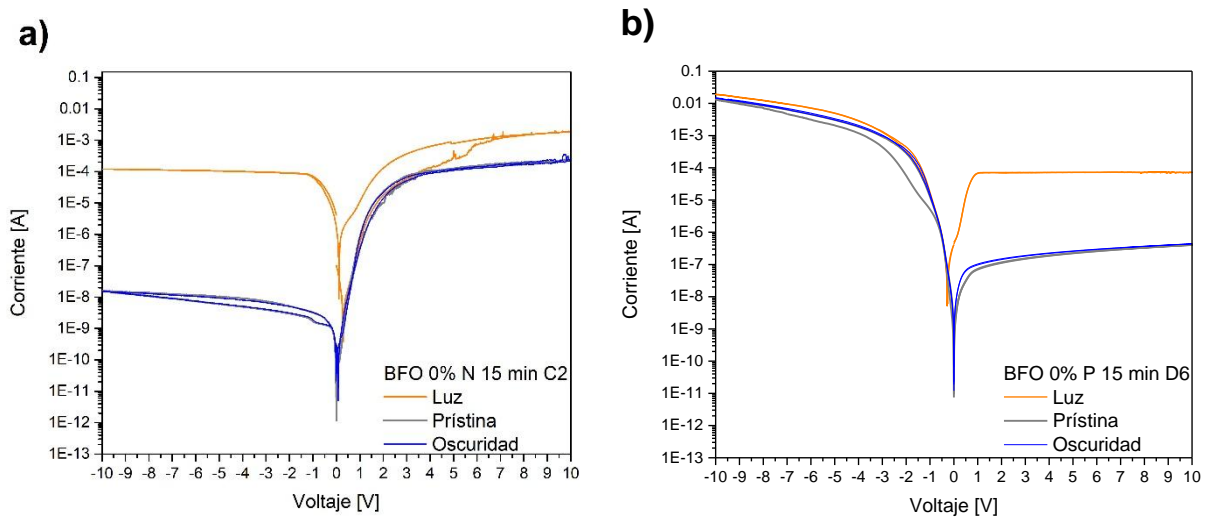


Fig. 5.2 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo n y p respectivamente.

En polarización negativa se encuentran las zonas de agotamiento y de inversión, aunque en esta última no se puede diferenciar entre las zonas de

inversión débil e inversión fuerte. En cuanto a la fotocorriente se aprecia una diferencia de 4 órdenes de magnitud respecto a la curva oscuridad, lo que nos demuestra la presencia de un efecto fotoconductor en la muestra, además, a 0 V se presenta un incremento de la corriente al incidir luz de casi 6 órdenes de magnitud mostrando, mostrando así un claro efecto fotovoltaico, donde la generación de voltaje es de aproximadamente 110 mV. La presencia del efecto fotovoltaico en las muestras de BFO obtenidas por esta técnica ya ha sido reportado para heteroestructuras ITO/BFO/Si con molaridad 0.6 M con una diferencia entre las curvas de luz y oscuridad de poco más de seis órdenes de magnitud [1]. El efecto fotoconductor se debe a la generación adicional de portadores de carga que surgen cuando se incide la luz, provocando que los electrones se muevan a un estado mayor de energía, aumentando la conductividad eléctrica [2].

Para la Figura 5.2 inciso b) se observa ahora la gráfica de la estructura tipo MOS de la muestra BFO 0% depositada ahora sobre sustrato tipo p, en esta se observa que la región de acumulación está presente en la región de voltaje negativa, en este caso el nivel de corriente que se alcanza a 10 V es mayor al de la región de acumulación utilizando un sustrato tipo n. En la parte de agotamiento e inversión de esta curva, de igual manera se observa un incremento del valor de la corriente prístina y de oscuridad, lo que ocasiona que, aunque el nivel de corriente alcanzado por la curva en iluminación sea muy similar al de la estructura con sustrato de silicio tipo n, la diferencia entre la corriente de oscuridad y con luz es menor, siendo ahora de aproximadamente 2 órdenes de magnitud. Es decir que acorde a lo observado, ocurre un cambio en la conducción eléctrica de la heteroestructura dependiente del tipo de sustrato.

5.1.2 BFO 5%, 10% y 15% depositadas sobre silicio tipo n

En la Figura 5.3 se muestran ahora las curvas para las muestras con exceso de bismuto depositadas sobre silicio tipo n.

La Figura 5.3 inciso a) muestra la gráfica correspondiente a BFO con un exceso de bismuto del 5%, en ella se observa que las regiones de empobrecimiento y de inversión están presentes en polarización negativa como es de esperarse, la diferencia entre la curva de luz y oscuridad en el punto de 0 V es de 5 órdenes de magnitud, por su parte, en el punto de 10 V la diferencia entre ellas es de 4 órdenes de magnitud.

En polarización positiva en el barrido con luz se observa un voltaje fotogenerado de aproximadamente 280 mV corroborando el efecto fotovoltaico, además se observa histéresis en las tres curvas, siendo la de la curva prístina donde este efecto se aprecia mejor.

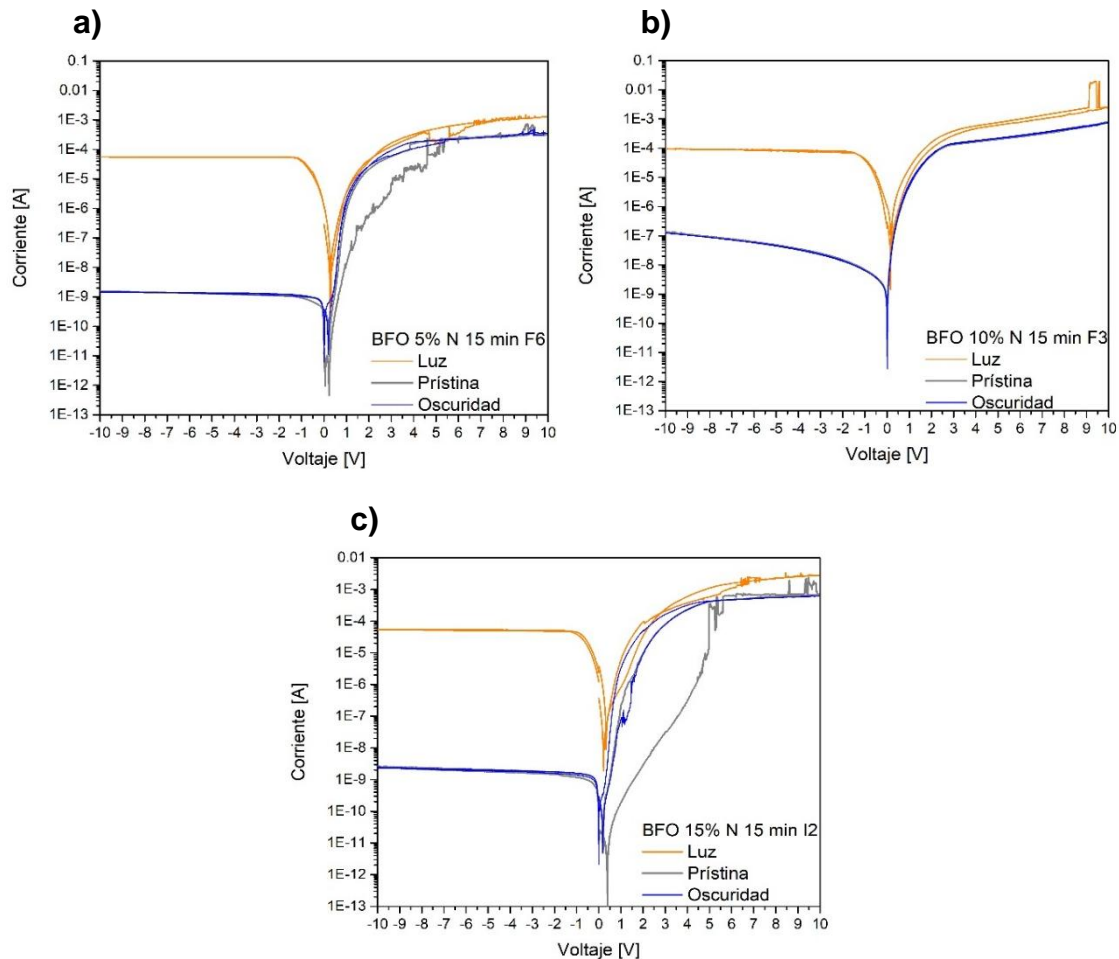


Fig. 5.3 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 5%, 10% y 15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo n.

Para la Figura 5.3 inciso b) se aprecia que en 0 V la diferencia entre las curvas de luz y oscuridad es de aproximadamente 4 órdenes de magnitud con un voltaje fotogenerado de 165 mV, mientras que en la región de inversión de la gráfica la diferencia entre la corriente de oscuridad y con luz es de aproximadamente 3 órdenes de magnitud. A lo largo de toda la gráfica la curva prístina y la de oscuridad no tienen una diferencia considerable entre sí, ni se identifican efectos de histéresis, mientras que en la curva con luz si se aprecia un pequeño efecto de histéresis.

Para la Figura 5.3 inciso c) la cual corresponde al porcentaje de bismuto más alto, se observa que en polarización positiva la curva de luz exhibe histéresis además de pequeños saltos en la corriente. El incremento de la corriente fotogenerada en 0 V es de aproximadamente 4 órdenes y medio de magnitud, mientras que el voltaje fotogenerado es de 217 mV.

La curva prístina y de oscuridad también presentan histéresis, siendo la primera donde este efecto se nota con más intensidad, asimismo, después de 4 V se identifican saltos en la corriente. La corriente alcanzada en 10 V por las curvas de luz y oscuridad tiene una diferencia de un orden de magnitud.

En polarización negativa se vuelve a observar histéresis en las tres curvas y la diferencia de los valores de corriente en 10 V entre la curva de luz y oscuridad es de 4 órdenes de magnitud.

Comparando los resultados observados de los 3 diferentes porcentajes de impurificación con bismuto, se observa una tendencia en la que ocurre un incremento claro de la corriente en la región de acumulación de la curva conforme se incrementa el contenido de bismuto. En cuanto a la respuesta fotovoltaica esta fue mejor para la muestra BFO 5%, pero tuvo un resultado muy cercano al de la muestra BFO 15% y esta misma tendencia se observa en la generación de fotocorriente en la región de inversión de las curvas.

5.1.3 BFO -5%, -10% y -15% depositadas sobre silicio tipo n

La Figura 5.4 muestra ahora los resultados de las mediciones I-V de los dispositivos tipo MOS que utilizaron como óxido las microestructuras con deficiencia de bismuto utilizando como sustrato silicio tipo n.

Para la Figura 5.4 inciso a) correspondiente a BFO -5%, la región de acumulación está presente en polarización positiva donde también se presenta histéresis en las tres curvas siendo la prístina donde este efecto se observa con mayor intensidad. En esta se presentan dos regiones de histéresis, la primera desde 0.7 V hasta 1.6 V y la segunda desde 2.1 V hasta 9.8 V. La curva de oscuridad también presenta una pequeña histéresis y de igual forma se observan dos zonas más pronunciadas, la primera va desde 0.6 V hasta 1.4 V y la segunda desde 5.8V hasta 9.6 V. Por su parte, para la curva de luz se observa histéresis a lo largo de todo el barrido y a partir de 4 V se observan pequeñas oscilaciones en la corriente y en 9.5 V se encuentra un salto en la misma. La diferencia entre los valores de corriente alcanzados entre la curva de luz y oscuridad en el punto de 10 V es de dos órdenes de magnitud.

