



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

**“PELÍCULAS DE  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN) DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA  
DE SPRAY PIRÓLISIS Y SU POSIBLE APLICACIÓN  
OPTOELECTRÓNICA”**

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

*Presentada por:*

***Lic. Adolfo David Quintero González 223470528***

*Dirigida por:*

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

***Dr. José Álvaro David Hernández de la Luz***  
*Co-Director*

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

©BUAP, Noviembre 2025.  
*Todos los derechos reservados.*

*Beca CONACyT #4004107*

## Agradecimientos

Agradezco a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgada, la cual hizo posible la realización de mis estudios de maestría y el presente trabajo de investigación.

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

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al Posgrado en Dispositivos Semiconductores, por brindarme la oportunidad de continuar mis estudios y permitirme crecer profesionalmente y como persona.

Al Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores del ICUAP (CIDS-ICUAP), al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-Mérida) y al Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) por las facilidades otorgadas para la síntesis y caracterización de las muestras realizadas en este proyecto.

A los proyectos CBF-2025-G-952 y VIEP/518-PV/2025 por los recursos otorgados.

A mis asesores, el Dr. José Alberto Luna López y el Dr. José Álvaro David Hernández de la Luz, por el apoyo y la dirección brindada, que me guiaron para culminar esta tesis de la mejor manera posible.

A mi asesora, la Dra. Zaira Jocelyn Hernández Simón, por su invaluable ayuda y guía durante el desarrollo de este proyecto, que me hicieron posible el adquirir los conocimientos y la experiencia necesarias para culminarlo, y que sin duda me acompañarán en todos mis proyectos a futuro.

A la ingeniera Jaqueline Vázquez Zúñiga, por ser mi amiga y compañera en esta experiencia, y a la cual le agradezco su colaboración para la realización y mejora de este trabajo.

Y finalmente, a mis padres y hermanos, por el apoyo y cariño que me han brindado a lo largo de este y de todos los proyectos de mi vida, y que me han permitido llegar ser la persona que soy hoy en día.

## Resumen

Los materiales ferroeléctricos han demostrado un gran potencial en la industria de los dispositivos semiconductores, debido a propiedades como la polarización espontánea que presentan o sus altas constantes dieléctricas. El niobato de estroncio bario ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) o SBN es un material ferroeléctrico que se ha estudiado desde hace más de sesenta años, con la finalidad de aprovechar sus propiedades electroópticas en aplicaciones a distintas ramas de la micro y la optoelectrónica.

Uno de los principales inconvenientes que presenta este material es que su estudio, ya sea en forma monocristalina o en forma de películas, conlleva la necesidad de utilizar técnicas de síntesis complejas, costosas, y difíciles de implementar a gran escala, por lo que en este proyecto de investigación se reporta la obtención y el estudio de películas de SBN por medio de la técnica de spray pirólisis ultrasónico, así como la caracterización de sus propiedades estructurales, morfológicas y composicionales.

Las películas de SBN se depositaron sobre obleas de silicio tipo p, las cuales sirvieron como sustrato durante el proceso de síntesis. A lo largo de dicho proceso se realizaron cuatro experimentos en los que se variaron distintos parámetros, con la finalidad de obtener películas del material en distintas estequiometrías. Posteriormente se depositaron contactos superiores de óxido de indio y estaño (ITO) y contactos inferiores de oro, construyendo así estructuras tipo MOS de ITO/SBN/Si, con el fin de caracterizar eléctricamente las películas sintetizadas.

Los resultados de las caracterizaciones realizadas demostraron la obtención de películas de SBN en diferentes estequiometrías, con una tendencia a la obtención de la fase SBN<sub>33</sub>, y con la presencia de fases parasitas de niobatos de estroncio, niobatos de bario y óxidos de niobio, los cuales modifican considerablemente sus propiedades. Dichas películas se obtuvieron en forma de islas con un diámetro promedio de 20  $\mu\text{m}$ , dispersas a lo largo del sustrato de silicio, con espesores que rondan los 200 nm y morfologías superficiales con fronteras de grano bien definidas.

Algunas estructuras mostraron un comportamiento eléctrico típico de un capacitor MOS con las regiones de acumulación, agotamiento e inversión bien definidas, además

de una alta respuesta a la luz con densidades de fotocorriente de hasta  $27.7 \text{ mA/cm}^2$  y fotosensitividads con valores del orden de  $10^4$ .

Por su parte, las estructuras constituidas de SBN33 presentaron efectos de conmutación resistiva con valores de proporción de conmutación (I-LRS/I-HRS) muy altos, del orden de  $10^5$ , a voltajes relativamente pequeños.

Estos resultados demuestran un gran potencial a posibles aplicaciones de este material en distintas ramas de la ciencia de semiconductores, como la construcción y mejora de fotodetectores y su acoplamiento a memorias resistivas de acceso aleatorio (ReRAMs).

# Contenido

<b>Organización de la tesis</b> .....	<b>10</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>11</b>
<b>Justificación</b> .....	<b>13</b>
<b>Hipótesis</b> .....	<b>13</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>14</b>
Objetivo general.....	14
Objetivos particulares .....	14
<b>Bibliografía</b> .....	<b>15</b>
<b>Capítulo 1:Marco teórico</b> .....	<b>17</b>
1.1 Materiales ferroeléctricos.....	18
1.1.1. Materiales Ferroeléctricos Optoelectrónicos.....	19
1.2 SBN.....	21
1.2.1 Estructura tetragonal bronce de tungsteno (TTB) .....	22
1.2.2 Propiedades .....	23
1.3 Técnica de spray pirólisis ultrasónico .....	24
1.4 Técnicas de caracterización estructurales, ópticas y composicionales .....	28
1.4.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	28
1.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	29
1.4.3 Espectroscopía Raman.....	30
1.4.4 Microscopia electrónica de barrido .....	31
1.5 Caracterizaciones fotoeléctricas.....	32
1.5.1 Efecto fotoconductor .....	32
Bibliografía .....	34
<b>Capítulo 2: Proceso experimental</b> .....	<b>37</b>
2.1 Preparación de soluciones precursoras de SBN.....	38
2.2 Depósito de películas de SBN .....	40
2.3 Formación de heteroestructuras ITO/SBN/Si.....	43
2.3.1 Depósito de contactos superiores de ITO.....	43
2.3.2 Depósito de contactos inferiores de ORO .....	44

2.4	Bibliografía .....	46
<b>Capítulo 3:Resultados de caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales .....</b>		
<b>47</b>		
3.1	Difracción de Rayos X (XRD) .....	48
3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	61
3.3	Espectroscopía Raman.....	65
3.4	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	68
3.5	Bibliografía .....	83
<b>Capítulo 4:Resultados de caracterizaciones fotoeléctricas.....</b>		
<b>86</b>		
4.1	Mediciones de Corriente vs. Voltaje (I-V) .....	87
4.1.1.	Fotosensitividad .....	117
4.2.	Bibliografía .....	121
<b>Capítulo 5:Conclusiones .....</b>		
<b>125</b>		
<b>Trabajo a futuro .....</b>		
<b>128</b>		

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1</b> Estructura tetragonal bronce de tungsteno del SBN. [14].....	22
<b>Figura 1.2</b> Sitios intersticiales de la estructura TTB del SBN [15].....	23
<b>Figura 1.3</b> Esquema de un sistema de depósito de spray pirólisis.....	25
<b>Figura 2.1</b> Diagrama de las estructuras tipo MOS realizadas .....	38
<b>Figura 2.2</b> Esquema del arreglo utilizado para el depósito de las películas de SBN. ...	40
<b>Figura 2.3</b> Depósitos de ITO a diferentes temperaturas.....	44
<b>Figura 2.4</b> Contactos de ITO depositados sobre las películas de SBN.....	44
<b>Figura 2.5</b> a) Equipo de sputtering Denton Vacuum Desk V y b) Muestra con el contacto inferior de oro .....	45
<b>Figura 3.1</b> Difractogramas de las muestras SBN25 650 y SBN25 750 .....	48
<b>Figura 3.2</b> Difractogramas de las muestras SBN50 650 y SBN50 750 .....	49
<b>Figura 3.3</b> Difractogramas de las muestras SBN75 650 y SBN75 750 .....	50
<b>Figura 3.4</b> a) Difractograma de la muestra SBN25 1hr, b) Comparación de los difractogramas de las muestras SBN25 a diferentes tiempos de tratamiento térmico... 51	
<b>Figura 3.5</b> Difractogramas de las muestras SBN50 a diferentes tiempos de tratamiento térmico a) 1hr, b) 3 hrs y c) 5 hrs .....	52
<b>Figura 3.6</b> Difractogramas de las muestras SBN75 a diferentes tiempos de tratamiento térmico a) 1hr, b) 3 hrs y c) 7 hrs .....	53
<b>Figura 3.7</b> Difractogramas de las muestras del experimento 3 a) SBN1, b) SBN2, c) SBN3 y d) SBN4.....	55
<b>Figura 3.8</b> Difractograma de la muestra S0.5 .....	56
<b>Figura 3.9</b> Difractogramas de las muestras a) S1, b) S1.5, c) S2 y d) S2.5.....	57
<b>Figura 3.10</b> Difractograma de la muestra S3 .....	58
<b>Figura 3.11</b> Micrografías de la muestra SBN2 tomadas con a), b) el equipo de espectroscopía Raman y c) Microscopio electrónico de barrido SEM .....	61

<b>Figura 3.12</b> Micrografías SEM de la muestra SBN2 tomadas a a) 20000x magnificaciones y b) 100000x magnificaciones .....	62
<b>Figura 3.13</b> Micrografía SEM de la muestra SBN4.....	62
<b>Figura 3.14</b> Micrografía SEM en sección transversal de la muestra SBN1.....	63
<b>Figura 3.15</b> Micrografía SEM en sección transversal de la muestra SBN2.....	64
<b>Figura 3.16</b> Espectros Raman de las muestras a) SBN2 y b) SBN25 1hr .....	65
<b>Figura 3.17</b> Espectros Raman de las muestras del experimento 4 .....	66
<b>Figura 3.18</b> Espectros Raman de la muestra S0.5 .....	67
<b>Figura 3.19</b> Espectros XPS de las muestras a) SBN25 650, b) SBN50 650 y c) SBN75 650.....	68
<b>Figura 3.20</b> Espectros XPS de alta resolución de la muestra SBN25 650, de los niveles energéticos a) Ba 3d, b) Sr 3d, c) O 1s y d) Nb 3d.....	69
<b>Figura 3.21</b> Espectros XPS de alta resolución de la muestra SBN50 650, de los niveles energéticos a) Ba 3d, b) Sr 3d, c) O 1s y d) Nb 3d.....	71
<b>Figura 3.22</b> Espectros XPS de alta resolución de la muestra SBN75 650, de los niveles energéticos a) Ba 3d, b) Sr 3d, c) O 1s y d) Nb 3d.....	73
<b>Figura 3.23</b> Espectros XPS de las muestras a) SBN25 1hr, b) SBN25 3 hrs y SBN25 5 hrs.....	75
<b>Figura 3.24</b> Espectros XPS de alta resolución del nivel O1s, de las muestras a) SBN25 1hr, c) SBN25 3 hrs y e) SBN25 5 hrs. Imágenes tomadas con el microscopio del equipo Raman de las muestras b) SBN25 1hr, d) SBN25 3 hrs y f) SBN25 5 hrs.....	76
<b>Figura 3.25</b> Espectros XPS de la muestra SBN2 a) de reconocimiento, b) del nivel energético Ba 3d, c) del nivel Sr 3d, d) del nivel O 1s y e) del nivel Nb 3d.....	79
<b>Figura 3.26</b> Espectros de reconocimiento de las seis muestras del experimento 4.....	80
<b>Figura 3.27</b> Espectros XPS de alta resolución del nivel Nb 3d de las muestras a) S0.5, b) S1, c) S1.5, d) S2, e) S2.5 y f) S3. ....	82
<b>Figura 4.1</b> Representación esquemática del arreglo para las mediciones eléctricas a) verticales y b) horizontales.....	87
<b>Figura 4.2</b> Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 650 a) en configuración de medición vertical y b) horizontal. ....	88

<b>Figura 4.3</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 750 .....	90
<b>Figura 4.4</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido a) la muestra SBN50 650 y b) SBN50 750. ....	92
<b>Figura 4.5</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra a) SBN75 650 y b) SBN75 750. ....	92
<b>Figura 4.6</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 1hr a) En condición de oscuridad y luz y b) Medidas a diferentes barridos de voltaje. ....	94
<b>Figura 4.7</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 3hrs .....	96
<b>Figura 4.8</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra a) SBN25 5hrs y b) SBN25 7hrs. ....	97
<b>Figura 4.9</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN50 1hr .....	99
<b>Figura 4.10</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN50 3hrs .....	100
<b>Figura 4.11</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra a) SBN75 1hr y b) SBN75 3hrs .....	101
<b>Figura 4.12</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra a) SBN75 1hr y b) SBN75 3hrs .....	102
<b>Figura 4.13</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN75 5hrs .....	103
<b>Figura 4.14</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de las estructuras MOS que utilizan como óxido las muestras del experimento 3: a) SBN1, b) SBN3 y d) SBN4 .....	104
<b>Figura 4.15</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de las estructuras MOS que utilizan como óxido la muestra SBN2 a) En barridos de -10 a 10 V (alta resistencia) y de -30 a 30 V y b) Después de la conmutación .....	106
<b>Figura 4.16</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S0.5 .....	107

<b>Figura 4.17</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S1: a) en condición de oscuridad y con luz y b) medida a diferentes barridos de voltaje .....	109
<b>Figura 4.18</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S1.5 .....	110
<b>Figura 4.19</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de las estructuras MOS que utilizan como óxido a) la muestra S2 y b) la muestra S2.5 .....	111
<b>Figura 4.20</b> Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S3 .....	112
<b>Figura 4.21</b> Fotosensitividad de las estructuras MOS del experimento 1 .....	117
<b>Figura 4.22</b> Fotosensitividad de las estructuras MOS del experimento 2 .....	118
<b>Figura 4.23</b> Fotosensitividad de las estructuras MOS del experimento 3 .....	119

## Índice de tablas

<b>Tabla 2.1</b> Descripción y etiquetado de las muestras de SBN .....	42
<b>Tabla 3.1</b> Composición atómica porcentual de las muestras del experimento 1 .....	73
<b>Tabla 3.2</b> Composición atómica porcentual de las muestras del experimento 2 .....	77
<b>Tabla 3.3</b> Composición atómica porcentual de la muestra SBN2 .....	78
<b>Tabla 3.4</b> Composición atómica porcentual de las muestras del experimento 4 .....	81
<b>Tabla 4.1</b> Densidad de fotocorriente de las estructuras ITO/SBN/Si .....	113
<b>Tabla 4.2</b> Proporción de conmutación en las estructuras ITO/SBN/Si .....	116
<b>Tabla 4.3</b> Fotosensitividad de las estructuras ITO/SBN/Si .....	119

## Organización de la tesis

- El Capítulo 1 está desarrollado como un marco teórico acerca del SBN, la técnica de depósito utilizada para el presente proyecto (Spray Pirólisis Ultrasónico) y las técnicas utilizadas para la caracterización de las películas de SBN.
- En el Capítulo 2 se muestra el proceso experimental para la obtención de las películas de SBN, la metodología seguida para el desarrollo de los experimentos y las estructuras realizadas en la presente tesis.
- En el Capítulo 3 se presentan los resultados y análisis obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas SBN depositadas.
- En el Capítulo 4 se presentan los resultados y análisis obtenidos de las caracterizaciones eléctricas realizadas a las estructuras ITO/SBN/Si.
- En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación.

## Introducción

El desarrollo de nuestra civilización está íntimamente relacionado con la capacidad que tenemos los seres humanos de entender cómo están constituidos los materiales que nos rodean, los principios que rigen sus propiedades y cómo podemos aprovecharlos a nuestro favor. En la actualidad, son numerosos los materiales que se utilizan para realizar las actividades de nuestro día a día, sin embargo, los materiales empleados en la industria electrónica destacan por sus innumerables aplicaciones que han contribuido de manera trascendente en el avance tecnológico que se ha alcanzado hasta el momento.

En el ámbito de la industria electrónica, se destacan los materiales ferroeléctricos por sus propiedades singulares, caracterizadas principalmente por una polarización eléctrica espontánea. Estos materiales constituyen la base para la producción de dispositivos avanzados, tales como capacitores, transductores, sensores, memorias no volátiles, entre otros.

El Niobato de Estroncio Bario  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) es un material que cristaliza en la estructura tetragonal bronce de tungsteno (TTB) y fue reportado como un material ferroeléctrico por Francombe en 1960 [1]. Desde entonces, el SBN ha sido estudiado por sus propiedades ferroeléctricas, electroópticas y sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Además, el SBN posee propiedades piroeléctricas con tiempos de respuesta rápidos [1-5].

La estructura TTB es una red de octaedros de  $\text{NbO}_6$  interconectados que forman tres tipos de canales a lo largo del eje polar  $c$  que tienen diferentes simetrías de sitio: el sitio A1 (dentro de los canales cuadrados) está ocupado por Sr, el sitio A2 (dentro de los pentagonales) por Sr y Ba, y el sitio C (dentro de los canales triangulares) está vacío [5, 6]. El desorden intrínseco presente en la estructura es la clave de sus excelentes propiedades piezoeléctricas y dieléctricas [5-7].

En este material la proporción de Sr/Ba es un aspecto muy importante por considerar, pues sus propiedades se ven fuertemente afectadas debido a la modificación en la estequiometría del material. Dichos efectos van desde el cambio en la temperatura

de transición de fase ferroeléctrica – paraeléctrica ( $T_c$ ) hasta la modificación en el tamaño de los dominios ferroeléctricos a escala nanométrica [8].

Dentro de las aplicaciones optoelectrónicas de este material, las películas delgadas de SBN son particularmente atractivas para su potencial uso como guías de onda a bajos voltajes. La implementación del efecto Pockels (presente en el SBN) en guías de onda de película delgada abren el camino a la realización de dispositivos de cristales fotónicos. Además, se destacan dos temas de particular interés en este ámbito: el efecto fotoeléctrico y fotovoltaico reportados, propiedades que están relacionadas con la aparición de una corriente fotónica en diversas direcciones bajo la influencia de un campo eléctrico polarizante [9].

Por ello, en este trabajo de investigación se pretende obtener películas delgadas de SBN con diferentes estequiometrías, variando el porcentaje de estroncio dentro del material, así como estudiar a detalle las propiedades de dichas películas mediante diferentes técnicas de caracterización para analizar sus propiedades estructurales, morfológicas y composicionales y su comportamiento eléctrico mediante la medición de curvas de corriente contra voltaje (curvas I-V).

## Justificación

El estudio de las propiedades del SBN en forma de películas delgadas se ha reportado principalmente en películas sintetizadas por técnicas complejas, como la pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia o el depósito por láser pulsado [10-13], por lo que la dificultad en el crecimiento de cristales de largo alcance con buena homogeneidad, además del costo elevado de producción, son algunos de los principales obstáculos que existen para aplicaciones prácticas de este material.

Debido a lo anterior, recientes investigaciones se han enfocado en la obtención de películas delgadas de SBN por medio de técnicas sencillas, baratas, y que permitan su replicación a gran escala, tales como el método sol-gel o la técnica de spin-coating [14-16].

Tomando este argumento, en el presente proyecto de investigación se propone la síntesis de películas de SBN por medio de la técnica de spray pirólisis ultrasónico, la cual presenta varias ventajas, entre las que encontramos un proceso económico, simplicidad en su aplicación y una alternativa para el depósito de este material en diferentes superficies con áreas mayores.

## Hipótesis

Utilizando soluciones precursoras de estroncio, bario y niobio, y una combinación en diferentes proporciones volumétricas de estas, se podrá obtener películas de SBN con diferentes estequiometrías (por medio de la técnica de spray pirólisis ultrasónico), las cuales presentarán propiedades estructurales y eléctricas que harán posible su aplicación en la rama de la optoelectrónica.

## Objetivos

### Objetivo general

Caracterizar estructural, morfológica y composicionalmente películas de SBN con diferentes estequiometrias, obtenidas con la técnica de Spray Pirólisis, así como analizar la respuesta optoelectrónica presente en el material.

### Objetivos particulares

1. Realizar el depósito de películas de SBN con diferentes estequiometrias, utilizando la técnica de spray pirólisis ultrasónico.
2. Seleccionar las películas de SBN para realizar tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.
3. Evaluar el depósito de las películas de SBN mediante diversas técnicas de caracterización, para analizar sus propiedades estructurales, morfológicas y composicionales.
4. Fabricar las heteroestructuras ITO/SBN/Si.
5. Estudiar las propiedades optoelectrónicas de las heteroestructuras ITO/SBN/Si.

