FACULTAD DE INGENIERÍA

Colegio de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

"ANÁLISIS ELÉCTRICO Y FOTOELÉCTRICO DE ESTRUCTURAS METAL-OXIDO MULTIFERROICO-SEMICONDUCTOR (ITO/BFO/SI)"

TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER TITULO DE:

Ingeniero Mecánico y Eléctrico

PRESENTA:

Eduardo Blásquez Cortez

Director:

Dr. Alejandro Bautista Hernández

Asesores:

Dr. José Alberto Luna López

Dra. Zaira Jocelyn Hernández Simón

Puebla, Puebla a 15 de agosto de 2024

BUAP

No. de Oficio SAC/0126/2025

C. Eduardo Blásquez Cortez -201878639-
Pasante de Licenciatura en Ingeniería
Mecánica y Eléctrica
P r e s e n t e.

En atención a la Tesis que puso Usted a consideración de la Coordinación de Área y de esta Secretaría Académica en coordinación con la Dirección de esta Facultad de Ingeniería, dentro del marco de Titulación por Examen Profesional, se dio revisión y se ha autorizado el tema denominado:

"ANÁLISIS ELÉCTRICO Y FOTOELÉCTRICO DE ESTRUCTURAS METAL – OXIDO MULTIFERROICO-SEMICONDUCTOR (ITO/BFO/SI)".

Por lo anterior hacemos de su conocimiento que se asigna como director de tema al Dr. Alejandro Bautista Hernández.

Sin más por el momento, le envío la seguridad de mi consideración más distinguida.

A t e n t a m e n t e
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 28 de enero de 2024

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA · FACULTAD DE INGENIERÍA · DIRECCIÓN · 1578

M. I. Angel Cecilio Guerrero Zamora
Director

M'ACGZ/barv
C.c.p. Archivo

Facultad de Ingeniería
Blvd. Valsequillo y Av. San Claudio
s/n, edif. ING - 4, Col. San Manuel,
Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 7610

M. I. Angel Cecilio Guerrero Zamora
Director de la Facultad de Ingeniería
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
P r e s e n t e.

El que suscribe: Dr. Alejandro Bautista Hernández, director del tema de tesis:

"ANÁLISIS ELÉCTRICO Y FOTOELÉCTRICO DE ESTRUCTURAS METAL – OXIDO MULTIFERROICO-SEMICONDUCTOR (ITO/BFO/SI)".

Presentada por el C. Eduardo Blásquez Cortez -201878639-, pasante del Colegio de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, y en atención al oficio No. SAC/0126/2025 con fecha de emisión 28 de enero de 2025, me permito informar a Usted que después de haber revisado cuidadosamente el contenido temático, metodología, redacción y ortografía de la tesis correspondiente, no tengo inconveniente en autorizar la impresión del mismo.

Sin otro particular, le reitero la seguridad de mi más atenta y distinguida consideración.

A t e n t a m e n t e
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 04 de febrero de 2025

Dr. Alejandro Bautista Hernández
Director de Tema

D'ABH/BARV
C.c.p. Archivo

Agradecimientos

Quiero comenzar expresando mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, de manera directa o indirecta, hicieron posible la realización de esta tesis. Sin su apoyo y motivación, este trabajo no hubiera sido posible.

En primer lugar, quiero agradecer profundamente a mi madre, quien ha sido mi mayor fuente de fortaleza. Su amor incondicional y su firme creencia en mí, incluso en los momentos más difíciles, han sido fundamentales para llegar hasta aquí. Gracias por estar siempre a mi lado, por ser mi pilar y por enseñarme que con esfuerzo y perseverancia todo es posible.

Mi más sincero agradecimiento a las familias Sánchez y Andrade, quienes me brindaron un apoyo invaluable. Su generosidad y respaldo fueron esenciales durante este proceso, y me siento afortunado de contar con su confianza y amistad.

A mis amigos de la carrera, quienes con su amistad y compañía hicieron más amena y enriquecedora mi experiencia universitaria. Gracias por los momentos compartidos, las risas y, sobre todo, por su apoyo en cada paso del camino.

A mis asesores de tesis, el Dr. José Alberto Luna López y la Dra. Zaira Jocelyn Hernández Simón, por su apoyo constante, orientación profesional y por permitir que pudiera desarrollar este tema de investigación. Sus consejos y conocimientos fueron cruciales para la culminación de este trabajo, y les agradezco profundamente por su dedicación y tiempo.

Al proyecto VIEP 2024 por el apoyo económico proporcionado para concluir mi tesis de licenciatura y al programa de ayudantía para SNII 3 del Dr. José Alberto Luna López.

Finalmente, a todas las personas que de alguna forma colaboraron o me brindaron su apoyo a lo largo de este proceso, mi más sincero agradecimiento.

1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

El desarrollo y fabricación de celdas solares más eficientes, a menor costo y capaces de adaptarse a diversas superficies, es una problemática que se encuentra en mejora continua, motivo por el cual una gran cantidad de materiales y estructuras (algunas bastante complejas) han sido estudiadas a lo largo de décadas desde la construcción de la primera celda solar de silicio en 1954 [1].

Aunque el efecto fotovoltaico se basa en un principio físico bien comprendido donde ocurre la separación de electrones y huecos fotogenerados en la unión de un material semiconductor de tipo p y de tipo n, la eficiencia de conversión fotoeléctrica teórica de este tipo de estructuras es de alrededor del 30 % y está restringida por el llamado límite de Schockley-Queisser [2].

Con el objetivo de enfrentar esta limitante se han investigado, como se mencionó previamente, estructuras muy complejas compuestas por una buena cantidad de películas delgadas de diversos materiales llamadas estructuras “tándem”, las cuales presentan desventajas importantes como métodos de obtención complejos para los materiales utilizados y costos elevados en su fabricación [3].

Otra de las alternativas que se han trabajado para solventar esta problemática es el uso de materiales con una alta eficiencia en la absorción de la luz como lo son los materiales orgánicos de estructura perovskita, sin embargo, estos presentan un reto muy importante a vencer, el cual es la fuerte degradación que sufren en tiempos relativamente cortos, lo cual limita su implementación [4].

Con lo anteriormente mencionado, en la presente tesis se propone trabajar con otra de las posibles alternativas para mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos y esta es la implementación de materiales ferroeléctricos, ferromagnéticos o multiferroicos en el campo de la generación de energía [5-7]. La importante ventaja que exhiben este tipo de materiales es el conocido como "efecto fotovoltaico en bulto" el cual muestra ventajas como no seguir el límite Schockley-Queisser además de que el voltaje de circuito abierto no está limitado por la banda de energía prohibida del material [8].

Por definición, los materiales ferromagnéticos son aquellos que cuentan con momentos magnéticos, los cuales, además, pueden ser alineados a voluntad al aplicarse un campo magnético; en el caso de los materiales ferroeléctricos, estos presentan polarización que se puede conmutar por un campo eléctrico [9]. Finalmente, un material multiferroico se define como aquel que muestra ferroelectricidad y ferromagnetismo de manera simultánea, haciendo que estos materiales sean sumamente atractivos para novedosas aplicaciones [10-12].

El $BiFeO_3$ (BFO) es el denominado material multiferroico por excelencia dado que presenta esta propiedad a temperatura ambiente [13] y es el material de interés en esta investigación, donde se busca fabricar estructuras del tipo Metal-Oxido-Semiconductor (siendo el BFO el óxido), dado que es una estructura simple y ampliamente utilizada en la industria eléctrica, que nos permite conocer las características eléctricas y fotoeléctricas de este material. El BFO será depositado mediante la técnica de Spray pirolisis, una técnica económica, sencilla y escalable a nivel industrial. Este trabajo de tesis pretende contribuir a la problemática planteada en las celdas solares brindando información importante respecto

al comportamiento eléctrico y la posibilidad de implementar este material en dispositivos fotovoltaicos que logren ser más eficientes.

2 JUSTIFICACIÓN

El presente proyecto pretende aplicar los conceptos y conocimientos del área de dispositivos y análisis eléctrico, adquiridos en la licenciatura de ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Facultad de Ingeniería de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Por lo que esta tesis plantea la visión necesaria para aportar en el conocimiento del comportamiento eléctrico y fotoeléctrico de estructuras de tipo Metal-Oxido-Semiconductor (base de una gran variedad de dispositivos tanto analógicos como digitales, de gran importancia tecnológica como transistores MOSFET, memorias, procesadores, etc [14-16]) utilizando como oxido un material multiferroico, el cual presenta múltiples aplicaciones y ventajas debido a esta propiedad.

La justificación de este proyecto se basa en la utilidad que tienen los resultados eléctricos que se pretenden conocer (curvas corriente-voltaje y respuesta eléctrica a la incidencia de luz solar controlada, utilizando un simulador solar) en el campo de los dispositivos fotoeléctricos además de la implementación y aprovechamiento de este tipo de estructuras en la generación de energía eléctrica limpia y renovable. También es importante mencionar que una de las justificaciones más importantes, como se mencionó en el problema de investigación, es el uso del BFO obtenido por una de las técnicas más sencillas, económica y escalables como lo es la técnica de Spray Pirolisis ultrasónico.

Con este trabajo de tesis se pretende no solo consolidar los conocimientos eléctricos adquiridos en la carrera de ingeniería Mecánica y Eléctrica, sino además contribuir al conocimiento de las características estructurales y optoelectrónicas, así como su efecto fotovoltaico y el cambio que ocurre en estas dada la modificación en composición del material, lo cual se logrará con la incorporación de diferentes porcentajes de exceso de Bismuto.

3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 Objetivo General

Analizar la respuesta eléctrica y fotoeléctrica de estructuras de tipo Metal-Oxido-Semiconductor utilizando como óxido, microestructuras de $BiFeO_3$ obtenidas mediante la técnica de Spray Pirolisis con diferentes porcentajes de exceso de bismuto.

3.2 Objetivos Específicos

1. Realizar el depósito de microestructuras de BFO con diferentes tiempos y porcentajes de exceso de Bismutos utilizando la técnica de spray pirolisis.

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 el estudio de las propiedades eléctricas en las heteroestructuras ITO/BFO/Si.

5. Realizar el estudio de las propiedades fotoeléctricas en las heteroestructuras ITO/BFO/Si.

4 PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

¿Cuál es el comportamiento eléctrico de una estructura tipo MOS utilizando un oxido con propiedades multiferroicas?

¿Cuál es la respuesta fotoeléctrica de una estructura tipo MOS utilizando un oxido con propiedades multiferroicas?

¿El comportamiento eléctrico del BFO puede contribuir de manera importante para el desarrollo de novedosos dispositivos fotovoltaicos?

5 Organización de la tesis

El primer capítulo comprende el marco teórico, donde se explican los conceptos necesarios para conocer a detalle el trabajo de investigación expuesto.

El segundo capítulo desarrolla el proceso experimental realizado para la obtención de los materiales a investigar y la formación de las estructuras ITO/BFO/Si.

El tercer capítulo, tiene como finalidad mostrar los resultados y análisis de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales del $BiFeO_3$.

El cuarto capitulo tiene como objetivo mostrar los resultados y el análisis de las propiedades eléctricas de las estructuras fabricadas, el cual es el tema central de este trabajo.

Por último, en el quinto capítulo se emiten las conclusiones y recomendaciones finales del proyecto, que integran y sintetizan los resultados obtenidos en cada uno de los capítulos anteriores, con el fin de emitir la recomendación final en base a una viabilidad técnica y tecnológica del proyecto planteado.

6 ALCANCES Y LIMITACIONES

Esta investigación cuenta con un alcance a nivel de investigación básica por lo que se pretende contribuir en el conocimiento y análisis principalmente eléctricos de la estructura de tipo MOS planteada, la cual podría servir como un prototipo de dispositivo fotovoltaico. En lo que respecta a las limitaciones estas abarcan todo lo relacionado a la implementación de este tipo de tecnología a nivel industrial pues se necesitaría un análisis más largo y profundo del tema.

ÍNDICE

Capítulo 1: Marco teórico

1.1 Ferroelectricidad

1.2 Ferromagnetismo

1.3 Materiales multiferroicos

1.4 BiFeO3

1.4.1 Estructura, propiedades y aplicaciones

1.5 Caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales

1.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

1.5.2 Raman

1.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

1.6 Caracterizaciones fotoeléctricas

1.6.1 Efecto fotoeléctrico y fotoconductivo

1.6.2 Efecto fotovoltaico y fotovoltaico en bulto

Bibliografía

Capítulo 2: Proceso experimental

2.1 Proceso de depósito de las microestructuras de $BiFeO_3$

2.2 Realización de las estructuras ITO/ $BiFeO_3$/Si/Au

Bibliografía

Capítulo 3: Resultados y análisis de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales del $BiFeO_3$

3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

3.2 MicroRaman

3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Bibliografía

Capítulo 4: Resultados y análisis de las propiedades eléctricas de las estructuras fabricadas

4.1 Caracterizaciones eléctricas corriente-voltaje

4.2 Respuesta espectral del BFO

Bibliografía

Capítulo 5: Conclusiones

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad se posiciona como un fenómeno ampliamente utilizado y estudiado tanto en comunidades científicas como industriales. Las propiedades inherentes a los materiales ferroeléctricos los convierten en candidatos idóneos para una diversidad de aplicaciones, que abarcan desde sensores y actuadores hasta dispositivos ópticos y de memoria. Desde el descubrimiento de la ferroelectricidad en la sal de Rochelle (que se utilizaba desde 1665) en 1921 por J. Valasek, se han desarrollado numerosas aplicaciones que utilizan tal efecto. Empleados por primera vez en su gran mayoría en sonares a mediados del siglo XX, los materiales ferroeléctricos han podido adaptarse cada vez más a sistemas de nuestra vida diaria (ultrasonidos o imágenes térmicas, acelerómetros, giroscopios, filtros, etc) y con aplicaciones innovadoras potenciales, las cuales todavía están en desarrollo (memoria no volátil, dispositivos ópticos...), lo que convierte a los ferroeléctricos en uno de los materiales más importantes del futuro [1].

Sin duda, uno de los principales "puntos de inflexión" en la ferroelectricidad se produjo a principios de la década de 1940 con el descubrimiento de las inusuales propiedades dieléctricas de varios óxidos mixtos simples que cristalizan con la estructura de perovskita (de la cual se hablará más adelante). Después de los descubrimientos de 1940, los óxidos cerámicos robustos y estables con estructuras muy simples y propiedades obviamente aprovechables llevaron a una implicación significativamente mayor en el tema, a una base cada vez más amplia de aplicaciones prácticas y a una comprensión cada vez más profunda [2].

Como una de las propiedades más importantes de los materiales ferroeléctricos podemos mencionar los dominios ferroeléctricos. Los dominios de los materiales ferroeléctricos tienen dos polos, el dipolo ferroeléctrico se realiza a través de una estructura cristalina no centrosimétrica con la separación de un centro de carga positiva y un centro de carga negativa, lo que hace que cada celda unitaria tenga un momento dipolar con un lado positivo y el lado opuesto negativo (como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.1 a).

Cambiar la posición de los iones en la red entre dos o más estados definidos cristalográficamente conduce a una reorientación del momento dipolar, es decir, cambio de polarización.

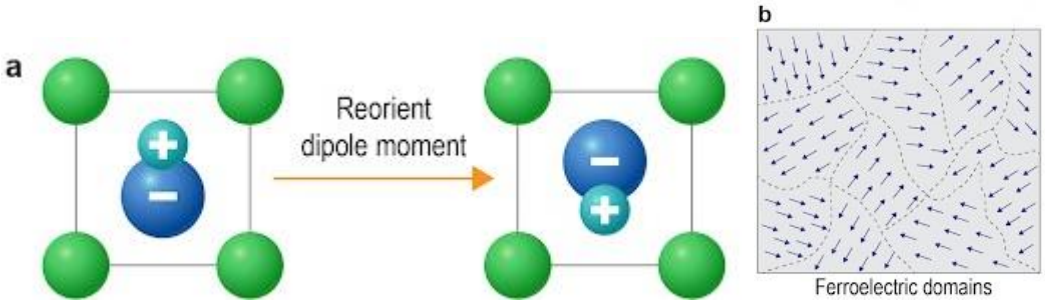


Figura 1.1 a) Reorientación del momento dipolar y b) dominios [3].

Estos momentos dipolares pueden alinearse para formar cúmulos polares. En los materiales ferroeléctricos, estos grupos se denominan dominios ferroeléctricos, y cada dominio es una polarización macroscópica que es la suma de los momentos dipolares microscópicos de las celdas unitarias (Figura 1.1 b).

Los dominios ferroeléctricos se pueden alinear predominantemente en una dirección aplicando un campo eléctrico lo suficientemente fuerte, como se muestra en la Figura 1.2 desde el estado I al estado II.

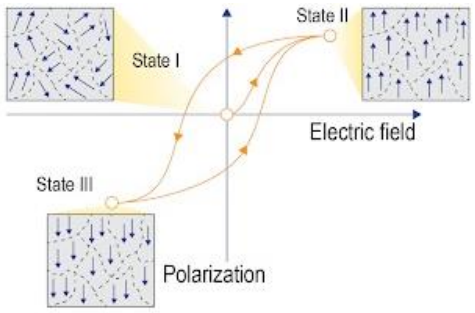


Figura 1.2 Curva de histéresis de polarización contra campo eléctrico de un material ferroeléctrico [3].

Asimismo, la aplicación de un campo eléctrico opuesto lo suficientemente fuerte puede invertir la polarización ferroeléctrica en la dirección opuesta. Esta inversión de polarización

se puede observar midiendo la curva de histéresis de polarización contra campo eléctrico. Como se muestra en la Figura 1.2, cambiar la dirección del campo eléctrico conducirá a la alineación del dominio ferroeléctrico en la dirección opuesta y a la inversión de polarización (estado II a estado III) [3].

En una definición formal, un material ferroeléctrico es aquel que experimenta una transición de fase desde una fase de alta temperatura, que exhibe un comportamiento dieléctrico común (por encima de la temperatura de Curie) hacia una fase de baja temperatura que posee una polarización espontánea, cuya dirección puede ser modificada por la acción de un campo aplicado (por debajo de la temperatura de Curie).