En polarización negativa no se observa histéresis y la diferencia entre las curvas de luz y oscuridad en el punto de 10 V es de 4 órdenes de magnitud.

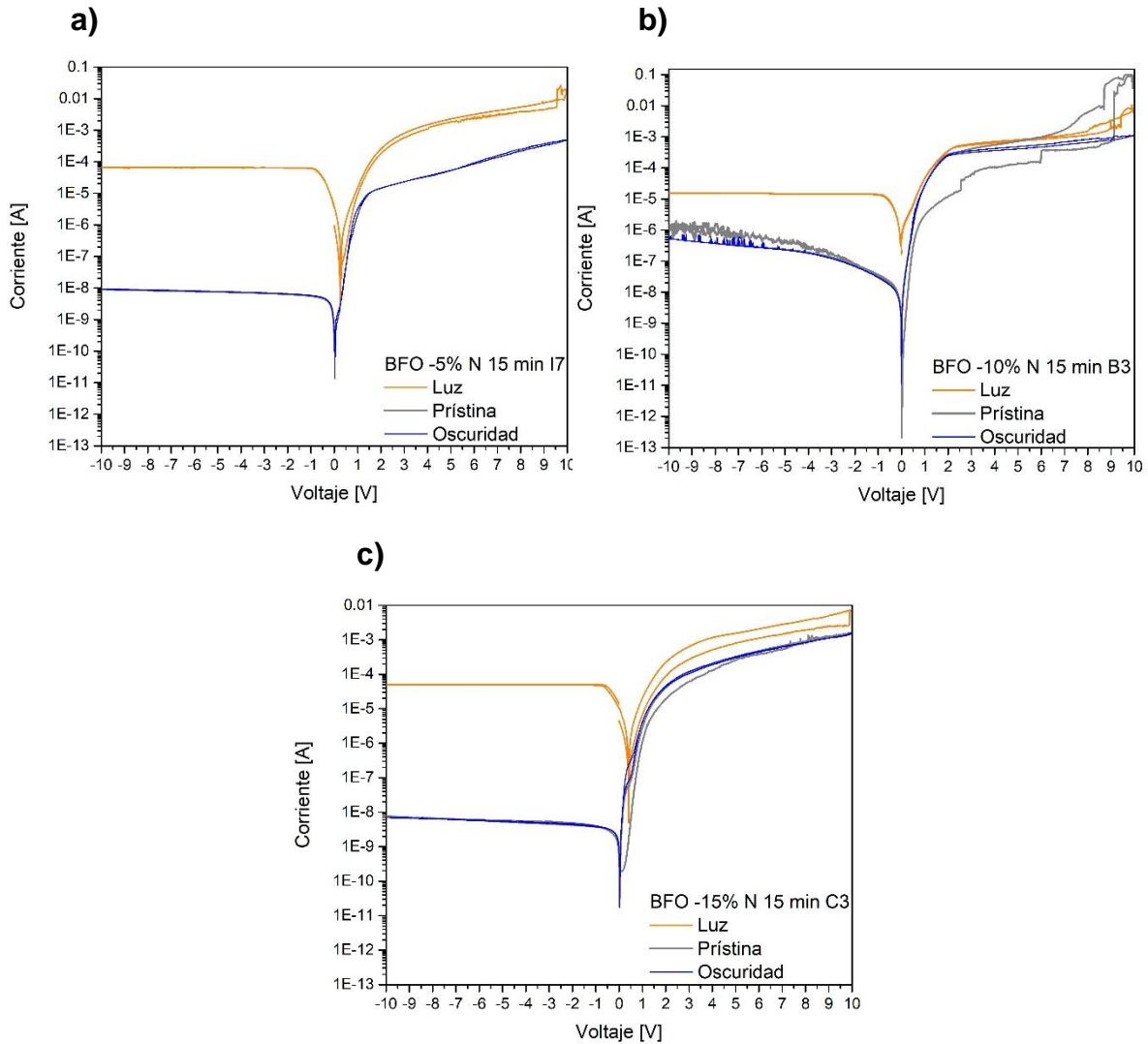


Fig. 5.4 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO -5%, -10% y -15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo n.

Respecto a la respuesta fotovoltaica se tiene un incremento de fotocorriente de aproximadamente 5 órdenes de magnitud con una generación de voltaje de 260 mV.

Los resultados de las mediciones de BFO -10% se pueden observar en la Figura 5.4 inciso b). En polarización positiva la curva de la medición prístina es la que tiene mayor histéresis, en esta se identifican algunos saltos en la corriente, en 2.5 V, en 5.9 V y 9 V aproximadamente.

La curva de oscuridad también presenta histéresis desde 1.9 V hasta 9.8 V aproximadamente. Mientras tanto, en la curva de luz también presentan efectos de histéresis desde 2.28 V hasta 10 V, además a partir de 8 V se observan pequeños saltos de corriente. La diferencia entre los valores de fotocorriente en el punto de 0 V es de 4 órdenes de magnitud, sin embargo, no se observa la presencia de un voltaje fotogenerado.

Por su parte, en polarización negativa, la curva de luz no presenta histéresis, pero en las otras dos curvas se presentan saltos en la corriente, en la curva prístina estos se encuentran a partir de -2.4 V y en la de oscuridad a partir de -4 V. Los valores de corriente alcanzada en 10 V por la curva de luz y oscuridad tienen una diferencia de 2 órdenes de magnitud.

Finalmente, los resultados para la muestra de BFO -15% se presentan en la Figura 5.4 inciso c); en polarización positiva las tres curvas presentan histéresis, siendo la curva con condiciones de luz en la que más se ve este efecto, y en la curva prístina a partir de 6.8 V se presentan algunos saltos en la corriente.

En polarización negativa no hay presencia de histéresis en las curvas y la diferencia entre los valores de corriente entre la curva de luz y oscuridad en 10 V es de 4 órdenes de magnitud. En la región de 0 V la diferencia entre la corriente de oscuridad y la fotogenerada es de 5 órdenes de magnitud y el voltaje fotogenerado es de 420 mV, por lo que esta sería la muestra con mejor respuesta fotovoltaica de todas las depositadas sobre silicio tipo n. Al igual que las muestras con exceso de bismuto, en este caso se aprecia que a menor contenido de bismuto ocurre un incremento de la corriente de oscuridad en acumulación.

5.1.4 BFO 5%, 10% y 15% depositadas sobre sustrato tipo p

Nuevamente los resultados se dividen en dos partes para hacer la comparación entre las muestras con exceso de bismuto y las que tienen deficiencia de este.

En la Figura 5.5 se observan los resultados de las mediciones para las muestras con exceso de bismuto depositadas sobre silicio tipo P, en estas se observa la forma característica para una estructura MOS tipo P, donde la región de acumulación se observa en polarización negativa, mientras que en la positiva ahora se encuentran las regiones de agotamiento e inversión. Además, al igual que en muestras anteriores, es en estas regiones donde se observa un mayor efecto fotoconductor.

La Figura 5.5 inciso a) muestra la gráfica correspondiente a la muestra de 5% 15 minutos; en polarización positiva donde se encuentra la región de acumulación hay una diferencia de 2 órdenes de magnitud entre la curva de luz y oscuridad en el punto de 10 V, mientras que, en el punto de 0 V, la diferencia entre ambas es de 4 órdenes de magnitud, por otro lado, la diferencia entre ambas curvas en el punto de 0 V también es de 4 órdenes de magnitud con un voltaje fotogenerado de 230 mV. La curva prístina es la que presenta una mayor histéresis de las tres, además se observan saltos en la corriente a partir de -2.7 V. La curva de luz y oscuridad también presentan efectos de histéresis, aunque esta es menor en comparación a la observada en la curva prístina, además de no observarse diferencias considerables entre estas curvas.

Para la Figura 5.5 inciso b) de igual forma se observan los resultados para la muestra de 10% depositada sobre silicio tipo P. En polarización positiva la curva de luz muestra histéresis, sobre todo en el intervalo que va desde los 0 V hasta 2.8 V aproximadamente, la corriente máxima alcanzada en 10 V es de 63 μA . La curva de oscuridad y prístina también presentan histéresis, aunque de menor tamaño que la expuesta por la curva de luz. La diferencia entre las corrientes máximas alcanzadas entre la curva con condiciones de luz y la de oscuridad es de 3 órdenes de magnitud.

En polarización negativa se observa ahora que la curva prístina es la que tiene la mayor histéresis, por su parte, en la curva con condiciones de luz se aprecian saltos de corriente a partir de -2.8 V, además no se observa una diferencia significativa de la corriente alcanzada en 10 V entre la curva con condiciones de luz

y oscuridad, sin embargo, en el punto de 0 V, la diferencia es de 4 órdenes de magnitud.

Finalmente, en la Figura 5.5 inciso c) se presenta la gráfica para la muestra de BFO 15% 15 minutos, en polarización positiva se observa una diferencia de dos órdenes de magnitud entre la curva de luz y oscuridad, mientras que, en polarización negativa, la curva prístina y de oscuridad no presentan diferencias notables. En cuanto a la respuesta fotovoltaica se tiene un incremento de la fotocorriente de 4 órdenes de magnitud y una generación de voltaje de 113 mV.