## Bibliografía

- [1] M. H. Francombe, (1960). The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates. *Acta Crystallographica*, 13(2), 131–140. doi:10.1107/s0365110x60000285
- [2] Zhang, P. L., Zhong, W. L., Song, Y. Y., & Chen, H. C. (1993). Tb-doped SBN single crystals. *Ferroelectrics*, 142(1), 115–120. doi:10.1080/00150199308237889
- [3] Jamieson, P. B., Abrahams, S. C., & Bernstein, J. L. (1968). Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate  $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_5.78$ . *The Journal of Chemical Physics*, 48(11), 5048–5057. <https://doi.org/10.1063/1.1668176>
- [4] Carrio, J. G., Mascarenhas, Y. P., Yelon, W., Santos, I. A., Garcia, D., & Eiras, J. A. (2002). Structure Refinement of  $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  Ceramic Powder from Neutron and X-Rays Diffraction Data. *Materials Research*, 5(1), 57–62. <https://doi.org/10.1590/s1516-14392002000100010>
- [5] Podlozhenov, S., Graetsch, H. A., Schneider, J., Ulex, M., Wöhlecke, M., & Betzler, K. (2006). Structure of strontium barium niobate  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) in the composition range  $0.32 \leq x \leq 0.82$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 62(6), 960–965. <https://doi.org/10.1107/s0108768106038869>
- [6] Shikhova, V. A., Ushakov, A. D., Fedorov, V. V., Anikin, V. A., Esin, A. A., Shur, V. (2018). Influence of the domain structure on piezoelectric and dielectric properties of relaxor SBN single crystals. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 443, 012031. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/443/1/012031>
- [7] Chernaya, T. S., Maksimov, B. A., Volk, T. R., Ivleva, L. I., & Simonov, V. I. (2000). Atomic structure of  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  single crystal and composition-structure-property relation in  $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  solid solutions. *Physics of the Solid State*, 42(9), 1716–1721. <https://doi.org/10.1134/1.1309457>
- [8] Shvartsman, V. V., Kleemann, W., Łukasiewicz, T., & Dec, J. (2008). Nanopolar structure in  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  single crystals tuned by Sr/Ba ratio and investigated by piezoelectric force microscopy. *Physical Review B*, 77(5). doi:10.1103/physrevb.77.054105

- [9] Bovtun, V., Petzelt, J., Porokhonsky, V., Kamba, S., & Yakimenko, Y. (2001). Structure of the dielectric spectrum of relaxor ferroelectrics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10-11), 1307–1311. doi:10.1016/s0955-2219(01)00007-3
- [10] Cuniot-Ponsard, M. (2011). Strontium Barium Niobate Thin Films for Dielectric and Electro-Optic Applications. *InTech*. <https://doi.org/10.5772/17321>
- [11] Mikheykin, A. S., Shirokov, V. B., Marssi, M. E., Mezzane, D., Lyanguzov, N. V., Pavlenko, A. V., ... Razumnaya, A. G. (2021). Twin-boundary engineering and thickness effect on strontium-barium niobate thin films on MgO substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 888, 161589. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161589>
- [12] Christensen, A., Reynaud, M., Posadas, A. B., Zhan, X., Warner, J. H., & Demkov, A. A. (2024). Electro-optic effect in thin film strontium barium niobate (SBN) grown by RF magnetron sputtering on SrTiO<sub>3</sub> substrates. *Journal of Applied Physics*, 136(1). <https://doi.org/10.1063/5.0206229>
- [13] Liu, Y., Ong, C. W., Chan, P. W., & Choy, C. L. (1994). Strontium Barium Niobate Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *MRS Proceedings*, 361. <https://doi.org/10.1557/proc-361-557>
- [14] Sakamoto, W., Yogo, T., Kikuta, K., Ogiso, K., Kawase, A., & Hirano, S. (1996). Synthesis of Strontium Barium Niobate Thin Films through Metal Alkoxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(9), 2283–2288. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08973.x>
- [15] Ye, H., Shen, Z., Mak, C. L., & Wong, K. H. (2006). Growth of highly orientated strontium barium niobate thin films on Si substrates through the sol–gel process using a K: SBN template layer. *Journal of Materials Science*, 41(22), 7283–7287. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0951-5>
- [16] Pedersen, V. H., Blichfeld, A. B., Bakken, K., Chernyshov, D., Grande, T., & Einarsrud, M.-A. (2022). Crystallization and Texturing of Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Thin Films Prepared by Aqueous Solution Deposition—An In Situ X-ray Diffraction Study. *Crystal Growth & Design*, 22(10), 5912–5922. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00553>

# Capítulo 1:

## Marco teórico

---

## 1.1 Materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son materiales dieléctricos no centrosimétricos, que presentan una polarización eléctrica espontánea, la cual puede verse revertida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo.

Este fenómeno fue descubierto por Joseph Valasek en 1921 en la sal de Seignette (Sal de La Rochelle) [1], y a partir de entonces ha sido objeto constante de investigación para su aprovechamiento, puesto que los materiales ferroeléctricos a su vez presentan otras propiedades interesantes.

La auto polarización de los materiales ferroeléctricos se explica considerando un desplazamiento de los iones moleculares (dipolos) que constituyen al material debido a atracciones eléctricas locales, los cuales a su vez afectan a otros iones que, sumados, resultan más fuertes que las fuerzas de atracción de los enlaces, lo que genera un pequeño desplazamiento de algunos átomos en relación a sus posiciones de equilibrio [2]. El fenómeno descrito explica por qué las fases centrosimétricas no presentan ferroelectricidad.

En los materiales iónicos se logra la estabilidad química gracias a la repulsión eléctrica de corto alcance que presentan las nubes de electrones próximas entre sí, por lo tanto, la ferroelectricidad aparece cuando existe un balance entre dichas fuerzas de repulsión de corto alcance y las fuerzas de atracción de los dipolos locales [3].

A pesar de poseer dicha polarización eléctrica, no todos los dipolos que constituyen al material se encuentran uniformemente alineados en la misma orientación, si no que existen “dominios ferroeléctricos”, que son áreas del material en las que existe una polarización uniformemente orientada, que cambia con respecto a los dominios adyacentes.

La temperatura es un parámetro muy importante al hablar de ferroelectricidad, pues a altas temperaturas, las repulsiones a corto alcance son las que dominan, favoreciendo a las estructuras simétricas no ferroeléctricas. Esta es la llamada Temperatura de Curie ( $T_c$ ), la cual se define como el límite en el cual los materiales

ferroeléctricos se convierten en materiales paraeléctricos, es decir, materiales en los que la polarización desaparece junto con el campo eléctrico externo.

Algo que caracteriza a los materiales ferroeléctricos es la curva de histéresis que aparece en la representación gráfica de la polarización contra el campo eléctrico, lo que significa que son capaces de mantener cierto grado de polarización en ausencia del campo eléctrico que lo ha propiciado. Además, estos materiales se destacan del resto de materiales dieléctricos debido a que presentan permitividades eléctricas muy grandes, lo que implica que pueden alcanzar un valor de polarización mucho mayor.

Los ferroeléctricos más ampliamente estudiados y utilizados en la actualidad son los óxidos cerámicos de estructura perovskita (de fórmula  $ABO_3$ ), esto debido a su estructura relativamente sencilla y el menor número de iones atómicos en su celda unitaria. El ejemplo más conocido de estos es el titanato de bario ( $BaTiO_3$ ), que fue el primer material cerámico policristalino descubierto que exhibió ferroelectricidad, pero que, sin embargo, tiene como desventaja una temperatura de Curie relativamente baja ( $120^\circ\text{C}$ ), lo que limita su uso para dispositivos de alta potencia.

Existen otros materiales como el titanato de circonio y plomo (PZT), que es un material con el cual es posible realizar un gran conjunto de compuestos al incluir algún tipo de dopante, dando como resultados materiales que poseen temperaturas de Curie más altas (lo que permite temperaturas de operación mayores), formas de síntesis más simples y con menos gasto energético, pero que tiene como desventaja la volatilidad del plomo y los riesgos a la salud y al ambiente que el uso de este material implica [4].

### 1.1.1. Materiales Ferroeléctricos Optoelectrónicos

La optoelectrónica es la rama de la electrónica que se encarga del estudio, diseño y aplicación de dispositivos emisores, receptores y controladores de luz, los cuales deben su comportamiento a los efectos cuánticos de la interacción de la luz con la materia y su transformación en señales eléctricas (y viceversa).

El diseño de dispositivos optoelectrónicos inició hace más de sesenta años con el desarrollo de los diodos emisores de luz (LED, light emitting diode por sus siglas en inglés), tecnología que avanzó a pasos agigantados dando como resultado la invención de otros dispositivos como lo son el diodo LASER, fotodetectores, y celdas solares [5].

Existen dos propiedades principales que hacen que ciertos materiales sean útiles para su utilización en optoelectrónica: el efecto electro-óptico (EO) y las propiedades ópticas no lineales (ONL).

El efecto electro-óptico consiste en un reordenamiento a nivel atómico debido a la presencia de un campo eléctrico en un material, provocando cambios en sus propiedades ópticas. Específicamente, se describe como la variación del índice de refracción de un material respecto al campo eléctrico que se le aplica.

Matemáticamente, el efecto EO se escribe como:

$$\Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k + \sum_{kl} s_{ijkl} E_k E_l \quad (1)$$

Donde al primer término se le conoce como el efecto lineal, o efecto Pockels, y los coeficientes  $r_{ijk}$  se denominan coeficientes lineales. El segundo término es el denominado efecto cuadrático o efecto Kerr, el cual es despreciado cuando hablamos de estructuras no centrosimétricas [6]. Dichos coeficientes del efecto EO dependen de la frecuencia del campo eléctrico externo, de la frecuencia de la luz que se propaga y de la temperatura del sistema.

Cuando nos acercamos a la temperatura de Curie  $T_c$  en materiales ferroeléctricos, se produce un aumento en la distorsión de la red debido a la aplicación del campo eléctrico, lo que significa una diferencia en los valores de la permitividad eléctrica y en el valor de los coeficientes EO, resultando en la variación del índice de refracción del medio.

Por su parte, las propiedades ópticas no lineales (ONL) describen el comportamiento de las interacciones de la luz con la materia en casos en los que no se puede aplicar el principio de superposición. Este fenómeno es la extrapolación del efecto EO para el caso en el que el campo eléctrico posee frecuencias en el rango óptico, es decir, de  $10^{14}$  a  $10^{15}$  Hz.

Los materiales que cuentan con una o ambas propiedades (EO y ONL) poseen aplicaciones en su uso como dobladores de frecuencia, conmutadores ópticos, moduladores y dispositivos de memoria, guías de ondas ópticas, etc. [7], y en la actualidad, el niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) parece ser el mejor candidato para aquellas aplicaciones que requieran de ambas propiedades [8].

Dentro de este grupo de materiales existen algunos cristales ferroeléctricos en los que es posible conseguir una transición paraeléctrica–ferroeléctrica más cercana a la temperatura ambiente, como los son el niobato de potasio y tántalo o KTN ( $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ) y el niobato de estroncio bario o SBN ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), en los cuales la selección de un valor ideal para la proporción de Nb/Ta o de Sr/Ba ha demostrado un gran efecto en los coeficientes EO y ONL, alcanzando valores extraordinariamente altos [9, 10].

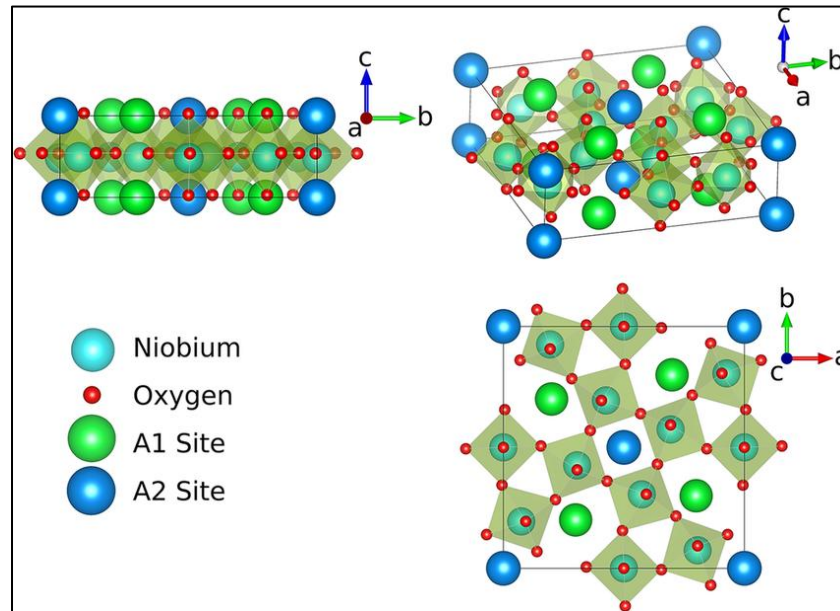
## 1.2 SBN

El niobato de estroncio bario ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) SBN es un cerámico ferroeléctrico ampliamente estudiado por sus muy buenas propiedades ferroeléctricas, electroópticas y piroeléctricas, así como por las potenciales aplicaciones tecnológicas que estas permiten [11, 12].

El desarrollo de películas de SBN comenzó en la Academia de Ciencias de la URSS en Novosibirsk, utilizando una técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia. A partir de entonces se han investigado diferentes técnicas de depósito: proceso sol-gel, el depósito químico en fase de vapor metal orgánica (MOCVD) y el depósito por láser pulsado (PLD) [13].

### 1.2.1 Estructura tetragonal bronce de tungsteno (TTB)

El niobato de estroncio y bario cristaliza en la estructura tetragonal de bronce de tungsteno (TTB) en el intervalo de  $0.25 < x < 0.75$  representada en la **Figura 1.1**.



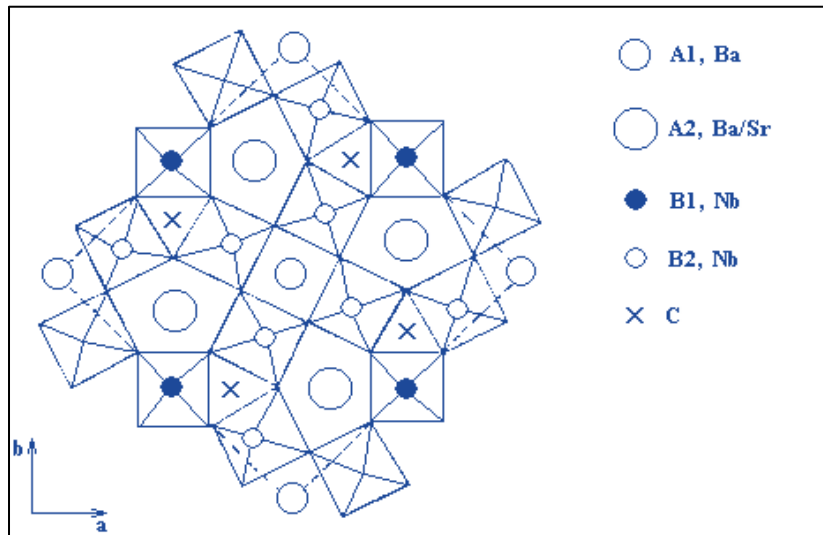
**Figura 1.1** Estructura tetragonal bronce de tungsteno del SBN. [14]

La disposición de los octaedros de  $\text{NbO}_6$  proporciona tres tipos de sitios intersticiales: sitios trigonales, sitios tetragonales (A1) y pentagonales (A2).

La estructura cristalina del SBN (perteneciente al grupo espacial  $P4bm$ ) tiene una celda unitaria que consta de 9 átomos de Nb en el estado de oxidación  $\text{Nb}^{+5}$ , cada uno rodeado por un octaedro de átomos de oxígeno. Los átomos de Sr y Ba ocupan parcialmente los intersticios tetragonales y pentagonales (comúnmente representados como sitios A1 y A2) entre los octaedros Nb-O. En contraste, el intersticio trigonal (comúnmente representado como el sitio C) se deja vacío (**Figura 1.2**). Se necesitan cinco unidades de fórmula para formar la celda unitaria [14].

Las dimensiones de la celda disminuyen al aumentar la relación Sr/Ba debido al menor radio atómico del Sr desde  $\{a=b \approx 12,48 \text{ \AA}, c \approx 3,98 \text{ \AA}\}$  cuando  $x \approx 25\%$  hasta  $\{a=b \approx 12,43 \text{ \AA}, c \approx 3,91 \text{ \AA}\}$  cuando  $x \approx 75\%$ , a temperatura ambiente. Esta doble variación en los parámetros de red y la composición química modifica significativamente la temperatura de Curie  $T_c$  del cristal ferroeléctrico, pues esta disminuye desde

aproximadamente 220 °C cuando  $x \approx 25\%$  hasta aproximadamente 60 °C cuando  $x \approx 75\%$  [16].



**Figura 1.2** Sitios intersticiales de la estructura TTB del SBN [15]

### 1.2.2 Propiedades

En forma policristalina, se han encontrado valores de constante dieléctrica máxima ( $\epsilon_{max}$ ) de hasta 1400, presentando una curva de histéresis bien definida, con una temperatura de Curie de alrededor de 110 °C, lo que demuestra su excelente comportamiento ferroeléctrico [17].

El efecto optoelectrónico y fotovoltaico reportado en el SBN, como se ha mencionado, es uno de los temas que más llaman la atención dentro de las aplicaciones tecnológicas de este material. Este efecto está relacionado con un campo eléctrico de polarización que produce una fotocorriente en diferentes direcciones, por lo que, la dirección de dicho efecto se puede cambiar aplicando un voltaje externo.

Algunos estudios demuestran corrientes de cortocircuito  $i_{sc}$  vs  $\lambda$  máximos alrededor de 450 nm de acuerdo con los resultados obtenidos en monocristales SBN puros y dopados, lo cual es atribuido a la posibilidad de que la polarización de la capa superficial (monocristales) o del límite de grano (cerámicos) sea lo suficientemente

importante como para cambiar el signo de la parte estacionaria de la fotocorriente de cortocircuito en estos materiales [18].

Estos estudios permiten afirmar que la luz produce una fuerte asimetría en el bucle de histéresis del material debido a la acción de un campo eléctrico interno de dirección fija, lo cual es resultado de las cargas eléctricas producidas por la iluminación debido a la polarización espontánea, cargas que se acumulan muy cerca de la superficie de la muestra, lo que nos da indicios de que existen fenómenos interesantes en materiales que no se encuentran en volumen [19].

Para películas delgadas de SBN, se han encontrado valores de constante dieléctrica de hasta 1200 mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD) [20], y además se ha demostrado el efecto optoelectrónico y fotovoltaico principalmente reportado en películas por técnicas como la síntesis por sol-gel [16, 19, 21], sin embargo, el proceso de preparación de SBN por estas técnicas es complejo y tiene un costo elevado al llevarlo a mayor escala, por lo que la investigación sobre estos efectos en películas policristalinas de SBN depositadas mediante técnicas de bajo costo es importante para su aplicación.

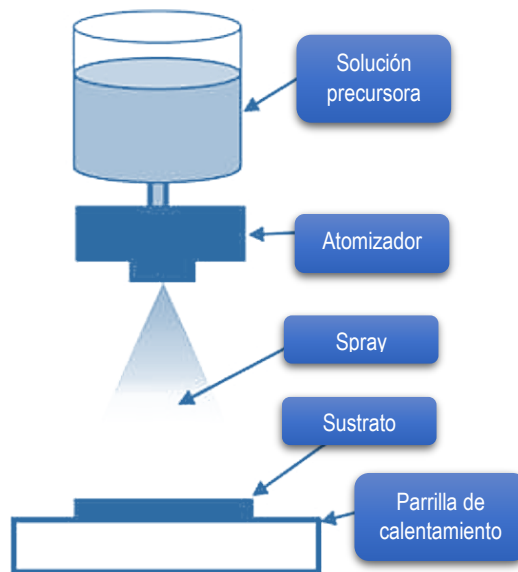
### 1.3 Técnica de spray pirólisis ultrasónico

La técnica de spray pirólisis ultrasónica (SPU) es una técnica de síntesis basada en la generación de pequeñas gotas inducida por ondas ultrasónicas, las cuales son dirigidas a un sustrato en el cual se depositan para la formación de diferentes estructuras.

Esta técnica ha sido ampliamente estudiada debido a que tiene varias ventajas, entre las que encontramos una mayor estabilidad de los recubrimientos obtenidos en comparación con los recubrimientos depositados al vacío, la diversidad de sus precursores en solución, su simplicidad, su rentabilidad, una alta tasa de depósito y la capacidad para depositar en amplias áreas de superficie.

Las técnicas de spray pirólisis existentes se pueden clasificar según el tipo de fuente de energía utilizada en la reacción de la solución de partida, o según el método

utilizado para atomizar los precursores, de los cuales hay tres métodos principales: electrostático, por chorro de aire (presurizado) y ultrasónico [22].



**Figura 1.3** Esquema de un sistema de depósito de spray pirólisis.

El elemento principal de un sistema de spray pirólisis convencional (**Figura 1.3**) es el generador ultrasónico o nebulizador.

Los nebulizadores ultrasónicos son los más eficientes entre otros tipos de nebulizadores para la producción de nanomateriales, a la vez que son asequibles, produciendo gotas de tamaños alrededor de las diez micras.

Los nebulizadores neumáticos funcionan expandiendo un líquido presurizado, produciendo gotas de tamaños grandes, de alrededor de 50 micras. Por su parte, los nebulizadores electrostáticos utilizan fuerzas electrostáticas para producir gotas de un líquido, lo que genera como desventajas una baja productividad y la necesidad de utilizar líquidos conductores [23].

Debido a las vibraciones ultrasónicas debajo de la superficie de la solución, la energía cinética de las moléculas de la solución aumenta rápidamente. Esto hace que las gotas pequeñas superen la tensión superficial y se desprendan de ella. Este efecto, conocido como nebulización, produce gotas de aerosol de tamaño micrométrico, que

actúan como reactores químicos individuales cuando se someten a un tratamiento térmico.

Los tamaños de los materiales sintetizados dependen de la frecuencia de ultrasonido, que determina el tamaño de las gotas de aerosol y la concentración de las sales disueltas en la solución precursora. Las gotas en una distribución de tamaño de 1 a 15  $\mu\text{m}$  se crean con un ultrasonido de alta frecuencia (0,5–3 MHz).

El proceso de depósito por spray pirólisis se pueden resumir en cuatro pasos generales [24]:

- Obtención de soluciones precursoras

Comúnmente se utilizan soluciones acuosas debido a su facilidad de manejo, seguridad, bajo costo y disponibilidad de una amplia gama de sales metálicas solubles en agua.

El soluto debe tener una alta solubilidad para aumentar el rendimiento del proceso. Cada vez más, se han estudiado las soluciones alcohólicas y orgánicas debido al interés en la síntesis de materiales inorgánicos a partir de compuestos orgánicos metálicos que experimentan gelificación o polimerización y para la síntesis de polvos cerámicos no oxidados.

Las características físicas y químicas de los precursores químicos solubles influyen fuertemente en las características de las partículas formadas por spray pirólisis, pues a diferencia de la mayoría de los procesos de precipitación en solución, donde los iones metálicos se precipitan como sales poco solubles (por ejemplo, hidróxidos, oxalatos o carbonatos), las sales precursoras disueltas precipitan durante la etapa de evaporación de spray pirólisis (Un ejemplo es la solubilidad de la sal y el grado de sobresaturación influyen en sí se forman partículas sólidas o huecas durante la etapa de evaporación).