Los ferroeléctricos más ampliamente estudiados y utilizados en la actualidad son los óxidos de estructura perovskita, ABO_3, que tienen la estructura cubica mostrada en la Figura 1.3. La estructura cubica perovskita es caracterizada por un catión pequeño B, en el centro de un octaedro de aniones de oxígeno, con cationes grandes A, en las esquinas de la celda. Bajo la temperatura de Curie hay una distorsión estructural a una fase de menor simetría acompañado de un desplazamiento del catión pequeño a partir del centro. La polarización espontanea se deriva del momento dipolar eléctrico creado por este desplazamiento. La estructura comparativamente sencilla de la perovskita y el menor número de iones atómicos por celda unitaria han permitido que los estudios teóricos detallados de las perovskitas ferroeléctricas sean viables, lo que ha resultado en una comprensión satisfactoria de los fundamentos de la ferroelectricidad.

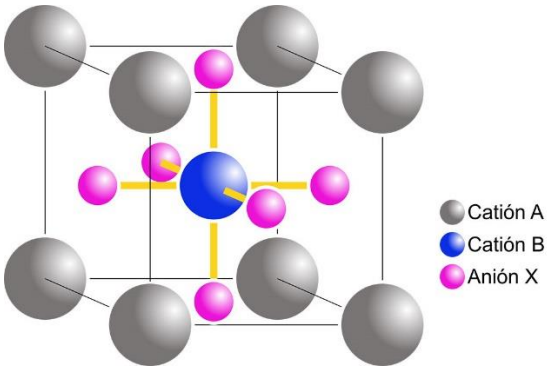


Figura 1.3 Representación de la estructura de tipo Perovskita ABO [4].

1.2 Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos son aquellos materiales que responden muy fuertemente a la presencia de campos magnéticos (en analogía a los materiales ferroeléctricos que responden a campos eléctricos). En tales materiales, el dipolo magnético y los momentos de los átomos tienden a alinearse paralelos entre sí, tal alineación no se produce en todo el material, ocurre en un volumen pequeño, conocido como "dominio" (Figura 1.4).

Las dimensiones/volumen de un dominio típico (~ 10 – 10 m^3) son grandes en comparación con las dimensiones atómicas o moleculares. Estas alineaciones dentro de un dominio tienen lugar incluso en ausencia de un campo magnético externo. Los momentos magnéticos de diferentes dominios de una muestra no magnetizada están orientados aleatoriamente (Figura 1.4) y el momento magnético neto de la muestra es cero. Por lo tanto, tal muestra no parecería ser magnética. Sin embargo, cuando la muestra se coloca en un campo magnético, queda magnetizada.

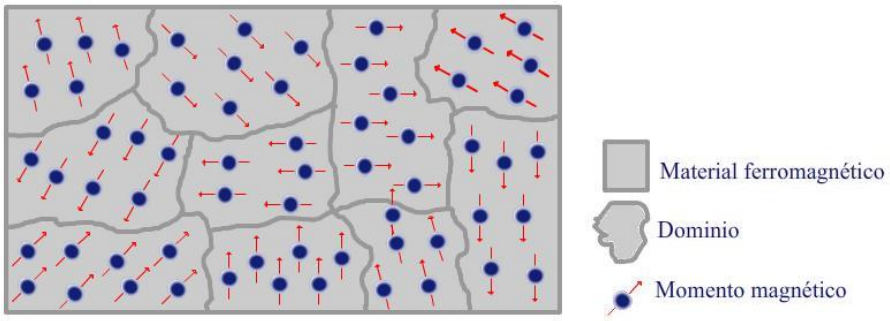


Figura 1.4 Representación de los dominios ferromagnéticos [5].

En presencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los dominios se alinean de tal manera que dan un momento magnético neto a la muestra de material ferromagnético en la dirección del campo. Se han identificado dos mecanismos que explican este fenómeno; el tamaño de los dominios cuyos momentos magnéticos están en la dirección favorecida (dirección del campo magnético aplicado) aumenta a expensas de los otros dominios, como se muestra en la Figura 1.5 a). Además, los momentos magnéticos

de todos los dominios pueden girar e intentar alinearse con el campo aplicado, como se muestra en la figura 1.5 b).

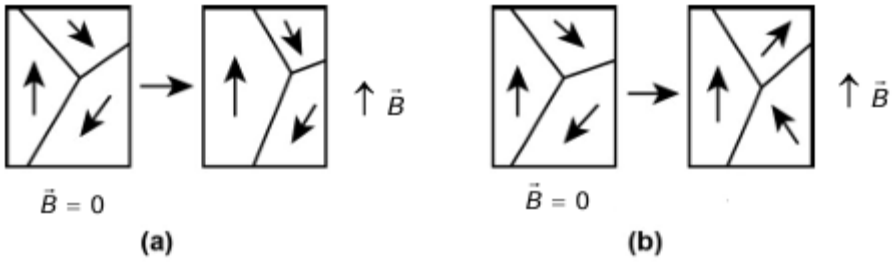


Figura 1.5 a) Representación del incremento de tamaño de los dominios ferromagnéticos en dirección de un campo magnético aplicado y b) alineación de los dominios ferromagnéticos en dirección del campo magnético [5].

El material ferromagnético se magnetiza mediante cualquiera de los dos mecanismos que involucran dominios como se describió anteriormente. Si después de esto el campo magnético externo se reduce a cero, todavía queda una cantidad considerable de magnetización en el material. Es decir, el material queda permanentemente magnetizado (magnetización remanente) [5].

El fenómeno del ferromagnetismo se manifiesta en aquellos materiales cuya estructura atómica exhibe un momento magnético permanente relativamente elevado. Se llaman ferromagnéticos porque el hierro es el más conocido de ellos, aunque en este grupo también se encuentran el cobalto, el níquel y sus aleaciones, todos ellos muy útiles en la práctica [6].

1.3 Materiales multiferroicos

En el entorno natural, es posible hallar una variedad de materiales que exhiben propiedades ferromagnéticas, ferroeléctricas o ferroelásticas. Sin embargo, únicamente una cantidad limitada de estos materiales exhibe simultáneamente más de una de estas

propiedades. Los materiales que presentan estas características únicas se denominan multiferroicos [7].

Actualmente se ha extendido la definición de material multiferroico para incluir los ordenamientos antiferroicos: antiferroelectricidad y antiferromagnetismo, y en muchas veces la terminología incluye otros tipos de ordenamientos magnéticos como el ferromagnetismo o la presencia de múltiples ordenamientos simultáneos, terminando por contemplar todo material que posee más de algún ordenamiento ferroico. Los multiferroicos son materiales que exhiben simultáneamente más de un tipo de orden, incluido el orden magnético, eléctrico y elástico. El orden magnético está convencionalmente impulsado por interacciones de intercambio entre dipolos magnéticos, que se originan en capas vacías de orbitales de electrones. El orden eléctrico emerge como una consecuencia del arreglo de los dipolos eléctricos locales.

El orden elástico es el resultado del ordenamiento de los desplazamientos atómicos debido a la deformación. La aparición simultánea de orden magnético y eléctrico es particularmente interesante ya que combina propiedades que podrían utilizarse para el almacenamiento, procesamiento y transmisión de información. El orden eléctrico emerge como una consecuencia del arreglo de los dipolos eléctricos locales. Sin embargo, esta propiedad es extremadamente rara ya que la existencia de orbitales atómicos parcialmente llenos, requisito previo para los dipolos o momentos magnéticos, generalmente impide la aparición de dipolos eléctricos locales, que generalmente están asociados con la presencia de capas d vacías y/o un electrón [8].

Existen 2 clases de materiales multiferroicos, la primera clase, multiferroicos tipo I, comprende materiales en los que los órdenes ferroicos surgen independientemente unos de otros. Estos materiales pueden mostrar altos valores de polarización, sin embargo, las interacciones mutuas entre los órdenes magnético y ferroeléctrico suelen ser muy débiles.

La segunda clase, materiales multiferroicos tipo II, muestra la polarización ferroeléctrica como un subproducto de otro parámetro del orden de conducción, como el orden del spin [9].

Los multiferroicos de tipo-I son materiales donde la ferroelectricidad y el magnetismo tienen orígenes diferentes y aparecen de manera independiente, aunque exista algún acoplamiento entre ellos. En este tipo de materiales, la ferroelectricidad suele aparecer a temperaturas mayores que el magnetismo, y la polarización espontánea suele ser grande. La gran diferencia entre las temperaturas a las cuales aparecen la ferroelectricidad y el magnetismo, manifiesta la diferencia de mecanismos que dan origen a un fenómeno u otro, lo cual se traduce en un acoplamiento magnetoeléctrico débil entre ambos órdenes ferroicos. Dentro de este grupo se pueden clasificar los compuestos según el mecanismo por el cual aparece la ferroelectricidad, dependiendo si es debida a la existencia de un par electrónico libre, a un ordenamiento de cargas, o a una ferroelectricidad inducida por la geometría del compuesto [10].

En el caso de los multiferroicos de tipo II, estos presentan una ferroelectricidad inadecuada inducida por el orden de spin [11].

A pesar de las dificultades mencionadas para que un material presente el efecto multiferroico, el cual tiene un sin número de aplicaciones potenciales, existe un material denominado multiferroico por excelencia, ya que es uno de los pocos multiferroicos a temperatura ambiente, el $BiFeO_3$. En esta materia, el orden ferroeléctrico se origina a partir del par de electrones de Bismuto (Bi^{3+}), mientras que el orden magnético se debe a los espines de Fierro (Fe) no apareados [12].

1.4 $BiFeO_3$

El BiFeO3 (BFO) es un material ferroeléctrico arquetípico, pero posee un orden antiferromagnetico; una extensión de la definición en la que se incluye este tipo de orden magnético permite que llamemos a este material como multiferroico. El BFO va un poco más allá de su multiferroicidad, pues el orden antiferromagnético se encuentra acoplado al ferroeléctrico, haciéndolo un multiferroico electromagnético, o más brevemente un material magnetoeléctrico, pero con un valor agregado: posee esta propiedad a

temperatura ambiente. Este tipo de comportamiento no es muy común en materiales de una sola fase, de hecho, lograr en los materiales este tipo de propiedad, es muy popular la fabricación de compositos entre materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos que evidencian acoplamiento magnetoeléctrico, es decir, manipulación de la polarización (magnetización) con campos magnéticos (eléctricos) debido al estrés generado en los límites entre ambos materiales [13].

Como antecedente para lograr esta propiedad (acoplamiento magnetoeléctrico), la comunidad científica se planteó la posibilidad de la creación de una red ferroeléctrica dopada con iones magnéticos para dotarla de un orden ferromagnético. De esta manera, uno de los primeros materiales magnetoeléctricos que fueron fabricados (en el año 1978) fue el Cr_2BeO_4, que se caracteriza por tener una espiral de espines antiferromagnetica cuya existencia da paso a una débil ferroelectricidad [14]. No obstante, dos décadas antes ya se había fabricado un material con estas características: el $BiFeO_3$ [15]. Las excelentes propiedades ferroeléctricas de este material eran bien conocidas, pero no fue hasta 1982 cuando se pudo definir con certeza al BFO como un material multiferroico, al confirmar mediante difracción de neutrones, un orden de espines en espiral antiferromagnetico con una longitud de onda de 62 nm [16].

1.4.1 Estructura, propiedades y aplicaciones

El BFO posee una estructura de tipo perovskita que le provee su naturaleza magnetoeléctrica y la mayoría de sus propiedades físicas que lo hacen tan atractivo. En términos generales, esto significa que su arreglo estructural es similar que el del titanato de calcio ($CaTiO_3$), un mineral denominado originalmente como perovskita; actualmente, este nombre se emplea para agrupar a aquellos materiales que poseen la estructura cristalina genérica ABO_3, característica del $CaTiO_3$ [17].

La celda unitaria de una perovskita ideal se representa en la Figura 1.6, en la cual A y B son cationes. Típicamente el ion B es un metal de transición y ocupa el centro de una coordinación octaédrica de iones de oxígeno. Existen dos formas de ver esta celda unitaria, bien sea con los octaedros en las esquinas de dicha celda y el catión A en el centro, como se muestra en la Figura 1.6 a), o con el octaedro en el centro y en cada esquina un átomo A, como en la Figura 1.6 b).

Mientras el catión B y sus seis iones vecinos de oxígeno forman el octaedro BO_6, el catión A posee 12 iones vecinos más cercanos de oxígeno, como se aprecia en la Figura 1.6 c) y de la cual se puede deducir que las dimensiones laterales de esta celda cubica ideal se pueden expresar en términos de los radios iónicos de A, B y O (rA, rB y rO, respectivamente) [18].

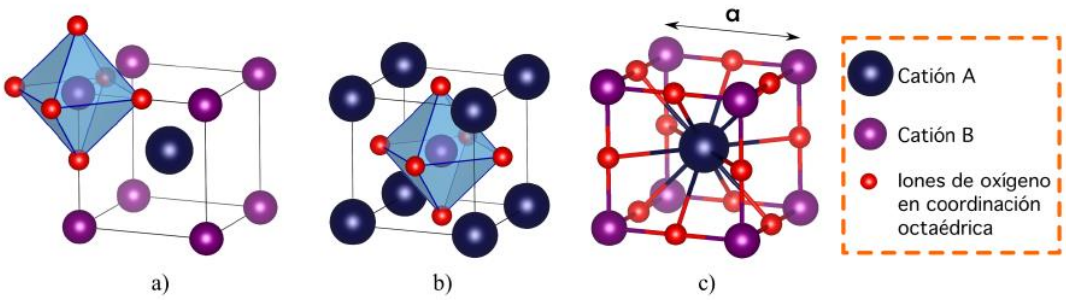


Figura 1.6 Celda unitaria de una perovskita ideal [18].

El $BiFeO_3$ tiene una estructura romboédrica R3c típicamente con los parámetros de red: α=β=γ=59.4, a=b=c=5.63 a temperatura ambiente. La polarización ferroeléctrica de la ferrita de bismuto alinea las diagonales de la celda unitaria de pervoskita ([111] pseudocúbico / [001] hexagonal). Lo anteriormente mencionado es representado en la Figura 1.7 [19].

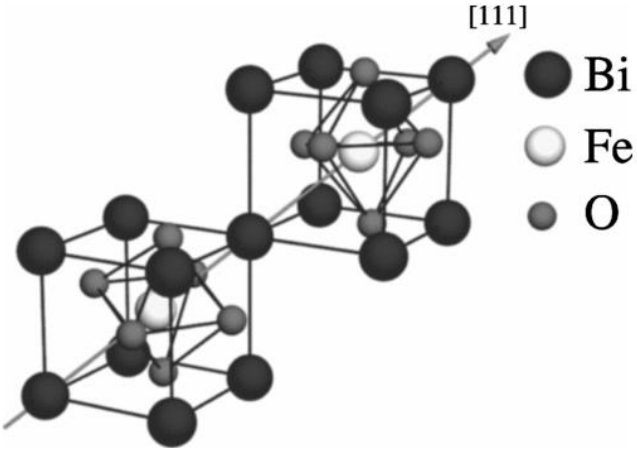


Figura 1.7 Estructura de la ferrita de bismuto $BiFeO_3$ [19].

El ordenamiento de $BiFeO_3$ es antiferromagnético de tipo G, mientras que cada espín de Fe^{3+} es antiparalelo a los espines adyacentes de Fe^{3+}. De hecho, los espines no son perfectamente antiparalelos ya que existe un momento de inclinación débil causado por la fuerza magnética local.

Otras propiedades de interés en este material son su Temperatura de Curie ferroeléctrica (Tc = 1043 K) y temperatura de Neel (TN = 647 K), lo que lo hace atractivo para la espintrónica a temperatura ambiente por lo que es una elección unánime para aplicaciones multiferroicas [19].

Las cerámicas ferroeléctricas son materiales electrónicos importantes que tienen una amplia gama de usos industriales y aplicaciones comerciales, como condensadores de alta constante dieléctrica, memorias magnéticas, sonares piezoeléctricos, transductores, sensores de seguridad piroeléctricos, transductores de diagnóstico médico, válvulas de luz electroópticas, y motores ultrasónicos, por nombrar algunos [20-23].

1.5 Caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales

La caracterización de materiales es un procedimiento que implica la adquisición de datos sobre un material sujeto a estudio, abarcando aspectos como su composición, estructura, morfología y propiedades generales. Esta información es obtenida mediante la interacción de una señal, ya sea eléctrica, luminosa, térmica, entre otras con una sección del material en cuestión. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite conocer las propiedades o más concretamente, las peculiaridades de este [24-25].

En el ámbito de las diversas técnicas de caracterización, aquellas destinadas a la obtención de información acerca de la estructura, morfología y composición de la materia han adquirido una relevancia significativa. En términos generales, dichas técnicas se fundamentan en el análisis de la interacción existente entre la materia y diversos tipos de radiación. A continuación, se hablara específicamente de la técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación que corresponden a difracción de rayos x (DRX), Raman y Microscopia electrónica de barrido (SEM).

1.5.1 Difracción de rayos x (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) ha sido empleada para el análisis de la estructura cristalina de los elementos, así como la composición de materiales. Este tipo de análisis se ha incorporado al estudio de materiales en el área de las nanociencias, debido a que la información que arroja un difractograma ayuda a determinar la estructura cristalina y la composición de un material. De hecho, a partir de este se pueden calcular los tamaños de grano.

El difractograma exhibe reflexiones (picos) que corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos de átomos. En el ámbito de las nanociencias, las dimensiones adquieren una relevancia significativa cuando emerge una nueva propiedad en los materiales asociada a dicha dimensión [28].

Esta técnica de caracterización se basa en la interacción de los rayos X con la materia, la cual ocurre principalmente a través del proceso de difracción en el cual algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyendo la radiación dispersada con la misma longitud de onda (λ) que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de difracción).

La difracción de rayos puede ser conceptualizada como la dispersión de un haz de radiación electromagnética, constituido por la superposición de múltiples rayos, que interactúan entre sí de manera recíproca, generando una interacción de ondas electromagnéticas. En consecuencia, la difracción constituye, en esencia, un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados (un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente).