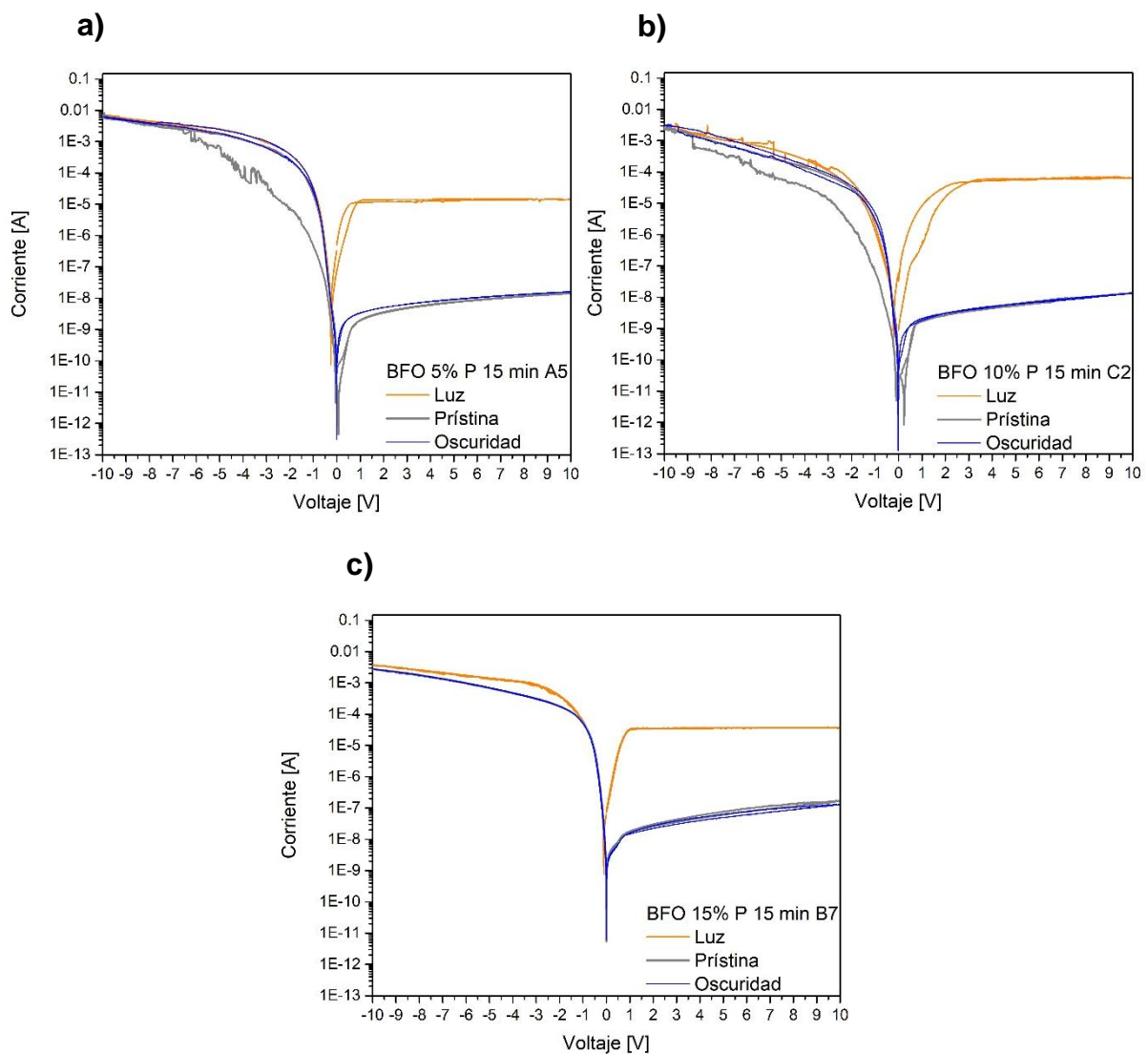


Fig. 5.5 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 5%, 10% y 15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo p.

5.1.5 BFO 5%, 10% y 15% depositadas sobre sustrato tipo p

Finalmente, la Figura 5.6 muestra las curvas I-V para las muestras con deficiencia de bismuto y las diferencias que hay entre ellas.

En la Figura .6 inciso a) la cual es la curva correspondiente a la muestra de -5% se puede observar que en polarización positiva la curva de luz presenta histéresis justo en la región de agotamiento desde 0 V hasta 1.8 V. De igual manera, la curva de oscuridad presenta histéresis, que a pesar de ser más pequeña que la que se presente en la curva de luz, comprende una mayor región que va desde 0 V hasta 8.9 V. La diferencia entre la curva de luz y la de oscuridad es de 4 órdenes de magnitud.

Por el lado de la polarización negativa, no se observa una diferencia notable entre la corriente alcanzada en 10 V entre las tres curvas, sin embargo, se observan efectos de histéresis en cada una de ellas, siendo la de la curva de luz la más pequeña y la de la curva prístina la más pronunciada. En la curva prístina la histéresis se observa desde 0 V hasta -7 V, donde después de este voltaje, se observan ahora algunos saltos en la corriente. La curva de oscuridad también presenta histéresis a partir de -0.8 V hasta -6.5 V. La diferencia de voltaje entre la curva de luz y oscuridad en el punto de 0V es de 3 órdenes de magnitud.

En la Figura 5.6 inciso b) correspondiente a la muestra de BFO -10%, en polarización positiva no se observa efectos de histéresis para la curva de luz, sin embargo, este efecto sí se observa en la curva de oscuridad, de igual forma, a partir de 8.5 V se observan saltos en la corriente. La curva prístina exhibe efectos de histéresis cerca de 1.4 V hasta 4 V, aunque esta es más pequeña en comparación con la de la curva de oscuridad, además después de 5 V, la curva comienza a presentar pequeñas oscilaciones. La diferencia entre la curva de luz y oscuridad en el punto de 10 V es de 2 órdenes de magnitud en polarización positiva.

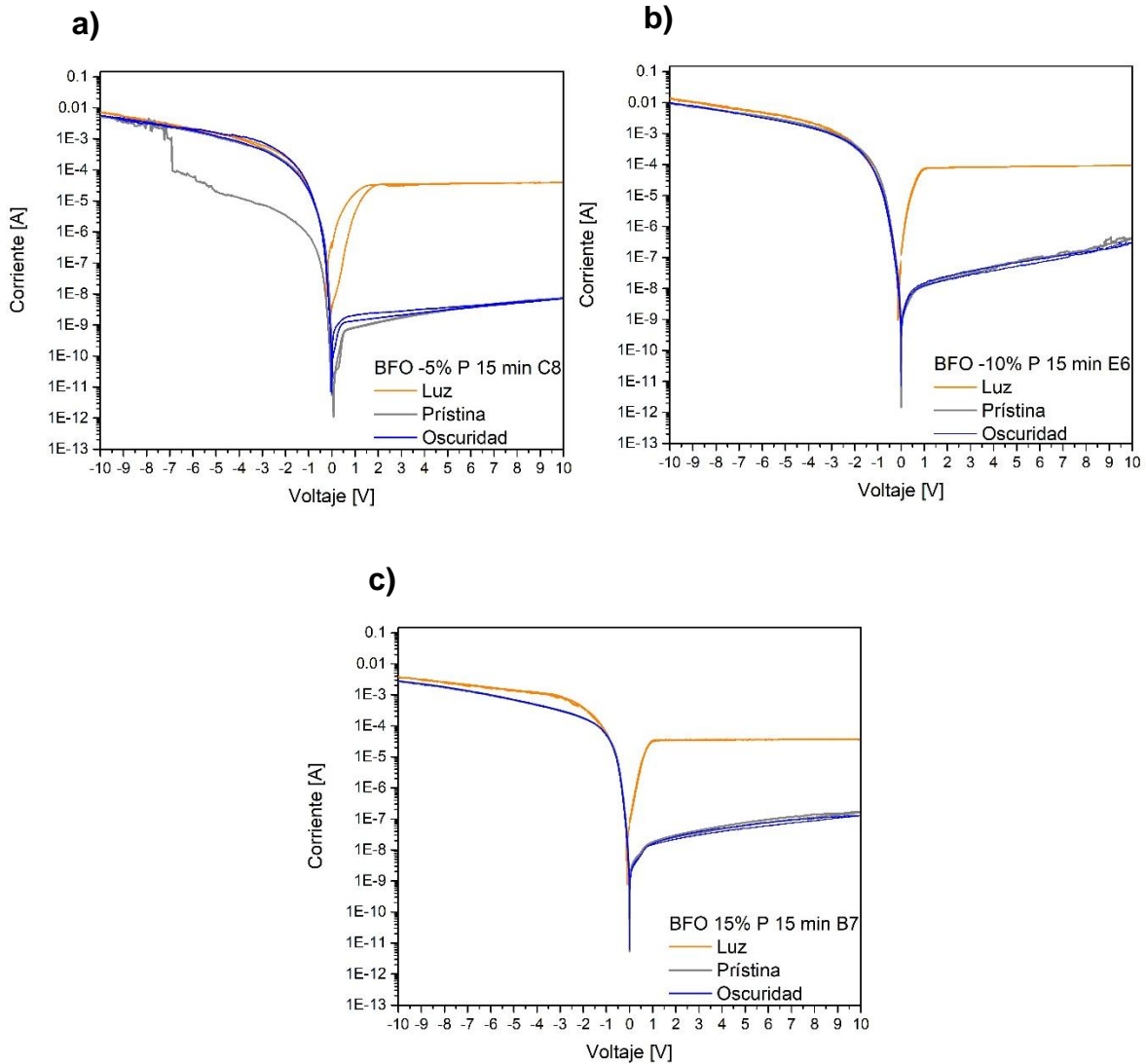


Fig. 5.6 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO -5%, -10% y -15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo p.

Por otro lado, para la polarización negativa, las curvas presentan una pequeña histéresis. Para la curva de luz, esta se puede encontrar desde -1.5 V hasta -2.6, y para la curva de oscuridad desde -0.1 V hasta -0.8 V, para la curva prístina, donde la histéresis es mayor, se puede observar desde -0.7 V hasta -2.9 V. De igual forma se observa que en el punto de 0 V, la diferencia entre la curva de oscuridad y la de luz es de 3 órdenes de magnitud.

Finalmente, la Figura 5.6 inciso c) muestra la gráfica correspondiente a la muestra con menor porcentaje de bismuto, es decir BFO -15%. En polarización positiva se observa la presencia de histéresis en la curva de luz, la cual va desde 0 V hasta 0.9 V. La curva de oscuridad no presenta histéresis y la curva prístina por su parte, presenta algunas oscilaciones en la corriente, las cuales van desde 0 V hasta 6 V.

Se observa la presencia de un efecto fotoconductor en las corrientes máximas de luz y oscuridad, con una diferencia de 3 órdenes de magnitud entre ellas.

En polarización negativa se observa una mayor histéresis en la curva prístina, la cual comprende desde -1.9 V hasta -9.6 V. Las curvas de luz y oscuridad también presentan histéresis, pero esta es más pequeña. En el punto de 0 V, la diferencia entre estas curvas es de 4 órdenes de magnitud.

De acuerdo con los resultados anteriores, se identifica una disminución en la fotocorriente de las muestras depositadas sobre silicio tipo P. Este efecto se podría atribuir al óxido de bismuto, el cual por medio de SEM se observó que se deposita alrededor de las microestructuras en forma de capa. Este óxido presenta conductividad tipo p a bajas temperaturas [3] por lo que al estar depositado sobre silicio tipo n formaría pequeñas regiones donde se presentan uniones p-n lo que favorecería la formación de portadores aumentando la conductividad, de igual forma, el incremento de bismuto en las soluciones precursoras favorece la formación de la fase Bi_2O_3 y por tanto aumenta la conducción eléctrica.

Esto también se puede observar en la muestra de -10%, donde se presenta una fotorespuesta muy pobre, lo cual concuerda con los resultados de SEM, donde esta muestra presentó una menor presencia de microesferas, así como de la capa de óxido de bismuto.

5.2 Curvas I- λ

El análisis eléctrico finalmente concluye con la medición y análisis fotoeléctrico de las heteroestructuras, este se realizó con el fin de conocer qué muestras tienen una mayor fotorespuesta y en qué longitudes de onda responden mejor, para ello se realizaron mediciones de longitud de onda contra corriente; el barrido se realizó en un intervalo de 200 nm a 1000 nm con pasos de 1 nm utilizando un monocromador CS-260 UV-VIS Conerstone Oriel y para medir la corriente se utilizó una fuente Keythley 2612B.

Se realizaron dos mediciones distintas, la primera a 0 V para observar el efecto fotovoltaico y la segunda aplicando un voltaje de 1.5 V para ver la respuesta fotoconductiva.