- Atomización o nebulización

La velocidad de la gota cuando sale del atomizador es importante porque puede determinar la tasa de calentamiento y el tiempo de residencia de la misma durante el proceso.

Para un atomizador específico, las características de la gota dependen de la densidad de la solución, la viscosidad y la tensión superficial, por lo tanto, es importante determinar la distribución inicial del tamaño de la gota para correlacionar los procesos de evolución de las partículas con el tamaño inicial del aerosol.

Esta es la etapa más importante de la técnica, pues existen diversas variables que modular (temperatura de pirólisis, el flujo de depósito, tiempo de depósito, distancia entre la campana y el sustrato, etc.) para obtener resultados satisfactorios.

- Periodo de evaporación

Durante la primera etapa del proceso pueden ocurrir simultáneamente fenómenos como: la evaporación del solvente de la superficie de la gota, difusión de los vapores del solvente lejos de la gota en la fase gaseosa, contracción de la gota, cambio en la temperatura de la gota y difusión del soluto hacia el centro de la gota.

- Termólisis y sinterización

En la mayoría de las investigaciones sobre spray pirólisis, estas dos etapas se llevan a cabo como un paso extra como consecuencia de un tiempo de residencia insuficiente de las gotas para completar las reacciones necesarias de forma inmediata.

Debido a que las partículas depositadas por spray pirólisis son reactivas después de la termólisis, es importante sinterizarlas in situ para aprovechar al máximo la morfología de las partículas obtenidas. Hasta la fecha, la mayoría de los sistemas de reactores se han diseñado de manera que los procesos de termólisis y sinterización se superpongan; es decir, se utiliza un secador por spray convencional de una sola cámara. Se cree que los procesos de evaporación, termólisis y sinterización deben llevarse a cabo en reactores separados para obtener el máximo control de los procesos individuales y porque las condiciones de tiempo y temperatura son significativamente diferentes, sin embargo, esto implica una complicación extra al proceso.

## 1.4 Técnicas de caracterización estructurales, ópticas y composicionales

### 1.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización de materiales que determina la composición y la estructura cristalina de una muestra. Si el tamaño del cristal es demasiado pequeño, se puede determinar la composición, la cristalinidad y la pureza de la fase de la muestra. Los rayos X se eligen con una longitud de onda similar al espacio que existe entre los átomos de la muestra, por lo que el ángulo de difracción se verá afectado por el espaciado de los átomos en la molécula, a diferencia del uso de longitudes de onda mucho mayores. Posteriormente, los rayos X pasan a través de la muestra, interactuando con los átomos de la estructura y cambiando la dirección del haz en un ángulo diferente, theta, del haz original, generando así el ángulo de difracción. Algunos de estos rayos difractados se cancelan entre sí, pero si los rayos tienen longitudes de onda similares, se produce una interferencia constructiva. La interferencia constructiva es cuando los haces de rayos X que son números enteros de la misma longitud de onda se suman para crear un nuevo haz con una amplitud mayor.

El resultado de la difracción de rayos X representa gráficamente la intensidad de la señal para varios ángulos de difracción en su respectiva posición ( $2\theta$ ). La posición  $2\theta$  corresponde a un cierto espaciamiento entre los cristales o átomos en las muestras, determinado por el ángulo de difracción del haz de rayos X incidente enviado a la muestra. Así, la intensidad de los picos está relacionada con la cantidad de moléculas cristalizadas en esa fase o espaciamiento, por lo que una mayor intensidad implica una mayor cantidad de material cristalizado.

Un patrón de difracción o difractograma puede analizarse en dos niveles. Un material cristalino puede identificarse a partir de su patrón de difracción comparando los ángulos de difracción y sus intensidades relativas con las bases de datos existentes como las del International Centre of Diffraction Data (ICDD). En este procedimiento, el espectro de difracción se trata como una "huella digital" de la estructura cristalina para identificar las fases cristalinas de la forma más inequívoca posible. Alternativamente, el

espectro de difracción puede compararse con un espectro calculado, derivado de algún modelo de la estructura cristalina. El grado en que el difractograma predicho se ajusta a los datos medidos determina la confianza con la que se juzga que el modelo elegido represente la estructura cristalina [25]. El patrón de un compuesto desconocido se puede comparar con la literatura y con valores determinados experimentalmente para verificar la identidad de un elemento, haciendo coincidir tanto la ubicación, el ancho y las alturas relativas de los patrones de difracción.

El ancho de los picos es inversamente proporcional al tamaño del cristal. Un pico más delgado corresponde a un cristal más grande. Un pico más ancho significa que puede haber un cristal más pequeño, defectos en la estructura cristalina o que la muestra puede ser policristalina.

#### 1.4.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), se utiliza para investigar la mayoría de los niveles de energía en el átomo que se revelan mediante espectroscopia de pérdida de energía de electrones, pero sin ninguna resolución espacial.

El análisis de superficies por XPS se lleva a cabo irradiando una muestra con rayos X suaves monoenergéticos y analizando la energía de los electrones detectados. Normalmente se utilizan rayos X de Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) o Al K $\alpha$  (1486.6 eV), los cuales tienen un poder de penetración limitado en un sólido del orden de 1 a 10 micrómetros. Interactúan con los átomos en la región de la superficie, lo que hace que se emitan electrones por efecto fotoeléctrico.

En esta técnica los fotones en un haz de rayos X monocromáticos y característicos que inciden sobre un objetivo sólido son absorbidos por los átomos de la muestra y dan lugar a electrones secundarios que son expulsados del objetivo con una energía cinética  $E_s$ , igual a la diferencia entre la energía del fotón incidente  $h\nu$  y la energía que se requirió para desplazar el electrón secundario del átomo objetivo [25].

La energía de esos electrones expulsados se analiza mediante un detector y se produce un gráfico de estas energías y de los números relativos de electrones. Los electrones de diferentes energías siguen diferentes caminos a través del detector, lo que permite a la computadora diferenciar los electrones y producir los espectros.

Los picos de los espectros XPS indican el número relativo de electrones con una energía de enlace específica. Cuanto más corto sea el pico, menos electrones estarán representados. Por ejemplo, si un pico, A, tiene la mitad de la altura de otro pico B, eso significa que el número de electrones con la energía de enlace en A es la mitad en comparación con el número de electrones detectados con la energía de enlace en B. Por lo tanto, las intensidades de los picos brindan información sobre la composición porcentual de un material [26].

Cuanto mayor sea la energía de enlace, mayor será la atracción de ese electrón hacia el núcleo. Es decir, los picos de los electrones en 1s tendrán una energía mayor que los picos que representan electrones en 2s, y electrones en 2s tendrán mayor energía que los de 2p. Algunos instrumentos tienen funciones de identificación de picos, pero, de lo contrario, la identificación de picos/líneas en los espectros se puede completar observando los estándares de diferentes materiales.

#### 1.4.3 Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopia Raman se utiliza potencialmente para identificar el enlace químico en moléculas o sólidos y el dopaje en materiales semiconductores. Además, determina el tamaño y la conductividad de los sistemas a nanoescala con alta precisión [27]. Es una técnica no destructiva a diferencia de otras técnicas, como el análisis gravimétrico de temperatura (TGA) y la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS).

La espectroscopia Raman se realiza proyectando una luz sobre una muestra y midiendo la intensidad y el número de onda de la luz dispersada. La mayor parte de la luz dispersada tendrá la misma intensidad que el haz incidente, pero un pequeño

porcentaje será diferente debido a los electrones excitados que no se relajan para volver a su estado de energía original.

En lugar de relajarse para volver al estado fundamental, los electrones pueden relajarse a diferentes niveles de energía causados por los modos vibracionales de las moléculas. Esto es similar a la espectroscopia IR. Al medir la diferencia entre el fotón inicial y el fotón emitido, se puede determinar el nivel de energía exacto del modo vibracional.

#### 1.4.4 Microscopia electrónica de barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es un instrumento capaz de generar imágenes en escala de grises mediante el barrido de la superficie de una muestra. A diferencia de un microscopio óptico, el SEM utiliza un haz de electrones de diámetro muy pequeño (4 - 200 nm), el cual es manipulado por lentes electromagnéticas. Después de que el haz de electrones interacciona con la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector y son interpretadas por una computadora para la formación de la imagen [28].

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de distintos materiales, entregando información morfológica que se utiliza para el estudio de sus propiedades. Además, el modo de electrones retrodispersados permite identificar secciones del material dependiendo de su composición atómica, pues secciones constituidas de átomos más pesados, se aprecian de tonalidades de grises más oscuros.

Para poder obtener imágenes de una muestra en un microscopio electrónico de barrido es necesario que la muestra sea resistente y pueda conservarse en un entorno de alto vacío, además de que tenga buena conductividad eléctrica, lo que complica su capacidad para la obtención de imágenes de muestras no metálicas o biológicas. Además, la muestra no debe ser volátil, pues cualquier alteración que produzca partículas o vapores contaminantes puede degradar el alto vacío de la columna,

quedándose depositadas sobre los detectores o aperturas del sistema, degradando así la calidad de las imágenes y perjudicando el funcionamiento del microscopio [29].

## 1.5 Caracterizaciones fotoeléctricas

### 1.5.1 Efecto fotoconductor

La fotoconductividad es el aumento de la conductividad eléctrica de un material que se produce cuando el material se ilumina con luz infrarroja, visible o ultravioleta.

La absorción de la luz es un proceso cuántico en el que los electrones se excitan a niveles de energía más altos. La fotoconductividad se analiza habitualmente en términos de la cantidad y movilidad de los electrones excitados en la banda de conducción de electrones y de los huecos en la banda de valencia. Para mantener una corriente constante, se deben generar ambos tipos de portadores de corriente en el volumen del material, o bien los portadores de carga deben entrar en el fotoconductor por uno de los electrodos [30].

Al mismo tiempo que los fotoelectrones móviles se excitan (térmica u ópticamente) en el volumen entre electrodos, también deben generarse cargas positivas; éstas compensan la carga de los fotoelectrones de tal manera que la fotocorriente puede superponerse a la corriente de oscuridad, la cual generalmente es pequeña y está limitada por la carga espacial que se origina en el electrodo. Si las cargas positivas son inmóviles, mucho después de que el fotoelectrón haya pasado a través del fotoconductor hacia el ánodo, las cargas positivas inmóviles pueden permanecer para sostener una fotocorriente de electrones, aprovechando el depósito de electrones en el cátodo. Esto continuará hasta que los huecos inmóviles o los centros de impurezas se neutralicen por recombinación con algunos de los electrones móviles. Dado que el tiempo de vida de la recombinación puede ser mucho más largo que el tiempo de tránsito de los electrones entre electrodos, la cantidad de “fotoelectrones” transportados a través del fotoconductor puede ser mucho mayor que la tasa de generación de fotoelectrones en el volumen del

fotoductor. Esta relación entre la fotocorriente y la tasa de generación se denomina ganancia fotoconductor. Esta relación entre la fotocorriente y la tasa de generación se denomina ganancia fotoconductor.

La ganancia fotoconductor de un material puro puede aumentarse considerablemente añadiendo trampas localizadas cerca de la banda de conducción. Dado que están en equilibrio térmico sirven como un depósito adicional de portadores de carga. Esto puede aumentar tanto el tiempo de respuesta como la sensibilidad en un gran factor.

Prácticamente todos los materiales son fotoconductores en el sentido de que la luz de las longitudes de onda correctas generará portadores de corriente, sin embargo, en muchos materiales la fotoconductividad no es detectable mediante mediciones ordinarias, ya sea por la corta vida útil de los portadores o por una gran corriente en oscuridad. Los fotoconductores útiles son caracterizados por vidas útiles comparativamente largas y corrientes oscuras bajas. La luz con la energía adecuada puede excitar estos portadores hasta lograr transiciones electrónicas desde niveles energéticos en la banda de valencia hacia estados en la banda de conducción con energía suficiente que les permita atravesar las regiones de energía prohibida o bandgap del material.

## Bibliografía

- [1] Valasek, J. (1921). Piezoelectric and Allied Phenomena in Rochelle Salt. *Phys. Rev.*, 17, 475–481.
- [2] Pankove, J. I., & Kiewit, D. A. (1972). Optical Processes in Semiconductors. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(5), 156C. <https://doi.org/10.1149/1.2404256>
- [3] Saucedo, J. A. (2019). Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos. *Revista de La Escuela de Física*, 2(1), 11–37. <https://doi.org/10.5377/ref.v2i1.8291>
- [4] Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797–818. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x
- [5] Sweeney, S., & Adams, A. (2006). Optoelectronic Devices and Materials. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, 887–916. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7\\_37](https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_37)
- [6] Martín-Gil, J. (1993). Materiales Ferroicos. Recuperado de: [https://www.researchgate.net/publication/340560423\\_Materiales\\_Ferroicos](https://www.researchgate.net/publication/340560423_Materiales_Ferroicos)
- [7] Mitra, R., Prusty, A., & Manju, U. (2023). Ferroelectric perovskites as electro-optic switching devices, modulators and optical memory. In *Perovskite Metal Oxides* (pp. 617–643). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99529-0.00022-9>
- [8] Li, M., Ling, J., He, Y., Javid, U. A., Xue, S., & Lin, Q. (2020). Lithium niobate photonic-crystal electro-optic modulator. *Nature Communications*, 11(1). doi:10.1038/s41467-020-17950-7
- [9] Wang, X., Mao, X., Chen, P., Du, Q., Yang, Y., Qiao, P., Zhang, S., Li, Z., Zhang, R., Liu, B., & Wang, J. (2023). Potassium tantalate niobate crystals: Efficient quadratic electro-optic materials and their laser modulation technology. *Journal of Materiomics*, 9(5), 838–854. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2023.02.006>
- [10] Su, D., Infortuna, A., Muralt, P., Setter, N., & Cantoni, M. (2007). Transmission-electron-microscopy study of quasi-epitaxial tungsten-bronze (Sr<sub>2.5</sub>Ba<sub>2.5</sub>Nb<sub>10</sub>O<sub>30</sub>) thin film on perovskite (SrTiO<sub>3</sub>) single crystal. *Journal of Materials Research*, 22(01), 157–163. doi:10.1557/jmr.2007.0018

- [11] Francombe, M. H. (1960). The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates. *Acta Crystallographica*, 13(2), 131–140. doi:10.1107/s0365110x60000285
- [12] Wilde, J. P., Hesselink, L., & Feigelson, R. S. (1991). Diameter stabilization of Czochralski-grown Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN) crystals using real-time computer control. *Journal of Crystal Growth*, 113(3-4), 337–359. doi:10.1016/0022-0248(91)90067-f
- [13] Cuniot-Ponsard, M. (2011). Strontium Barium Niobate Thin Films for Dielectric and Electro-Optic Applications. *Ferroelectrics - Material Aspects*. doi:10.5772/17321
- [14] Beskin, I. M., Kwon, S., Posadas, A. B., Kim, M. J., & Demkov, A. A. (2021). Growth and Structure of Strong Pockels Material Strontium Barium Niobate on SrTiO<sub>3</sub> and Si by Molecular Beam Epitaxy. *Advanced Photonics Research*, 2100111. doi:10.1002/adpr.202100111
- [15] Pacek, P., K. Wokulska, Dec, J., & T. Łukasiewicz. (2007). Precise lattice parameters of the Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> single crystal. *Solid State Phenomena*, 130, 73–76. <https://doi.org/10.4028/3-908451-40-x.73>
- [16] Cuniot-Ponsard, M. (2011). Strontium Barium Niobate Thin Films for Dielectric and Electro-Optic Applications. *Ferroelectrics - Material Aspects*. doi:10.5772/17321
- [17] Patro, P. K., Kulkarni, A. R., & Harendranath, C. S. (2004). Dielectric and ferroelectric behavior of SBN50 synthesized by solid-state route using different precursors. *Ceramics International*, 30(7), 1405–1409. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.087
- [18] Gomez-Polledo, R., Jimenez-Diaz, B., Mendiola-Diaz, J., Alemany, C., & Maurer, E. (1980). Photovoltaic effect in SBN and PLN ceramic ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 29(1), 221–224. doi:10.1080/00150198008008486
- [19] Jimenez, B., Gomez, R., Alemany, C., Mendiola, J., & Maurer, E. (1981). Internal field and photovoltaic effect in non-homogeneous ferroelectric SBN. *Journal of Materials Science*, 16(5), 1419–1422. doi:10.1007/bf01033863
- [20] Kakimoto, K.-I., Kakimoto, H., Baba, A., Fujita, S., & Masuda, Y. (2002). *Journal of Materials Science*, 37(14), 3045–3051. doi:10.1023/a:1016037502060

- [21] Xu, Y., Chen, C. J., Xu, R., & Mackenzie, J. D. (1991). Ferroelectric Sr<sub>0.60</sub>Ba<sub>0.40</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> thin films by the sol-gel process: Electrical and optical properties. *Physical Review B*, 44(1), 35–41. doi:10.1103/physrevb.44.35
- [22] Rahemi Ardekani, S., Sabour Rouh Aghdam, A., Nazari, M., Bayat, A., Yazdani, E., & Saievar-Iranizad, E. (2019). A Comprehensive Review on Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique: Mechanism, Main Parameters and Applications in Condensed Matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104631. doi:10.1016/j.jaap.2019.104631
- [23] Majerič, P., & Rudolf, R. (2020). Advances in Ultrasonic Spray Pyrolysis Processing of Noble Metal Nanoparticles—Review. *Materials*, 13(16), 3485. doi:10.3390/ma13163485
- [24] Messing, G. L., Zhang, S.-C., & Jayanthi, G. V. (1993). Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11), 2707–2726. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x
- [25] Brandon, D., & Kaplan, W. D. (2008). *Microstructural Characterization of Materials* (2nd ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- [26] Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota; Perkin-Elmer Corporation.
- [27] Sharma, S. K. (2018). *Handbook of Materials Characterization*. Springer International Publishing : Imprint : Springer.
- [28] González Mancera, G., & Noguez Amaya, M. E. (2006). *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos*. UNAM, Facultad de Química.
- [29] Echlin, P. (2009). *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. doi:10.1007/978-0-387-85731-2.
- [30] Stillman, G. E. (2002). *Optoelectronics. Reference Data for Engineers*, 21–1–21–31. doi:10.1016/b978-075067291-7/50023-6

# Capítulo 2:

## Proceso experimental

---

En este capítulo se describen las actividades realizadas para la obtención de las películas de SBN, así como el proceso de depósito de contactos para la formación de las estructuras ITO/SBN/Si, de las cuales se muestra un diagrama en la **Figura 2.1**.



**Figura 2.1** Diagrama de las estructuras tipo MOS realizadas

## 2.1 Preparación de soluciones precursoras de SBN

Para el depósito de las películas de SBN mediante la técnica de spray pirólisis, se prepararon soluciones precursoras de SBN, las cuales están constituidas por una mezcla en diferentes proporciones de tres soluciones que contienen por separado los iones de estroncio, bario y niobio. A continuación, se describe el proceso de preparación de cada una.

- Solución de estroncio 0.3 M

Se pesaron 4.3836 g de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y con ayuda de un agitador magnético se disolvieron en 40 mL de agua desionizada a una temperatura de 60 °C. Una vez disuelto se agregó hidróxido de amonio gota a gota hasta que la solución se tornó transparente.

Posteriormente se secaron 3.16 g nitrato de estroncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) sobre la parrilla de calentamiento a 200 °C por 30 minutos, los cuales se agregaron a la solución anterior junto con 5.7636 g de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) y nuevamente se agitó hasta disolver.

Por último, se agregaron más gotas de hidróxido de amonio hasta conseguir un valor de pH de 7.

- Solución de bario 0.3 M

Se pesaron 4.3836 g de EDTA y con ayuda de un agitador magnético se disolvieron en 40 mL de agua desionizada a 60 °C. Una vez disuelto se agregó hidróxido de amonio gota a gota hasta que la solución se tornó transparente, por lo que esta parte del proceso es igual a la descrita para la solución de estroncio 0.3 M.

Una vez disuelto el EDTA con el hidróxido de amonio se secaron 3.92 g nitrato de bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) sobre la parrilla de calentamiento a 200 °C durante 30 minutos. El nitrato de bario se agregó a la solución de EDTA con hidróxido de amonio junto con 5.7636 g de ácido cítrico y se agitó hasta disolver.

Por último, se agregaron más gotas de hidróxido de amonio hasta conseguir un valor de pH de 7.

- Solución de Niobio

Se pesaron 7 gramos de niobato de amonio oxalato hidratado ( $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y se disolvieron en 70 mL de agua desionizada con ayuda de un agitador magnético. Posteriormente se agregaron gotas de hidróxido de amonio hasta conseguir un valor de pH de entre 10 y 11.

El precipitado resultante se lavó tres veces por centrifugación utilizando hidróxido de amonio a 4000 rpm durante 15 minutos por lavado.

Posteriormente se preparó una solución de 10.62 gramos de ácido málico en 120 mL de agua desionizada a 80 °C. Agregando de poco a poco la solución de ácido málico, se disolvió el precipitado lavado anteriormente de niobato de amonio oxalato hidratado, a la misma temperatura de 80 °C, y se mantuvo en agitación hasta que la solución se tornó transparente.

Finalmente, se agregaron alrededor de 50 gotas de hidróxido de amonio hasta ajustar el pH a un valor de 7.

## 2.2 Depósito de películas de SBN

Las películas de SBN se depositaron mediante la técnica de SPU, usando obleas de silicio tipo n como sustratos con las siguientes características:

- Diámetro de 2 pulgadas
- Espesor de 270  $\mu\text{m}$  ( $\pm 10 \mu\text{m}$ )
- Orientación (1 0 0)
- Resistividad 1-10  $\Omega\cdot\text{cm}$

Los sustratos fueron sometidos a un proceso de desengrasado, el cual consiste en la inmersión de las obleas de silicio en xileno, manteniendo agitación constante durante un tiempo de 10 minutos. Para ello, se utilizó una tina ultrasónica. Este proceso se repitió para los solventes acetona y metanol, respectivamente. Una vez completado el proceso de desengrasado, las obleas fueron clivadas en ocho partes iguales. Cada una de estas partes fue utilizada para la preparación de las muestras.