En el ámbito científico, se ha demostrado que los rayos dispersados estarán completamente en fase si la diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda, es decir; $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Este fenómeno, conocido como la Ley de Bragg, establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. En este contexto, n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin\theta$ menor o igual que 1. Es importante destacar que, aunque físicamente no se trata de un proceso de reflexión, los términos «planos de reflexión» y «rayo reflejado» se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o rayos difractados, respectivamente. En síntesis, la difracción constituye un fenómeno de dispersión en el que convergen múltiples átomos. Dado que los átomos se encuentran dispuestos de manera periódica en una estructura reticular, los rayos dispersados por ellos exhiben relaciones de fase definidas entre sí. Estas relaciones de fase resultan en que, en la mayoría de las direcciones, se produzca una interferencia destructiva, mientras que en unas pocas direcciones se genera una interferencia constructiva, lo que da

lugar a la formación de rayos difractados [29]. Cada elemento, por lo tanto, cuenta con un patrón de difracción bien definido, por lo que en esta técnica de caracterización los patrones de difracción se comparan con bases de datos como la del International Center of Difraction Data (ICDD), loque permite el análisis del material en cuestión.

1.5.2 Raman

La espectroscopia Raman, clasificada como una espectroscopia vibratoria, constituye un método de análisis químico que implica la excitación de las moléculas de una muestra mediante la aplicación de luz, seguida de la interpretación de las interacciones moleculares resultantes. Este proceso se basa en la dispersión inelástica de la luz que ocurre cuando la materia es irradiada por una fuente de luz monocromática. Tras la interacción de la luz monocromática con la muestra, se produce una variación en la longitud de onda de la luz. Este fenómeno, conocido como el efecto Raman, permite la recopilación de la luz dispersada para su análisis. Durante este proceso, la mayor parte de la luz permanece inalterada en cuanto a su longitud de onda.

Un ejemplo ilustrativo se produce al apuntar un puntero láser verde a una superficie, observándose invariablemente un punto verde. Este fenómeno, conocido como dispersión de Rayleigh, implica que la luz dispersa retiene el mismo color. No obstante, también pueden ocurrir procesos de dispersión inelásticos, que conducen a la emisión de luz con una longitud de onda diferente. Estos procesos suelen estar relacionados con la vibración molecular.

Este fenómeno de dispersión, que fue predicho por Adolf Smekal en 1923 y descubierto por C.V. Raman en 1930, se denomina efecto Raman. El descubrimiento y comprensión del efecto Raman sentó las bases para un nuevo tipo de espectroscopia. No obstante, el verdadero impulso a esta área se produjo con el desarrollo del láser, ya que la espectroscopia Raman requiere la utilización de luz monocromática. Por consiguiente, la

muestra es irradiada con un láser y la luz dispersada es analizada mediante la utilización de un espectrógrafo (tecnología dispersa o FT).

Este procedimiento culmina en la obtención de un espectro Raman, el cual revela señales características o «bandas» propias del material objeto de análisis. Para la adquisición de espectros Raman, es suficiente con enfocar el láser en la muestra de interés. No obstante, es imperativo que dicha muestra no presente fluorescencia al láser empleado para la excitación. Una vez que la luz láser ha irradiado la muestra, la luz dispersa se difunde a través de un filtro (con el propósito de eliminar cualquier luz del láser de excitación). Posteriormente, la luz se proyecta sobre una rejilla que, actuando como un prisma, dispersa las longitudes de onda de acuerdo con su longitud específica. Finalmente, estos rayos son dirigidos a un sensor CCD, el cual emite un espectro dependiendo de la intensidad.

Un espectro Raman contiene ciertas «bandas» o señales. Estas bandas o señales exhiben características distintivas que permiten su identificación específica dentro de ciertos grupos funcionales y, en muchos casos, también para sustancias individuales. Estos espectros Raman no solo proporcionan información sobre la composición química de la sustancia, sino que también pueden ofrecer datos sobre aspectos como la cristalinidad, el polimorfismo y los cambios en la presión y la temperatura. En consecuencia, el espectro de Raman emerge como una herramienta de gran relevancia en diversos campos de la investigación científica, tales como la caracterización de materiales, el desarrollo de nuevos productos farmacéuticos y la realización de microanálisis químicos en el rango nanométrico.

1.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, también denominado SEM (Scanning Electron Microscope), es un dispositivo que, en contraposición al microscopio óptico, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para la formación de imágenes. Este microscopio posee una notable profundidad de campo, lo que facilita la focalización simultánea de una amplia sección de la muestra. Además, su capacidad para producir imágenes de alta

resolución permite la observación de características espacialmente cercanas en la muestra a una alta magnificación.

El proceso de preparación de las muestras es relativamente accesible, ya que la mayoría de los SEM requieren únicamente que estas sean conductoras. En el microscopio electrónico de barrido, la muestra generalmente se recubre con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para conferirle propiedades conductoras.

Posteriormente, se efectúa la barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones emitidos, lo que permite obtener la intensidad de la zona de la muestra. Este proceso se puede representar en tres dimensiones, proyectando la imagen en una televisión o en una imagen digital. La resolución de este tipo de microscopio varía entre 4 y 20 nm, dependiendo del equipo utilizado. Este ingenioso dispositivo, concebido en 1931 por Ernst Ruska, ha permitido una aproximación profunda al mundo atómico, abriendo nuevas vías de investigación en campos muy diversos ya que este dispositivo permite la obtención de imágenes de alta resolución en una amplia variedad de materiales, incluyendo materiales pétreos, metálicos y orgánicos [31].

1.6 Caracterizaciones fotoeléctricas Corriente – Voltaje IV

Una de las finalidades principales en esta investigación es la de conocer el comportamiento fotoeléctrico de las estructuras MOS planteadas, y como este cambia de acuerdo con contenido de bismuto presente en el material, esto tiene fundamento debido a reportes de la presencia de un efecto fotovoltaico intrínseco en el BFO. Es por este motivo que a continuación en el marco teórico de esta investigación, se hablará de los efectos fotoeléctrico y fotoconductivo, así como del efecto fotovoltaico y fotovoltaico en bulto.

1.6.1 Efecto fotoeléctrico y fotoconductivo

El efecto fotoeléctrico, cuyo descubrimiento dio a Albert Einstein el nobel, ha sido ampliamente estudiado en el ámbito científico debido a las innumerables aplicaciones que este efecto tiene [32].

Este efecto consiste en lo siguiente: cuando una superficie metálica es expuesta a una onda electromagnética monocromática de longitud de onda suficientemente corta (o, lo que es equivalente, por encima de una frecuencia umbral), la radiación incidente es absorbida y la superficie expuesta emite electrones.

Una representación de este efecto se muestra en la Figura 1.8, donde el material objetivo sirve como cátodo, es decir, como el electrodo que emite los fotoelectrones cuando es iluminado por una radiación monocromática. A este electrodo se le denomina fotoelectrodo. Los fotoelectrones se recogen en el ánodo, que se mantiene a un potencial más alto con respecto al cátodo.

La diferencia de potencial entre los electrodos puede aumentar o disminuir, o su polaridad puede invertirse. Los electrodos están encerrados en un tubo de vidrio evacuado para que los fotoelectrones no pierdan su energía cinética al chocar con las moléculas de aire en el espacio entre los electrodos.

En ausencia de exposición a la radiación, se observa la ausencia de corriente en el circuito, debido a la ruptura del circuito mismo (observar la presencia de un espacio entre los electrodos). Sin embargo, al conectar el material objetivo a un terminal negativo de una batería y exponerlo a la radiación, se registra una corriente en el circuito, denominada fotocorriente [33].

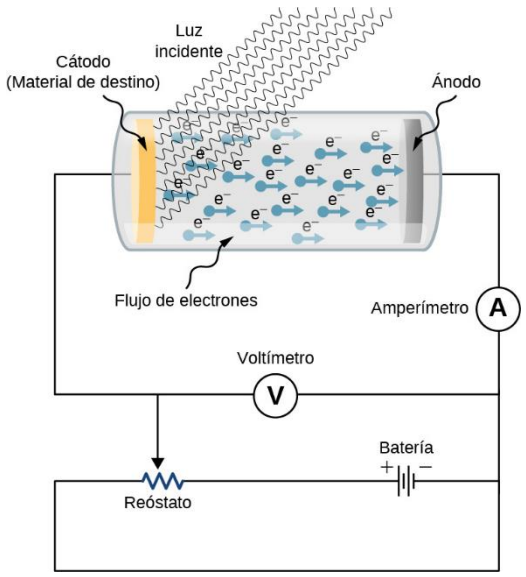


Figura 1.8 Representación experimental del efecto fotoeléctrico.[34]

En el caso de la fotoconductividad, esta constituye una propiedad intrínseca de los materiales semiconductores, la cual se manifiesta mediante el incremento de la conductividad eléctrica experimentado por el material al ser expuesto a la incidencia de la luz. La variación temporal de la corriente fotoconducida se denomina fotoconductividad transitoria. La fotoconductividad exhibe una dependencia respecto a la presencia de estados asociados a defectos o impurezas (centros de atrapamiento) y a su distribución [34].

La fotoconductividad es un fenómeno físico que ocurre cuando los portadores de carga eléctrica se excitan ópticamente desde estados de baja conductividad eléctrica a estados de alta conductividad eléctrica.

La iluminación excita electrones y huecos hacia los bordes de la banda, donde se desplazan hacia los electrodos bajo el campo aplicado. Cuando los contactos están bloqueados, la única contribución a la corriente proviene de los portadores ópticamente excitados y esto se conoce como fotoconductividad primaria.

La fotoconductividad secundaria ocurre cuando los electrones o huecos que se absorben en el contacto son reemplazados por portadores inyectados desde el otro contacto. En un fotoconductor primario se transporta el mismo número de electrones y huecos por neutralidad de carga, pero las densidades no son necesariamente iguales en un fotoconductor secundario. Por lo tanto, la naturaleza de los contactos es una consideración importante en la interpretación de la fotoconductividad [35].

1.6.2 Efecto fotovoltaico y fotovoltaico en bulto

El efecto fotovoltaico es la capacidad de convertir la energía solar directamente en energía eléctrica de manera eficiente. La energía eléctrica resultante de este proceso se presenta como una alternativa de amplia difusión en centros urbanos, donde se integra con los sistemas eléctricos existentes, y en regiones rurales, donde la topografía dificulta el acceso a las redes eléctricas convencionales [36].

El físico francés Alexander Bequerel descubrió en 1839 el efecto fotovoltaico, que puede definirse como el fenómeno en el cual al incidir luz (fotones) sobre la superficie de un material semiconductor, éste liberará electrones que pueden generar una corriente eléctrica (Figura 1.9).

Como se mencionó, el efecto fotovoltaico se basa en el uso de semiconductores. Estos materiales se caracterizan por presentar una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un aislante. No obstante, una de sus propiedades más importantes es que al ser iluminados mejoran su capacidad de conducción eléctrica. Esto se debe a que, al incidir la energía luminosa sobre un semiconductor, los electrones tienen una mayor capacidad para moverse y, por ende, generar una corriente eléctrica. Sin embargo, para que ocurra el efecto fotovoltaico no es suficiente con liberar electrones, también es necesaria la presencia de un voltaje para que los electrones liberados puedan ser direccionados. Una de las formas más simples para alcanzar lo anteriormente

mencionado es mediante la unión de dos semiconductores que exhiban características electrónicas disímiles.

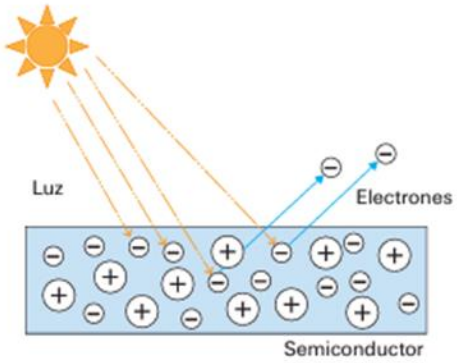


Figura 1.9 Esquema del efecto fotovoltaico.[36]

Uno de los semiconductores debe exhibir un exceso de electrones, denominado tipo n, mientras que el otro debe presentar una deficiencia de electrones, denominado tipo p. La combinación de estos dos tipos de semiconductores, denominados n y p, da lugar a la formación de una celda solar.

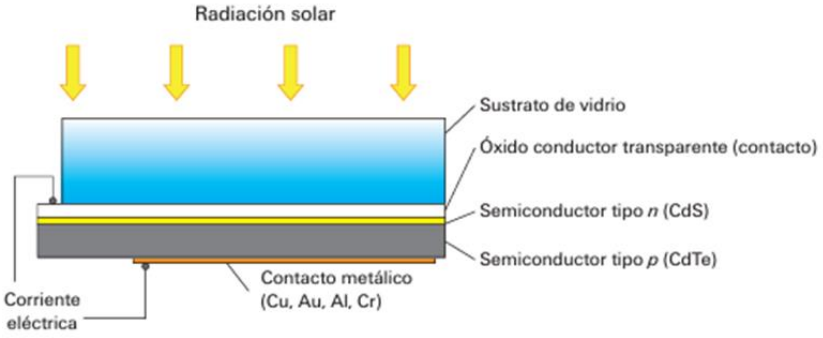


Figura 1.10 Estructura básica de una celda solar.[37]

El efecto fotovoltaico constituye el principio de funcionamiento de las celdas solares, también denominadas celdas fotovoltaicas (Figura 1.10). En dicha unión se genera un campo eléctrico que facilita la movilidad de los electrones emitidos por el efecto fotovoltaico hacia el contacto eléctrico. En este punto, los electrones son capturados, generando así la corriente eléctrica en la celda solar [37].

En el caso del efecto fotovoltaico en bulto, este efecto se da en los materiales ferroeléctricos y presenta ventajas importantes, como un alto voltaje de circuito abierto que no está limitado por el modelo Shockley-Queisser (establece el máximo teórico de eficiencia energética que puede alcanzar una celda solar de una sola unión bajo iluminación solar) a diferencia de las estructuras de unión p-n que son las que comúnmente se utilizan para obtener este efecto.

El efecto fotovoltaico en bulto tiene un principio de operación muy diferente al del efecto fotovoltaico tradicional, el efecto fotovoltaico tradicional requiere la unión forzosa de 2 materiales semiconductores. En el caso del efecto fotovoltaico en bulto, esta unión se produce dentro del material ferroeléctrico, sin necesidad de unir otro material. Esto se debe a la formación de dominios ferroeléctricos internos en el material, que pueden orientarse a voluntad. Los dominios orientados realizan la separación de carga que normalmente ocurriría en la unión p-n.

En la Figura 1.11 se muestra de forma esquemática la diferencia entre el efecto fotovoltaico y el efecto fotovoltaico en bulto, tanto en los principios de operación, como en el comportamiento eléctrico mostrando las gráficas de corriente contra voltaje (I-V) [38].

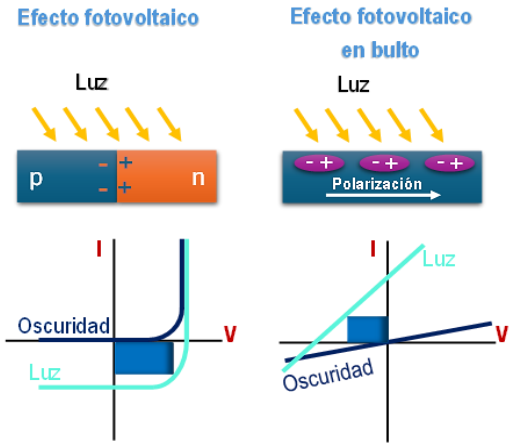


Figura 1.11 Representación esquemática de la diferencia entre el efecto fotovoltaico y el efecto fotovoltaico en bulto, en la parte superior se muestra el principio de operación y en la inferior el comportamiento eléctrico mostrando las curvas I-V [38]

Bibliografía

[1] Silvia Vlase (Ed.). (2011). FERROELECTRICS- APPLICATIONS. Edited by Mickaël Lallart.

[2] Cross, L. E., & Newnham, R. E. (n.d.). History of ferroelectrics. The Pennsylvania State University Materials Research Laboratory.

[3] Physical Review Materials. (2021). Ferroelectricity in boron-substituted aluminum nitride thin films. Retrieved from https://www.energyfrontier.us/content/unlocking-power-ferroelectrics-microelectronics.

[4] (2023). *Perovskitas y Kesteritas: un camino hacia un futuro energético sostenible*. Recuperado de https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/perovskitas-y-kesteritas-un-camino-hacia-un-futuro-energetico-sostenible/?print=print

[5] Jha, S. R. (2024). *Unit-8 Ferromagnetism*. Indira Gandhi National Open University, New Delhi. Retrieved from http://egyankosh.ac.in//handle/123456789/98933

[6] Sadiku, M. N. O. (Año). *Elementos de electromagnetismo* (p. 328).

[7] Sauceda, J. A. (2014). Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos. *Revista de la Escuela de Física, Universidad Nacional Autónoma de Honduras*, 2(1).

[8] Buurma, A. J. C., Blake, G. R., & Palstra, T. T. M. (2016). *Multiferroic Materials: Physics and Properties*. Elsevier Inc.

[9] Catalan, G., & Scott, J. F. (2009). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials, 21*(24), 2463–2485.

[10] Bokov, V. A., Myl'nikova, I. E., & Smolenskii, G. A. (1962). Ferroelectric antiferromagnetics. *Soviet Physics*.

[11] van Aken, B. B., Meetsma, A., & Palstra, T. T. M. (2001). Hexagonal YMnO3. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*.

[12] Tokura, Y., Seki, S., & Nagaosa, N. (2014). Multiferroics of spin origin. *Reports on Progress in Physics, 77*(7), 076501.

[13] Fuentes-Cobas, L. E., Matutes-Aquino, J. A., & Fuentes-Montero, M. E. (2011). Magnetoelectricity. In *Handbook of Magnetic Materials* (Vol. 19, pp. 129–229).

[14] Spaldin, N. A., Cheong, S.-W., & Ramesh, R. (2010). Multiferroics: Past, present, and future. *Physics Today, 63*(10), 38–43.

[15] Royen, P., & Swars, K. (1957). Das System Wismutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 mol % Eisenoxyd. *Angewandte Chemie, 69*(24), 779.

[16] Sosnowska, I., Peterlin Neumaier, T., & Steichele, E. (1982). Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *Journal of Physics C: Solid State Physics, 15*(23), 4835.

[17] Rabe, K. M., Ahn, C. H., & Triscone, J.-M. (2007). *Physics of ferroelectrics: A modern perspective* (Vol. 105). Springer Science & Business Media.

[18] Johnsson, M., & Lemmens, P. (2007). Crystallography and chemistry of perovskites. In *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*.

[19] Kotnala, R. K., & Shah, J. (n.d.). Ferrite materials: Nano to spintronics regime. In *Handbook of Magnetic Materials*. CSIR-National Physical Laboratory, New Delhi, India.