A continuación, se presentan los resultados más representativos de las muestras

5.2.1 Curvas $I - \lambda$ de la muestra BFO 0%

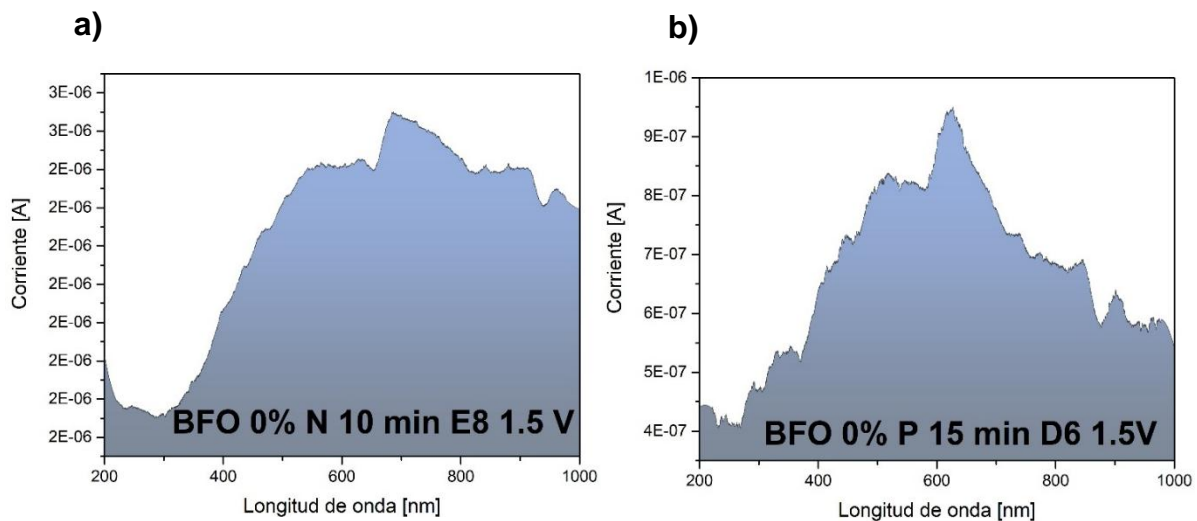


Fig. 5.7 Curvas de corriente contra longitud de onda de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 10 y 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo n y tipo p respectivamente.

En la Figura 5.7 se observan las curvas correspondientes a la medición de corriente contra longitud de onda, en el caso de la Figura 5.7 inciso a) corresponde al dispositivo E8 BFO 0% con un depósito de 10 minutos con silicio tipo n. En esta curva se aprecia que la fotorespuesta del dispositivo comienza a ascender a partir de 350 nm, y el punto donde esta es mayor es en 684 nm. En el caso de la Figura 5.7 b) la cual representa la curva del dispositivo D6 BFO 0% con tiempo de depósito de 15 minutos el cual utilizó silicio tipo p se observa que el aumento de la fotorespuesta comienza desde 270 nm hasta alcanzar el punto máximo en 625 nm aproximadamente donde después de este punto la corriente comienza a disminuir.

5.2.2 Curvas $I-\lambda$ de las muestras BFO 5%, 10% y 15% depositados sobre silicio tipo n

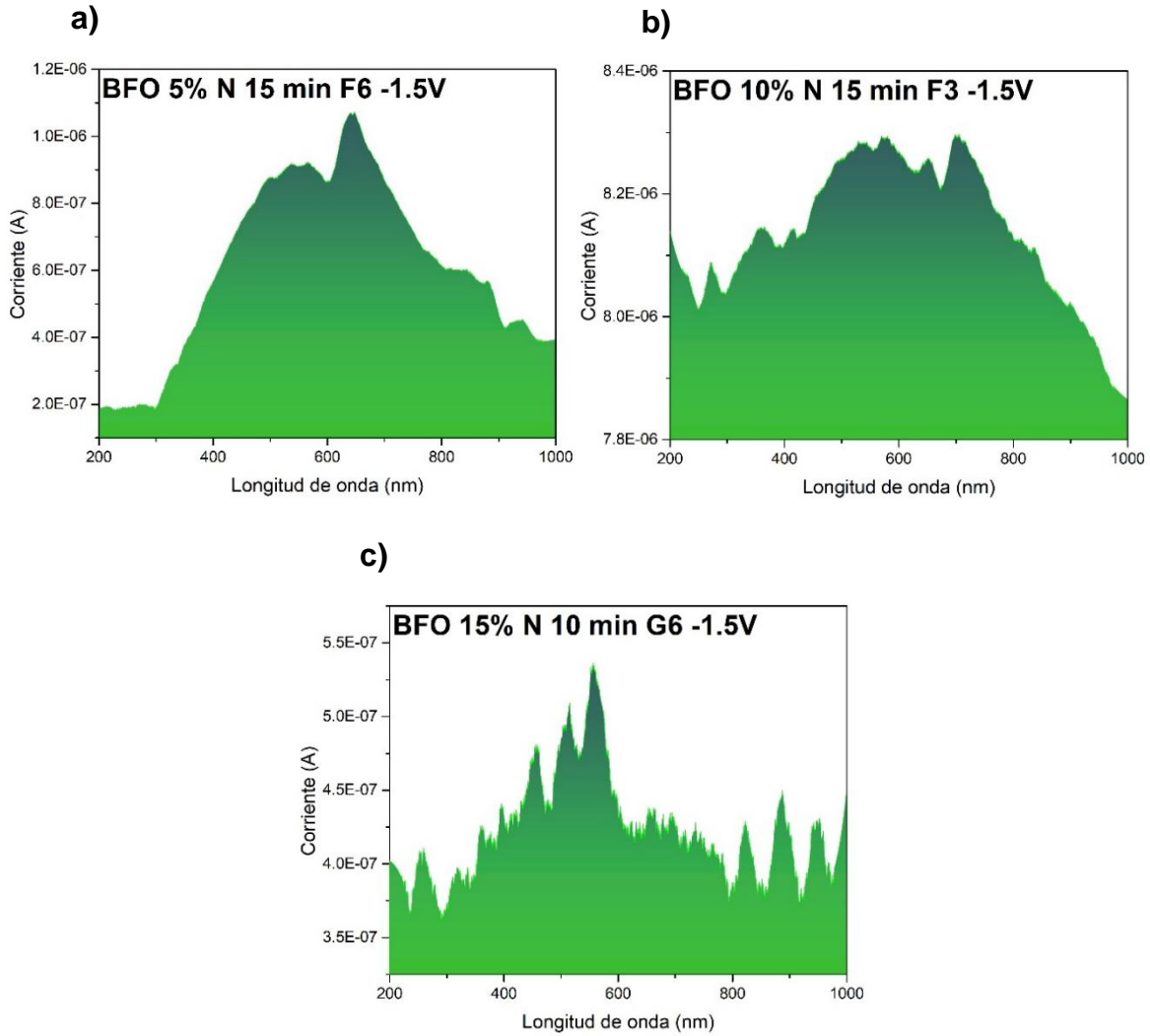


Fig. 5.8 Curvas de corriente contra longitud de onda de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 5%, 10% y 15% depositadas a un tiempo de 10 y 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo n.

En la Figura 5.8 se observan las curvas de los dispositivos fabricados con las microestructuras con exceso de bismuto utilizando silicio tipo n. En la Figura 5.8 inciso a) se encuentra la curva correspondiente al dispositivo F6 de la muestra BFO 5%, donde se observa que durante los primeros 100 nm la curva se mantiene sin cambios relevantes en la corriente, luego al alcanzar los 300 nm esta comienza a subir. La longitud de onda donde se observa una mayor fotocorriente fue en el punto de 645 nm.

Para el caso de la Figura 5.8 b) donde ahora la curva corresponde al dispositivo F3, la curva es más ancha, además se observan dos principales puntos en donde se obtiene una mayor fotocorriente los cuales son 570 nm y 700 nm aproximadamente.

La Figura 5.8 inciso c) muestra ahora la curva para el dispositivo G6 de la muestra BFO 15% con tiempo de depósito de 10 minutos, en esta el ancho de la respuesta es menor y se observan picos intensos en 515 nm y 560 nm, siendo este último el más alto.

5.2.2 Curvas $I-\lambda$ de las muestras BFO -5%, -10% y -15% depositados sobre silicio tipo n

La Figura 5.9 muestra ahora las curvas de corriente contra longitud de onda correspondientes a los dispositivos que fueron fabricados con las microestructuras de BFO con deficiencia de bismuto. Para la Figura 5.9 inciso a) correspondiente al dispositivo I7 de la muestra BFO -5%, se observa una curva ancha de forma muy similar a la presente en BFO 5%, donde la principal diferencia entre ambas es la fotocorriente máxima alcanzada. Para el dispositivo de la muestra de -5% se observa la fotocorriente máxima en 640 nm aproximadamente.

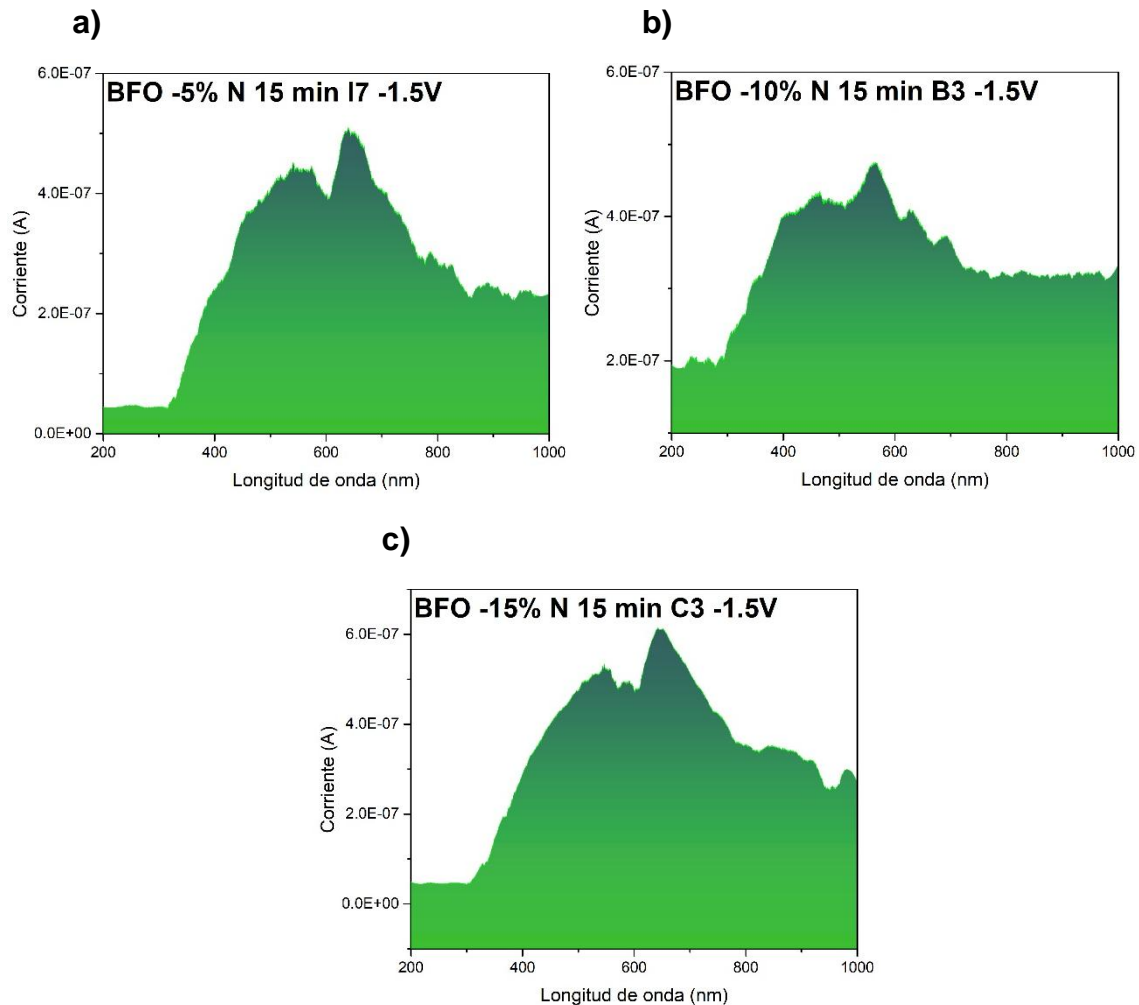


Fig. 5.9 Curvas de corriente contra longitud de onda de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO -5%, -10% y -15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo N.