El equipo utilizado para el depósito fue un nebulizador ultrasónico de grado médico de la marca Citizen, modelo CUN60, con una frecuencia ultrasónica de 2.5 MHz. Durante el depósito fue utilizando un flujo de 0.7 ml/min, con una temperatura de calentamiento para el sustrato de 105 °C, por un tiempo de depósito de 10 minutos. En la **Figura 2.2** se muestra el sistema construido para el proceso de depósito, en el que el nebulizador fue conectado con una manguera a una campana de boro silicato, debajo de la cual se colocó el sustrato de silicio calentado por una parrilla eléctrica.



**Figura 2.2** Esquema del arreglo utilizado para el depósito de las películas de SBN.

Posteriormente, con el fin de favorecer la cristalización del material, se les dio un tratamiento térmico a las películas depositadas empleando diferentes temperaturas y tiempos recocido.

Como parte del proceso experimental se variaron distintos parámetros a lo largo de cuatro experimentos diferentes, realizándose un total de 26 muestras, las cuales se describen en la **Tabla 2.1**.

Es importante señalar que, de acuerdo con la estequiometría del  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , el contenido de estroncio es el que determina la nomenclatura del material. En este sentido, el SBN25 es aquel con estequiometría  $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , mientras que el SBN50 corresponde a la fase  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . En el presente estudio se plantea la obtención de SBN con cualquiera de las siguientes estequiometrías: SBN25, SBN50 y/o SBN75. Por este motivo, al principio del proceso experimental se trabajaron las proporciones volumétricas de las soluciones precursoras estroncio, bario y niobio, 25:75:200 (SBN 25), 50:50:200 (SBN 50), 75:25:200 (SBN 75).

En primer lugar, se hicieron pruebas modificando la temperatura de tratamiento térmico (sin tratamiento, 650°C y 750°C) de acuerdo con lo reportado para la cristalización del SBN. De los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas a las muestras, los cuales se presentan y analizan en el siguiente capítulo de la tesis, se seleccionó la temperatura de 650°C como la más adecuada para la obtención del material.

Posteriormente fue realizado el experimento 2, en el cual se mantuvieron las mismas proporciones volumétricas de las soluciones precursoras del experimento 1 y se fijó la temperatura de tratamiento térmico en 650 °C. El parámetro modificado fue el tiempo de tratamiento térmico usando un tiempo de 1, 3, 5 y 7 horas. De este experimento y de los resultados observados, se seleccionó el tiempo de tratamiento térmico de una hora como el más adecuado para experimentos posteriores.

**Tabla 2.1** Descripción y etiquetado de las muestras de SBN

Experimento	Muestra	Proporciones volumétricas de la solución precursora (Sr:Ba:Nb)	Temperatura de tratamiento térmico	Tiempo de tratamiento térmico	
1. Variaciones en temperatura de tratamiento térmico	SBN25	25:75:200	--	--	
	SBN25 650		650 °C	1 hora	
	SBN25 750		750 °C	1 hora	
	SBN50	50:50:200	--	--	
			SBN50 650	650 °C	1 hora
			SBN50 750	750 °C	1 hora
	SBN75	75:25:200	--	--	
			SBN75 650	650 °C	1 hora
			SBN75 750	750 °C	1 hora
2. Variaciones en tiempo de tratamiento térmico	SBN2 1hr	25:75:200	650 °C	1 hora	
	SBN25 3hrs			3 horas	
	SBN25 5hrs			5 horas	
	SBN25 7hrs			7 horas	
	SBN50	50:50:200	650 °C	1 hora	
				SBN50 3hrs	3 horas
				SBN50 5hrs	5 horas
	SBN75	75:25:200	650 °C	1 hora	
				SBN75 3hrs	3 horas
				SBN75 5hrs	5 horas
3. Variaciones en proporciones volumétricas de las soluciones precursoras	SBN1	9:91:260	650 °C	1 hora	
	SBN2	14:86:260			
	SBN3	19:81:260			
	SBN4	25:75:260			
4. Variación en proporciones volumétricas de la solución precursora de estroncio	S0.5	5:80:250			
	S1	10:80:250			
	S1.5	15:80:250			
	S2	20:80:250			
	S2.5	25:80:250			
	S3	30:80:250			

En el experimento 3 se realizaron variaciones en las proporciones volumétricas de las soluciones precursoras acorde a los resultados composicionales de las muestras realizadas anteriormente. Por ello, en este experimento se utilizaron las nomenclaturas y proporciones volumétricas siguientes: SBN1 (9:91:260), SBN2 (14:86:260), SBN3 (19:81:260) y SBN4 (25:75:260).

Finalmente, en el experimento 4 se modificaron nuevamente las proporciones volumétricas de las soluciones precursoras, manteniendo constante el contenido de la solución precursora de bario y niobio, y modificando únicamente el volumen de la solución de estroncio. En este experimento se utilizaron las nomenclaturas y proporciones volumétricas fueron: S0.5 (5:80:250), S1 (10:80:250), S1.5 (15:80:250), S2 (20:80:250), S2.5 (25:80:250) y S3 (30:80:250).

## 2.3 Formación de heteroestructuras ITO/SBN/Si.

### 2.3.1 Depósito de contactos superiores de ITO

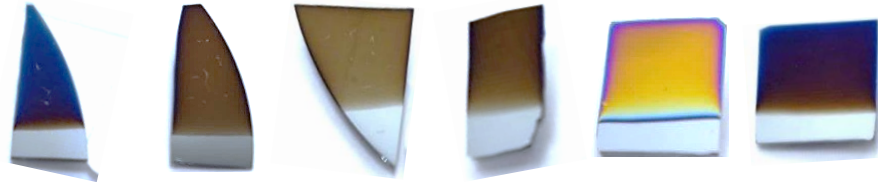
Para la creación de las heteroestructuras, se depositaron contactos superiores de óxido de indio y estaño (ITO) por la técnica de spray pirólisis.

Para ello, se preparó una solución precursora de ITO 0.1M de la siguiente forma:

- Se pesaron 2.211 g de cloruro de indio ( $\text{Cl}_3\text{In}$ ) y se disolvieron en metanol con ayuda de baño ultrasónico.
- De igual forma, se preparó una solución de 0.208 g de cloruro de estaño pentahidratado ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en metanol.
- Se mezclaron ambas soluciones y se completó con metanol hasta un volumen de 100 mL, para dejarse reposar por un día.

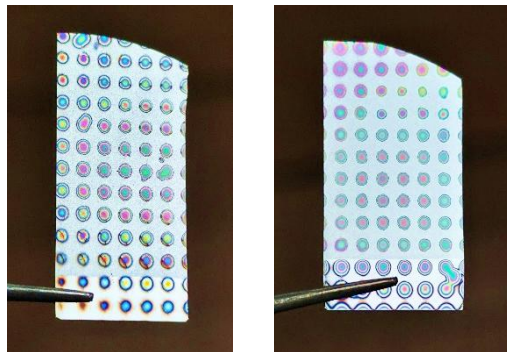
Se realizaron pruebas de depósito para los contactos de ITO utilizando el mismo equipo de nebulización (Citizen CUN60), sobre fragmentos de obleas de silicio como sustratos, con un tiempo de 5 minutos de depósito.

Para seleccionar la mejor temperatura de sustrato se hicieron pruebas en el rango de 290°C hasta 330°C con incrementos de 10°C, la muestra que mostró mejores resultados fue la depositada a 320°C, pues presentó mejor conducción eléctrica (la cual fue medida utilizando un sistema Keithley 4200 SCS) y una buena transparencia.



**Figura 2.3** Depósitos de ITO a diferentes temperaturas.

De este modo, se realizó el depósito de contactos de ITO sobre las películas de SBN mostradas en la **Tabla 2.1**, utilizando una mascarilla de acero inoxidable con patrones circulares de 2 mm de diámetro, a una temperatura de sustrato de 320 °C, por un tiempo de quince minutos.



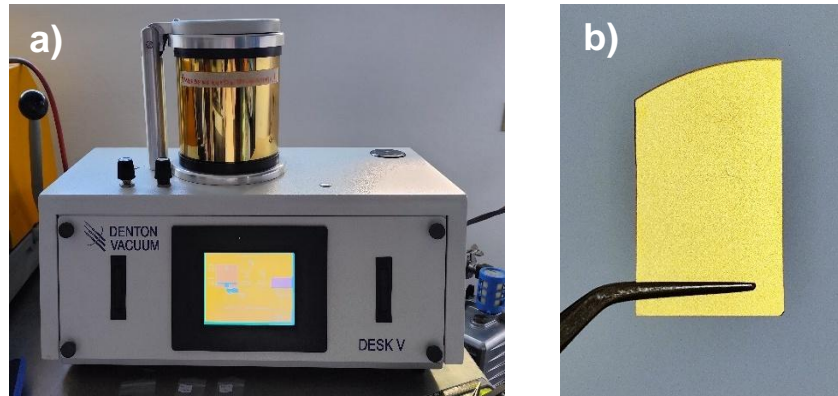
**Figura 2.4** Contactos de ITO depositados sobre las películas de SBN.

### 2.3.2 Depósito de contactos inferiores de ORO

Para completar la estructura se colocó como contacto inferior una película delgada de oro, utilizando el equipo Sputtering DC Denton Vacuum Desk V, en las siguientes condiciones:

- Presión de vacío de 50 mTorr

- Corriente DC de 25 mA
- Blanco con una pureza 4N.
- Tiempo de 10 minutos (espesor de 90 nm)



**Figura 2.5** a) Equipo de sputtering Denton Vacuum Desk V y b) Muestra con el contacto inferior de oro

Para asegurar un contacto óhmico entre el silicio y el oro, después del depósito se realizó un tratamiento térmico a las muestras a la temperatura eutéctica entre los 2 materiales. Dicha temperatura ha sido reportada de alrededor de 363 °C [1], por lo que las muestras fueron tratadas a 380 °C por un tiempo de 30 minutos.

## 2.4 Bibliografía

- [1] Anantamula, R. P., Johnson, A. A., Gupta, S. P., & Horylev, R. J. (1975). The gold-silicon phase diagram. *Journal of Electronic Materials*, 4(3), 445–463. doi:10.1007/bf02666229

# Capítulo 3:

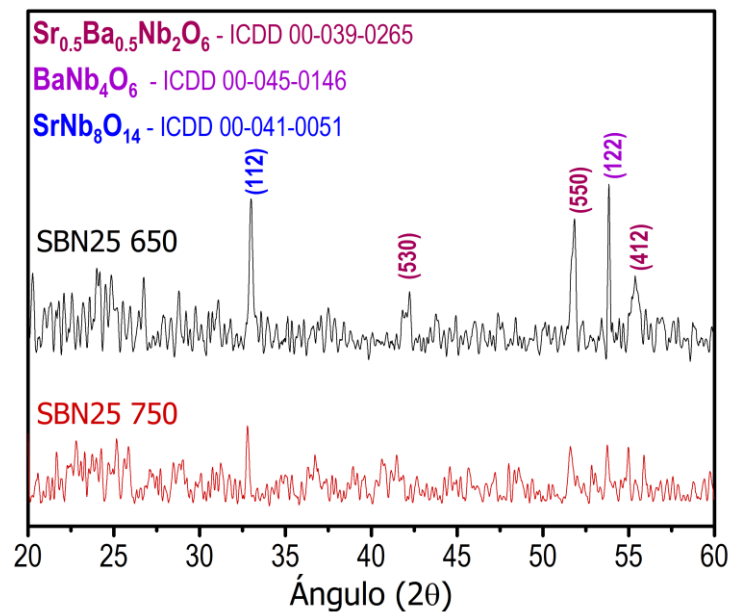
Resultados de  
caracterizaciones  
estructurales, morfológicas y  
composicionales

---

### 3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Con el propósito de caracterizar la estructura cristalina de las películas de SBN depositadas con las condiciones descritas en el capítulo 2, se realizaron mediciones de difracción de rayos X utilizando incidencia rasante a  $1^\circ$ , evitando así la aparición de señales de difracción del sustrato utilizado y obteniendo únicamente información de las películas. Las mediciones se realizaron utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con un barrido  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  y un tamaño de paso de 0.02 grados.

A continuación, se presentan los difractogramas obtenidos de cada una de las muestras realizadas, dentro de los cuales se encontraron picos de difracción de distintas fases cristalinas de SBN y otros compuestos. Para la identificación de los picos se utilizaron como referencia fichas de la base de datos PDF2 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).



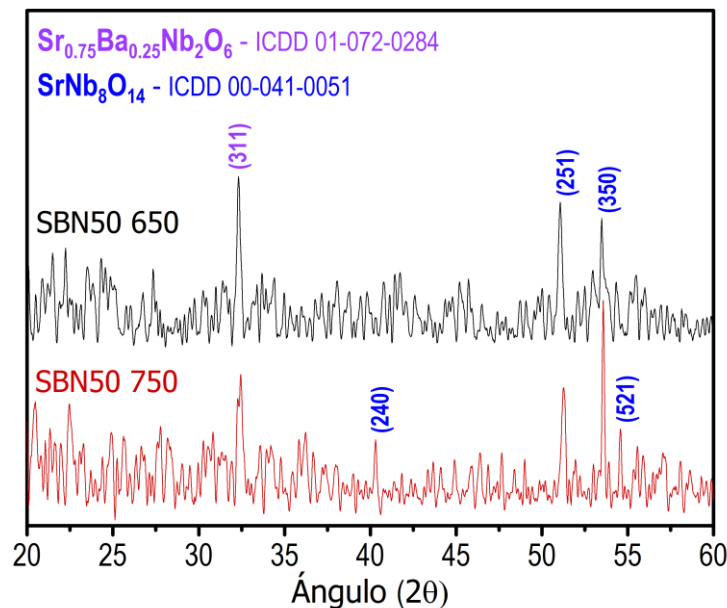
**Figura 3.1** Difractogramas de las muestras SBN25 650 y SBN25 750

En la **Figura 3.1** se presentan los difractogramas obtenidos de las muestras SBN25 650 y SBN25 750. En el primero, se identificaron 3 picos correspondientes a la fase SBN50 ( $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) de acuerdo con la ficha ICDD 00-039-0265, la cual tiene

una estructura cristalina tetragonal (del grupo espacial P4bm), de parámetros de red  $a=b=12.4652 \text{ \AA}$ ,  $c=3.9521 \text{ \AA}$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , con orientación preferencial en el plano (5 5 0).

También se aprecian fases cristalinas coexistentes con la aparición de otros dos picos de difracción. El primer pico corresponde al compuesto  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  según la ficha ICDD 00-041-0051, de estructura ortorrómbica y grupo espacial Pbam con orientación (1 1 2), mientras que el segundo corresponde al compuesto  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$  (ficha ICDD 00-045-0146), el cual tiene una estructura tetragonal y grupo espacial P4/mmm, con orientación (1 2 2).

Por su parte, en el difractograma de la muestra SBN25 750 vemos que desaparecen dos de los picos de SBN50, además de que los picos restantes se presentan con una menor intensidad. Estos resultados indican que la cristalización del SBN se ve favorecida en las condiciones de menor temperatura de tratamiento térmico.

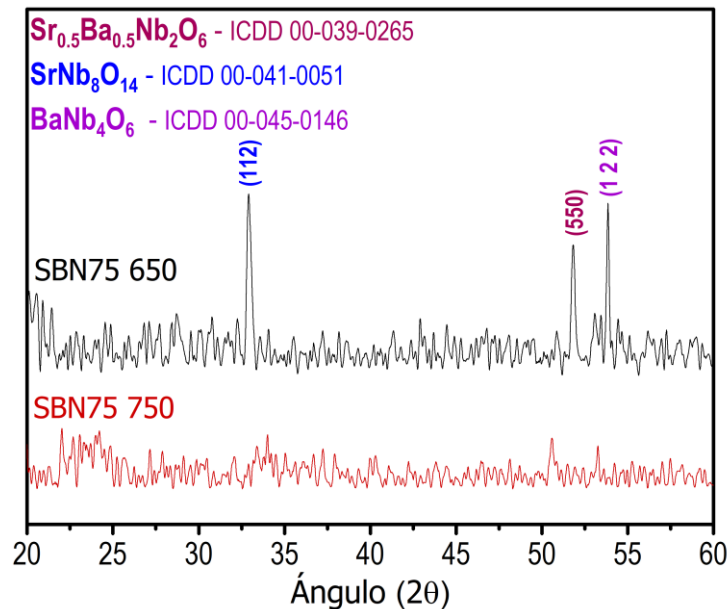


**Figura 3.2** Difractogramas de las muestras SBN50 650 y SBN50 750

En la **Figura 3.2** se muestran los difractogramas de las películas SBN50 650 y SBN50 750, en las cuales se identificó un pico correspondiente a la fase SBN75 ( $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) proporcionado por la ficha ICDD 01-072-0284, la cual tiene una

estructura cristalina tetragonal (del grupo espacial P4bm), de parámetros de red  $a=b=12.4302 \text{ \AA}$ ,  $c=3.9134 \text{ \AA}$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , con orientación en el plano (3 1 1).

Al igual que en las muestras anteriores, se observa que existe una mezcla de fases cristalinas con el compuesto  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ , pues en la muestra tratada a  $650^\circ\text{C}$  se encuentran presentes dos picos de esta fase en las orientaciones (2 5 1) y (3 5 0), mientras que en la muestra tratada a  $750^\circ\text{C}$  aparecen dos picos más en las orientaciones (2 4 0) y (5 2 1). Así mismo, en este resultado se ve favorecida la formación de una fase de SBN al aplicar el tratamiento térmico a  $650^\circ\text{C}$ .

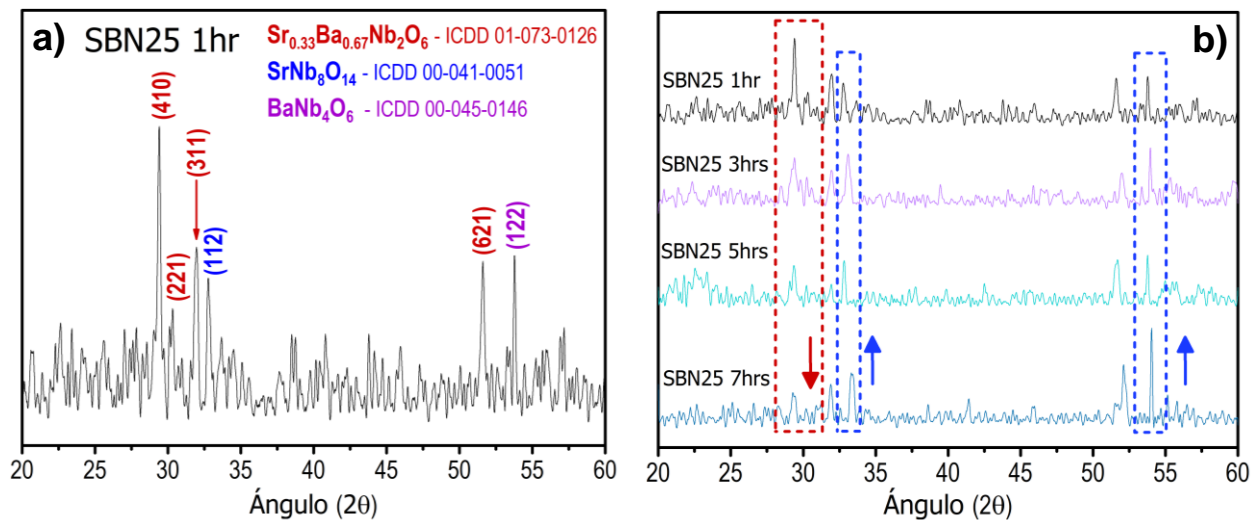


**Figura 3.3** Difractogramas de las muestras SBN75 650 y SBN75 750

Finalmente, en la **Figura 3.3** se presentan los difractogramas de las muestras SBN75 650 y SBN75 750. Mientras que en la muestra tratada a  $750^\circ\text{C}$  no se encontró ninguna señal de difracción, en la tratada a  $650^\circ\text{C}$  se identificaron tres picos pertenecientes a fases encontradas en las muestras anteriores: un pico de SBN50 con orientación (5 5 0), uno del compuesto  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  con orientación (1 1 2) y uno del compuesto  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$  con orientación (1 2 2).

Según se aprecia, en cinco de las seis muestras del experimento 1 se identificaron picos de difracción de SBN en diferentes estequiometrías, las cuales no concuerdan con

las proporciones volumétricas utilizadas para la fabricación de las soluciones precursoras. Además, en las muestras de este experimento se aprecia que existe una tendencia de disminución de las intensidades de los picos de difracción con respecto al aumento en la temperatura de tratamiento térmico de las mismas, por lo que para los siguientes experimentos se fijó una temperatura de recocido de 650 °C.