[20] Ramírez-Martín, C., Figueredo-Amaya, D., Mesa-Chaparro, J., & Rios-Rojas, A. M. (2020). Propiedades físicas de estructuras tipo perovskita: Síntesis y aplicaciones. *Aibi Revista de Investigación, Administración e Ingeniería, 8*(S1), 307-314.

[21] Catalan, G., & Scott, J. F. (2009). *Physics and applications of bismuth ferrite*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[22] Kong, L. B., Zhang, T. S., Ma, J., & Boey, F. (2008). Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science, 53*(2), 207–322.

[23] Quesada, A., García, M. A., Costa-Krämer, J. L., Fernández, J. F., Martín-González, M., & Hernando, A. (n.d.). Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica.

[24] Spriet, J. A. (n.d.). Structure characterization – An overview. *Belgian I'jllld for Scientific Research*, *University of Ghent*, *Copure Links 653*, 9000 Ghent, Belgium.

[25] Spriet, J. A. (n.d.). *Structure characterization - An overview*.

[26] LibreTexts. (n.d.). *Morfología y separación de microfases*. Recuperado de https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_General/Estructura_y_Reactividad_en_Qu%C3%ADmica_Org%C3%A1nica%2C_Biol%C3%B3gica_e_Inorg%C3%A1nica_I%3A_Estructura_y_Propiedades_Qu%C3%ADmicas/12%3A_Macromol%C3%A9culas_y_Asambleas_Supramoleculares/12.05%3A_Morfolog%C3%ADa_y_separaci%C3%B3n_de_microfases#:~:text=La%20morfolog%C3%ADa%20es%20el%20estudio,a%20existir%20como%20s%C3%B3lidos%20amorfos.

[27] Willard, H. H., Merritt Jr., L. L., Dean, J. A., & Settle Jr., F. A. (1991). *Métodos instrumentales de análisis*. Grupo Editorial Iberoamericana S.A. de C.V.

[28] Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos X en las nanociencias. *Mundo Nano: Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología, 3*(2). Ciudad de México.

[29] Universidad Politécnica de Cartagena. (n.d.). *Difracción de rayos X. Introducción*. Recuperado de https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf

[30] Bruker. (n.d.). *¿Qué es la espectroscopía Raman?* Recuperado de https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html

[31] Universidad de Burgos. (n.d.). *Microscopía electrónica de barrido (MEB)*. Recuperado de https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb#:~:text=El%20Microscopio%20electr%C3%B3nico%20de%20barrido,gran%20parte%20de%20la%20muestra.

[32] Rodríguez-Meza, M. A., & Cervantes-Cota, J. L. (n.d.). El efecto fotoeléctrico. *Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*.

[33] OpenStax. (n.d.). *Efecto fotoeléctrico*. En *Física universitaria, volumen 3*. Recuperado de https://openstax.org/books/f%C3%ADsica-universitaria-volumen-3/pages/6-2-efecto-fotoelectrico

[34] Calderón, C., Gordillo, G., Banguero, E., Bartolo-Pérez, P., & Botero, M. (2016). La fotoconductividad: Una propiedad de los semiconductores. *Revista Mexicana de Física, 62*(5), 484–490. Recuperado de https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0035-001X2016000500484

[35] Street, R. A. (1991). *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press.

[36] Mesa, J. D., Escobar Mejía, A., & Hincapié Isaza, R. A. (2009). Descripción y análisis del efecto fotovoltaico en la región. *Scientia et Technica, 15*(42), agosto. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.

[37] Rodríguez Rosales, K., de Moure Flores, F. J., & Quiñones Galván, J. G. (2020). Energía solar fotovoltaica. *Ciencia, 71*(3), julio-septiembre.

[38] Zaira J. Hernández Simón, José A. Luna López,…, & K. Monfil Leyva (2024) “Respuesta fotovoltaica en materiales ferroeléctricos como el bfo”. In Revista Energías Renovables, Año 10 Núm.54, SNES.

Capítulo 2

Proceso experimental

Capítulo 2: Proceso experimental

El proceso experimental que se muestra en este capítulo consta de las actividades realizadas para la obtención las estructuras metal/oxido multiferroico/semiconductor (ITO/BFO/SI) analizados en la presente tesis.

De manera general el proceso experimental consta de la limpieza de los sustratos utilizados sobre los cuales posteriormente se realizó el depósito de las microestructuras de BFO y finalmente culmina con la colocación de los contactos posteriores y superiores para la creación de los dispositivos MOS.

2.1 Proceso de depósito de las microestructuras de $BiFeO_3$

Como especificaciones técnicas de los sustratos, se emplearon obleas de silicio de tipo p, con una orientación (100), diámetro de 2 pulgadas, espesor de 304 μm y resistividad de 1-10 Ohm-cm.

Los sustratos fueron clivados en 4 partes proporcionales y fueron limpiados en primer lugar utilizando un desengrasado (que como su nombre lo dice elimina todo rastro de grasa del sustrato) el cual incluye la utilización de los siguientes solventes: xileno aplicando agitación ultrasónica durante 15 minutos, posteriormente se usó acetona de igual manera utilizando agitación ultrasónica durante 15 minutos y finalmente se usa metanol aplicando agitación ultrasónica durante 15 minutos.

El siguiente proceso de limpieza corresponde a la limpieza denominada RCA que es la limpieza estándar utilizada en los sustratos de silicio [1]. Esta limpieza consiste en dos pasos, el primero denominado RCA 1, consta de la inmersión de la oblea durante 10 minutos en una solución compuesta por agua desionizada, peróxido de hidrógeno y amoniaco elevados a una temperatura de 80°C. La finalidad de la solución RCA 1 es eliminar todos los residuos

orgánicos que posiblemente se alojen en la oblea de silicio.

El segundo paso denominado RCA 2, consta de la inmersión de la oblea durante 10 minutos en una solución compuesta por agua desionizada, peróxido de hidrógeno y ácido clorhídrico elevados a una temperatura de 80°C. La finalidad de la solución RCA 2 es eliminar todos los residuos metálicos del sustrato de silicio.

Una vez limpios y clivados los sustratos, las microestructuras de BFO se depositaron usando la técnica de Spray Pyrolysis, esta técnica está basada en la descomposición de pequeñas gotas de la solución precursora (del material a depositar), generadas utilizando un nebulizador, las cuales mediante el proceso de pírolisis son convertidas en películas delgadas o partículas microestructuradas [2].

Para la fabricación de la solución precursora de BFO fueron utilizados como reactivos Nitrato de Hierro nonahidratado con pureza del 98% ($Fe(NO_3)_3 * 9\ H_2O$) y Nitrato de Bismuto pentahidratado con pureza del 98% ($Bi\ (NO_3)_3 * 5\ H_2O$).

Al mezclar estos 2 reactivos ocurre la formación de BFO como se muestra a continuación:

$$Fe(NO_3)_3 * 9\ H_2O + Bi\ (NO_3)_3 * 5\ H_2O \longrightarrow BiFeO_3 + 6\ (HNO_3) + 11\ H_2O$$

Para la fabricación de la solución fue utilizada una molaridad de 0.3 M utilizando agua desionizada como solvente.

Esta solución fabricada corresponde a la solución BFO 0%, para la solución BFO +5% simplemente se agregó un 5% extra del Nitrato de Bismuto pentahidratado calculado para la solución BFO 0% 0.3 M, mientras que para la solución BFO -5% al cálculo original de Nitrato de Bismuto pentahidratado requerido para la preparación de la solución BFO 0% se le quito un 5% de este reactivo.

Una vez obtenidas las soluciones para el depósito de las muestras BFO 0%, BFO 5% y BFO -5%, se procedió a realizar 3 depósitos de cada muestra variando los tiempos de depósito,

utilizando 5 minutos, 10 minutos y 15 minutos, por lo que en total fueron obtenidas 9 muestras diferentes como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Muestras ITO/BFO sobre silicio tipo P

% Tiempo	5 min	10 min	15 min
-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

El sistema que se utilizó para el depósito de las microestructuras fue un nebulizador marca Citizen modelo Cun 60 con una frecuencia ultrasónica de 2.5 MHz utilizando un flujo de 2 ml/min, la distancia entre la campana y el sustrato fue de 4 cm y finalmente la temperatura utilizada para el depósito fueron 100°C alcanzados mediante la colocación del sustrato en una parrilla. Después de realizarse los depósitos, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 550°C en un ambiente de oxígeno durante una hora, con la finalidad de cristalizar el material. El esquema de depósito es el mismo al utilizado en investigaciones previas [3] y es mostrado en la Figura 2.1

Figura 2.1 Esquema de depósito del BFO utilizando la técnica de spray pirolisis [3].

2.2 Realización de las estructuras ITO/ $BiFeO_3$/Si/Au

Para la formación de las heteroestructuras ITO/BFO/Si/Au, una vez depositadas las microestructuras de BFO descritas en el apartado 2.1 fueron colocados los contactos superiores e inferiores. Para los contactos superiores fue depositado óxido de estaño dopado con indio (ITO), utilizando al igual que para el depósito de BFO la técnica de spray pirolisis. La finalidad de utilizar ITO, el cual es un oxido semiconductor transparente (TCO), es dejar pasar gran parte de la luz incidida hacia el BFO.

Para preparar la solución precursora de ITO se empleó como solvente metanol con Cloruro de Indio (InCl3 con pureza de 98%) y Cloruro de estaño pentahidratado ($SnCl_4$ 5*H_2O con pureza de 98%) el porcentaje de $SnCl_4$ $5H_2O$ fue de 8% y la molaridad usada para el indio fue de 0.1 M.

La temperatura utilizada para depositar el ITO fue de 400°C utilizando una parrilla de calentamiento, el tiempo de depósito fue de 10 minutos y el flujo de la solución fue de 5 ml/min con una frecuencia de nebulización de 2.5 MHz. Para crear los patrones circulares se utilizó una mascarilla de acero inoxidable en la que cada contacto cuenta con un área de 0.2 mm^2.

Los contactos posteriores de oro fueron depositados utilizando la técnica de Sputtering mediante un equipo Denton Vacuum Desk V, se empleó una corriente DC de aproximadamente 25 mA y una presión de vacío de 50 mTorr, el blanco de oro utilizado para los depósitos cuenta con una pureza 4N. El tiempo de depósito fue de 600 segundos con un espesor de 90 nm.

Posteriormente al depósito de oro, para asegurar un contacto óhmico entre el silicio y el oro fue realizado un tratamiento térmico a la temperatura eutéctica entre los 2 materiales (363°C) por un tiempo de 30 minutos en un ambiente de nitrógeno.

2.3 Parámetros utilizados en las caracterizaciones del BFO

Con el propósito de caracterizar la estructura cristalina del BFO, se llevaron a cabo mediciones de difracción de rayos X utilizando incidencia rasante con un ángulo de 1°, esto con la finalidad de evitar tomar en consideración el sustrato y únicamente obtener resultados del BFO. Las mediciones se realizaron utilizando un equipo Bruker D8 Venture con un barrido 2θ de 20° a 80°.

En el caso de la caracterización Micro-Raman, los espectros fueron medidos utilizando un sistema integrado Raman-AFM (espectrómetro WITEC Alpha 300 RA) con 488 nm de longitud de onda de excitación.

Para observar la morfología del BFO se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), el sistema usado está equipado con una fuente de emisión de campo de electrones (JEOL FESEM 7601) operando a 5kV de aceleración de voltaje.

Finalmente, en el caso de las mediciones eléctricas, las caracterizaciones de corriente vs voltaje (I-V), se realizaron en un sistema Keithley 4200 SCS, el paso de voltaje para el barrido fue de 20mV. El contacto eléctrico durante las mediciones se realizó de forma vertical, es decir, entre los contactos de ITO y oro (el esquema correspondiente se muestra en la Figura 4.1). El cálculo de la respuesta espectral aplicando un haz de luz cuya longitud de onda oscila entre 200 y 1000 nm con un Monocromador Cornerstone 260 1/4m UV-VIS.

Bibliografía.

[1] Kern, W. (1990). The evolution of silicon wafer cleaning technology. Journal of the Electrochemical Society, 137(6), 1887.

[2] Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. Journal of electroceramics, 14, 103-111.

[3] Hernandez Simon, Z. J., & HERNANDEZ SIMON, Z. J. Estudio de heteroestructuras fabricadas con multiferroicos para su aplicación a dispositivos electrónicos. [Tesis de Doctorado, Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, BUAP].

Capítulo 3

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

3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de rayos X (DRX), es utilizada como se menciona en el marco teórico de la presente tesis, para conocer la estructura cristalina y composición de los materiales. Es por esta razón que el BFO fabricado para esta investigación fue caracterizado utilizando esta técnica. Los difractogramas fueron obtenidos acorde al proceso experimental mencionado en el capítulo anterior. La medición se hizo utilizando un haz rasante a 1°, esto se hace con la finalidad de medir únicamente el BFO depositado sin que aparezca en la medición el sustrato de silicio [1].

En la Figura 3.1 a) se muestra el difractograma obtenido al realizar la medición a la muestra de BFO 0%, en el difractograma se identifica el patrón de difracción correspondiente a la ficha ICDD 01-072-2035, esta ficha es obtenida de la base de datos PDF2 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés), el ICDD es una organización científica sin fines de lucro dedicada a recopilar, editar, publicar y distribuir datos de difracción para la identificación de materiales [2].

De la ficha ICDD 01-072-2035 se identifica que el material obtenido es $BiFeO_3$ con una estructura cristalina romboédrica que es la reportada típicamente para este material. El pico más intenso en el difractograma nos indica la orientación cristalina preferencial del material, que en este caso corresponde a la orientación (-110). En el difractograma también se identifican otros picos los cuales coinciden con la ficha ICDD 01-072-0398, esta ficha corresponde al material Bi_2O_3 el cual tiene una estructura monoclínica, el Bi_2O_3 muestra una orientación preferencial en el plano (241) pues es el pico más intenso.

En cuanto a los parámetros de red reportados por el archivo ICDD 01-072-0398 para el B_2O_3 con red monoclínica, estos son: a= 5.83 Å, b= 8.14 Å, c= 7.48 Å y $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 67°$. En el caso del $BiFeO_3$ de la ficha ICDD 01-072-2035 sus parámetros de red corresponden a los siguientes: a= 3.96 Å, b= 3.96 Å, c= 3.96 Å y $\alpha = \beta = \gamma = 89.5°$.

Por otro lado, en la Figura 3.1 b) se muestra el difractograma obtenido al realizar la medición a la muestra de BFO +5%, en este difractograma al igual que en el de la muestra BFO 0%, se identifica el patrón de difracción correspondiente a la ficha ICDD 01-072-2035.

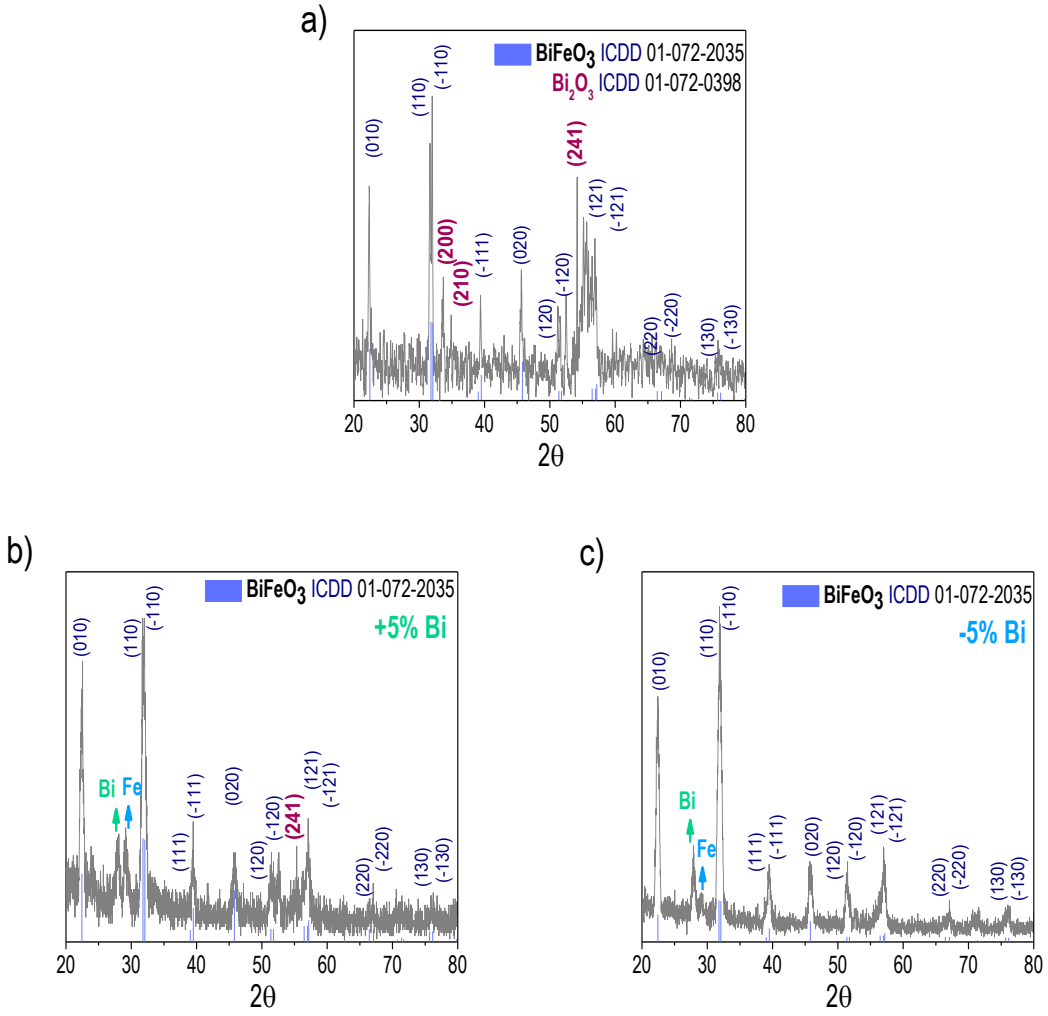


Figura 3.1 a) Difractograma de la muestra de BFO 0%, b) difractograma de la muestra BFO +5% y c) difractograma correspondiente a la muestra BFO -5%.

A diferencia del difractograma de la muestra BFO 0%, al incrementar el contenido de Bismuto el pico correspondiente a la orientación (110) incrementa al mismo nivel que el de la orientación (-110), por lo que la orientación preferencial ahora corresponde a las orientaciones mencionadas. Otro de los cambios que se observa es una disminución

drástica de los picos correspondientes al Bi_2O_3, donde ahora el pico de la orientación preferencial (241) se conserva, pero con una intensidad mucho menor.