En la Figura 5.9 b) correspondiente al dispositivo B3 de la muestra BFO -10% se observa ahora que la mayor fotorespuesta se encuentra en 565 nm y después de este punto hay una disminución de la corriente. Finalmente, la Figura 5.9 c) muestra la curva para el dispositivo C3 depositado en la muestra BFO -15% durante un tiempo de 15 minutos, en esta se distinguen tres principales zonas para este gráfico, la primera durante los primeros 100 nm donde la corriente es baja y se mantiene constante y a partir de los 300 nm se observa un aumento de esta, alcanzando el punto máximo en 645 nm. Después de este punto hay una disminución de la fotocorriente que persiste hasta los 1000 nm.

La gráfica de -5% tiene una forma similar a la descrita anteriormente, además de existir una diferencia de aproximadamente 5 nm entre el punto donde se encuentra la mayor fotocorriente para ambas gráficas, sin embargo, se puede observar que después del punto máximo, la fotocorriente generada por el dispositivo de -5% decae con más rapidez que la de -15%.

5.2.3 Curvas $I-\lambda$ de las muestras BFO 5%, 10% y 15% depositados sobre silicio tipo p

La Figura 5.10 inciso a) muestra la curva correspondiente al dispositivo A5 de la muestra BFO 5%, donde se observa que la mayor respuesta está en 600 nm aproximadamente, luego de este punto la corriente disminuye.

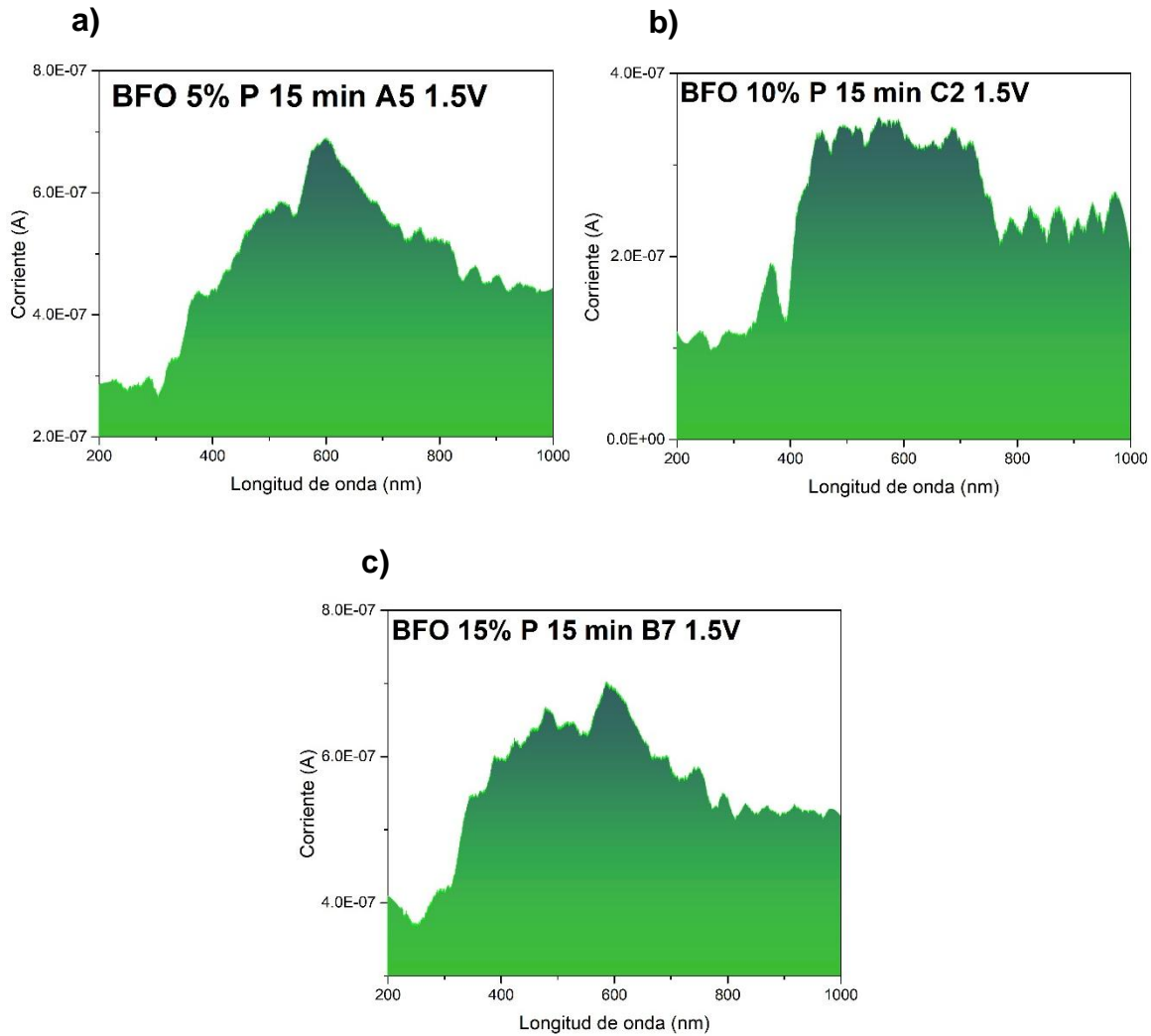


Fig. 5.10 Curvas de corriente contra longitud de onda de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 5%, 10% y 15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo P.

Por su parte para la Figura 5.10 b) se observa un comportamiento distinto al de las otras gráficas, donde la fotocorriente aumenta de manera pronunciada en ciertas longitudes de onda, lo cual se refleja en la gráfica como picos. Este efecto se identifica en 365 nm, luego hay un incremento aún mayor en la fotocorriente en el cual la curva presenta una forma similar a una meseta la cual tiene un rango desde 450 nm hasta 724 nm aproximadamente; pasado ese rango la fotocorriente se ve disminuida. Después de 770 nm la gráfica vuelve a presentar esos picos hasta terminar la medición.

Finalmente, la Figura 5.10 inciso c) donde se muestra ahora la gráfica para el dispositivo B7 15% se observa un comportamiento similar al del dispositivo A5 5%. La longitud de onda a la que se registró una mayor fotocorriente fue a 585 nm.

Una vez analizadas las gráficas se concluye que la gráfica de 10% es la que presenta una mejor fotorespuesta.

5.2.4 Curvas $I-\lambda$ de las muestras BFO -5%, -10% y -15% depositados sobre silicio tipo p

La Figura 5.11 muestra los resultados para los dispositivos con deficiencia de bismuto. En los tres casos se observan curvas anchas pero las Figuras 5.11 incisos b) y c) muestran un comportamiento similar. La longitud de onda en la cual se presenta una mayor fotocorriente es en 693 nm y 665 nm respectivamente. Uno de los cambios significativos de estas dos curvas es que la Figura 5.11 b) presenta incrementos en la fotocorriente vistos como “picos” antes y después de alcanzar su punto máximo, mientras que para la Figura 5.11 c) estos picos solo se observan después del punto con mayor fotocorriente.

La mayor fotocorriente alcanzada por la gráfica 5.11 a) se encuentra en 684 nm.

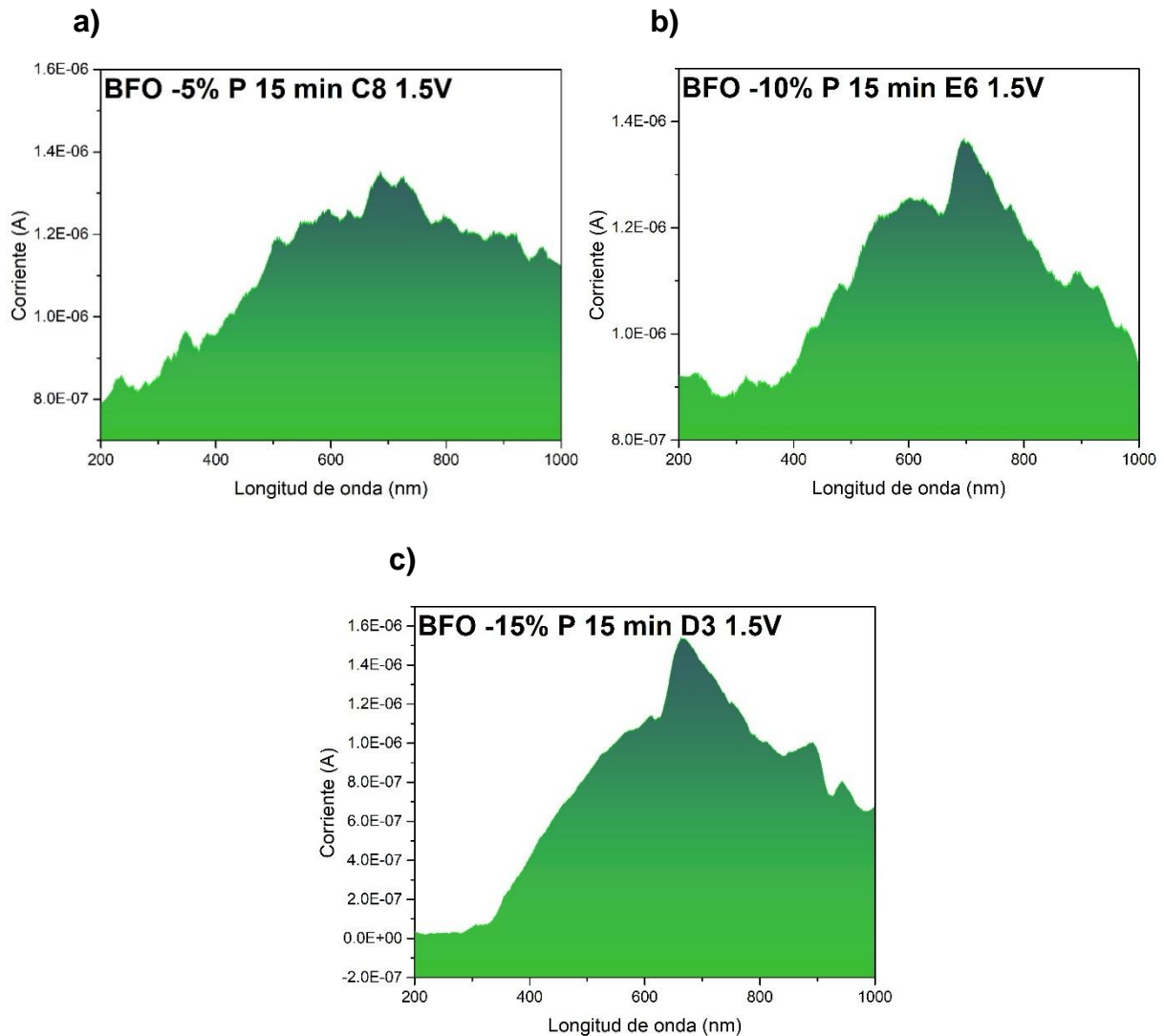


Fig. 5.11 Curvas de corriente contra longitud de onda de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO -5%, -10% y -15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo P.