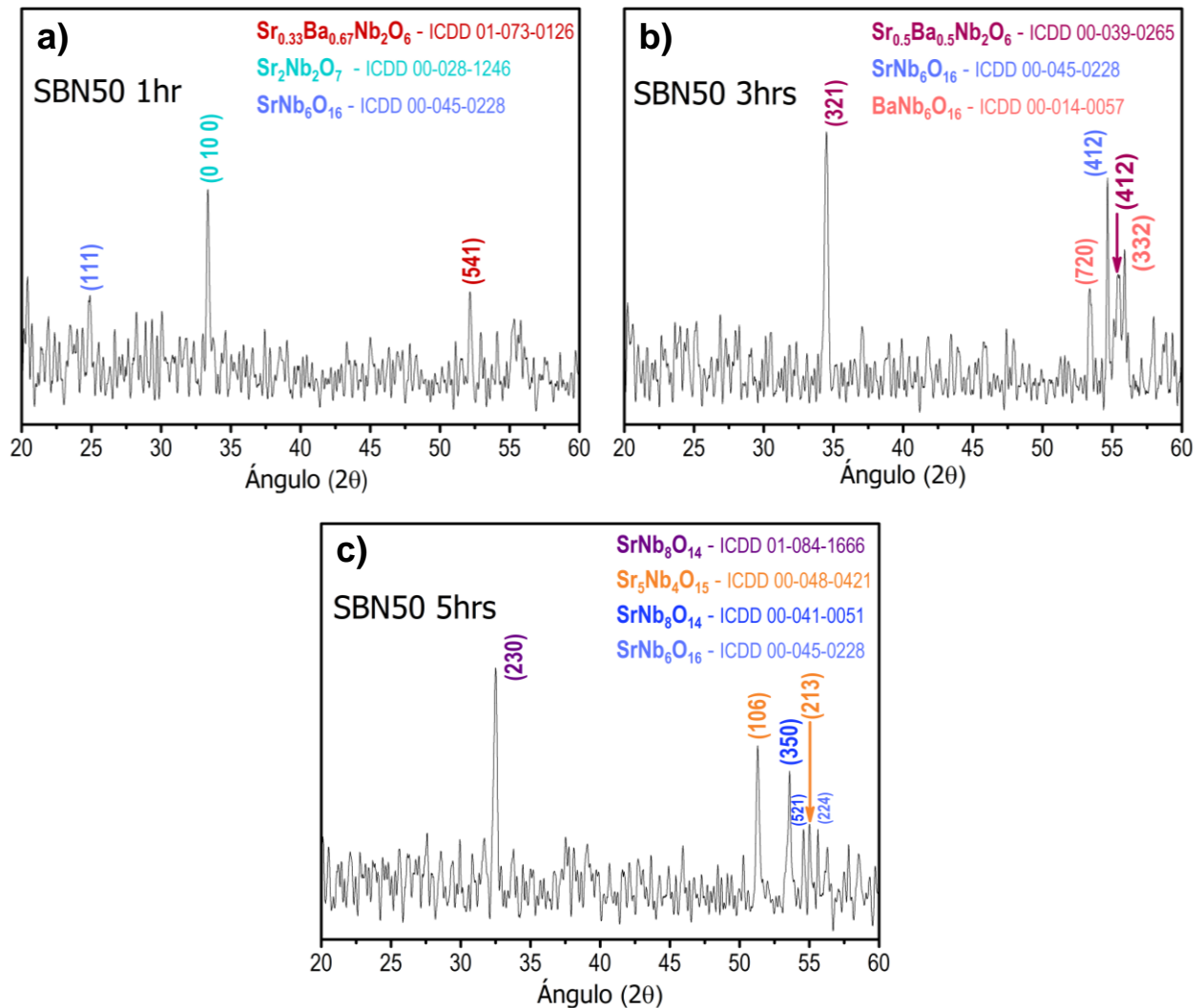
**Figura 3.4** a) Difractograma de la muestra SBN25 1hr, b) Comparación de los difractogramas de las muestras SBN25 a diferentes tiempos de tratamiento térmico

Continuando con el experimento 2, en la **Figura 3.4** a) se presenta el difractograma de la muestra SBN25 1hr, en el que se identificaron 4 picos correspondientes a la fase SBN33 ( $\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) de acuerdo con la ficha ICDD 01-073-0126, de estructura cristalina tetragonal (del grupo espacial P4bm), con parámetros de red  $a=b=12.4960 \text{ \AA}$ ,  $c=3.9730 \text{ \AA}$  y  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , con orientación preferencial en el plano (4 1 0).

De igual forma que con las muestras del experimento 1, se perciben fases cristalinas coexistentes con la aparición de otros dos picos de difracción. Uno correspondiente al compuesto  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  con orientación (1 1 2), y el otro correspondiente al compuesto  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$  con orientación (1 2 2).

En la **Figura 3.4** b) se muestra una comparación de los difractogramas de las cuatro muestras SBN25 a los diferentes tiempos de tratamiento térmico aplicados, en la que podemos apreciar que conforme aumenta el tiempo de recocido, aumentan las

intensidades de los picos de las fases de niobato de estroncio y niobato de bario ( $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  y  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$ ) y por el contrario disminuyen las intensidades de los picos de SBN33, algunos incluso desapareciendo por completo.

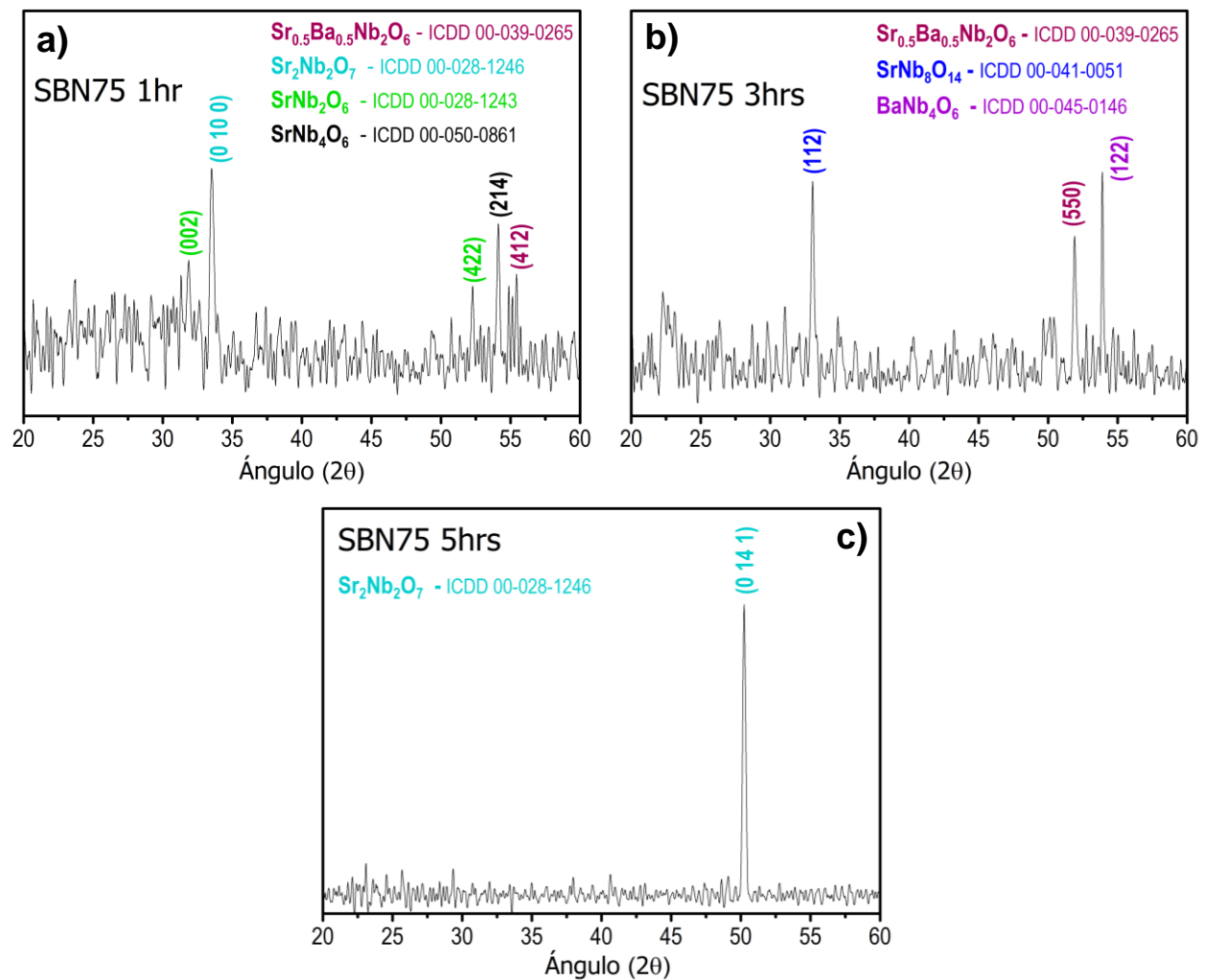


**Figura 3.5** Difractogramas de las muestras SBN50 a diferentes tiempos de tratamiento térmico a) 1hr, b) 3 hrs y c) 5 hrs

Para las películas SBN50 en la **Figura 3.5** se muestran los difractogramas obtenidos a los diferentes tiempos de tratamiento térmico aplicados. El gráfico 3.5 a) pertenece a la muestra tratada a un tiempo de recocido de una hora, en la que se identificó un pico correspondiente a la fase SBN33 con orientación en el plano (5 4 1). Además, se presenta un pico correspondiente al compuesto  $\text{SrNb}_6\text{O}_{16}$  según la ficha ICDD 00-045-0228 (de sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial Pmm2) con

orientación en el plano (1 1 1) y otro correspondiente al compuesto  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  según la ficha ICDD 00-028-1246 (de sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial Cmc21) con orientación en el plano (0 10 0).

De forma similar, en la **Figura 3.5 b)** perteneciente a la muestra tratada a 3 horas se identifican dos picos pertenecientes a la fase SBN50, siendo de mayor intensidad el orientado en el plano (3 2 1). Además, se presenta un pico del compuesto  $\text{SrNb}_6\text{O}_{16}$  con orientación en el plano (4 1 2) y otros dos del compuesto  $\text{BaNb}_6\text{O}_{16}$  según la ficha ICDD 00-014-0057 (de sistema cristalino tetragonal), siendo el de mayor intensidad el orientado al plano (3 3 2).



**Figura 3.6** Difractogramas de las muestras SBN75 a diferentes tiempos de tratamiento térmico a) 1hr, b) 3 hrs y c) 7 hrs

Por el contrario, en la muestra tratada a 5 hrs se observa que desaparecen todos los picos de SBN y únicamente encontramos picos pertenecientes a distintas fases de niobato de estroncio, entre las que encontramos compuestos como  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ ,  $\text{SrNb}_6\text{O}_{16}$  y el compuesto  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  según la ficha ICDD 00-048-0421 (de sistema cristalino hexagonal y grupo espacial P-3m1) con orientación preferencial (1 0 6).

En la **Figura 3.6** se muestran los difractogramas de las películas SBN75 a los diferentes tiempos de tratamiento térmico aplicados, y como podemos ver, los picos de difracción pertenecientes a alguna fase de SBN se reducen considerablemente.

En la **Figura 3.6 a)** encontramos un único pico correspondiente a la fase SBN50 con orientación en el plano (4 1 2) y una mezcla de fases con la aparición del pico correspondiente al compuesto  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  con orientación en el plano (0 10 0), dos picos del niobato de estroncio  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  según la ficha ICDD 00-028-1243 (del sistema cristalino ortorrómbico) y un pico del compuesto  $\text{SrNb}_4\text{O}_6$  según la ficha ICDD 00-050-0861 (del sistema cristalino tetragonal y grupo espacial P4/mmm) en la orientación planar (2 1 4).

Para la muestra tratada a 3 horas, encontramos los mismos picos de la muestra SBN75-650, es decir, un pico de SBN50 con orientación (5 5 0), uno del compuesto  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  con orientación (1 1 2) y uno del compuesto  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$  con orientación (1 2 2).

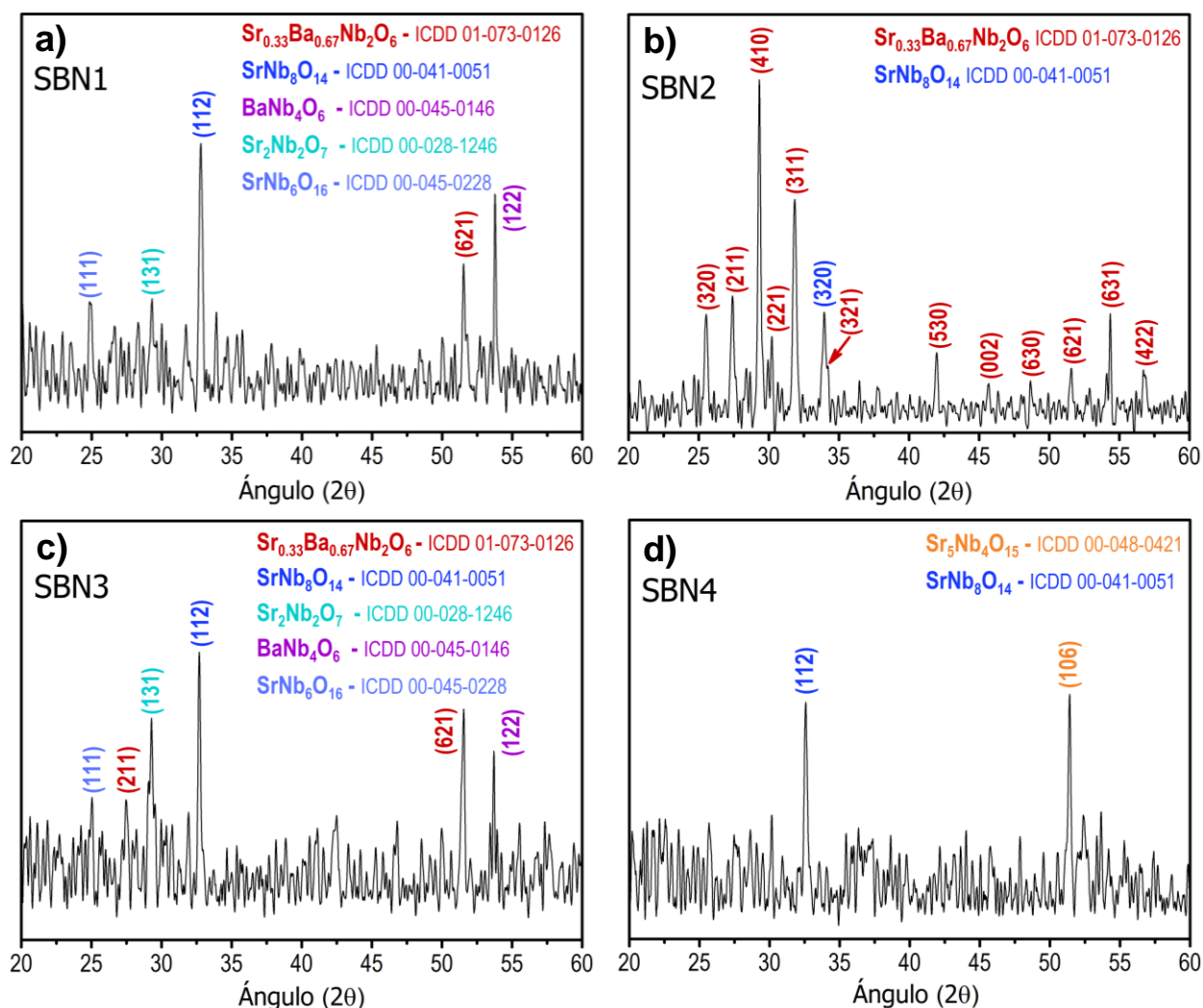
Finalmente, en la muestra tratada a 5 horas encontramos un único pico de difracción a  $50.23^\circ$  perteneciente al niobato de estroncio  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  orientado en el plano (0 14 1).

Al analizar los difractogramas de las muestras del experimento 2 podemos apreciar que, al aumentar el tiempo de tratamiento térmico de las películas, disminuye el número de picos de SBN y aumentan los correspondientes a los niobatos de estroncio y a los niobatos de bario, por lo que para los siguientes experimentos se fijó un tiempo de tratamiento térmico de 1 hora.

De igual forma, se puede apreciar que existe una tendencia en la reducción de los picos de SBN presentes en las muestras conforme aumenta la cantidad de solución de estroncio en las soluciones precursoras utilizadas, es decir, encontramos más picos de

SBN en las películas depositadas con la solución SBN25 que en las películas depositadas con la solución SBN75. Por ello, en el experimento 3 se probó modificar las proporciones volumétricas de las soluciones precursoras reduciendo considerablemente el volumen de solución de estroncio a utilizar y aumentando el de la solución de bario.

En la **Figura 3.7** se muestran los difractogramas de las películas del experimento 3, en el que se variaron las proporciones volumétricas de las soluciones precursoras.



**Figura 3.7** Difractogramas de las muestras del experimento 3 a) SBN1, b) SBN2, c) SBN3 y d) SBN4

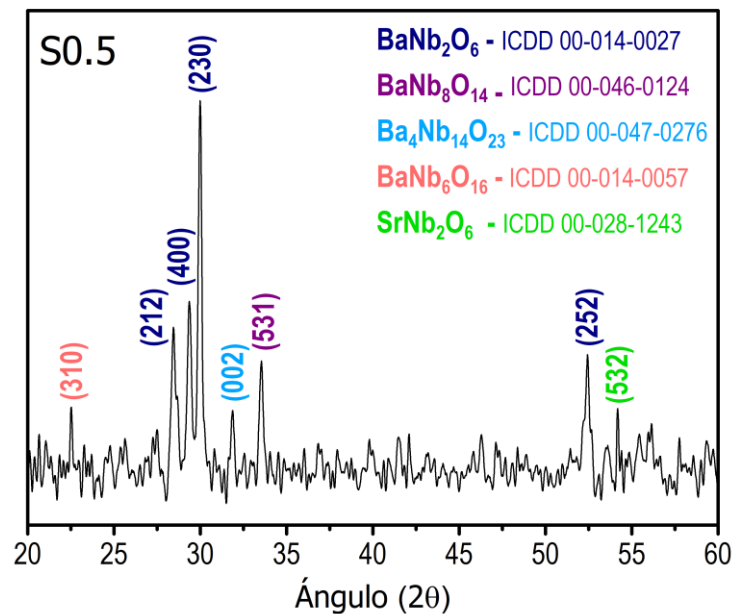
Como se puede apreciar, fue la muestra SBN2 (**Figura 3.7 b**) la que presenta los mejores resultados respecto a la obtención del SBN, pues se identificaron 12 picos de difracción correspondientes a la fase SBN33 según la ficha ICDD 01-073-0126, con una

orientación preferencial en el plano (4 1 0), los que nos confirma la obtención del material en la muestra. Además, se observa una reducción considerable de las fases parásitas con la aparición de un solo pico de difracción del niobato de estroncio  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  con orientación en el plano (3 2 0).

Por el contrario, en las muestras SBN1 y SBN3 hallamos un comportamiento muy parecido identificando casi los mismos picos de difracción: uno o dos picos de la fase SBN33 (compartiendo el orientado en el plano (6 2 1)), tres picos de tres niobatos de estroncio diferentes ( $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  y  $\text{SrNb}_6\text{O}_{16}$ ) y un pico del niobato de bario  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$ , fases que ya se habían identificado en los experimentos pasados.

Por último, en la muestra SBN4 sólo se identifican dos picos correspondientes a los niobatos de estroncio  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$  y  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ , orientados en los planos (1 1 2) y (1 0 6) respectivamente.

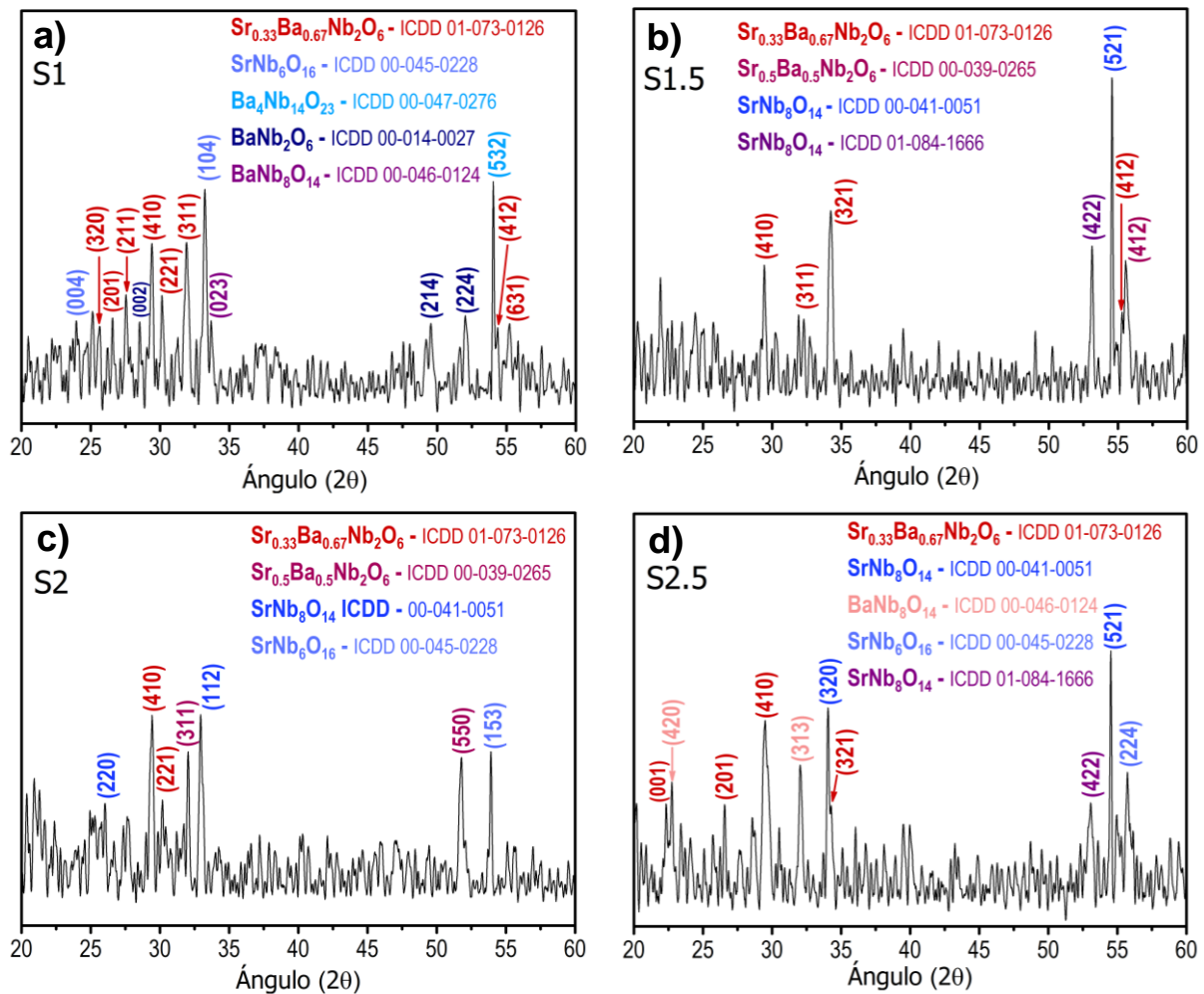
Para finalizar con la parte experimental, y con el propósito de entender mejor la influencia del volumen de solución de estroncio utilizado en la cristalización del SBN, se realizó un último lote de muestras en las que únicamente se modificó ese parámetro.