También en los grados entre 26° y 30° se observa ahora la aparición de 2 picos, el cual, es uno de los cambios más importantes en el difractograma al compararlo con el del BFO 0%. Ambos picos se encuentran señalados y se observa que uno es atribuido a la presencia de Bismuto y otro a la presencia de Hierro, ambos picos muestran la misma intensidad.

Finalmente, en la Figura 3.1 c) se muestra el difractograma de la muestra BFO -5%, de este difractograma se puede observar prácticamente la desaparición de los picos atribuidos al Bi_2O_3 y únicamente los picos atribuidos al BFO de la ficha ICDD 01-072-2035 junto con los 2 picos identificados en la Figura 3.1 b), respecto a estos 2 últimos picos el pico correspondiente al Hierro disminuye al punto de casi desaparecer, mientras que el pico del bismuto presenta la misma intensidad sin embargo este se afina.

De estos resultados podemos apreciar que el incremento y decremento en la cantidad de Bismuto modifica sobre todo la presencia de impurezas normalmente reportadas en la obtención del BFO, donde en ambos casos ocurre una disminución del Bi_2O_3 propiciando un BFO sin este tipo de impureza especialmente en la muestra de BFO -5% y favoreciendo la aparición de trazas de hierro y bismuto.

3.2 MicroRaman

Continuando con el análisis estructural, se realizaron mediciones micro-Raman a las muestras realizadas. En la Figura 3.2 a) se muestra el espectro Raman medido de la muestra BFO 0%, en el espectro se identifican 13 modos vibracionales activos Raman los cuales son los comúnmente atribuidos al BFO de estructura romboédrica, por lo que mediante esta técnica de caracterización se confirma lo observado mediante difracción de rayos x respecto a la obtención de BFO y sus características estructurales.

Para la muestra BFO 0% se encuentran 4 modos A, los cuales son los siguientes; A_1-1 en 137 cm^{-1}, A_1-2 en 166 cm^{-1}, A_1-3 en 215.5 cm^{-1} y A_1-4 en 419 cm^{-1} marcados con flechas verdes. Además de identificarse 9 modos E, los cuales son los siguientes; E1 en 75 cm^{-1}, E2 en 89.5 cm^{-1}, E3 en 264 cm^{-1}, E4 en 316 cm^{-1}, E5 en 345 cm^{-1}, E6 en 466 cm^{-1}, E7 en 518 cm^{-1}, E8 en 551 cm^{-1} y E9 en 595 cm^{-1} marcados con flechas azules [3-5].

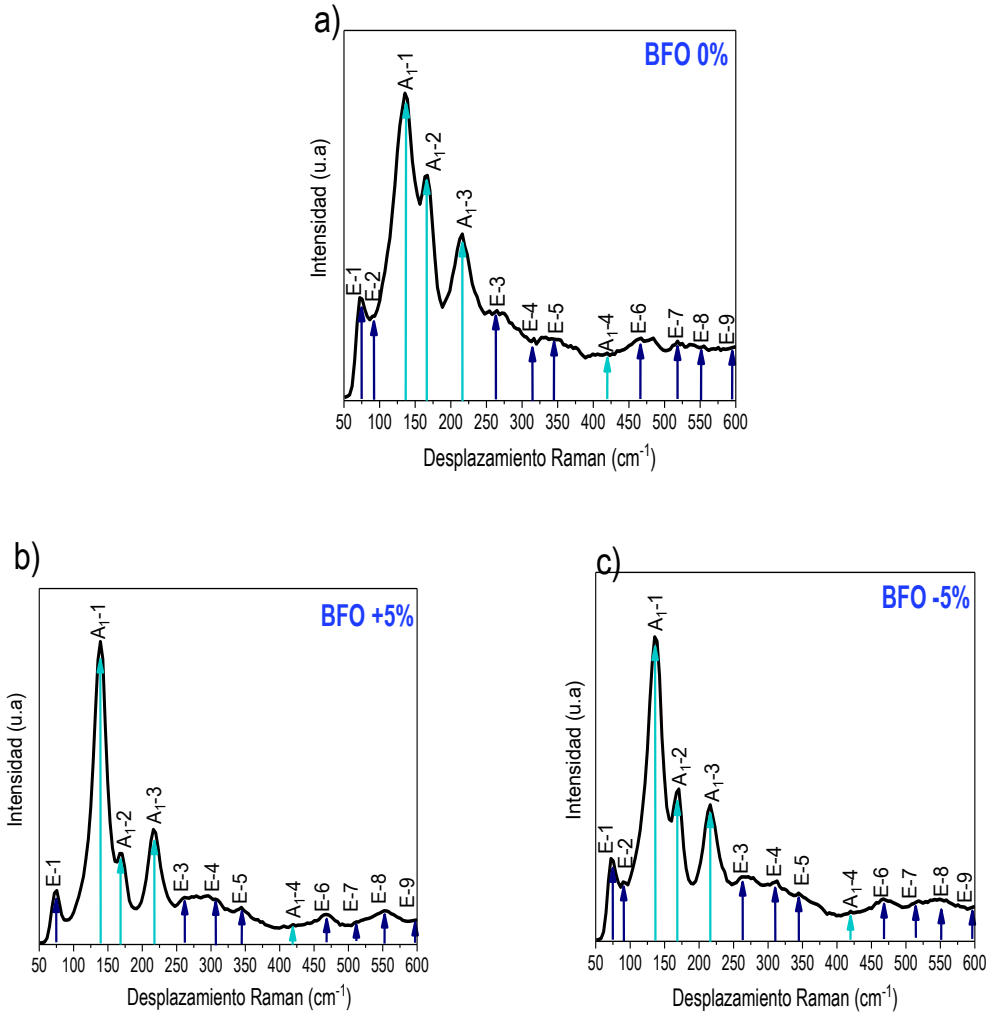


Figura 3.2 a) Espectro Raman de la muestra de BFO 0%, b) espectro Raman de la muestra BFO +5% y c) espectro Raman correspondiente a la muestra BFO -5%.

Para la muestra BFO 5% que se muestra en la Figura 3.2 b), se encuentran ahora doce modos vibracionales activos Raman atribuidos al BFO en lugar de los trece mencionados anteriormente. Esto se debe a que el pico E2 prácticamente desaparece. Además, en las

posiciones de los picos ocurren ligeras variaciones. 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.

A continuación, se mencionan las posiciones exactas de los modos A y E encontrados para esta muestra. Para los 4 modos A (marcados de igual manera que en la Figura 3.2 a con flechas verdes), las posiciones son las siguientes; A_1-1 en 139 cm^{-1}, A_1-2 en 168.5 cm^{-1}, A_1-3 en 217.5 cm^{-1} y A_1-4 en 419 cm^{-1}. En el caso de los 8 modos E identificados (marcados con flechas azules), las posiciones son las siguientes; E1 en 75 cm^{-1}, E3 en 262 cm^{-1}, E4 en 307 cm^{-1}, E5 en 345 cm^{-1}, E6 en 468 cm^{-1}, E7 en 511 cm^{-1}, E8 en 553 cm^{-1} y E9 en 595 cm^{-1}.

Además de los ligeros cambios en las posiciones de los picos, especialmente en los modos A_1-1, A_1-2 y A_1-3, ocurre una disminución muy marcada en la intensidad del modo A_1-2 y una menor disminución en la intensidad del modo A_1-3, también ocurre un adelgazamiento del modo A_1-1. Como ha sido reportado [6], el modo A_1-1 es atribuido fuertemente al modo vibracional entre el bismuto y el oxígeno (Bi-O1), por lo que al notarse mucho más marcado en la muestra BFO +5% nos está indicando que existe una mayor cantidad de estos enlaces, lo cual sería lo esperado pues es la muestra con mayor cantidad de bismuto. Respecto a la relación de intensidad entre el modo A1-1 y A1-2, se ha reportado que un valor menor (es decir entre más cercano sea el valor en intensidad entre A1-1 y A1-2) indica disminución del tamaño de partículas, lo que podría incrementar las propiedades ferroeléctricas del BFO. Este resultado estaría indicando un valor mayor en la relación de intensidad entre los modos vibracionales A1-1 y A1-2 de la muestra BFO +5%, lo que indica un incremento del tamaño de partícula en el material.

Finalmente, en la Figura 3.2 c) se muestra el espectro Raman que pertenece a la muestra BFO -5%, para el caso de este espectro nuevamente se observan los 13 modos vibracionales activos Raman atribuidos al BFO de estructura romboédrica. En este caso las posiciones de los picos atribuidos a los modos A y E se mencionan a continuación.

Para los modos A las posiciones son: A_1-1 en 136 cm^{-1}, A_1-2 en 170 cm^{-1}, A_1-3 en 216 cm^{-1} y A_1-4 en 420 cm^{-1}. En el caso de los modos E las posiciones son: E1 en 73.5 cm^{-1}, E2 en 90

cm^{-1}, E3 en 263 cm^{-1}, E4 en 312 cm^{-1}, E5 en 345 cm^{-1}, E6 en 467 cm^{-1}, E7 en 514 cm^{-1}, E8 en 552 cm^{-1} y E9 en 598 cm^{-1}.

En el caso de este espectro, nuevamente se muestra la presencia del modo E-2, además de que la razón de intensidad entre los modos A1-1 y A1-2 es intermedia entre la muestra BFO 0% y BFO +5%, lo que estaría indicando un tamaño de partícula intermedio entre estas 2 muestras.

La intensidad del modo E1 se ha asociado con el movimiento de los enlaces Bi-O y por lo tanto con la respuesta ferroeléctrica del BFO (a mayor intensidad mayor posibilidad de un efecto ferroeléctrico representativo) [6], comparando los 3 incisos de la Figura 3.2 es evidente que la muestra BFO 0% seria la que tendría un efecto ferroeléctrico mayor, seguida de la muestra BFO -5% y finalmente la muestra BFO +5%, lo cual además corrobora lo mencionado respecto a las relaciones de intensidad entre los modos A1-1 y A1-2.

3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con la finalidad de conocer la morfología del material fabricado, se muestran las micrografías obtenidas al realizar microscopia electrónica de barrido (SEM). La Figura 3.3 muestra una micrografía SEM de la muestra de BFO 0%, que exhibe la presencia de esferas de tamaño micrométrico, de investigaciones anteriormente reportadas [7] se sabe que las esferas que componen a la muestra de BFO 0% son esferas huecas y que además existe la presencia de otro tipo de formaciones que asemejan estas esferas destruidas que se les llamo con estructura en forma de flor. Se reportó que el tamaño promedio de las formaciones micrométricas en este tipo de muestras es de aproximadamente 2.5 µm.

Haciendo referencia al proceso reportado mediante el cual se obtienen estos 2 tipos de estructuras, para el caso de la formación de esferas huecas ocurre un proceso de maduración de Ostwald inversa y difusión de Kirkendall, el cual implica que ocurre una preferencia del crecimiento de los cristales más grandes o densos a partir de la disolución liquida de los cristalitos más pequeños (maduración de Ostwald inversa), cuando se realiza

el tratamiento térmico, se empezaran a formar vacíos que en este caso se forman en el núcleo de la esfera con lo que se forman esferas huecas del material (difusión de Kirkendall) [7].

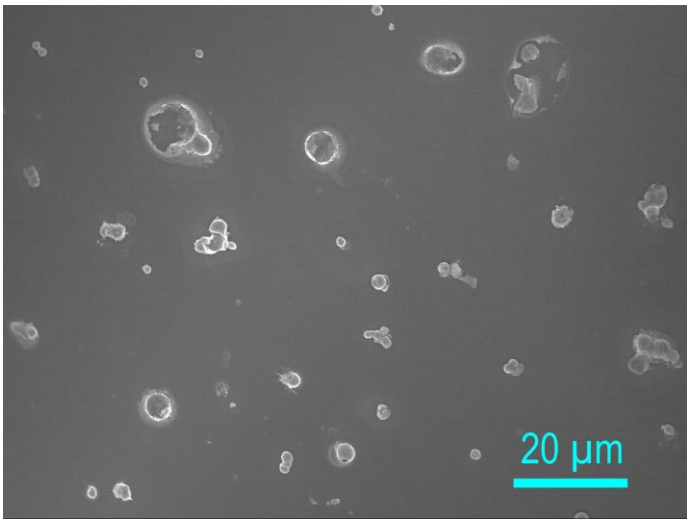


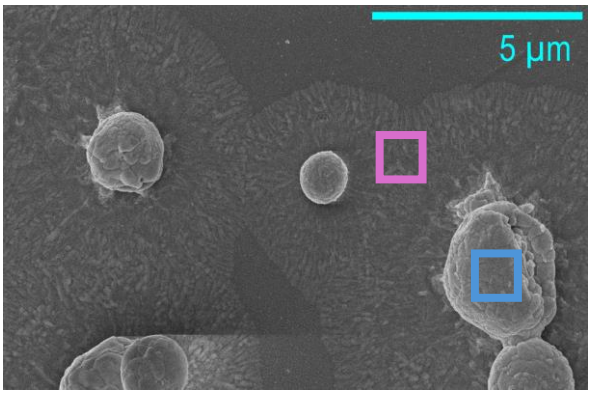
Figura 3.3 Micrografía SEM de la muestra de BFO 0%.

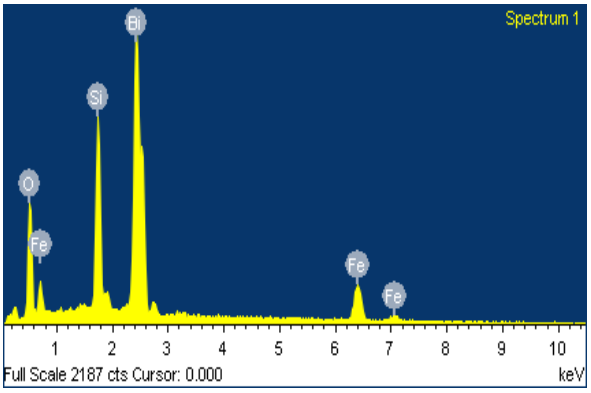
En cuanto a la formación del otro tipo de estructuras se reportó que las gotas con un contenido de bismuto mayor al necesario para lograr la composición estequiométrica del BFO, esto ocasiona que durante el proceso de tratamiento térmico se formen los compuestos BFO-Bi, donde el bismuto se difunde fuera de la capa de BFO con una velocidad mayor extendiéndose por tanto sobre el sustrato.

Respecto al cambio que ocurre al incorporar más bismuto al material, en la Figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización morfológica de la muestra BFO +5% utilizando SEM y EDS.

En la Figura 3.4 a) se muestra una micrografía obtenida de las microestructuras formadas para esta muestra donde se aprecian las esferas que anteriormente se mencionaron para la muestra BFO 0% y debajo de ellas adherido al sustrato otra capa de material, esta capa de material también se observó para la muestra BFO 0%, sin embargo, en ese caso la presencia de esta capa fina únicamente se daba en las microestructuras con forma de

“flor” mientras que en el caso de la muestra BFO +5% prácticamente cualquier tipo de formación (como en este caso que se muestran las microesferas) cuenta con esta capa de material, la cual es la región señalada con un cuadrado rosa.





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
Totals	100.00	

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

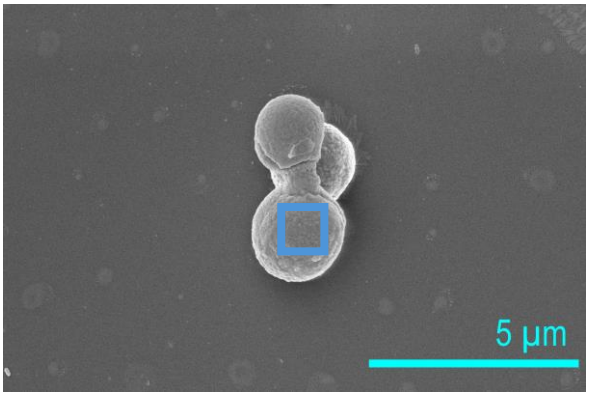
Figura 3.4 a) Micrografía SEM de la muestra de BFO +5%, b) espectro de energía dispersiva de rayos x (EDS) y c) tabla con los resultados composicionales de las zonas rosa y azul marcadas en el inciso a).

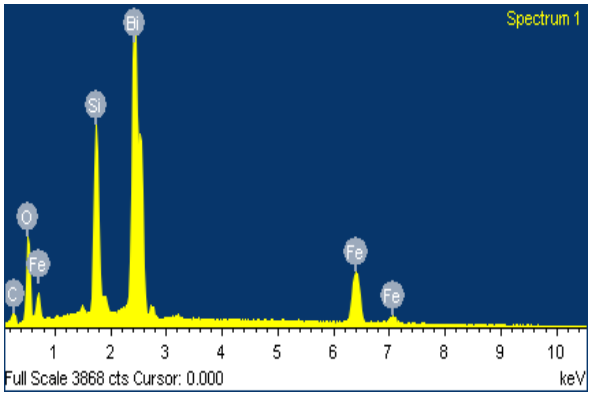
Como se puede apreciar el tamaño de estas esferas es variable sin embargo en promedio ronda los 2.5 µm al igual que en el BFO 0%. En la Figura 3.4 b) se muestra como ejemplificación el espectro EDS obtenido para la región marcada con un cuadro azul en el inciso a), mientras que, para observar los cambios de las formaciones observadas, el inciso c) muestra la tabla con los resultados composicionales de las zonas rosa y azul marcadas en el inciso a).

Si bien los resultados obtenidos mediante esta técnica no son cuantitativos sino más bien cualitativos, observando ambas tablas se vuelve evidente lo que ocurre con el material. En la tabla azul que nos muestra la composición de las microesferas se observa que existe una

composición mayor de bismuto que de hierro lo cual sería lo esperado al ser la muestra con mayor incorporación de este elemento, mientras que la tabla rosa que representa la composición de la capa que rodea las microesferas se aprecia que esta capa está formada por una cantidad importante de bismuto respecto al hierro que apenas está presente, con este resultado se refuerza la teoría que se reportó para el BFO 0% mencionada anteriormente, donde esta capa formada por bismuto ocurre debido a la difusión más rápida del bismuto metálico.