5.2.5 Curvas I- λ de la muestra BFO 0% depositado sobre silicio tipo n aplicando 0 V

A continuación, se presentan las gráficas de corriente contra longitud de onda medidas a 0 V y que fueron fabricadas con silicio tipo n ya que no se encontraron buenos resultados en los dispositivos con silicio tipo p.

La Figura 5.12 muestra la curva de corriente contra longitud de onda del dispositivo G4 BFO 0% depositado a 5 minutos el cual fue medido sin aplicar voltaje, en este se observa una curva ancha; en la región inicial que comprende los primeros 100 nm la respuesta del dispositivo es baja, después de este punto la corriente se incrementa hasta llegar a los 435 nm donde se observan incrementos en la corriente que se perciben como picos y es ahí donde se presenta la mayor fotorespuesta en 620 nm aproximadamente. Luego de este punto la corriente decrece sin alcanzar los valores iniciales.

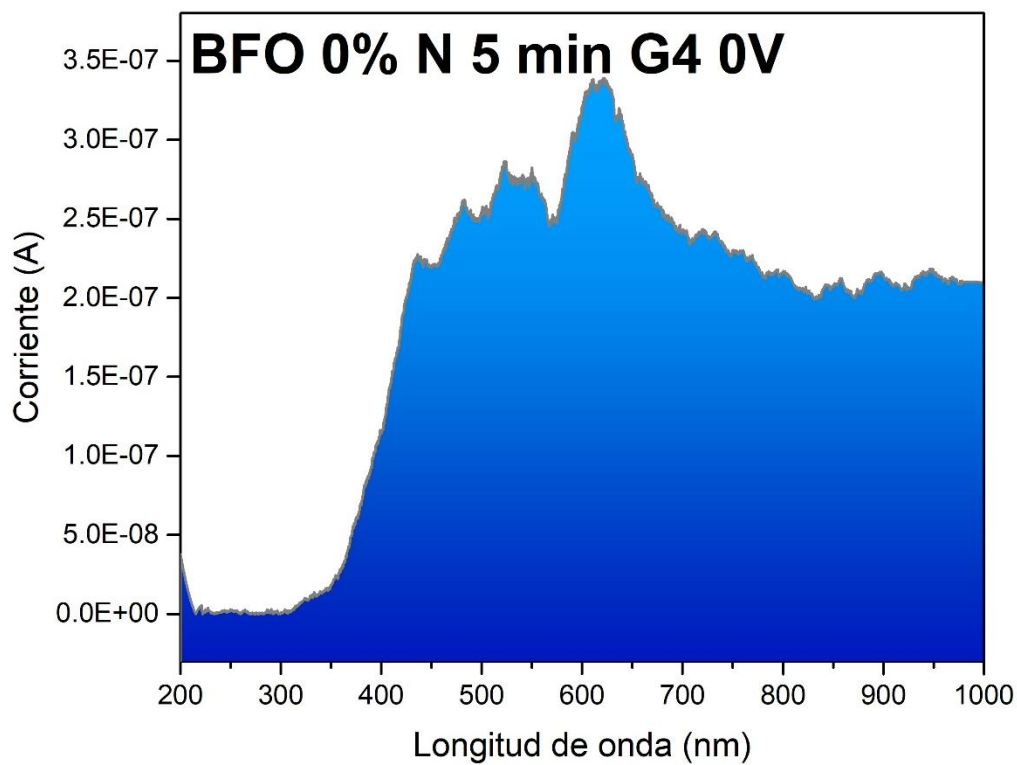


Fig. 5.12 Curvas de corriente contra longitud de onda de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 5 minutos, usando como sustrato silicio tipo n.

Una vez descrita la gráfica para el dispositivo fabricado con la muestra de BFO 0%, se procederá a analizar los dispositivos creados con las muestras que presentan exceso de bismuto, estas se encuentran en la Figura 5.13.

5.2.6 Curvas $I-\lambda$ de las muestras BFO 5%, 10% y 15% depositados sobre silicio tipo n aplicando 0 V

En la Figura 5.13 inciso a) se observa la gráfica correspondiente al dispositivo D4 BFO 5% con tiempo de depósito de 5 minutos. De igual forma se observa que la zona inicial de la gráfica presenta una menor respuesta que va desde los 200 nm hasta 365 nm, luego la fotocorriente se incrementa notablemente alcanzando su punto máximo en 555 nm aproximadamente, después de este punto la corriente decrece, sin embargo, se siguen presentando picos intermitentes desde 600 nm hasta 1000 nm.

Por su parte para la Figura 5.13 b) se observa una curva ancha de tipo campana. La zona inicial y donde se registra la menor corriente comprende desde 200 nm hasta 328 nm donde la fotocorriente comienza a incrementarse y llegado a 610 nm la corriente desciende nuevamente.

Finalmente, la Figura 5.13 c) muestra una gráfica con una forma distinta a las dos anteriores, ya que la zona de baja respuesta se extiende hasta 538 nm y sube abruptamente haciendo que se formen picos pronunciados de corriente. En este intervalo se registra la mayor respuesta de fotocorriente en 663 nm, luego en 734 nm la corriente baja hasta llegar a valores similares a los de la corriente presentada inicialmente.

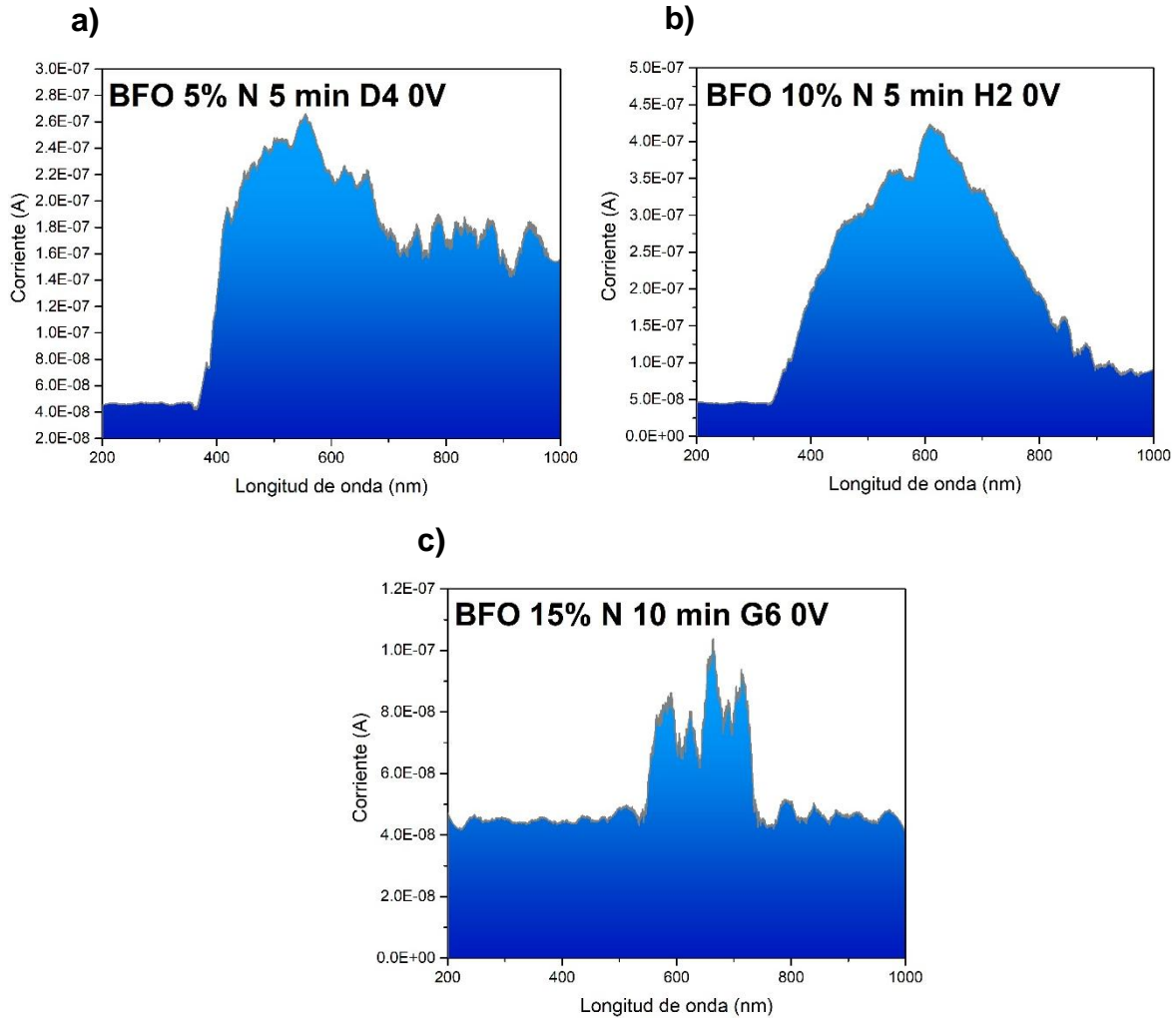


Fig. 5.13 Curvas de corriente contra longitud de onda de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 5%, 10% y 15% depositadas a diferentes tiempos y usando como sustrato silicio tipo n.

5.2.7 Curvas I- λ de las muestras BFO -5%, -10% y -15% depositados sobre silicio tipo n aplicando 0 V

Para las curvas correspondientes a BFO con deficiencia de bismuto se observa que las tres curvas presentan las tres zonas descritas anteriormente, la zona de baja corriente la cual comprende los primeros 150 nm aproximadamente para después observarse un incremento. En esta zona se es donde se encuentra el punto de máxima respuesta para después observarse un descenso en la corriente,

sin embargo, este valor alcanzado es mayor que la corriente exhibida por el dispositivo al principio de la medición.

Para el caso de la Figura 5.14 a) se observa que la corriente en la zona de mayor fotorespuesta tiene varios puntos que destacan siendo el de 486 nm el que alcanza una corriente más alta.