**Figura 3.8** Difractograma de la muestra S0.5

En la **Figura 3.8** se presenta el difractograma de la muestra S0.5 en la cual se utilizó la menor cantidad de estroncio en su solución precursora. En esta no se identifica ningún pico de difracción de SBN, pues previsiblemente se identifican principalmente picos de niobatos de bario en diferentes estequiometrías.

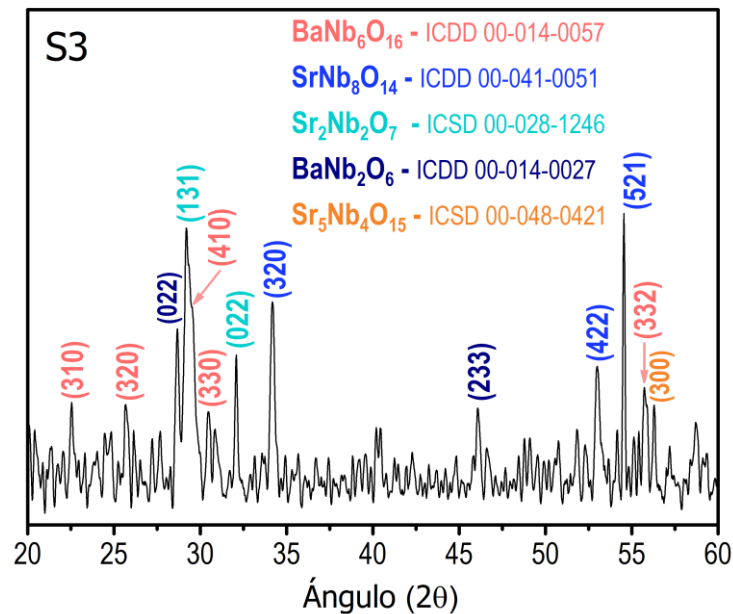
Se identifican cuatro picos del compuesto  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  según la ficha ICDD 00-014-0027 (de sistema cristalino ortorrómbico) con una orientación preferencial en el plano (2 3 0), un pico del compuesto  $\text{BaNb}_8\text{O}_{14}$  según la ficha ICDD 00-046-0124 (del sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial  $\text{Cmca}$ ), un pico del compuesto  $\text{Ba}_4\text{Nb}_{14}\text{O}_{23}$  según la ficha ICDD 00-047-0276 (de sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial  $\text{Cmmm}$ ), un pico del compuesto  $\text{BaNb}_6\text{O}_{16}$  y un único pico de niobato de estroncio  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ .



**Figura 3.9** Difractogramas de las muestras a) S1, b) S1.5, c) S2 y d) S2.5

En la **Figura 3.9** podemos ver los difractogramas de las muestras S1, S1.5, S2 y S2.5, en las cuales se identifican picos de SBN33, con mezcla de fases de niobatos de estroncio y niobatos de bario que ya han aparecido en muestras anteriores.

Las muestras S1.5 y S2 presentan una condición especial, pues encontramos una mezcla entre dos estequiometrías de SBN diferentes, al identificar picos de SBN33 y de SBN50 en las mismas películas. Además, se aprecia que el número de picos de SBN disminuye conforme aumenta el volumen de solución de estroncio usada en estas.



**Figura 3.10** Difractograma de la muestra S3

Por último, en la **Figura 3.10** se presenta el difractograma de la muestra S3, en la cual se usó la solución precursora con mayor contenido de estroncio de todas las muestras del experimento 4. En esta nuevamente encontramos una mezcla de fases de niobatos de estroncio ( $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ) y fases de niobatos de bario ( $\text{BaNb}_6\text{O}_{16}$  y  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ) con una desaparición de los picos de SBN presentes en las muestras anteriores.

Por medio de difracción de rayos X se analizó la estructura cristalina de las películas depositadas, confirmando la obtención del material con una tendencia a la obtención de la fase SBN33, la cual tiene una estructura cristalina tetragonal, del grupo espacial P4bm. De igual forma, se identificaron picos de tres estequiometrías diferentes de SBN, siete fases diferentes de niobatos de estroncio y cinco fases diferentes de niobatos de bario, observando que mayores temperaturas de recocido favorecen la cristalización de fases parásitas y disminuyen la aparición de picos de difracción de SBN.

Al comparar todos los resultados de difracción de rayos X de los experimentos realizados, el SBN33 fue la fase de SBN más identificada, pues se encontró en once películas de los experimentos 2, 3 y 4. Por su parte, la fase SBN50 estuvo presente en 8 muestras pertenecientes a los experimentos 1,2 y 4, mientras que la fase SBN75 fue obtenida únicamente en 2 películas del experimento 1 (de nomenclatura SBN50 650 y SBN50 750).

De todas las muestras analizadas, las películas “SBN25 1hr”, “SBN2”, “S1” y “S1.5” fueron en las que se encontró el mayor número de picos de la fase SBN33, y de estas, la segunda fue la que mejor resultados cristalinos arrojó, con picos de mayor intensidad y una disminución considerable de las fases parásitas antes mencionadas.

Como ha sido reportado anteriormente [1], se sabe que los parámetros de la celda unitaria  $a$  y  $c$  disminuyen con el incremento de  $x$ , es decir, con el incremento de la fracción molar de estroncio. Este fenómeno se atribuye a la dependencia de su composición con el porcentaje de los cationes de estroncio y bario en los sitios A1 y A2, cuyos radios efectivos promedio son diferentes. En el SBN los parámetros de celda unitaria son reducidos en comparación con los de otros ferroeléctricos con estructura tetragonal tungsteno de bronce. Este fenómeno podría ser un factor que contribuye altamente en la alta polarización espontánea y por consiguiente a los elevados coeficientes electroópticos del material [1]. De nuestros resultados apreciamos que la predisposición más estable para la técnica de depósito utilizada es por lo tanto a la formación de SBN con parámetros de celda unitaria ligeramente mayores, dada la prevalencia de la fase SBN33.

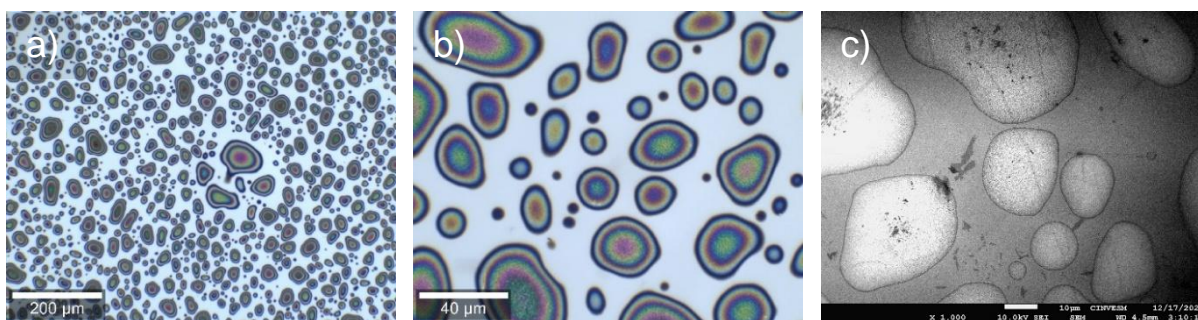
Respecto a las fases parasitas, para los niobatos de estroncio se observaron 6 fases diferentes:  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ ,  $\text{SrNb}_6\text{O}_{16}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  y  $\text{SrNb}_4\text{O}_6$ , siendo la primera la que tiene mayor presencia en las películas depositadas, observándose en 19 muestras pertenecientes a los 4 experimentos realizados. Se ha reportado que esta fase tiene tendencia a formarse en mezclas con poco contenido de estroncio y es constituida por los componentes  $\text{SrO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_6\text{O}_8$  [2,3].

En el caso de los niobatos de bario, estuvieron presentes 5 fases diferentes a lo largo de todos los difractogramas:  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$ ,  $\text{BaNb}_6\text{O}_{16}$ ,  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BaNb}_8\text{O}_{14}$  y  $\text{Ba}_4\text{Nb}_{14}\text{O}_{23}$ . Los niobatos de bario tienen menor presencia que los niobatos de estroncio en las películas obtenidas, siendo el  $\text{BaNb}_4\text{O}_6$  el que está presente en un mayor número de muestras con 10 en los experimentos 1, 2 y 3.

### 3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para estudiar la morfología de las películas de SBN, se presentan los resultados de microscopía SEM para las muestras analizadas.

Comenzando con el análisis de la muestra con mejores resultados cristalinos obtenidos respecto a la obtención de SBN, en la **Figura 3.11** se exponen tres micrografías de la muestra SBN2, las primeras dos tomadas con el microscopio del equipo de espectroscopía Raman, y la última con el microscopio electrónico de barrido SEM.

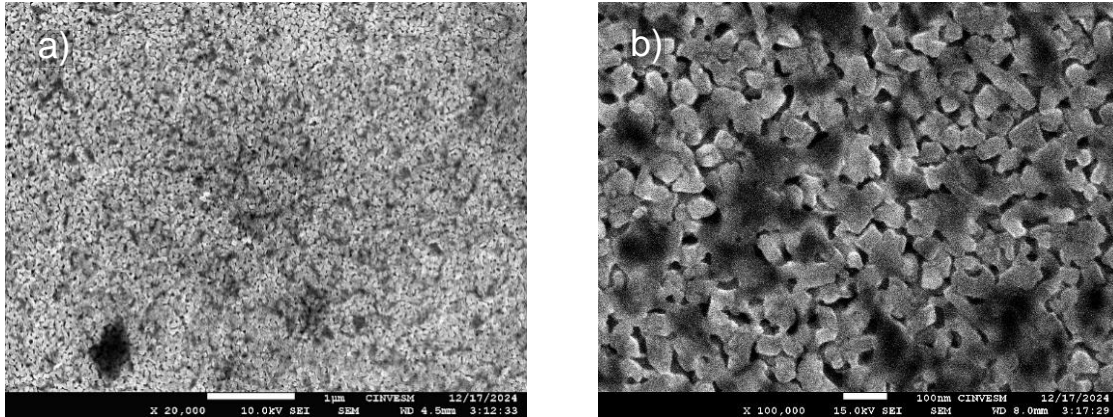


**Figura 3.11** Micrografías de la muestra SBN2 tomadas con a), b) el equipo de espectroscopía Raman y c) Microscopio electrónico de barrido SEM

Como podemos apreciar, las películas obtenidas se encuentran en forma de islas, dispersas a lo largo del sustrato de silicio, con un tamaño que va desde los 5 hasta los 90  $\mu\text{m}$  de diámetro aproximadamente, con un tamaño promedio de 20  $\mu\text{m}$ . En la **Figura 3.11 a) y b)** se aprecia que las películas muestran diferente coloración por zonas, efecto que se obtiene cuando el espesor tiene variaciones, causando una interferencia de la luz [4]. En este tipo de crecimiento generalmente la región central de la película tiene un mayor volumen de material, haciéndola más gruesa, mientras que el espesor disminuye hacia las orillas.

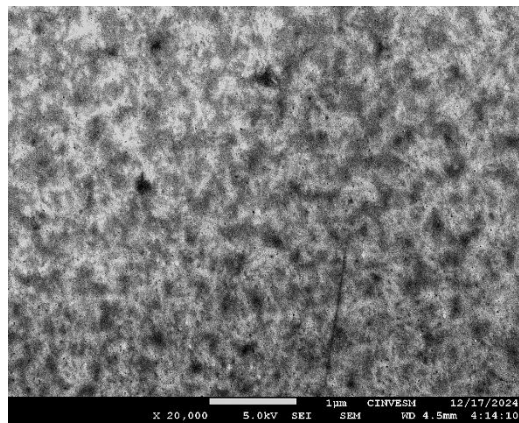
Debido a la forma de islas que tienen estas películas, el depósito realizado no cubre en su totalidad al sustrato, y se ha reportado que este efecto ocurre por dos causas principales: la evaporación del solvente es lenta o la solubilidad de la solución precursora es baja [5]. En nuestro caso lo más probable es que ocurra el primer escenario, el cual tendría su origen en la baja temperatura a la que ocurre el depósito (105  $^{\circ}\text{C}$ ).

Respecto a la morfología detallada de estas películas, en la **Figura 3.12** se presentan dos micrografías SEM de la muestra SBN2 a diferentes magnificaciones, en las cuales podemos identificar claramente los cúmulos de material que conforman la película depositada. La morfología muestra principalmente granos de forma rectangular dispersos de manera uniforme cuyo tamaño varía mínimamente, el cual ronda aproximadamente en los 50 nm.



**Figura 3.12** Micrografías SEM de la muestra SBN2 tomadas a a) 20000x magnificaciones y b) 100000x magnificaciones

En la **Figura 3.13** se presenta una micrografía SEM de la muestra SBN4, en la que encontramos una morfología diferente a la encontrada en la muestra anterior, con cúmulos de material menos definidos, sin fronteras de grano aparentes y de apariencia alargada. Esto podría tener su explicación en las diferentes fases que constituyen cada muestra, puesto que en la muestra SBN4 únicamente se identificaron picos de niobatos de estroncio por XRD, sin fases de SBN. También se ha reportado que este fenómeno

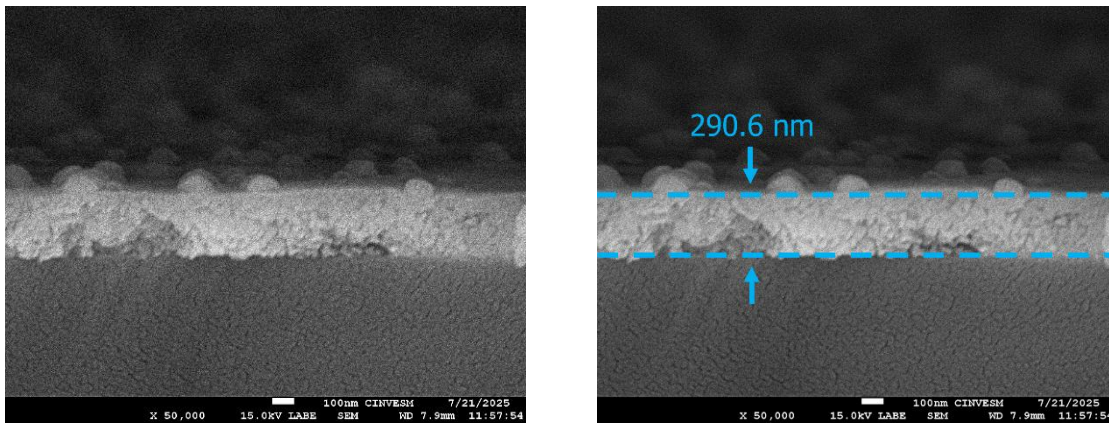


**Figura 3.13** Micrografía SEM de la muestra SBN4

puede atribuirse a que los iones de impurezas más pequeños causan una mayor deformación en el ángulo de enlace y un factor de tolerancia más pequeño, lo que restringe la difusión de los iones de la fase buscada y da como resultado granos más pequeños [6].

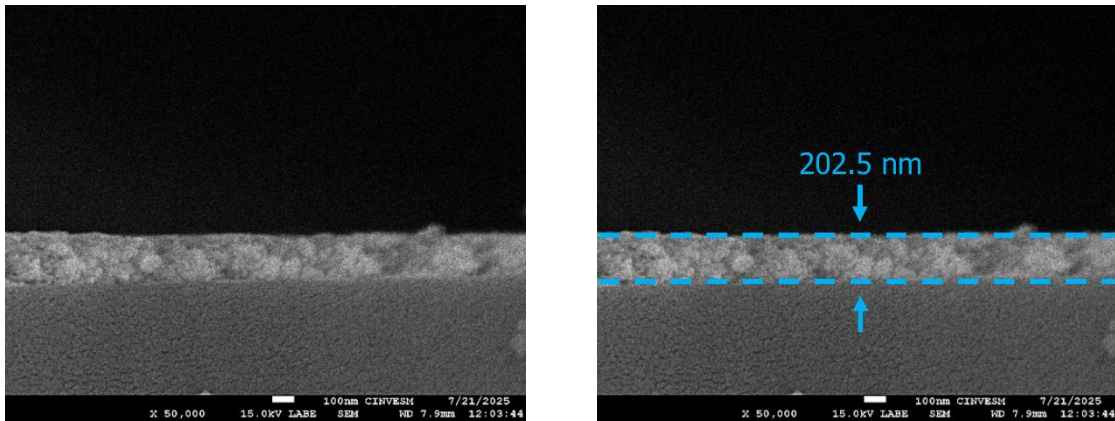
De igual forma, se obtuvieron micrografías SEM de algunas muestras desde una vista transversal, en el modo de electrones retrodispersados de ángulo bajo, o LABE (por sus siglas en inglés), esto con el fin de analizar el espesor de las películas depositadas, así como su morfología.

En la **Figura 3.14** se presenta una micrografía SEM en sección transversal de la muestra SBN1, en la que podemos observar un claro contraste de la película depositada en un tono gris claro. Esta cuenta con un espesor de 290.6 nm, con pequeñas estructuras esféricas en su superficie, las cuales tienen una altura de aproximadamente 70 nm.



**Figura 3.14** Micrografía SEM en sección transversal de la muestra SBN1.

Finalmente, en la **Figura 3.15** se muestra una micrografía SEM en sección transversal de la película SBN2, en la que se observa una morfología superficial mucho más uniforme en la película, con la ausencia de las nanoestructuras esféricas encontradas en la muestra SBN1 y con un espesor más compacto de aproximadamente 202.5 nm.



**Figura 3.15** Micrografía SEM en sección transversal de la muestra SBN2.

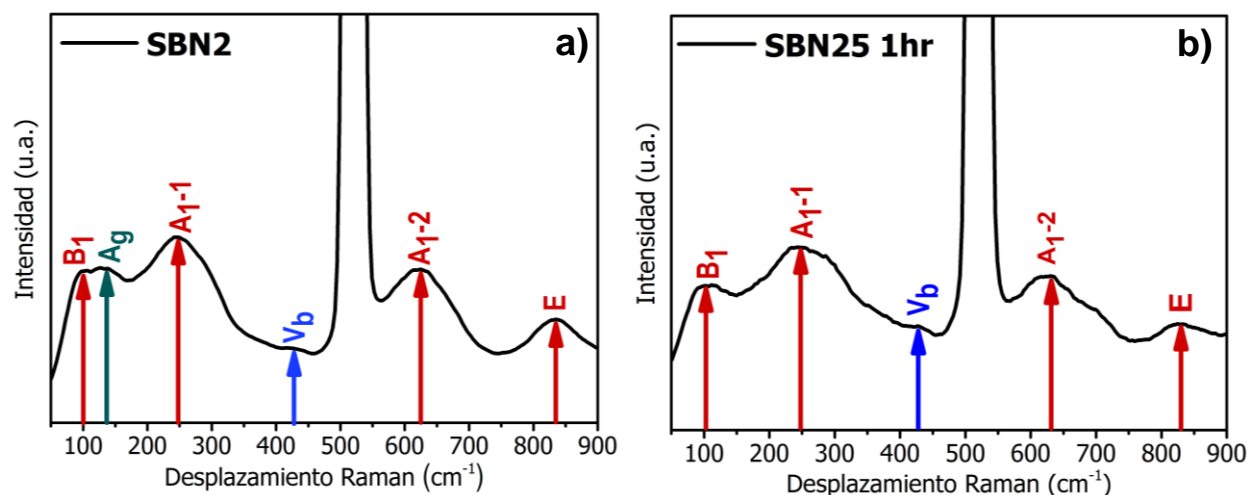
Comparando las micrografías en sección transversal de la muestra SBN1 y SBN2, se aprecia que en la muestra SBN2 existen límites de grano bien definidos, corroborando lo observado en la **Figura 3.12**, mientras que para la muestra SBN1 pareciera que ocurre la formación de una fase líquida en el material sin claras fronteras entre los granos.

### 3.3 Espectroscopía Raman

Continuando con el análisis estructural, se realizaron mediciones micro-Raman a algunas de las muestras preparadas en este proyecto, cuyos resultados más relevantes son mostrados a continuación.

Para realizar las mediciones se utilizó un equipo micro-Raman de alta resolución (WITex Alpha 300RA) que pertenece al laboratorio Nacional de Bio y Nanomateriales (LANNBIO (CINVESTAV-Mérida)) siendo realizadas las mediciones con un láser azul ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) y una magnificación de 50x.

Teóricamente, para el SBN (de grupo espacial P4bm) existen 120 modos vibracionales activos en Raman, sin embargo, el número de modos observados experimentalmente se reduce de manera considerable debido a que la gran mayoría de estos tienen baja intensidad, además de que existe un solapamiento de aquellos que tienen la misma simetría [7]. Por lo anterior, estos modos pueden aparecer como bandas anchas en un espectro Raman típico del material.



**Figura 3.16** Espectros Raman de las muestras a) SBN2 y b) SBN25 1hr

En la **Figura 3.16** se presentan los espectros Raman medidos de las muestras SBN25 1hr y SBN2, en los cuales, marcados con flechas rojas, se identifican los cuatro modos vibracionales típicos del SBN ( $B_1$  en  $103 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1-1}$  en  $248 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1-2}$  en  $625 \text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> y E en 835 cm<sup>-1</sup>) [7-10]. El pico prominente ubicado en 520 cm<sup>-1</sup> es el modo vibracional característico del silicio, propio del sustrato utilizado.

Los modos B<sub>1</sub>, A<sub>1-1</sub> y E han sido atribuidos a modos de vibración tipo flexión (bending) de la molécula O-Nb-O, mientras que el modo A<sub>1-2</sub> es consecuencia del modo de elongación simétrica (stretching) del enlace molecular Nb-O.