Ahora pasando a los resultados morfológicos y composicionales de la muestra BFO -5%, los cuales se muestran en la Figura 3.5, el inciso a) muestra la micrografía SEM de una microesfera obtenida de esta muestra, mientras que el inciso b) y c) nos muestran al igual que en el caso de la Figura 3.4, el espectro EDS así como la tabla con los resultados composicionales de la zona azul marcada en el inciso a), respectivamente.





Element	Weight%	Atomic%
C K	2.47	10.62
O K	13.64	43.98
Si K	8.57	15.74
Fe K	16.35	15.10
Bi M	58.97	14.56
Totals	100.00	

Figura 3.5 a) Micrografía SEM de la muestra de BFO -5%, b) espectro de energía dispersiva de rayos x (EDS) y c) tabla con los resultados composicionales de la zona azul marcada en el inciso a).

En la Figura 3.5 a) se observa que las microesferas obtenidas ahora tienen una apariencia más lisa respecto a los granos observados en la composición de las microesferas de la Figura anterior. Además, se observa que el tamaño promedio de las microesferas sigue siendo el mismo (aproximadamente 2.5 µm), y que la capa de bismuto presente en la muestra BFO 0% y mayormente en la muestra BFO -5%, en este caso no se encuentra presente.

Al observar la tabla de la Figura 3.5 c) se aprecia que ahora el porcentaje atómico entre el bismuto y el hierro es mucho más cercano comparándolo con la muestra BFO 5%, en el caso de esta muestra BFO -5% existe un mayor porcentaje de hierro que de bismuto como es de esperarse.

Los resultados observados mediante EDS respecto a las diferentes composiciones de las muestras respaldan lo observado mediante difracción de rayos x, donde justamente la muestra BFO -5% es la que casi no presenta ninguna “fase impureza” a diferencia de las muestras BFO 0% y BFO +5%. Esto se debe a que es la muestra que cuenta con una composición más cercana a la del BFO puro, sin contar con una cantidad de bismuto mayor que propicie la formación de Bi_2O_3 o la difusión de bismuto metálico.

Bibliografía

[1] Azaroff, L. V. (1968). *Elements of X-ray crystallography*. McGraw-Hill Inc. https://books.google.es/books?id=V1YPAAAACAAJ

[2] Dmitriev, A. V., Vladimirova, E. V., Kandaurov, M. V., Kellerman, D. G., Chufarov, A. Y., & Tyutyunnik, A. P. (2018). Hollow spheres of BiFeO3: Synthesis and properties. *Journal of Alloys and Compounds, 743*, 654–657. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.035

[3] Xie, Y., Wu, X., & Zhang, Y. (2018). The structural, ferroelectric and optical properties of (Gd, Cr) co-substituted BiFeO3 thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29*, 19155–19163. https://doi.org/10.1007/s10854-018-0042-9

[4] Wang, J., Luo, L., Han, C., Yun, R., Tang, X., Zhu, Y., Nie, Z., Zhao, W., & Feng, Z. (2019). The microstructure, electric, optical and photovoltaic properties of BiFeO3 thin films prepared by low temperature sol–gel method. *Materials, 12*(9), 1444. https://doi.org/10.3390/ma12091444

[5] Chaturvedi, S., Sarkar, I., Shirolkar, M. M., Jeng, U.-S., Yeh, Y.-Q., Rajendra, R., Ballav, N., & Kulkarni, S. (2014). Probing bismuth ferrite nanoparticles by hard x-ray photoemission: Anomalous occurrence of metallic bismuth. *Applied Physics Letters, 105*(10), 102910. https://doi.org/10.1063/1.4895672

[6] Depablos-Rivera, O., Martínez, A., & Rodil, S. E. (2021). Interpretation of the Raman spectra of bismuth oxide thin films presenting different crystallographic phases. *Journal of Alloys and Compounds, 853*, 157245. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157245.

[7] Simón, Z. J. H., López, J. A. L., De La, J. A. D. H., Conde, G. O. M., Leyva, K. M., Herrera, O. R., ... & Flores, E. (2023). Outstanding photoelectrical response in BiFeO3 hollow microspheres deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique. *Journal of Alloys and Compounds, 955*, 170215.

Capítulo 4

Resultados y análisis de las propiedades eléctricas de las estructuras fabricadas

4.1 Caracterizaciones eléctricas corriente-voltaje

En el presente capítulo se analiza el comportamiento eléctrico de las estructuras MOS fabricadas, esto mediante el análisis de las gráficas corriente contra voltaje (I-V).

La caracterización eléctrica (I-V) se realizó con un equipo Keithley 4200 SCS (Semiconductor Characterization System) efectuando barridos de voltaje con un paso de voltaje fijo y midiendo la corriente que entrega la estructura en oscuridad. El paso de voltaje utilizado para todas las mediciones fue de 20 mV.

Las mediciones eléctricas se realizaron de forma vertical (tal y como es mostrado en la Figura 4.1), es decir, que las terminales o puntas de conexión del equipo se colocaron una sobre el contacto de ITO y otra sobre el contacto de oro que se encuentra en la parte posterior de la oblea de silicio. El objetivo de realizar las mediciones de forma vertical es el de observar el comportamiento eléctrico de toda la estructura MOS.

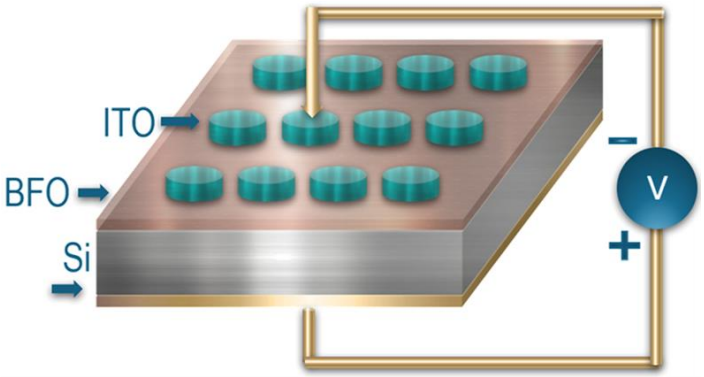


Figura 4.1. Representación de la conexión utilizada en forma vertical para realizar las mediciones eléctricas de las estructuras MOS realizadas

Para las mediciones eléctricas, primero se realizó un barrido de voltaje de 0 a 15 V y, posteriormente, de 0 a -15 V, obteniéndose así el comportamiento eléctrico completo en un rango de -15 V a 15 V. Es importante mencionar que se aplicó un «barrido dual», que consiste en volver a la posición inicial con la finalidad de observar si existía la presencia de histéresis en las mediciones, es decir, un cambio en el comportamiento de la corriente entre el barrido de voltaje de ida y el de vuelta.

La primera curva se obtuvo en condiciones de oscuridad, es decir, se midió el dispositivo sin la incidencia de ninguna fuente de luz ambiental. Posteriormente, se realizó una medición aplicando una luz LED blanca, de la cual se midió la potencia de la luz aplicada, que corresponde a 40W/m^2.

Cada una de las 9 muestras realizadas cuenta con aproximadamente 30 dispositivos (contactos circulares de ITO). De cada muestra fueron medidos 15 dispositivos por lo que en total fueron realizadas 135 mediciones.

A continuación, se muestran los resultados representativos típicos de cada muestra para lo cual fueron tomadas 2 mediciones I-V, los datos fueron graficados en escala semilogarítmica con la finalidad de observar los cambios en el comportamiento de la corriente eléctrica sin importar la escala de medición.

BFO 0% 5 min

La Figura 4.2 muestra las curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras de BFO 0% (aquella que no cuenta con exceso o deficiencia de Bismuto), depositadas a un tiempo de 5 minutos.

La Figura 4.2 inciso a) muestra que la gráfica que se midió en condición de oscuridad tiene el comportamiento de un capacitor MOS con un sustrato de tipo p, donde en polarización positiva existe un nivel de corriente mucho menor al presente en polarización negativa. La región de acumulación se aprecia en la polarización negativa, mientras que la región de agotamiento e inversión en la polarización positiva, la región de agotamiento abarca aproximadamente hasta 2 V y posteriormente se aprecia la región de inversión. El crecimiento de corriente en la región de inversión muestra una tendencia lineal con el incremento de voltaje por lo que no se aprecia una diferencia marcada entre la inversión débil y la inversión fuerte. Además, se aprecia en la región de inversión una pequeña histéresis, lo que estaría indicando un cambio en la resistencia del oxido posiblemente

causado por la presencia de algunos defectos que inducen un atrapamiento de carga. Respecto al comportamiento con luz en el punto de 0 V hay una diferencia entre la corriente con luz y la corriente medida en condición de oscuridad de aproximadamente 2 órdenes de magnitud. En la parte del barrido de voltaje negativo no existe una diferencia marcada entre la corriente de oscuridad y la corriente al incidir luz, sin embargo, en la corriente con luz aplicada se observan pequeñas oscilaciones en la corriente. En la región de barrido de voltaje positivo o polarización positiva es donde ocurre una diferencia importante entre la corriente de oscuridad y la corriente fotogenerada indicando un efecto de fotoconducción, la corriente fotogenerada tiene un crecimiento exponencial en la región de agotamiento del MOS y posteriormente, a diferencia de la corriente de oscuridad que va incrementando ligeramente con el incremento de voltaje, con luz ocurre una saturación en la corriente desde aproximadamente 1 V, es decir, aunque el voltaje se incrementa no hay cambio en el valor de corriente, llegando a un valor máximo en aproximadamente 0.1 mA.

En el inciso b), como podemos observar, la gráfica es muy similar a la del inciso a), se sigue conservando el comportamiento de un capacitor MOS, donde el cambio más significativo entre la corriente fotogenerada y la corriente en oscuridad lo encontramos en la región de agotamiento que abarca hasta 1V y posteriormente se aprecia en la región de inversión una disminución de la diferencia entre la corriente de oscuridad y con luz debido al incremento lineal de la corriente de oscuridad.

Volvemos a tener el mismo comportamiento similar en el crecimiento de la corriente de oscuridad en la región de inversión donde muestra una tendencia lineal, por lo tanto, no podemos ver una diferencia marcada entre la inversión débil y fuerte. Se puede apreciar también, en la región de inversión una pequeña histéresis, que puede ser causada por defectos en el material.

En el comportamiento con luz, desde el punto de 0V existe una diferencia entre la corriente con luz y la corriente de oscuridad de aproximadamente 2 órdenes de magnitud. El barrido de voltaje negativo no presenta una diferencia entre la corriente de oscuridad y con luz, solo se observan unas oscilaciones ahora en la corriente en condición de oscuridad.

En la polarización positiva se tiene la diferencia entre oscuridad y la corriente fotogenerada indicando un efecto de fotoconducción, teniendo el mismo comportamiento que la gráfica a).

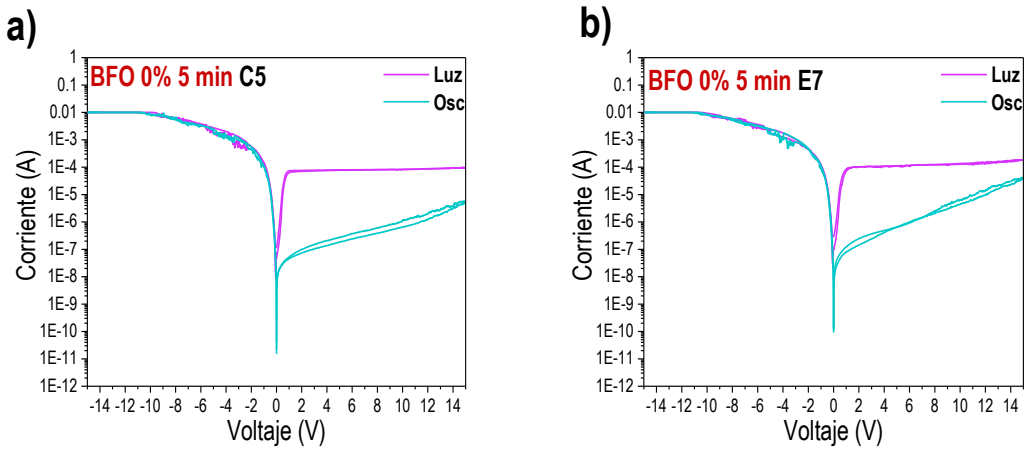


Figura 4.2. Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 5 minutos.

BFO 0% 10 min

En la Figura 4.3 se encuentran representadas las gráficas I-V de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras de BFO 0% depositadas a un tiempo de 10 minutos.

En la Figura 4.3 a) a diferencia del comportamiento observado en las microestructuras depositadas a 5 minutos, en la gráfica del comportamiento eléctrico en condición de oscuridad, se observa el comportamiento típico de una estructura MOS con todas su regiones bien delimitadas, en este caso se aprecia claramente el cambio de la inversión débil a la inversión fuerte en aproximadamente 10 V, llegando a alcanzarse una corriente de aproximadamente 0.01 mA a los 15 V. En la región de inversión, además, se tiene un comportamiento mucho más estable respecto a la estructura con deposito a 5 minutos, ya que, aunque el voltaje va aumentando la corriente se mantiene casi sin incremento de 2V a 9V, esto posiblemente sea causado porque al incrementar el tiempo de depósito del óxido

ocurre una mayor saturación de microestructuras incrementando la resistencia lo cual también explicaría la disminución de la corriente de oscuridad en la región de inversión débil. La disminución de la corriente de oscuridad hace que el efecto de fotoconducción sea más marcado, mostrando en 1 V una diferencia entre la corriente de oscuridad y la fotocorriente de aproximadamente 3 órdenes de magnitud. La fotocorriente tiene un comportamiento prácticamente igual al descrito para el dispositivo anterior, alcanzando la saturación en aproximadamente 0.1 mA. Respecto al comportamiento eléctrico en la región de acumulación (barrido de voltaje negativo), no presenta cambios sustanciales respecto al MOS con BFO 0% depositado a un tiempo de 5 minutos.

La grafica b) muestra un comportamiento prácticamente igual en la región de inversión, comparándolo con el inciso a) con un comportamiento típico de una estructura MOS, sin embargo en este caso no se alcanzar una inversión fuerte.

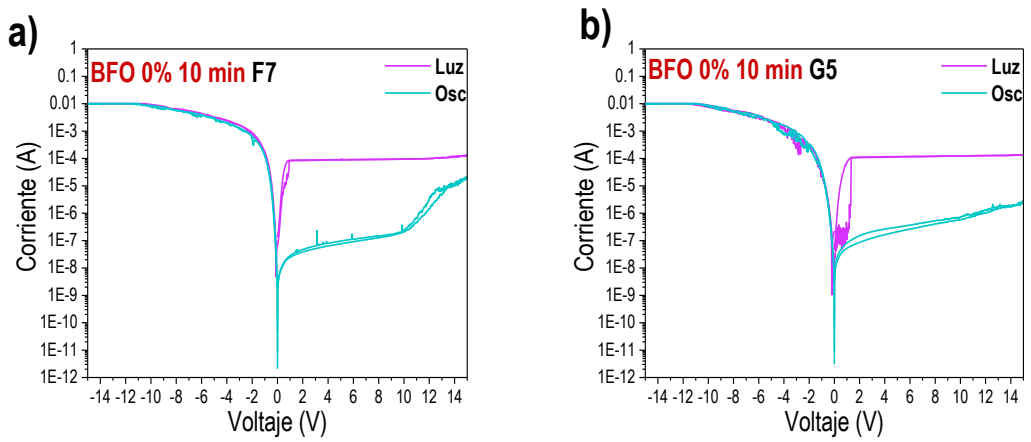


Figura 4.3 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 0% depositada a un tiempo de 10 minutos.

Donde se ve una diferencia considerable es en la gráfica de fotocorriente, donde se ve una histéresis presente en la región de agotamiento, tiene un ancho de aproximadamente 1V, este cambio puede ser por una conmutación resistiva, un cambio que se presenta en el estado de resistencia del material dado que estando en un estado de alta resistencia pasa a uno de baja, esto se puede atribuir a la migración de vacancias. La diferencia entre la corriente de oscuridad y fotocorriente es de aproximadamente 2.5 órdenes de magnitud.

En la parte del barrido de voltaje negativo no existe una diferencia marcada entre la corriente medida en condiciones de oscuridad y la corriente con luz, solo en la corriente con luz se observan pequeñas oscilaciones.

BFO 0% 15 min

Finalmente, para la estructura con el BFO 0%, la Figura 4.4 muestra las curvas I-V representativas de la estructura MOS con un tiempo de depósito del BFO de 15 minutos.

La Figura 4.4 a) muestra en la región de acumulación un incremento ligero de la corriente respecto a los 2 casos anteriores alcanzando el nivel 10 mA en aproximadamente 7.5 V, además la corriente de oscuridad presenta un gran número de pequeñas oscilaciones en la corriente. En lo que respecta a la corriente de oscuridad en la polarización positiva en la región de inversión, esta es menor que en el depósito a 5 y 10 minutos, por lo cual la diferencia entre la corriente que presenta la estructura MOS en oscuridad y la fotocorriente es mayor, teniendo una diferencia entre ambas de aproximadamente 4 órdenes de magnitud. Por lo que se corrobora lo que se mencionó anteriormente, donde un incremento en la saturación de microestructuras mejora la respuesta fotoeléctrica y el efecto fotoconductivo en las estructuras MOS fabricadas.

En la Figura b) se puede observar un comportamiento prácticamente igual al descrito anteriormente, sin embargo, teniendo ahora una diferencia ligeramente mayor en la corriente en oscuridad y con luz. Corroborando el comportamiento obtenido en la gráfica a), donde un incremento en la saturación mejora la respuesta fotoeléctrica.