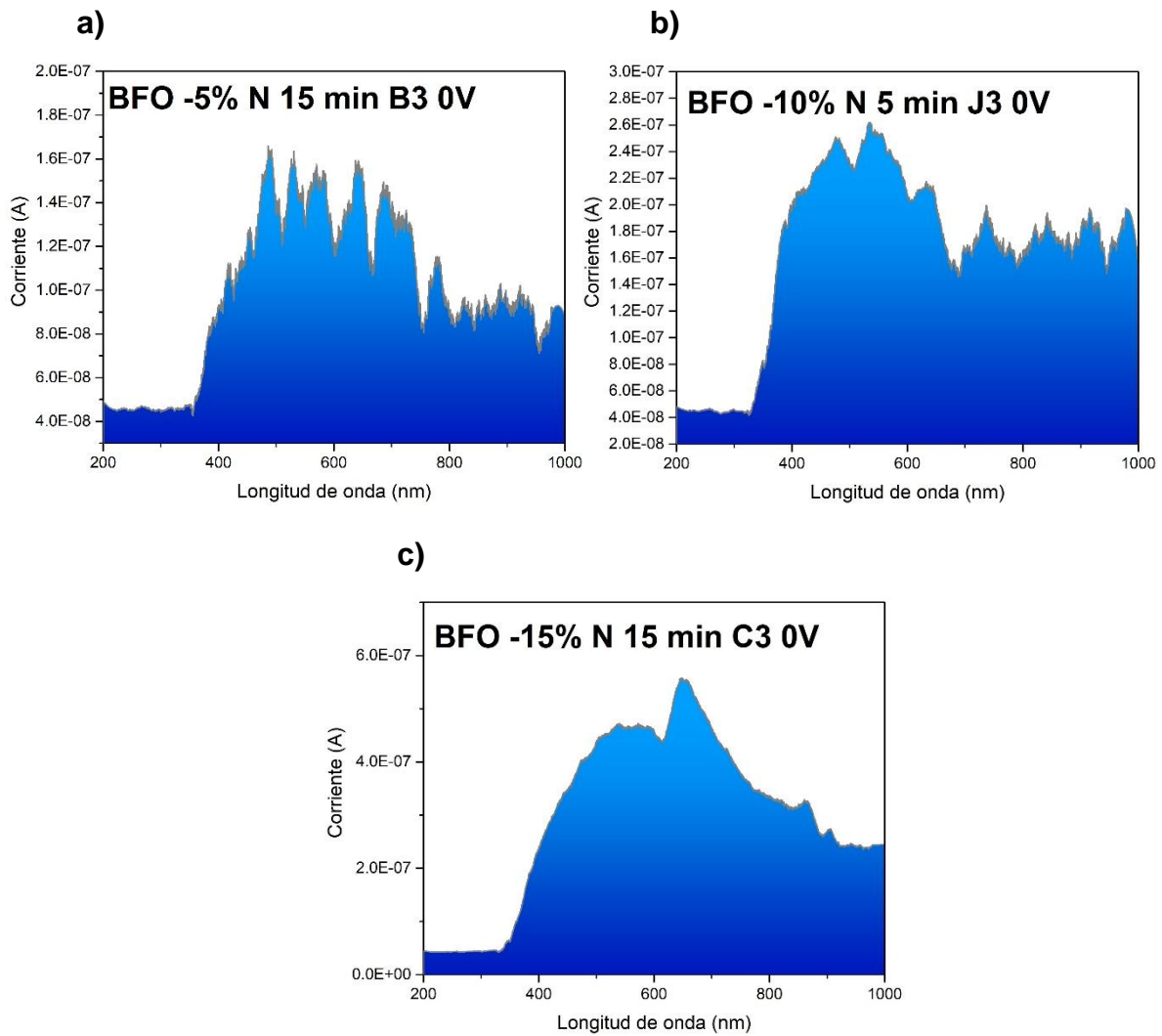


Fig. 5.14 Curvas de corriente contra longitud de onda de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO -5%, -10% y -15% depositadas a diferentes tiempos y usando como sustrato silicio tipo n.

La Figura 5.14 b) también presenta picos de corriente, sin embargo, estos no son tan pronunciados como en la curva anterior y el punto de fotocorriente máximo se ubica en 535 nm aproximadamente; finalmente, la Figura 5.14 c) presenta una curva en forma de campana la cual tiene poca presencia de picos. Su máxima respuesta de fotocorriente se encuentra en 647 nm.

5.3 Curvas de respuesta espectral

De acuerdo a los resultados de las gráficas anteriores se seleccionaron aquellas muestras que habían presentado una mejor respuesta a la luz y se realizaron las gráficas de respuesta espectral.

Para poder obtener la respuesta espectral fue necesario realizar una división entre la corriente fotogenerada y la potencia de la lampara utilizada en esta medición tal como se observa en la siguiente ecuación:

$$\text{Respuesta espectral} = \frac{(I_{ph})}{P_{opt}}$$

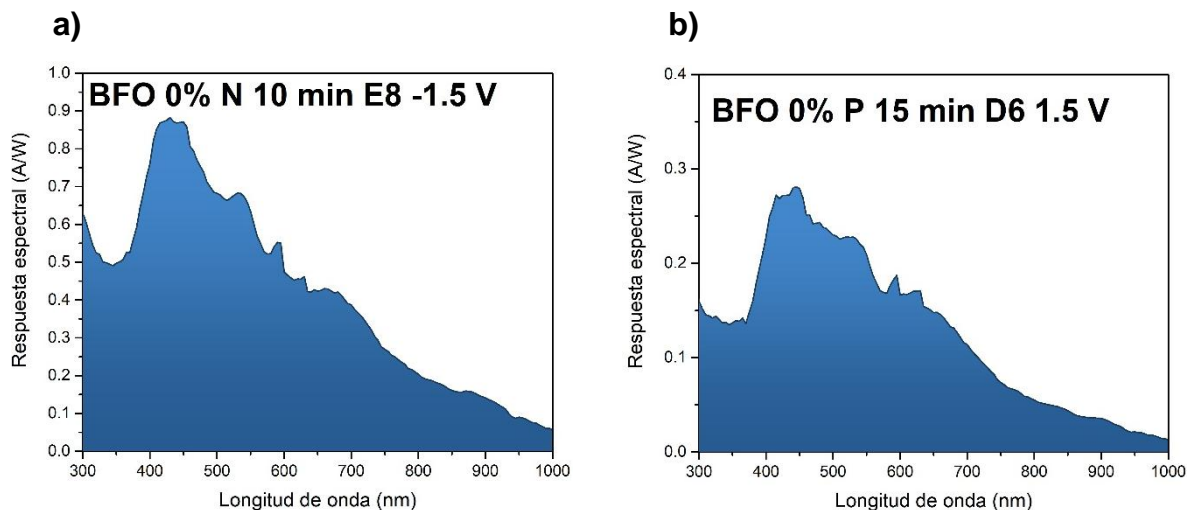


Fig. 5.15 Curvas de respuesta espectral de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 0% depositadas a 10 y 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo n y p.

En la Figura 5.15 se observan las curvas para dos distintos dispositivos de BFO 0% depositados sobre silicio tipo n y p respectivamente, en estas se observan curvas anchas similares en la forma, pero con distinta potencia alcanzada, siendo la correspondiente al dispositivo E8 donde se utilizó silicio tipo n el que presenta un mejor resultado.

La longitud de onda de mayor respuesta espectral para el dispositivo E8 se ubica en 420 nm correspondiente al color índigo y 445 nm para el dispositivo D6 correspondiente al color azul en el espectro electromagnético.

La Figura 5.16 por su parte muestra las gráficas para los dispositivos fabricados con las microestructuras que tienen exceso de bismuto. Para este caso se observó que la mejor respuesta se obtuvo con las microestructuras de BFO 5% (Figura 5.16 a) depositadas sobre silicio tipo N, y BFO 15% con silicio tipo P. Se observan curvas con una forma similar a las descritas para las gráficas de BFO 0%. Ambas gráficas presentan una respuesta espectral elevada en el rango del espectro visible siendo su mayor respuesta en 450 nm para la Figura 5.16 inciso a) el cual corresponde al color azul, y 423 nm para la Figura 4.16 b), estos valores son similares a los presentados en la muestra BFO 0%.

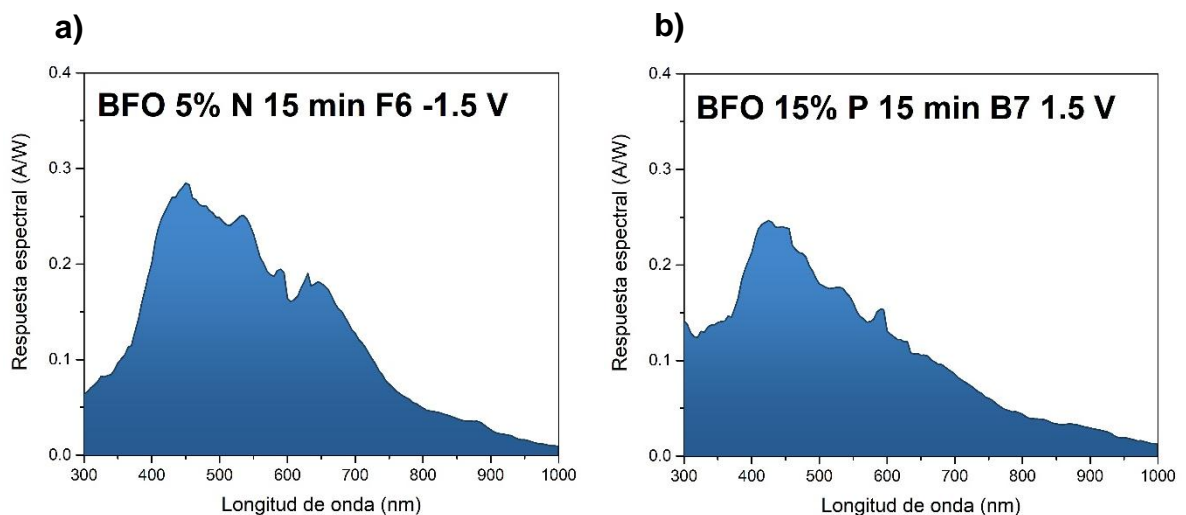


Fig. 5.16 Curvas de respuesta espectral de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO 5% y 15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo n y p.

Finalmente se presentan las curvas correspondientes a los dispositivos fabricados con las microestructuras con deficiencia de bismuto, de igual forma, seleccionando aquellas que exhibieron mejores resultados, en cada caso corresponden a BFO -15%. La Figura 5.17 a) muestra una alta respuesta espectral en el intervalo de 350 nm hasta 790 nm teniendo como punto máximo en su respuesta 455 nm correspondiente al color azul. Por su parte, para la Figura 5.17 b) el intervalo de mayor respuesta espectral va desde 327 nm hasta 750 nm siendo el punto más alto en 540 nm correspondiente al color verde.

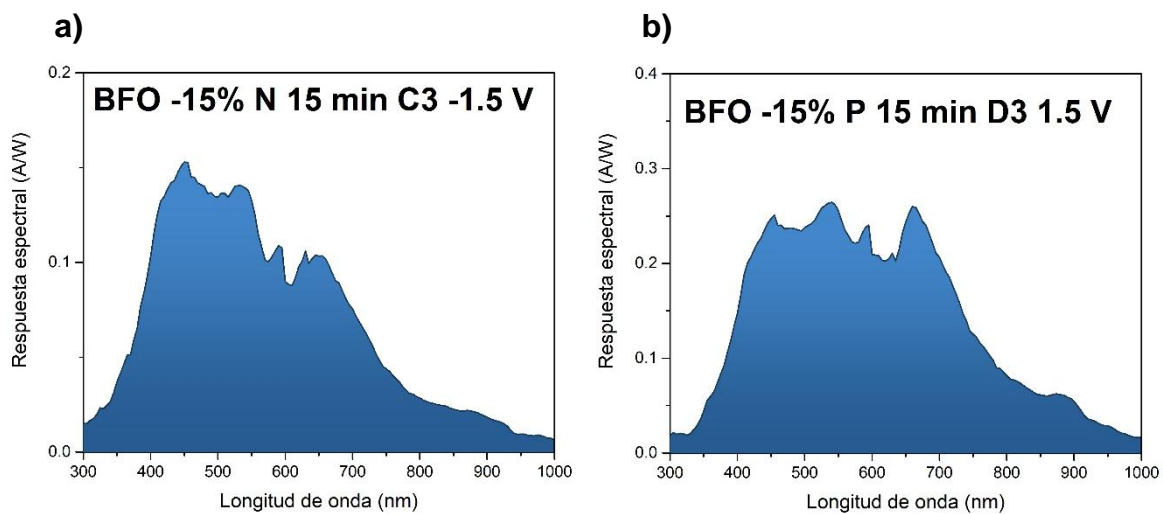


Fig. 5.17 Curvas de respuesta espectral de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras BFO -15% depositadas a un tiempo de 15 minutos y usando como sustrato silicio tipo n y p.