En estas muestras también se identificaron los modos vibracionales A<sub>g</sub> en la posición 137 cm<sup>-1</sup> (marcado con una flecha azul oscuro), y el V<sub>b</sub> en la posición 428 cm<sup>-1</sup> (marcado con una flecha azul rey), los cuales son modos vibracionales característicos de los materiales BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> y SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> respectivamente [11, 12], lo que nos comprueba que existe una mezcla de fases en las películas depositadas, tal y como nos lo mostraron los resultados de difracción de rayos X.

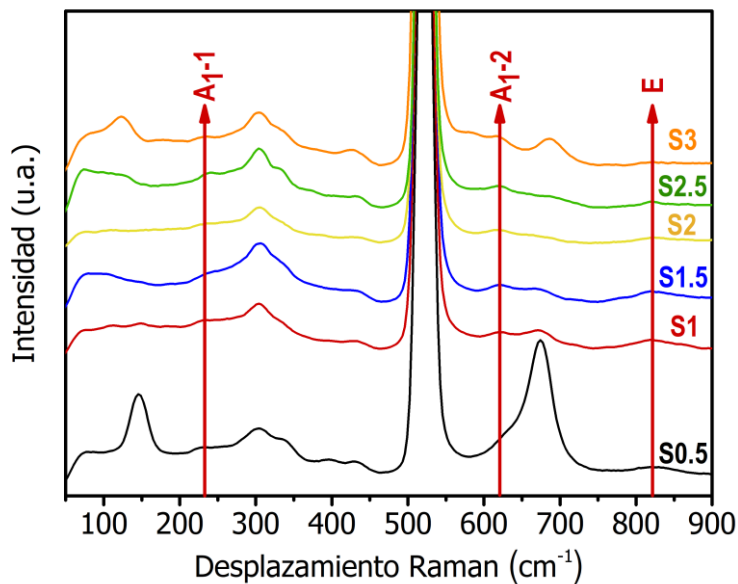
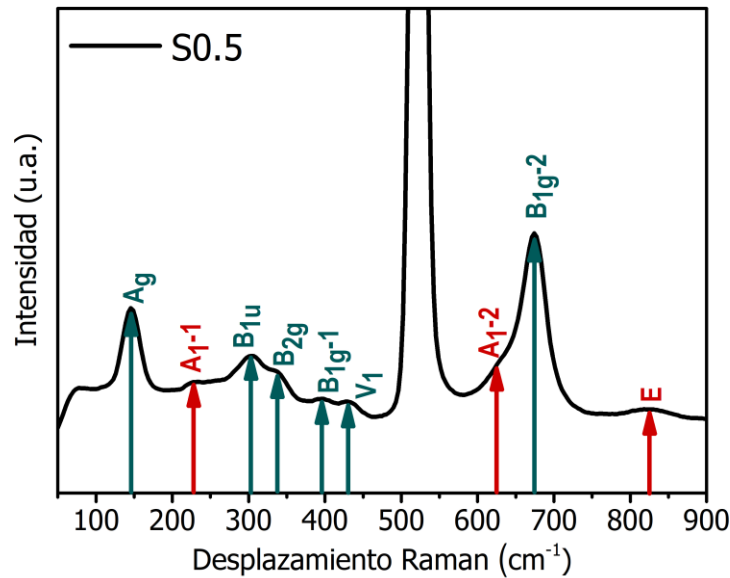


Figura 3.17 Espectros Raman de las muestras del experimento 4

En la **Figura 3.17** se muestran los espectros Raman de las películas del experimento 4 (S0.5, S1, S1.5, S2, S2.5 y S3), en los que se identifican tres de los modos vibracionales del SBN encontrados en las muestras anteriores, con la desaparición del modo B<sub>1</sub>. Los demás modos son identificados en las posiciones: A<sub>1-1</sub> en 232 cm<sup>-1</sup>, A<sub>1-2</sub> en 621 cm<sup>-1</sup> y E en 822 cm<sup>-1</sup>, todos con una menor intensidad que la que presentan en las muestras SBN2 y SBN25 1hr.

De todo el conjunto, la muestra S0.5 (que fue aquella depositada con la solución con menor volumen de solución de estroncio) presenta un perfil diferente al de los demás, por ello, en la **Figura 3.18** se presenta su espectro Raman, donde se identificaron los modos vibracionales:  $A_g$  en  $146\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1u}$  en  $303\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{2g}$  en  $337\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_{1g-1}$  en  $396\text{ cm}^{-1}$ ,  $V_1$  en  $431\text{ cm}^{-1}$  y  $B_{1g-2}$  en  $674\text{ cm}^{-1}$ , los cuales son algunos de los modos característicos de la fase  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  [11].



**Figura 3.18** Espectros Raman de la muestra S0.5

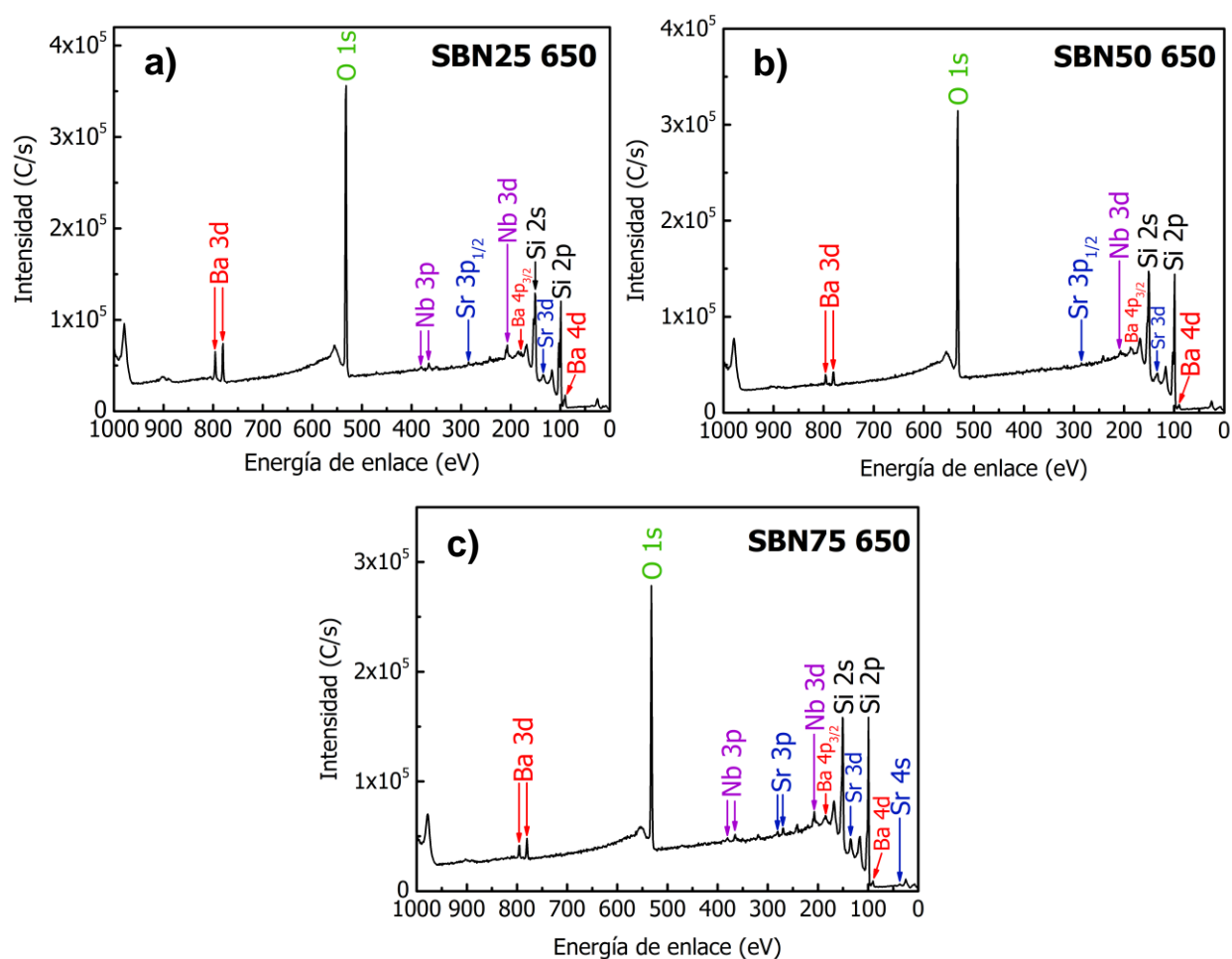
Este comportamiento confirma la estructura cristalina que fue identificada en el difractograma de rayos X de la muestra, donde se encontraron principalmente picos de difracción de fases de niobatos de bario en diferentes estequiometrías.

De estos resultados se confirma lo observado mediante la caracterización de difracción de rayos X, respecto a la presencia las diferentes fases presentes en las películas depositadas.

### 3.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

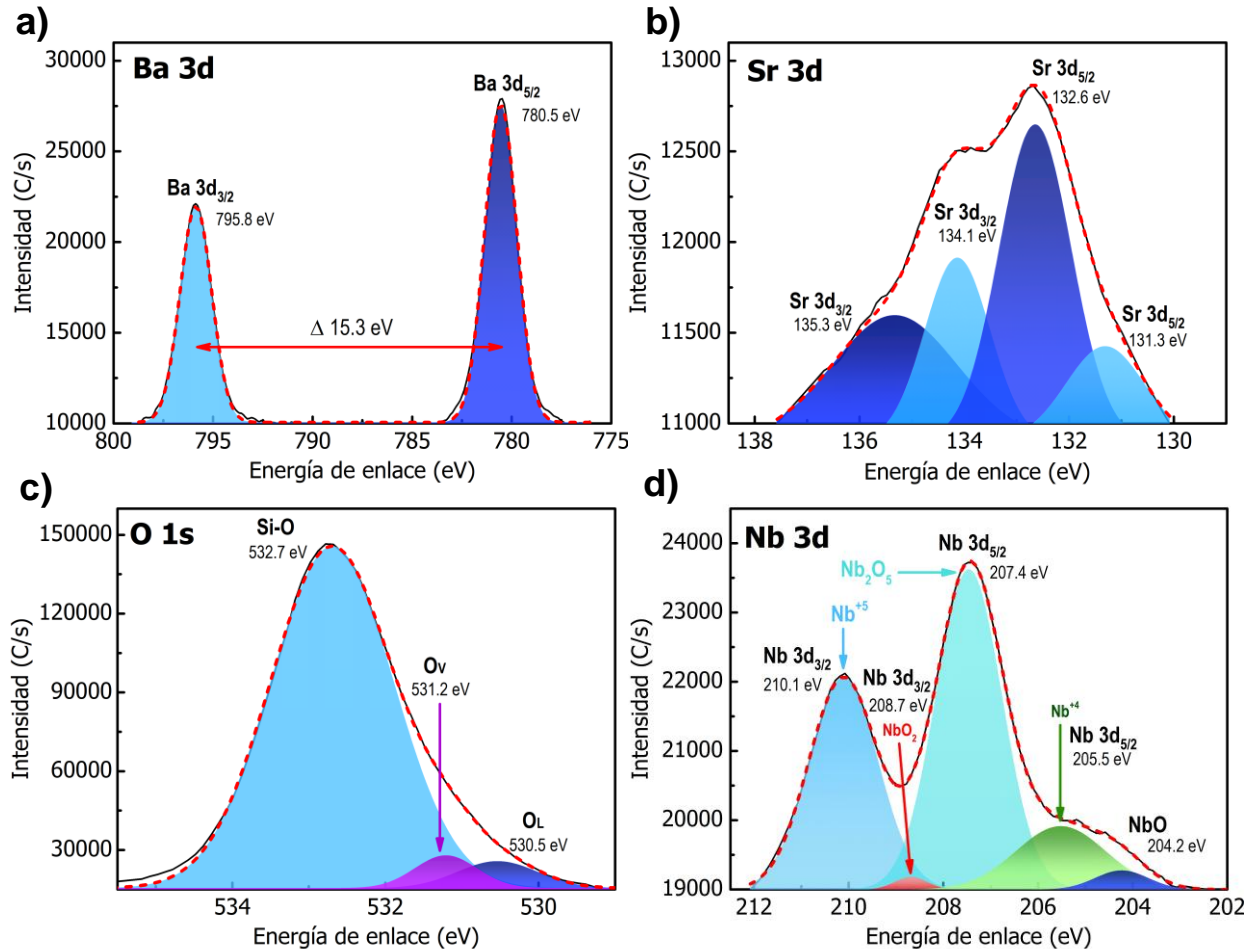
Para complementar el análisis composicional del material, las muestras obtenidas se caracterizaron por la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, la cual nos permite identificar los elementos que conforman nuestra muestra y cuantizar el porcentaje atómico de cada uno de ellos. Además de que nos arroja información acerca de los estados de oxidación de las especies que componen al material gracias a los enlaces químicos que forman entre sí.

Estas mediciones se llevaron a cabo con un analizador de electrones hemisférico de doble enfoque de 180° del instrumento K-Alpha Thermo Fisher Scientific, utilizando el ánodo Al K $\alpha$ , y cuya escala de energía se calibró estableciendo el pico C 1s del carbono en 284.8 eV.



**Figura 3.19** Espectros XPS de las muestras a) SBN25 650, b) SBN50 650 y c) SBN75 650

En la **Figura 3.19** se presentan los espectros de reconocimiento de las muestras del experimento 1 tratadas a 650 °C, en las cuales se identificaron picos de estroncio (Sr 3p<sub>1/2</sub>, Sr 3d y Sr 4s), bario (Ba 3d, Ba 4p<sub>3/2</sub> y Ba 4d), niobio (Nb 3p y Nb 3d) y oxígeno (O 1s), además de picos de silicio (Si 2s y Si 2p) propios del sustrato utilizado.



**Figura 3.20** Espectros XPS de alta resolución de la muestra SBN25 650, de los niveles energéticos a) Ba 3d, b) Sr 3d, c) O 1s y d) Nb 3d

En la **Figura 3.20 a)** se muestra el espectro XPS de alta resolución del nivel Ba 3d de la película SBN25 650, donde se aprecia el estado de doblete característico de este nivel en las posiciones de 795.8 para el Ba 3d<sub>3/2</sub> y 780.5 para el Ba 3d<sub>5/2</sub>, con una diferencia energética de 15.3 eV.

La **Figura 3.20 b)** muestra el espectro XPS de alta resolución del nivel Sr 3d, en el cual se observa la aparición de dos dobletes spin órbita, uno de mayor energía de

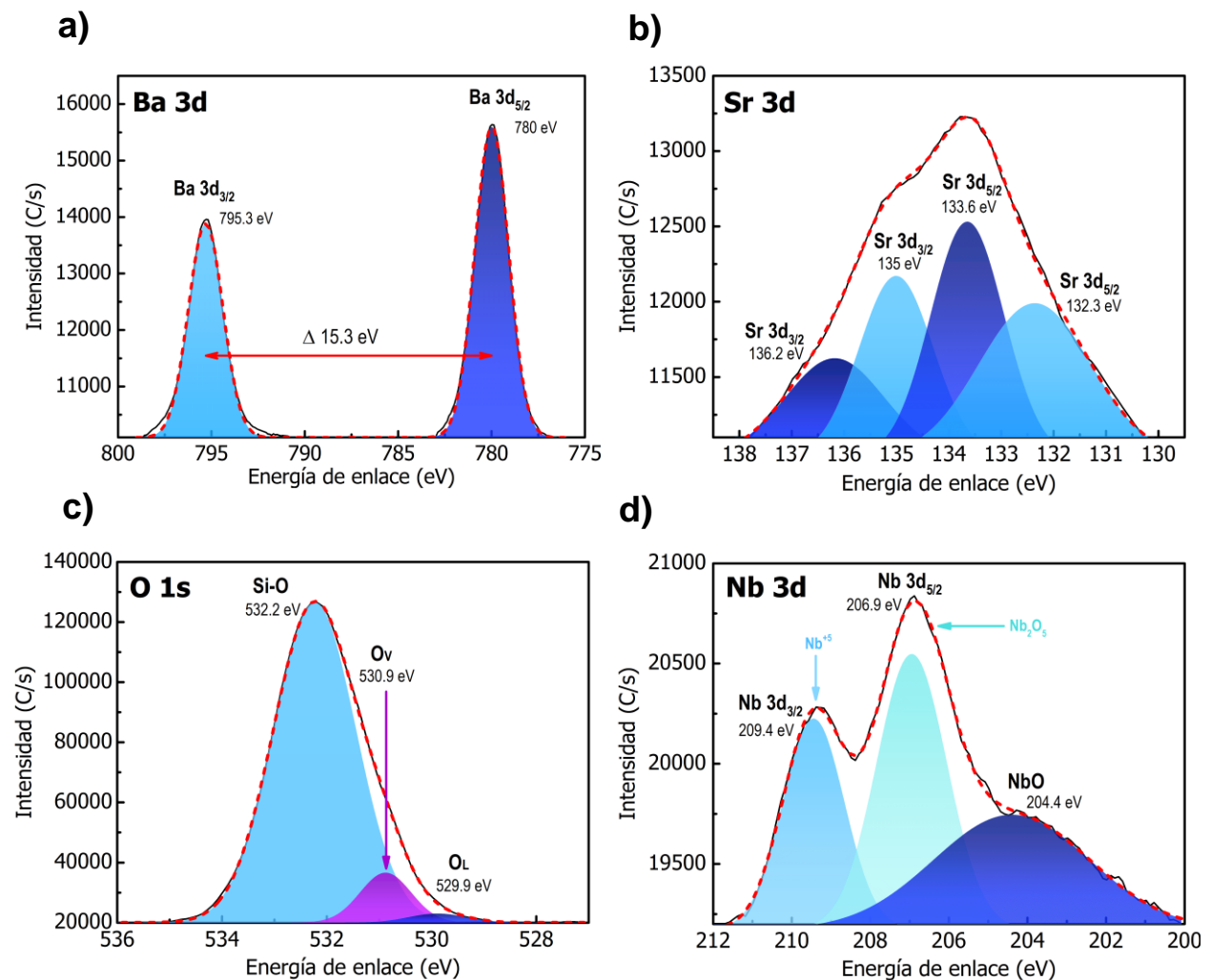
enlace ubicado en las posiciones 135.3 eV y 132.6 eV para los subniveles Sr 3d<sub>3/2</sub> y Sr 3d<sub>5/2</sub> respectivamente, y el otro ubicado en las posiciones 134.1 eV y 131.3 eV, ambos presentando una diferencia de energía de alrededor de 2.75 eV.

De acuerdo a distintos autores, el doblete de menor energía es atribuido a enlaces Sr-O que forman parte de la red cristalina del material, mientras que el doblete a mayor energía tiene su origen en especies que reaccionan con otros elementos y se encuentran en la superficie de la película [13, 14].

Para el caso del oxígeno, en la **Figura 3.20 c)** se muestra el espectro XPS de alta resolución del nivel O 1s, en el cual se identificaron 3 componentes distintas provocadas por distintos fenómenos. El de menor energía ubicado a 530.5 eV fue identificado como la señal correspondiente a los átomos de oxígeno dentro de la red cristalina del SBN, mientras que el pico ubicado a 531.2 eV ha sido atribuido a vacancias de oxígeno dentro de la red [13]. Por su parte, el pico ubicado en la energía más alta (532.7 eV) ha sido atribuido a enlaces Si-O, los cuales se forman en la superficie de la oblea de silicio que funge como sustrato [17, 18].

Finalmente, en el espectro XPS del nivel Nb 3d (**Figura 3.20 d)**), se identificaron cinco picos diferentes asociados a tres fenómenos diferentes: Un doblete principal ubicado en 210.1 eV para el Nb 3d<sub>3/2</sub> y en 207.4 eV para el Nb 3d<sub>5/2</sub>, el cual corresponde a un estado de oxidación Nb<sup>5+</sup> propio de los iones de niobio dentro de la estructura octaédrica Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [19, 20], la cual conforma las redes cristalinas de los compuestos basados en niobio, como la red del SBN y otros niobatos. Posteriormente encontramos un doblete en las posiciones 208.7 eV y 205.5 eV el cual ha sido atribuido al estado de oxidación Nb<sup>4+</sup> [17], lo que nos indica la presencia de dióxido de niobio NbO<sub>2</sub> en las películas obtenidas. Por último, la señal ubicada en 204.2 eV, está asociada a un estado de oxidación Nb<sup>2+</sup>, lo que demuestra la presencia de monóxido de niobio NbO en nuestras muestras [19, 20].

En la **Figura 3.21** se presentan los espectros de alta resolución de la muestra SBN50 650. En el espectro del nivel Ba 3d, podemos ver que se presenta el mismo doblete que fue discutido en la muestra anterior, con un leve corrimiento 0.3 eV en ambos picos, manteniendo la misma diferencia energética entre ellos.



**Figura 3.21** Espectros XPS de alta resolución de la muestra SBN50 650, de los niveles energéticos a) Ba 3d, b) Sr 3d, c) O 1s y d) Nb 3d

Se identifica un comportamiento parecido en el espectro del nivel Sr 3d, en el que se vuelven a observar los dos dobletes identificados en la muestra anterior pero ahora con un corrimiento de 1 eV hacia energías mayores.