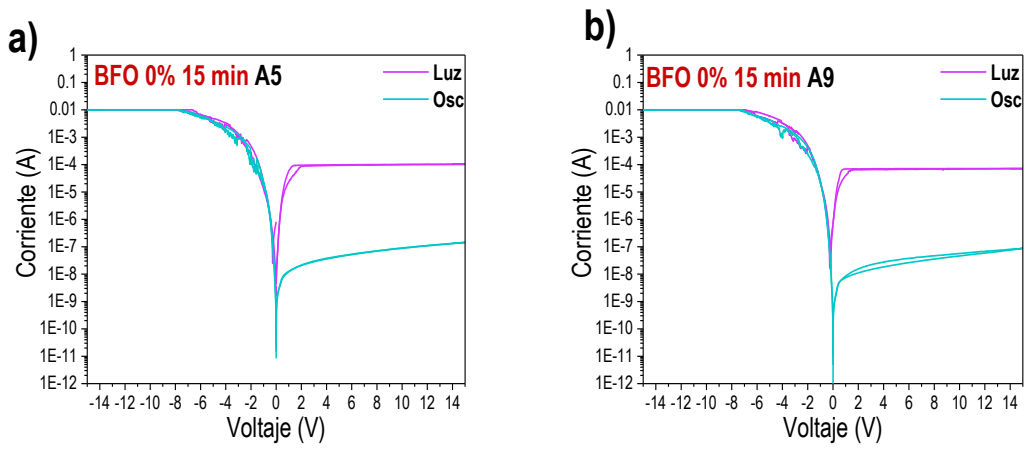


Figura 4.4 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

BFO 5% 5 min

En la Figura 4.5 se muestran las gráficas I-V de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras de BFO 5% depositadas a un tiempo de 5 minutos.

La grafica de la Figura 4.5 inciso a) muestra un incremento de la corriente en la zona de acumulación comparándolo con los resultados de las muestras que no tienen un exceso de Bismuto (BFO 0%). Al igual que en las gráficas descritas anteriormente, la curva en oscuridad presenta el comportamiento típico de una estructura MOS sin alcanzar la inversión fuerte, además, la fotocorriente en acumulación muestra una pequeña histéresis, al igual que en la región de agotamiento. En la región de inversión la fotocorriente muestra un comportamiento que no sufre cambios a pesar del incremento de voltaje y la diferencia con la corriente de oscuridad es de aproximadamente 3 órdenes y medio de magnitud.

La grafica b) muestra un comportamiento similar al anterior donde se sigue conservando la curva característica de una estructura MOS sin alcanzar una inversión fuerte. En la fotocorriente se presenta comportamiento sin incremento de corriente acorde al voltaje en inversión y la diferencia de corriente entre la corriente con luz y en condición de oscuridad es de aproximadamente 2 órdenes de magnitud, siendo menor casi por un orden de

magnitud comparándola con en el comportamiento de la gráfica a), lo cual se debe a un incremento de la corriente de oscuridad en la polarización positiva.

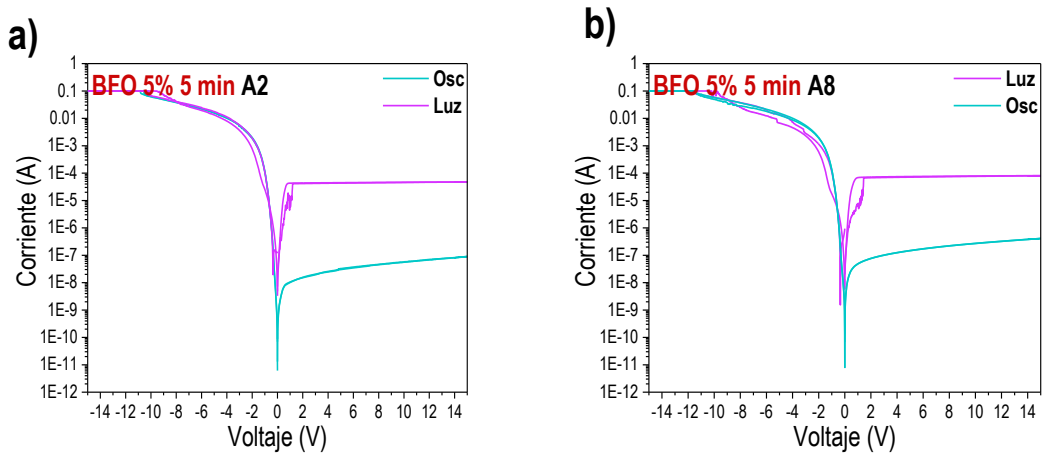


Figura 4.5 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 5% depositada a un tiempo de 5 minutos.

BFO 5% 10 min

La Figura 4.6 muestra las gráficas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras de BFO 5% depositadas a un tiempo de 10 minutos.

En la Figura 4.6 a) la gráfica en condición de oscuridad muestra un comportamiento prácticamente igual a la estructura con el depósito BFO 5% realizado a un tiempo de 5 minutos, con la única diferencia de una ligera disminución de la corriente en la región de acumulación. Donde se diferencia bastante el comportamiento, es en la gráfica de fotocorriente, donde se observa que la pequeña histéresis presente en la región de agotamiento ahora tiene un ancho de aproximadamente 2V, es decir que abarca toda la región de agotamiento. Esta histéresis tiene un comportamiento como el reportado para fenómenos de conmutación resistiva, es decir un cambio en el estado de resistencia del material, en este caso el óxido, pasando de un estado de alta resistencia a baja resistencia que puede ser atribuido a la migración de vacancias y formación de filamentos conductivos.

Respecto a la diferencia entre la corriente de oscuridad y la fotocorriente esta es de aproximadamente 3 órdenes de magnitud, por lo que no hay una diferencia sustancial con el depósito a 5 minutos. En este caso el incremento en la densidad de microestructuras lo que ocasiona es un incremento en el efecto de histéresis al incidir luz a la estructura.

En la gráfica b) se observa un comportamiento similar, solo tenemos una diferencia más marcada en la gráfica de fotocorriente, donde se sigue manteniendo la histéresis presente en la región de agotamiento solo que ahora tiene un ancho de aproximadamente 3V, abarcando toda la región de agotamiento y parte de la región de inversión, siendo atribuido este comportamiento a la migración de vacancias.

La diferencia entre la corriente de oscuridad y la fotocorriente es de aproximadamente 3 órdenes de magnitud en la región de agotamiento.

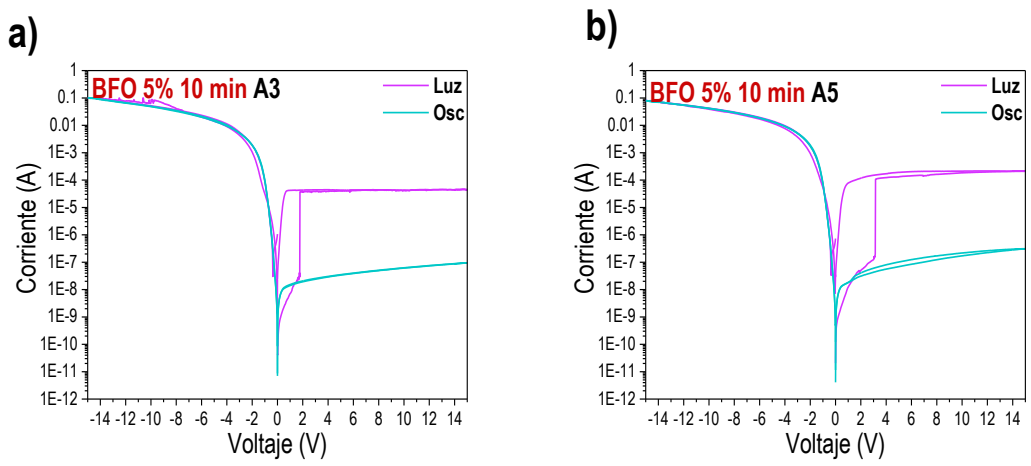


Figura 4.6 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 5% depositadas a un tiempo de 10 minutos.

BFO 5% 15 min

En la Figura 4.7 se muestran las gráficas I-V de la estructura MOS que utiliza como óxido las microestructuras de BFO 5% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

En la gráfica a) se aprecia un aumento en la diferencia entre la corriente de oscuridad y la corriente con luz en la región de agotamiento, comparándolo con el incremento observado en los depósitos a 5 y 10 minutos. El incremento de la fotocorriente es de casi 4 órdenes de magnitud. Respecto a la fotocorriente en ambas polarizaciones se presenta histéresis, siendo mayor esta en la región de acumulación.

La Figura 4.7 inciso b) muestra al igual que en el inciso a), un comportamiento de la corriente de oscuridad en el cual ocurre una muy ligera disminución de la corriente en acumulación a comparación de los depósitos a 5 y 10 minutos, en el caso de la corriente en inversión esta incrementa conforme se incrementa el voltaje de forma similar al comportamiento de la estructura con las microestructuras BFO 0% depositadas a 5 minutos. Los cambios importantes en el comportamiento eléctrico ocurren como se esperaba para la fotocorriente, donde en este caso nuevamente tenemos la presencia de histéresis en la región de agotamiento, además, en la región de acumulación se observa una histéresis mucho mayor, por lo que se podría decir que la muestra presenta un efecto de conmutación resistiva en ambas polarizaciones (ambipolar). En cuanto a la respuesta fotoeléctrica, esta es mayor comparándola con el depósito a 5 y 10 minutos corroborando lo mencionado en las muestras con BFO 0%, donde un incremento en la densidad de microestructuras favorece el efecto fotoeléctrico.

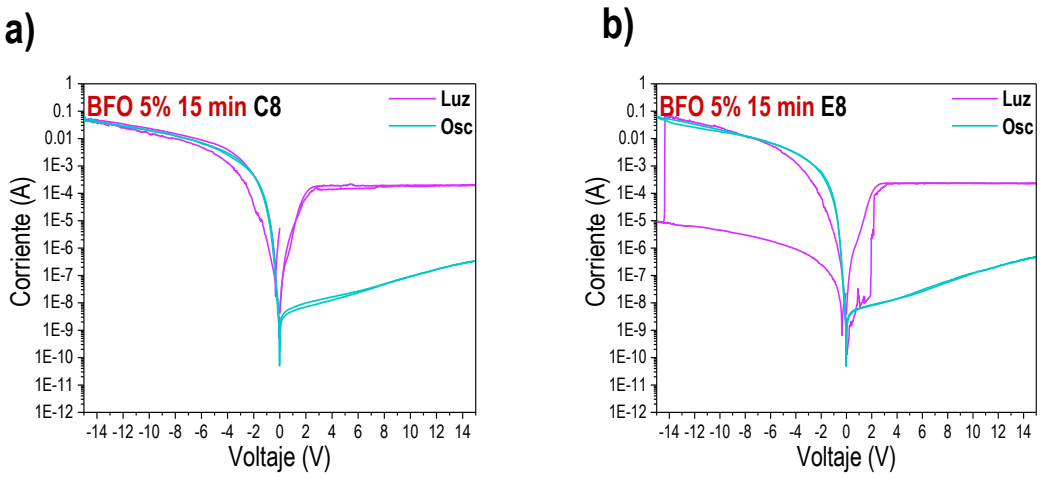


Figura 4.7 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 5% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

BFO -5% 5 min

Finalmente, a continuación, se muestran los resultados de las mediciones corriente contra voltaje para las estructuras que tienen el BFO con una deficiencia de Bismuto de 5%.

Para las estructuras que tienen el depósito a un tiempo de 5 minutos se muestra su comportamiento eléctrico en la Figura 4.8. En el inciso a) el comportamiento típico de la estructura MOS aún está presente, sin embargo a diferencia del BFO 0% y el BFO con 5% de exceso de Bismuto, se puede observar que en la corriente existen una buena cantidad de incrementos y caídas súbditas en la corriente (saltos de corriente) y ciclos de histéresis. Específicamente para la corriente de oscuridad, se observa una histéresis importante con una diferencia de 3 órdenes de magnitud en la región de acumulación, además se aprecia aproximadamente a 0.8 V una caída en la corriente la cual puede ser atribuida a la presencia de un campo eléctrico interno debido al atrapamiento de carga causado por la presencia de defectos en el material. En lo que respecta al comportamiento de la fotocorriente, a diferencia de las estructuras analizadas anteriormente vemos una diferencia menor entre la corriente de oscuridad y con luz en la región de agotamiento e inversión, siendo la diferencia entre estas de apenas un orden de magnitud. También se observa la presencia de histéresis en acumulación, haciendo la conmutación entre el estado de baja a alta resistencia en aproximadamente -12 V, mientras que polarización positiva se tiene de igual manera una histéresis que en este caso conmuta en aproximadamente 5 V. Al igual que se describió anteriormente, el punto de menor valor de la corriente en este caso ocurre en 2 V indicando un campo eléctrico de ese valor en la estructura. Finalmente se observan incrementos y caídas en la corriente en la región de 2 V a 4 V y de 12 V a 14 V, estos atribuidos al atrapamiento y liberación de carga eléctrica.

En la Figura b se muestra en la zona de acumulación un comportamiento similar a las muestras de 5% 5min, siendo igual al de una estructura MOS sin alcanzar una inversión fuerte.

En la región de inversión es donde tenemos la mayor diferencia con respecto a la Figura a, donde hay un incremento de la fotocorriente de aproximadamente 2 órdenes de magnitud en contraste al incremento de la fotocorriente que fue mucho menor en el inciso a. En la corriente con luz conservamos una histéresis similar al comportamiento del inciso a en la región de acumulación, haciendo la conmutación en el estado de baja resistencia en aproximadamente -14V, mientras que cuando se elimina la fuente de luz, se observan caídas de corriente en -6V y -12V, teniendo histéresis en acumulación y una conmutación en estado de alta resistencia, volviendo a ser estos atributos de atrapamiento y liberación de carga eléctrica.

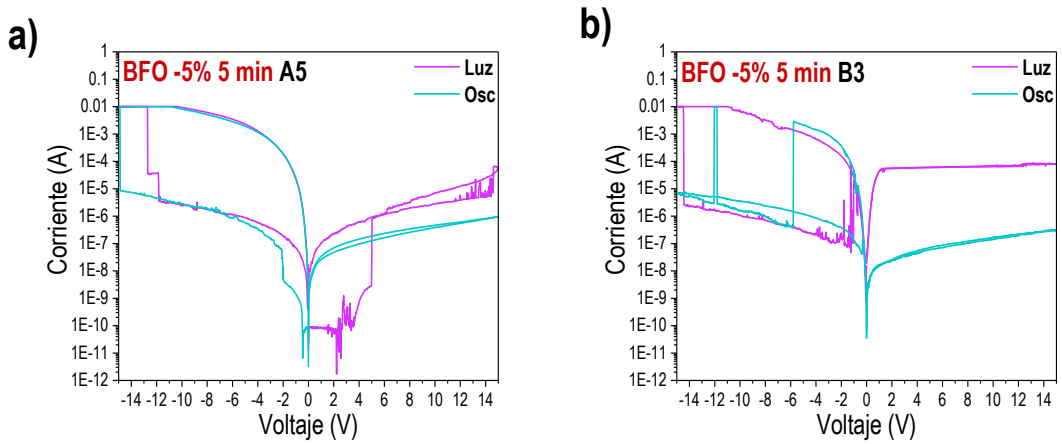


Figura 4.8 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO - 5% depositadas a un tiempo de 5 minutos.

BFO -5% 10 min

En la Figura 4.9 a) se observa que para la muestra con una deficiencia del -5% de bismuto depositada a un tiempo de 10 minutos, se tienen una gran cantidad de saltos en la corriente, esto principalmente en la región de acumulación, tanto para la corriente en condición de oscuridad como para la corriente con iluminación. En el caso de la corriente con iluminación, además se forma una histéresis aproximadamente de 0 V a -10 V, mientras que para la corriente en oscuridad la histéresis abarca de 0 V a -5 V aproximadamente. En cuanto a la región de agotamiento e inversión la diferencia entre la corriente en oscuridad y

con luz es de aproximadamente 2 órdenes de magnitud y existe una pequeña histéresis para la fotocorriente de 1 V a 4 V.

En la Figura b se observa que los saltos de corriente aumentaron en ambas polarizaciones, en la región de acumulación se tiene una caída a -2V y -10V cuando se le aplica luz por lo que se observa un efecto de histéresis. En la región de acumulación en oscuridad de -4V a -7V nuevamente se aprecia una histéresis más pequeña.

En la región de inversión en la respuesta fotoeléctrica se puede observar que tenemos una histéresis que va de 1.5V a 13 V aproximadamente, haciendo la conmutación en el estado de alta resistencia justamente en 13 V. La diferencia entre la corriente en oscuridad y con luz es de 2 órdenes y medio de magnitud, muy similar a la fotorrespuesta del inciso a.

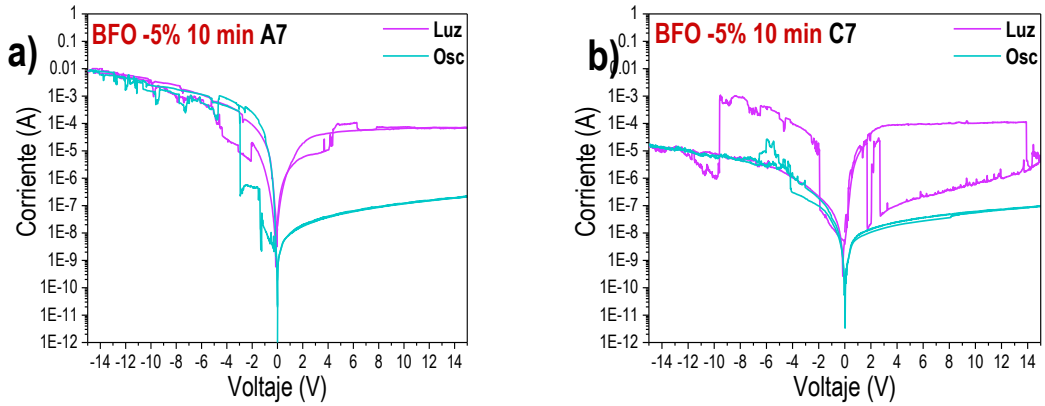


Figura 4.9 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO - 5% depositadas a un tiempo de 10 minutos.

BFO -5% 15 min

En la Figura a) se muestra una histéresis conformada por una gran cantidad de saltos de corriente que abarca de 0.5V a 10V, durante el barrido en la polarización positiva en oscuridad.

El comportamiento en la fotocorriente es más estable, siendo similar a las muestras de -5% 5 min teniendo un comportamiento un poco más lineal. En el caso de la polarización inversa o región de acumulación se observa una histéresis mayormente en la corriente aplicando luz, teniendo caídas de voltaje que van desde -1V a -7V, siendo esta una zona donde ocurre un gran atrapamiento de carga.