5.4 Bibliografía

- [1] Hernandez Simon, Z. J., Luna Lopez, J. A., Hernandez De La Luz, J. A., Mendoza Conde, G. O., Leyva, K. M., Raymond Herrera, O., Moreno Moreno, M., Martinez Hernandez, H. P., & Flores, E. (2023). *Outstanding photoelectrical response in BiFeO₃ hollow microspheres deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique*. SSRN. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4333525>
- [2] Callister, W. D., Jr., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials Science and Engineering: An Introduction* (10th ed., p. 761). John Wiley & Sons.
- [3] Lizeth, G. M. C. (2016). *Estudio electro-óptico del óxido de bismuto en fase delta en película delgada*. <https://hdl.handle.net/20.500.14330/TES01000741988>

Capítulo 6

Conclusiones

En el presente capítulo se muestran las conclusiones generales para este trabajo de investigación, tomando en cuenta los resultados de las caracterizaciones morfológicas y eléctricas.

6.1 En relación con las caracterizaciones morfológicas y composicionales

La técnica de rayos X (XRD) reflejó que las muestras presentaban una estructura cristalina y que se había logrado obtener el material requerido (BiFeO_3) por la técnica de rocío pirolítico, este presenta una estructura hexagonal, además se encontraron fases de dióxidos de bismuto en menor cantidad. El patrón de difracción de las muestras de BFO 10% y 15% presentan menos ruido y picos más definidos, además que la intensidad de estos sugiere que hay más presencia de material cristalizado en esa fase.

Con la técnica de espectroscopia Micro Raman se confirmó la presencia de BiFeO_3 en las microestructuras depositadas al identificar los 13 modos activos reportados para el BiFeO_3 , entre estos se encuentran 4 modos tipo A y 9 modos tipo E. De igual forma se observa la disminución de la intensidad del modo vibracional E-2 al reducir la cantidad de bismuto en las muestras.

Por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se identificó la presencia de microestructuras en forma de esferas huecas con un tamaño promedio de 2.5 micras, y con EDS se identificó que estas micro esferas estaba formadas de los elementos que conforman al BiFeO_3 .

Por otro lado, se encontró la formación de cúmulos de material y capas de este formadas alrededor de las micro esferas, estas microestructuras se forman con mayor frecuencia y tamaño en las muestras con exceso de bismuto. La formación de las micro esferas aumentó o disminuyó también de acuerdo con el porcentaje de bismuto utilizado para cada muestra.

Por la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se identificaron los picos asociados a los elementos presentes en el material. En el caso del hierro se identificaron picos correspondientes con los iones de $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ y $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ además de un estado de oxidación Fe^{2+} que surge como resultado de la pérdida de oxígeno.

Para el caso del oxígeno se identificaron tres componentes: los correspondientes a enlaces metal-oxígeno (M-Ox), enlaces Si-O (presentes en gran cantidad debido al sustrato utilizado) y aquellos asociados a la formación de vacancias de oxígeno. Este último componente se ve aumentado en las muestras con mayor cantidad de bismuto presente, siendo el de la muestra de -15% donde este pico se muestra con menor intensidad.

Y para el bismuto se identificó el estado de oxidación Bi^{3+} y Bi^0 . Nuevamente, las intensidades de estos picos van en relación con la cantidad de bismuto presente en cada muestra.

Finalmente se discuten las conclusiones de las mediciones eléctricas realizadas a los dispositivos tipo MOS que utilizaron las microestructuras depositadas sobre silicio tipo n y sobre silicio tipo p.

6.2 Con relación a las curvas I-V

Las muestras presentan el comportamiento típico de una estructura MOS con sustrato tipo n y p en cada caso.

En ambos casos se observa una respuesta fotoconduktiva, especialmente en las muestras con mayor contenido de bismuto depositadas sobre silicio tipo n, además de observarse efectos de histéresis, siendo aquellas que presentan exceso de bismuto las que exhiben un ciclo con un área mayor, este efecto podría indicar la presencia de conmutación resistiva del material. Este efecto está relacionado con

la formación de la fase de óxido de bismuto (Bi_2O_3) así como de las vacancias de oxígeno.

Para las curvas con exceso de bismuto y silicio tipo n se observa que la correspondiente a 5% y 15% presentan un efecto fotoconductor mayor. La corriente máxima alcanzada por la curva de luz también es similar en ambos casos. Las curvas de estas muestras presentan histéresis, sin embargo, la exhibida por la de la muestra de 15% es mayor.

Para las gráficas de los dispositivos fabricados con las microestructuras que presentaban deficiencia de bismuto, se observa nuevamente una diferencia muy pequeña entre las curvas de -5% y -15%, sin embargo, la curva de -15% muestra un área mayor de histéresis en comparación a la de -5%.

Pasando ahora a las curvas con sustrato tipo p, se observa que la muestra de 10% es la que tiene una mejor respuesta a la luz, de igual forma presenta mayor área de histéresis.

En aquellas con deficiencia de bismuto se observa que la muestra de -5% es la que tiene una mejor respuesta en la fotocorriente, además presenta una histéresis mayor en la curva de luz en comparación a la observada en las otras gráficas.

6.3 Conclusiones de curvas de corriente contra longitud de onda

Para las gráficas de 0% se observa que la curva del dispositivo que utilizó como sustrato silicio tipo n es más ancha, la corriente sube cerca de los 350 nm y alcanza un valor máximo de $2.64 \mu\text{A}$ en 685 nm (color rojo), este valor disminuye muy poco durante toda la medición, por el contrario, la muestra depositada sobre silicio tipo p tiene un pico de corriente mayor, aunque este valor resulta ser más bajo además de no mantenerse durante la medición.

En las gráficas con donde se utilizó exceso de bismuto y silicio tipo n se observa también que la curva presentada por la muestra de BFO 10% es mucho

más ancha que las demás, ya que el valor de la corriente alcanzada desde el principio de la medición es superior a la exhibida por las muestras de 5% y 15% además, este valor se incrementa hasta alcanzar su máximo en 703 nm a partir del cual comienza a disminuir, sumado a eso, el valor de la fotocorriente también es mayor a las demás.

Por su parte para las muestras con deficiencia de bismuto se observa que la curva presentada por la muestra de -15% es más ancha que las demás y el valor de la fotocorriente alcanzada también es mayor, sin embargo, este valor es menor por un orden de magnitud que el de la fotocorriente de las muestras con exceso de bismuto.

En las curvas con exceso de bismuto y sustrato tipo p se observan curvas anchas, siendo la de 10% la que presenta una fotocorriente más baja y para las curvas de 5% y 15%, el valor máximo de la fotocorriente es similar, siendo el de 15% ligeramente superior.

Finalmente, para las curvas con deficiencia de bismuto se observa que la muestra con menor deficiencia de bismuto, (-15%) es la que presenta una fotocorriente más alta.

Las curvas medidas a 0 V no presentan una respuesta destacable en aquellas donde se utilizó silicio tipo p, por el contrario, las que contienen silicio tipo n presentaron mejores resultados. De estas las que exhiben mayor fotocorriente son aquellas con un porcentaje de 0% y 5%

Finalmente, para las curvas de respuesta espectral se observa que la correspondiente a la muestra de BFO 0% N es la que presenta una mayor respuesta. En la mayoría de los casos la mayor respuesta espectral se ubica en un rango de 420 nm a 450 nm, este rango está dentro de la región visible del espectro electromagnético y corresponde al color violeta-azulado.

Anexo 1

Limpieza de obleas de silicio

Desengrasado

1. En un vaso de precipitado colocar las obleas sobre una base, de modo que queden separadas entre sí.
2. Agregar Xileno hasta que las obleas queden totalmente sumergidas.
3. Colocar en un baño ultrasónico por 10 minutos.
4. Repetir el procedimiento anterior sustituyendo el xileno con acetona, y posteriormente con metanol.

Eliminación del óxido nativo

Las obleas se lavaron con una solución 7:1 de HF con el fin de eliminar el óxido nativo. Se sumergen durante un minuto y luego se enjuagan con agua desionizada.

Eliminación de residuos orgánicos

Se necesitan dos soluciones, RCA I y RCA II.

RCA I

1. En un vaso de precipitado colocar agua desionizada, peróxido de hidrógeno y amoníaco, con una proporción de 7:2:1, de tal manera que la solución sea suficiente para que las obleas queden totalmente sumergidas.
2. Colocar el vaso de precipitado con la solución en una parrilla a 80°C.
3. Con ayuda de un termómetro, revisar que la solución alcance la temperatura establecida, y una vez que esté a 80°C, sumergir las obleas colocándolas en la base y cuidando que no se peguen entre sí.
4. Dejar las obleas en la solución por 10 minutos con calentamiento constante.

RCA II

1. En un vaso de precipitado colocar agua desionizada, peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico en una proporción de 7:2:1, de igual forma, con la suficiente cantidad para cubrir por completo las obleas.
2. Repetir los pasos 2, 3 y 4 del procedimiento descrito anteriormente.
3. Una vez que el tiempo finalizó, enjuagar las obleas con agua desionizada y guardarlas.

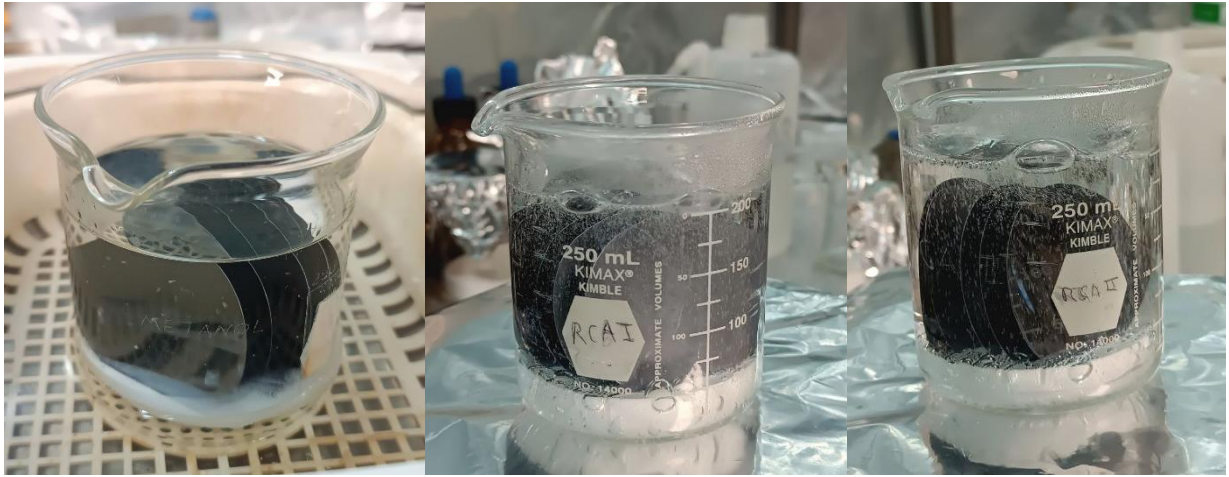


Fig. 1 Obleas sumergidas en metanol, RCA I y RCA II