La Figura 4.10 b) muestra un comportamiento muy diferente a todas las estructuras MOS anteriores, en este caso no se aprecia el comportamiento típico de un MOS, pues el flujo de corriente es ligeramente mayor en acumulación a diferencia del comportamiento que se venía observando hasta el momento. En la corriente de oscuridad se aprecia una histéresis que abarca de 0V a -14 V, además de una gran cantidad de saltos en la corriente durante todo el barrido. Para el comportamiento de la fotocorriente los saltos de corriente tienen una altura de hasta 3 órdenes de magnitud en la región de acumulación, indicando un atrapamiento de carga mucho mayor que en los casos anteriores, este fenómeno puede deberse a una mayor cantidad de defectos en el material. Para el caso de agotamiento e inversión también se observa un gran número de saltos de corriente, sin embargo, estos no tienen una altura de la misma magnitud que en la región de acumulación.

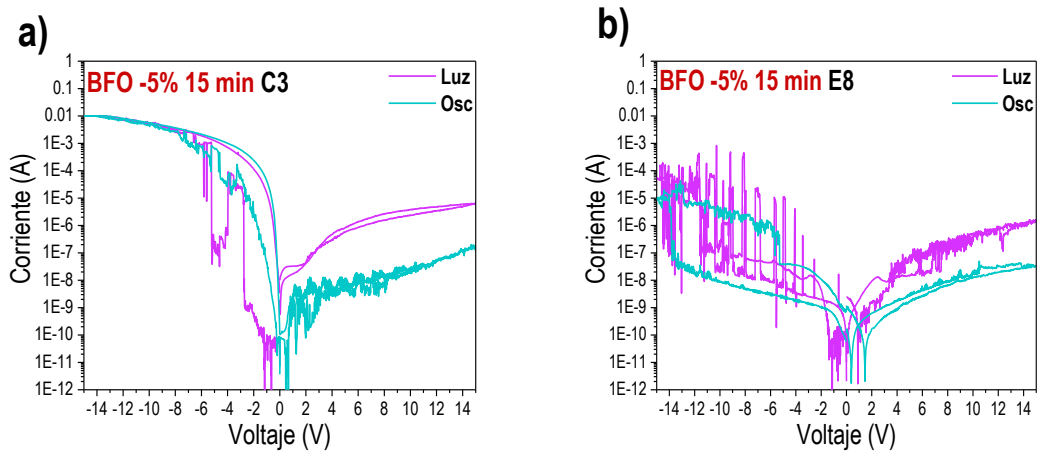


Figura 4.10 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO - 5% depositadas a un tiempo de 5 minutos.

4.2 Respuesta espectral del BFO

Con la finalidad de culminar el análisis fotoeléctrico de las heteroestructuras fabricadas, es necesario conocer a que longitud o longitudes de onda de la luz a las que los dispositivos tienen una mayor fotorespuesta, es por ello por lo que se procedió a realizar mediciones de longitud de onda contra corriente. Las mediciones de longitud de onda contra corriente se realizaron haciendo un barrido de longitud de onda de 200 nm a 1000 nm con pasos de 1 nm utilizando un monocromador CS260 UV-VIS de la marca Cornerstone Oriel. Para medir la corriente se utilizó una fuente Keithley 2612B en la configuración de medición corriente contra tiempo.

Una vez realizadas las mediciones de longitud de onda contra corriente, es necesario realizar el cálculo de la respuesta espectral, la cual toma en consideración la potencia de la luz, pues esta puede ser diferente en las diversas longitudes de onda que incide el monocromador. Es por ello por lo que en primer lugar es necesario conocer la potencia de la luz incidida, para lo cual se utilizó un espectro-radiómetro KILT-0950 de la marca Kosmos Scientific.

Para calcular la respuesta espectral es necesario dividir la corriente fotogenerada sobre la potencia incidida tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Respuestaespectral = \frac{(I_{ph})}{P_{opt}}$$

Las mediciones de corriente contra longitud de onda y respuesta espectral se realizaron a los dispositivos que mostraron una mayor respuesta a la luz incidida por la lampara blanca, sin embargo, a continuación, se muestran los resultados más representativos de cada muestra BFO 0% (A5 15 minutos), BFO +5% (C8 15 minutos) y BFO -5% (C3 15 minutos).

La Figura 4.11 a) muestra la curva de corriente contra longitud de onda incidida mediante el monocromador para el dispositivo A5 0% depositado a un tiempo de 15 minutos. De esta grafica se puede apreciar una curva ancha donde la mayor fotocorriente corresponde a una longitud de onda aproximada de 700 nm. En cuanto a la Figura 4.11 b), esta muestra la respuesta espectral correspondiente al mismo dispositivo del inciso a). De la respuesta espectral se observa que, en realidad, la respuesta fotoeléctrica más intensa es un pico ancho que abarca de aproximadamente 400 nm a 750 nm, es decir el espectro visible. La longitud de onda con la mayor respuesta espectral corresponde a 542 nm, es decir el color verde del espectro. Además de lo mencionado, en la respuesta espectral se observan picos en longitudes de onda específicas que corresponden a 452 nm, 591 nm, 627 nm y 689 nm.

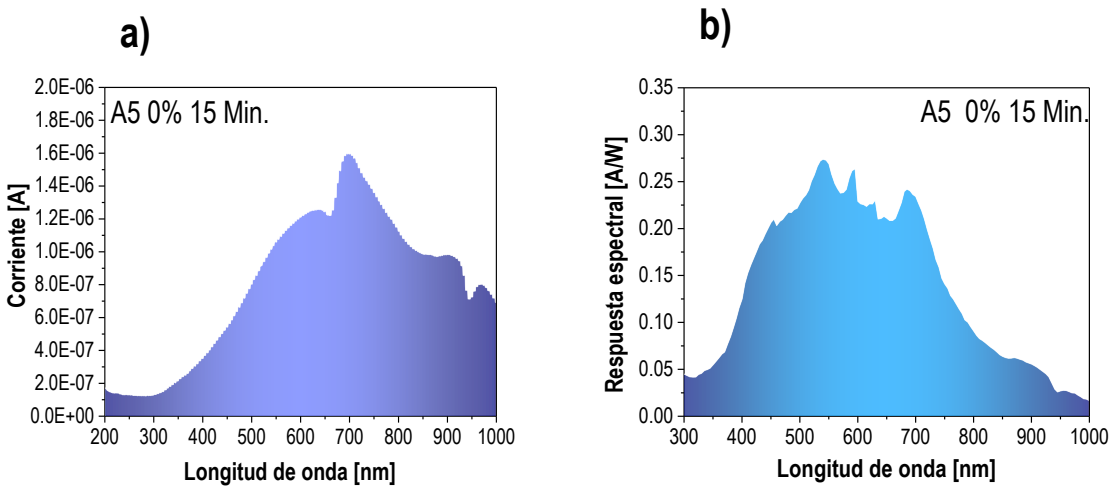


Figura 4.11 a) Curva corriente contra longitud de onda y b) curva de respuesta espectral ambas para la heteroestructura con las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

En el caso de la Figura 4.12 a), está muestra la curva de corriente contra longitud de onda incidida mediante el monocromador para el dispositivo C8 +5% depositado a un tiempo de 15 minutos. Al igual que en el caso de la figura anterior, en esta grafica se observa una curva ancha con un perfil casi idéntico al de la muestra A5 0% 15 min. Sin embargo, ocurre un ligero corrimiento de la longitud de onda donde se presenta la mayor fotocorriente, que ahora corresponde a una longitud de onda aproximada de 688 nm, es decir que el corrimiento se da a mayores energías.

Pasando ahora a la Figura 4.12 b) donde se muestra la respuesta espectral del dispositivo C8 +5% 15 min. se observa que, al igual que en el caso de la curva corriente contra longitud de onda, la respuesta espectral es muy similar a la de la muestra con un BFO depositado sin exceso de bismuto, la única diferencia es la disminución de la intensidad en la respuesta espectral, así como un corrimiento de la longitud de onda con la mayor respuesta espectral que ahora corresponde a 533 nm.

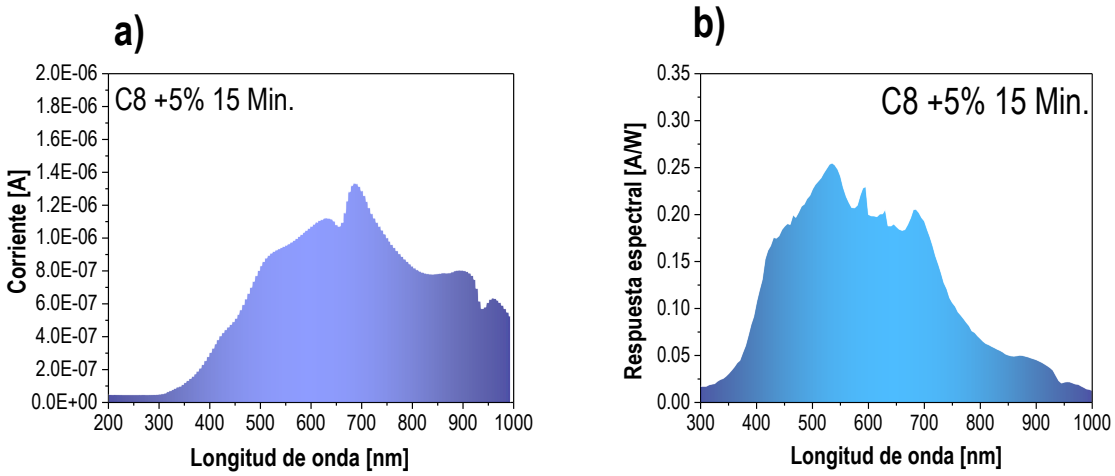


Figura 4.12 a) Curva corriente contra longitud de onda y b) curva de respuesta espectral ambas para la heteroestructura con las microestructuras BFO +5% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

Finalmente, en la Figura 4.13 a) se muestra la curva de corriente contra longitud de onda del dispositivo C3 -5% depositado a un tiempo de 15 minutos. En esta grafica a diferencia de las dos anteriores, el comportamiento es totalmente diferente, donde ahora hay una ligera diminución de la corriente conforme se incrementa la longitud de onda, además de presentarse una caída abrupta de la fotocorriente en el rango de 600 nm a 700nm. Pasando a la respuesta espectral de este dispositivo, la cual se muestra en la Figura 4.13 b), se aprecia una disminución marcada y muy importante de la respuesta espectral comparándola con las muestras que tienen más bismuto. En este caso, ahora, la longitud de onda con la mayor respuesta espectral corresponde a 420 nm, es decir a un color purpura, por lo que el corrimiento de la respuesta espectral hacia mayores energías es evidente.

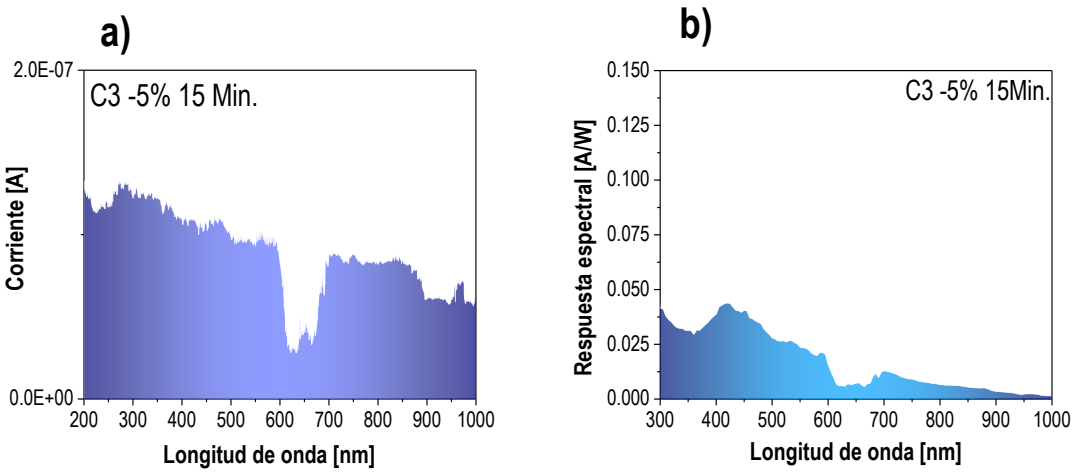


Figura 4.13 a) Curva corriente contra longitud de onda y b) curva de respuesta espectral ambas para la heteroestructura con las microestructuras BFO -5% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente capitulo se muestran de manera general las conclusiones obtenidas del trabajo realizado.

Respecto a los resultados y análisis de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales del $BiFeO_3$:

Por difracción de rayos X, se pudo observar que la estructura cristalina presente en el material para las 3 diferentes muestras corresponden a la romboédrica que es la normalmente reportada para el BFO, por lo que se puede asegurar que, a pesar del cambio de contenido de bismuto de cada una de las muestras, se logró sintetizar exitosamente el BFO por la técnica de spray pirolisis. Además, se observó mediante el análisis de los difractogramas, que la muestra con menor cantidad de fases con impureza corresponde a la muestra BFO -5%, mientras que la muestra con mayor cantidad de fases no deseadas corresponde a la muestra BFO 0%.

Pasando a la técnica de caracterización de microRaman, mediante esta técnica se observó que están presentes los modos activos vibracionales atribuidos al BFO, corroborando la obtención del material, además, las relaciones de intensidad entre los modos A1-1 y A1-2 de cada muestra, indicaron el incremento o disminución de la cantidad de enlaces entre el bismuto y el oxígeno, donde como era de esperarse, la muestra BFO +5% muestra un contenido mayor de estos.

Con relación a los resultados analizados de SEM y EDS, de estos se pudieron observarse los cambios morfológicos de cada una de las muestras, donde la muestra BFO +5% forma una película delgada de material debajo de las microestructuras, la cual por EDS se pudo observar está compuesta mayoritariamente por bismuto.

Respecto a los resultados y análisis de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las estructuras fabricadas con $BiFeO_3$:

En las mediciones eléctricas corriente contra voltaje se tomaron para analizar los resultados de los 2 dispositivos más representativos de cada una de las 9 muestras fabricadas, de esto se pudo apreciar que en general:

- Todas las muestras presentan el comportamiento típico de una estructura MOS con sustrato tipo p como es de esperarse.
- Todas las muestras presentan una respuesta fotoconductiva al aplicar voltaje positivo, siendo esta ligeramente mejor en las muestras con mayor contenido de bismuto (BFO +5%) respecto a las muestras sin exceso de bismuto (BFO 0%) y el peor desempeño se obtuvo para las muestras BFO -5%.

Se realizaron mediciones de longitud de onda contra corriente y respuesta espectral con la finalidad de saber a qué longitud de onda de la luz existe mayor fotorespuesta, de estos resultados se observó que ocurre un ligero corrimiento de la mayor respuesta espectral hacia menores longitudes de onda al incrementar el contenido de bismuto (comparando las muestras BFO 0% y BFO 5%). Mientras que las muestras BFO -5% presentan una respuesta espectral mucho menor y con un perfil totalmente diferente a las anteriores.

En conclusión, lo resultados obtenidos en esta investigación contribuyen a la mejora e implementación de los materiales ferroeléctricos como el BFO en aplicaciones optoelectrónicas.

ÍNDICE FIGURAS Y TABLAS

Capítulo 1 Marco teórico

Figura 1.1 a) Reorientación del momento dipolar y b) dominios

Figura 1.2 Curva de histéresis de polarización contra campo eléctrico de un material ferroeléctrico

Figura 1.3 Representación de la estructura de tipo Perovskita ABO

Figura 1.4 Representación de los dominios ferromagnéticos

Figura 1.5 a) Representación del incremento de tamaño de los dominios ferromagnéticos en dirección de un campo magnético aplicado y b) alineación de los dominios ferromagnéticos en dirección del campo magnético

Figura 1.6 Celda unitaria de una perovskita ideal

Figura 1.7 Estructura de la ferrita de bismuto $BiFeO_3$

Figura 1.8 Representación experimental del efecto fotoeléctrico

Figura 1.9 Esquema del efecto fotovoltaico

Figura 1.10 Estructura básica de una celda solar

Figura 1.11 Representación esquemática de la diferencia entre el efecto fotovoltaico y el efecto fotovoltaico en bulto, en la parte superior se muestra el principio de operación y en la inferior el comportamiento eléctrico mostrando las curvas I-V

Capítulo 2 Proceso experimental

Tabla 1. Muestras ITO/BFO sobre silicio tipo P

Figura 2.1 Esquema de depósito del BFO utilizando la técnica de spray pirolisis

Capítulo 3 Resultados y análisis de las caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales del BiFeO3

Figura 3.1 a) Difractograma de la muestra de BFO 0%, b) difractograma de la muestra BFO +5% y c) difractograma correspondiente a la muestra BFO -5%.

Figura 3.2 a) Espectro Raman de la muestra de BFO 0%, b) espectro Raman de la muestra BFO +5% y c) espectro Raman correspondiente a la muestra BFO -5%.

Figura 3.3 Micrografía SEM de la muestra de BFO 0%.

Figura 3.4 a) Micrografía SEM de la muestra de BFO +5%, b) espectro de energía dispersiva de rayos x (EDS) y c) tabla con los resultados composicionales de las zonas rosa y azul marcadas en el inciso a).

Figura 3.5 a) Micrografía SEM de la muestra de BFO -5%, b) espectro de energía dispersiva de rayos x (EDS) y c) tabla con los resultados composicionales de la zona azul marcada en el inciso a).

Capítulo 4 Resultados y análisis de las propiedades eléctricas de las estructuras fabricadas

Figura 4.1. Representación de la conexión utilizada en forma vertical para realizar las mediciones eléctricas de las estructuras MOS realizadas

Figura 4.2. Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 5 minutos.

Figura 4.3 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 0% depositada a un tiempo de 10 minutos.

Figura 4.4 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

Figura 4.5 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 5% depositada a un tiempo de 5 minutos.

Figura 4.6 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 5% depositadas a un tiempo de 10 minutos.

Figura 4.7 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO 5% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

Figura 4.8 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO -5% depositadas a un tiempo de 5 minutos.

Figura 4.9 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO -5% depositadas a un tiempo de 10 minutos.

Figura 4.10 Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como oxido las microestructuras BFO -5% depositadas a un tiempo de 5 minutos

Figura 4.11 a) Curva corriente contra longitud de onda y b) curva de respuesta espectral ambas para la heteroestructura con las microestructuras BFO 0% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

Figura 4.12 a) Curva corriente contra longitud de onda y b) curva de respuesta espectral ambas para la heteroestructura con las microestructuras BFO +5% depositadas a un tiempo de 15 minutos.

Figura 4.13 a) Curva corriente contra longitud de onda y b) curva de respuesta espectral ambas para la heteroestructura con las microestructuras BFO -5% depositadas a un tiempo de 15 minutos.