En el caso del nivel O 1s se observa una disminución en la intensidad del pico de menor energía (ubicado a 529.9 eV) correspondiente a los átomos de oxígeno dentro de

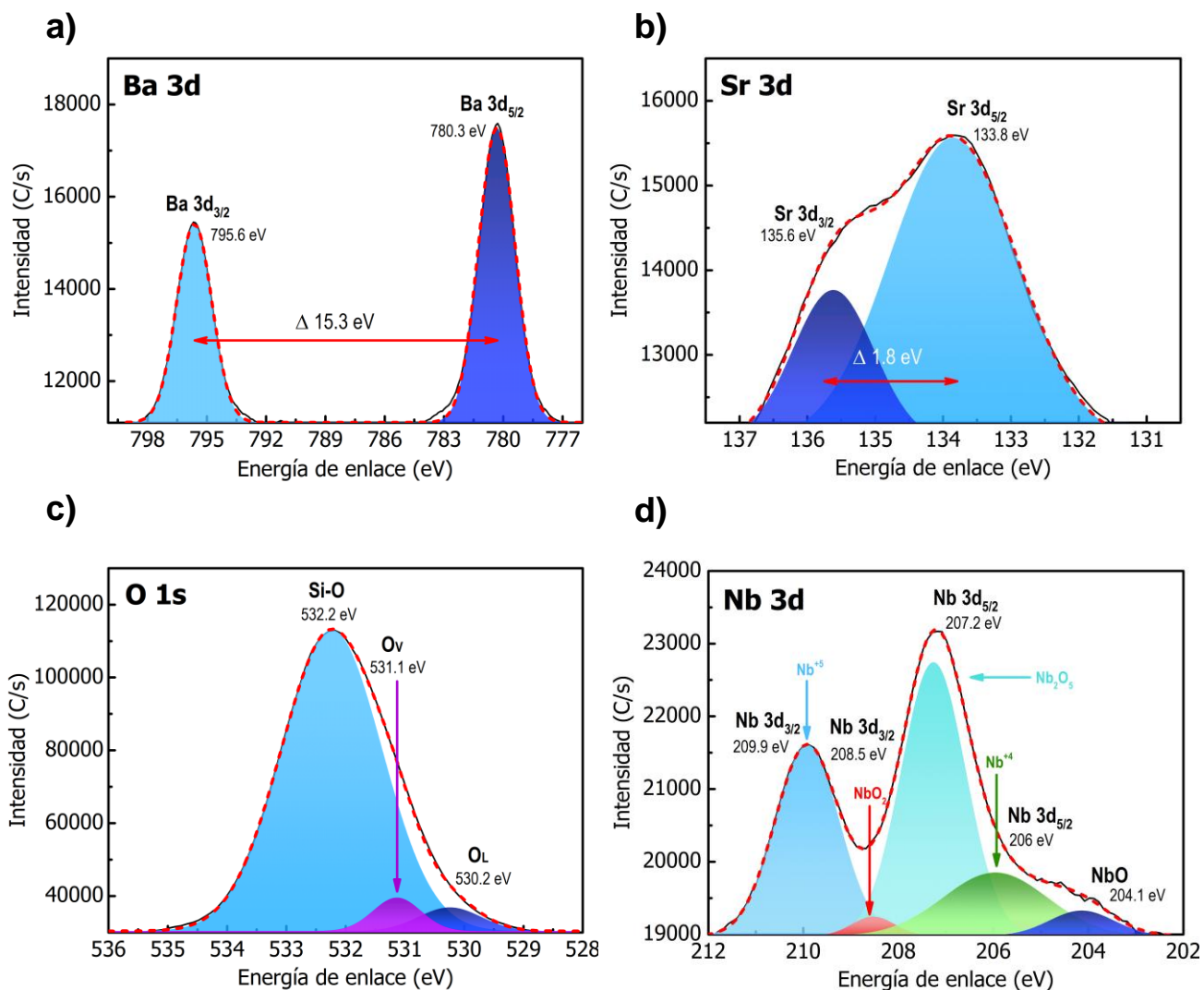
la red cristalina del SBN, y, por el contrario, existe un aumento considerable en la intensidad de la señal correspondiente a las vacancias de oxígeno, ubicada en la posición 530.9 eV.

Finalmente, la deconvolución del espectro del nivel Nb 3d para esta película nos comprueba la desaparición del doblete correspondiente al Nb<sup>4+</sup>, dejándonos únicamente las señales del doblete principal y la del pico atribuido a monóxido del niobio, ubicado en la energía de enlace de 204.4 eV con una intensidad considerablemente mayor.

Para finalizar con las muestras del experimento 1, en la **Figura 3.22** se presentan los espectros de alta resolución de la muestra SBN75 650.

En la **Figura 3.22 b)** se muestra el espectro XPS de alta resolución del nivel Sr 3d de la película, en el cual, a diferencia de los espectros anteriores, se identificó únicamente el doblete de los enlaces Sr-O (en las posiciones 135.6 eV para el Sr 3d<sub>3/2</sub> y en 133.8 eV para el Sr 3d<sub>5/2</sub>) con una diferencia energética de 1.8 eV entre ambos picos. Esto nos indicaría la desaparición de las especies superficiales de compuestos de estroncio y una mayor incorporación de dicho elemento en la red del material.

Además, para el espectro del Nb 3d se puede apreciar la reaparición del doblete Nb<sup>4+</sup> en las posiciones 208.5 eV y 206 eV, indicando nuevamente la presencia del dióxido de niobio NbO<sub>2</sub> en la muestra.



**Figura 3.22** Espectros XPS de alta resolución de la muestra SBN75 650, de los niveles energéticos a) Ba 3d, b) Sr 3d, c) O 1s y d) Nb 3d

Para analizar la composición de las muestras de este experimento, en la **Tabla 3.1** se muestran los porcentajes atómicos encontrados en cada una.

**Tabla 3.1** Composición atómica porcentual de las muestras del experimento 1

Muestra	% atómico de estroncio	% atómico de bario	% atómico de niobio	% atómico de oxígeno	% atómico de silicio
SBN25 650	0.95	0.44	0.9	44.71	53.01
SBN50 650	0.97	0.16	0.44	39.49	58.94
SBN75 650	1.65	0.21	0.96	35.1	62.08

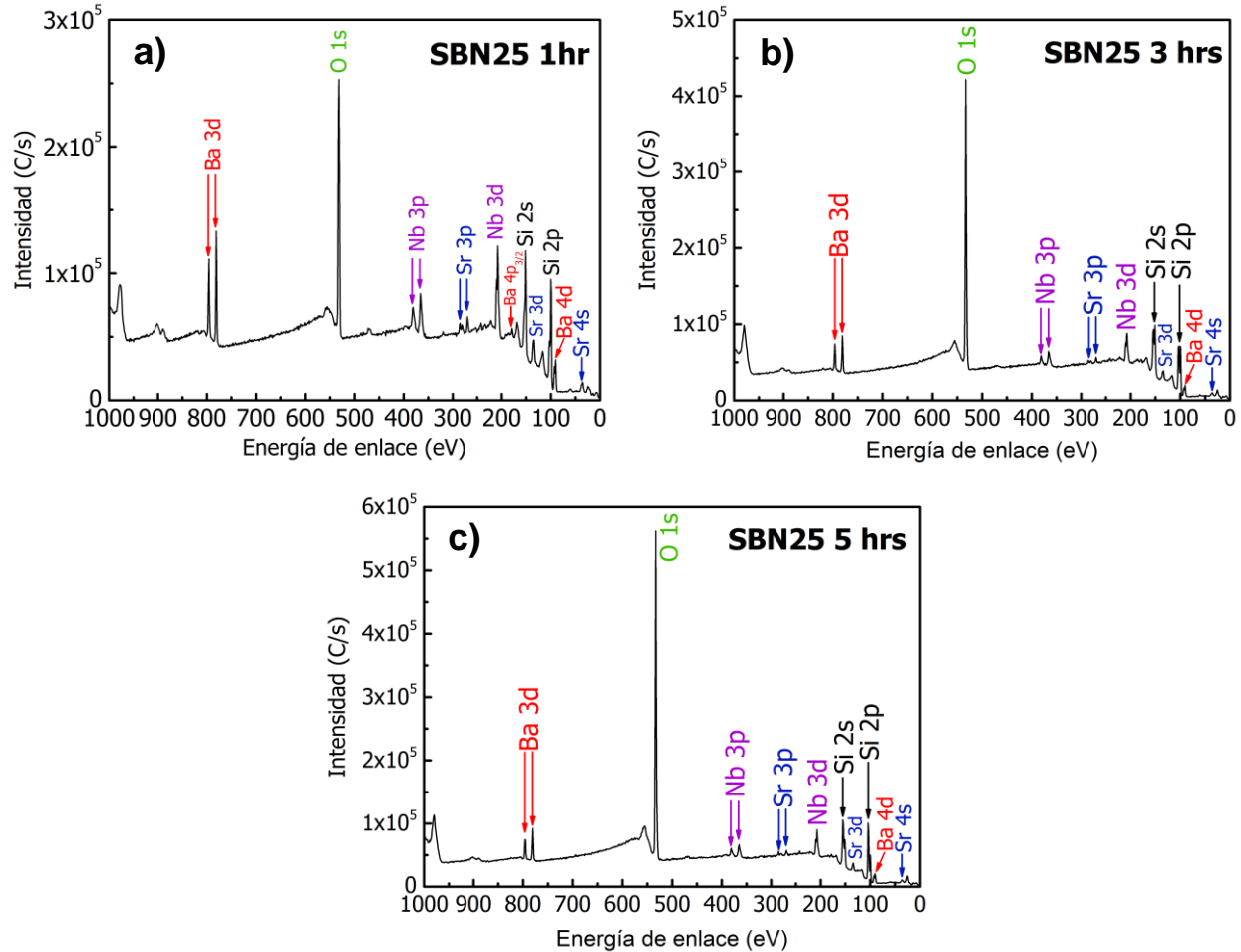
En este análisis podemos apreciar un alto porcentaje atómico de silicio (de más del 50%), lo que indica que el material depositado no cubre en su totalidad el sustrato, tal y como se observó en las micrografías SEM, puesto que las películas de SBN se encuentran en forma de islas dispersas a lo largo del sustrato de silicio, dejando gran área del silicio vacía.

Este hecho también podría explicar la gran intensidad de los picos del enlace Si-O en los espectros del nivel O 1s y el alto porcentaje atómico de oxígeno presente en las muestras, pues gran parte de su superficie es óxido de silicio que se ha generado en los espacios descubiertos entre las películas del material.

Otra conclusión que podemos establecer es que las proporciones volumétricas utilizadas en las soluciones precursoras no tienen un efecto directamente proporcional en los porcentajes atómicos de las muestras. Por ejemplo, la muestra SBN25 en la que se usó una proporción volumétrica de 25:75:200 de soluciones Sr:Ba:Nb, presenta en cambio una proporción atómica porcentual de 68:32:95 en la muestra, con una reducción considerable de la presencia de bario y de niobio que la que se tiene en las soluciones precursoras.

Debido a estos resultados, y en conjunto con los encontrados por XRD, en los experimentos consecuentes se hicieron variaciones en las soluciones precursoras utilizadas, con el fin de aumentar la presencia de bario en las muestras y se favoreciera la cristalización del SBN.

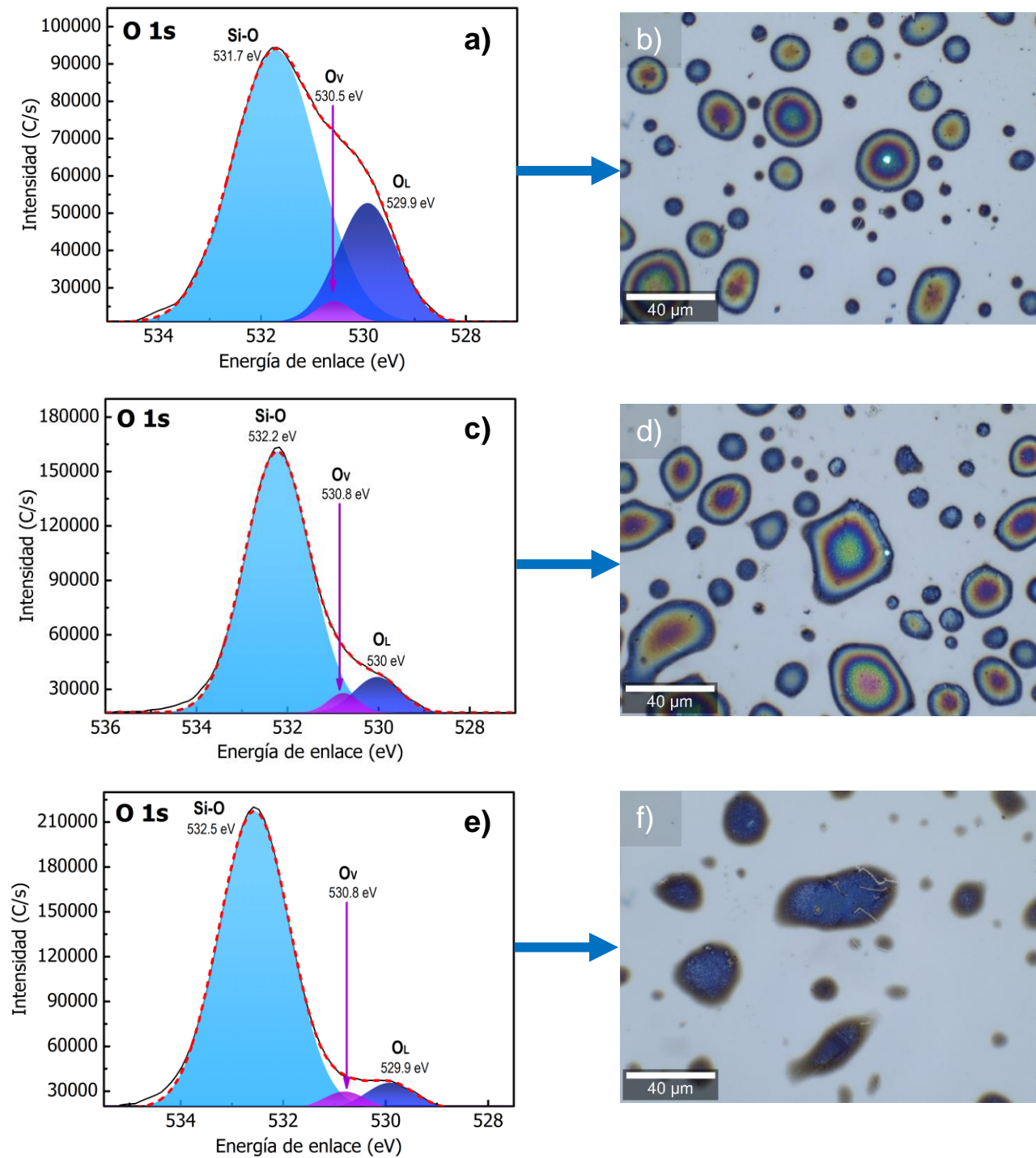
Continuando con el análisis XPS, en la **Figura 3.23** se presentan los espectros de reconocimiento de las muestras del experimento 2 tratadas a diferentes tiempos de recocido.



**Figura 3.23** Espectros XPS de las muestras a) SBN25 1hr, b) SBN25 3 hrs y SBN25 5 hrs

Como se puede apreciar en los espectros de estas muestras, conforme aumentó el tiempo de tratamiento térmico, mayor fue la intensidad del pico del nivel O 1s, y menor fue la intensidad de los picos de los demás elementos. Como consecuencia, se observa la desaparición del pico del nivel energético Ba 4p<sub>3/2</sub> a partir de la muestra tratada a 3 horas.

Para explicar este comportamiento, en la **Figura 3.24 a), c) y e)** se muestra la deconvolución de los espectros de alta resolución de los niveles O 1s de las muestras de este experimento.



**Figura 3.24** Espectros XPS de alta resolución del nivel O1s, de las muestras a) SBN25 1hr, c) SBN25 3 hrs y e) SBN25 5 hrs. Imágenes tomadas con el microscopio del equipo Raman de las muestras b) SBN25 1hr, d) SBN25 3 hrs y f) SBN25 5 hrs.

Al hacer esta comparación, es claro que conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico de las muestras, también aumenta la intensidad del pico ubicado

alrededor de 532 eV que corresponde a la señal de los enlaces Si-O, lo que nos indica que en dichas muestras los átomos de oxígeno enlazados al sustrato de silicio se encuentran en una mayor medida que aquellos átomos de oxígeno que se encuentran enlazados dentro de la red cristalina del SBN.

Este comportamiento, sumado a la reducción de la intensidad de los picos de los demás elementos dentro las muestras, se puede explicar al analizar las micrografías de las películas depositadas en cada muestra (**Figura 3.24 b), d) y f)**), en las que es evidente que al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, estas disminuyen su grosor, perdiendo los anillos de colores que las componen hasta llegar al punto en que su superficie se encuentra llena de poros y con fracturas que dejan al descubierto la oblea de silicio que se encuentra debajo.

Cabe recalcar que, a pesar de que disminuye la intensidad de los picos de Sr, Ba y Nb, el perfil de estos sigue siendo el mismo, presentando las mismas señales encontradas en los espectros deconvolucionados de la muestra SBN75 650, con ligeras variaciones en sus intensidades.

En la **Tabla 3.2** se muestra la composición atómica de las muestras de este experimento.

**Tabla 3.2** Composición atómica porcentual de las muestras del experimento 2

Muestra	% atómico de estroncio	% atómico de bario	% atómico de niobio	% atómico de oxígeno
SBN25 1hr	4.19	1.63	10.34	83.82
SBN25 3hrs	2.12	0.69	4.53	92.65
SBN25 7hrs	1.34	0.55	3.64	94.44

Al igual que en las muestras del experimento 1, el porcentaje atómico del silicio era considerablemente alto, por lo que se omitió dicho elemento del análisis composicional con el fin de obtener resultados representativos de las películas.

Como se aprecia en la tabla, conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico hay una disminución de los porcentajes de estroncio, bario y niobio, lo que concuerda con la disminución en las intensidades de dichos picos en el espectro de reconocimiento.

Además, se nota una tendencia de aumento en el porcentaje atómico del oxígeno, lo que se podría deber a que el aumento en el tiempo de recocido favorece la oxidación de las especies que conforman tanto a las películas del material como al sustrato de silicio.

Pasando a las muestras del experimento 3, en la **Figura 3.25** se muestran los espectros deconvolucionados de los distintos niveles de energía de la película SBN2. En el espectro de reconocimiento de la muestra se puede observar que los picos de los distintos niveles energéticos de bario tienen una intensidad mucho mayor en comparación a los mismos picos de las muestras pasadas.

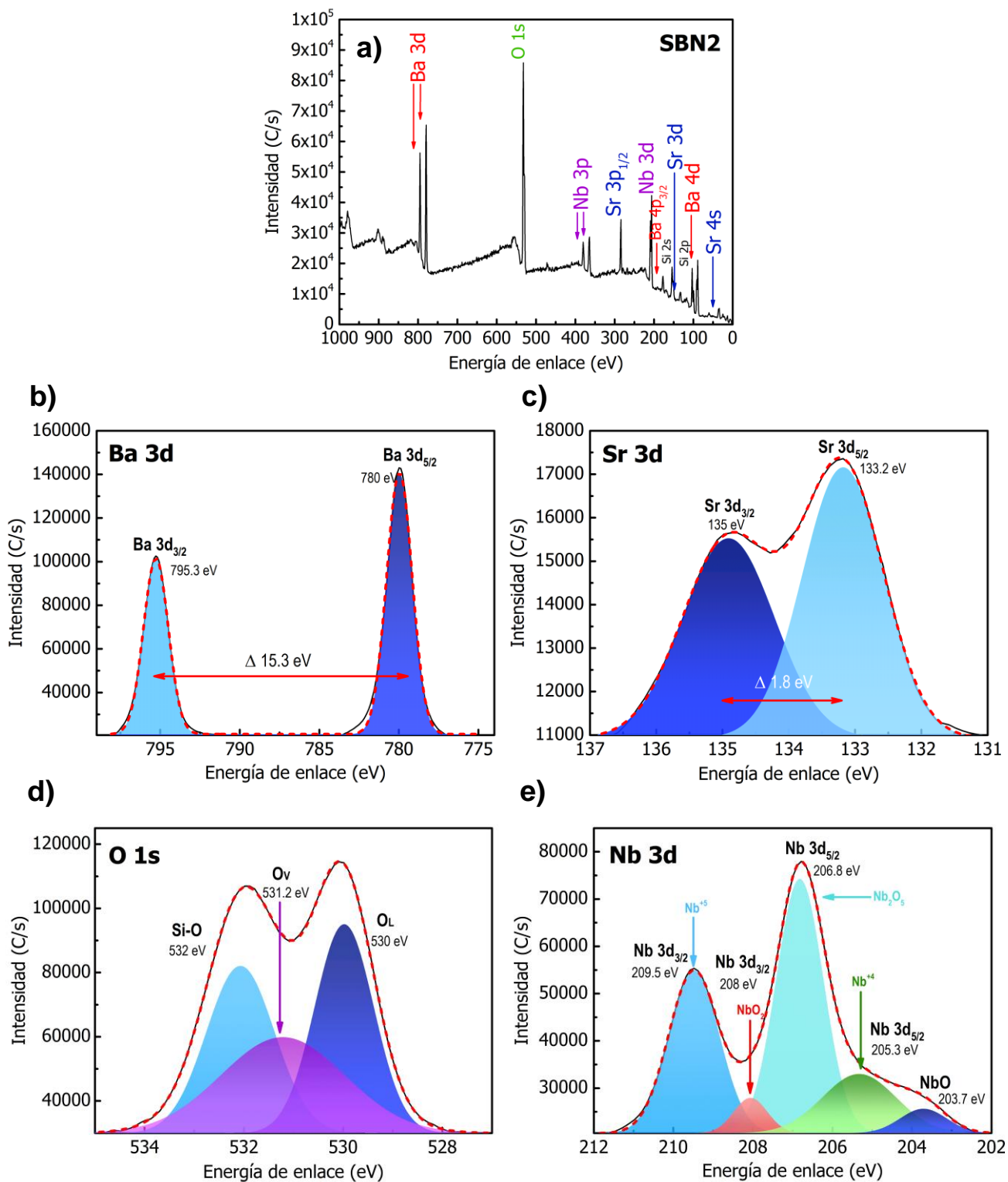
En la **Figura 3.25 d)** se presenta el espectro del nivel O 1s de la muestra, en el que se puede apreciar que, a diferencia de los espectros anteriores, en este el pico correspondiente a los átomos de oxígeno enlazados dentro de la red cristalina del SBN (ubicado en la posición de 530 eV) tiene una intensidad mayor que el pico correspondiente a los enlaces Si-O, lo que nos comprueba los resultados obtenidos por XRD que indicaban el aumento en la cristalinidad de esta muestra.

En la **Tabla 3.3** se presenta la composición atómica de esta muestra:

**Tabla 3.3** Composición atómica porcentual de la muestra SBN2

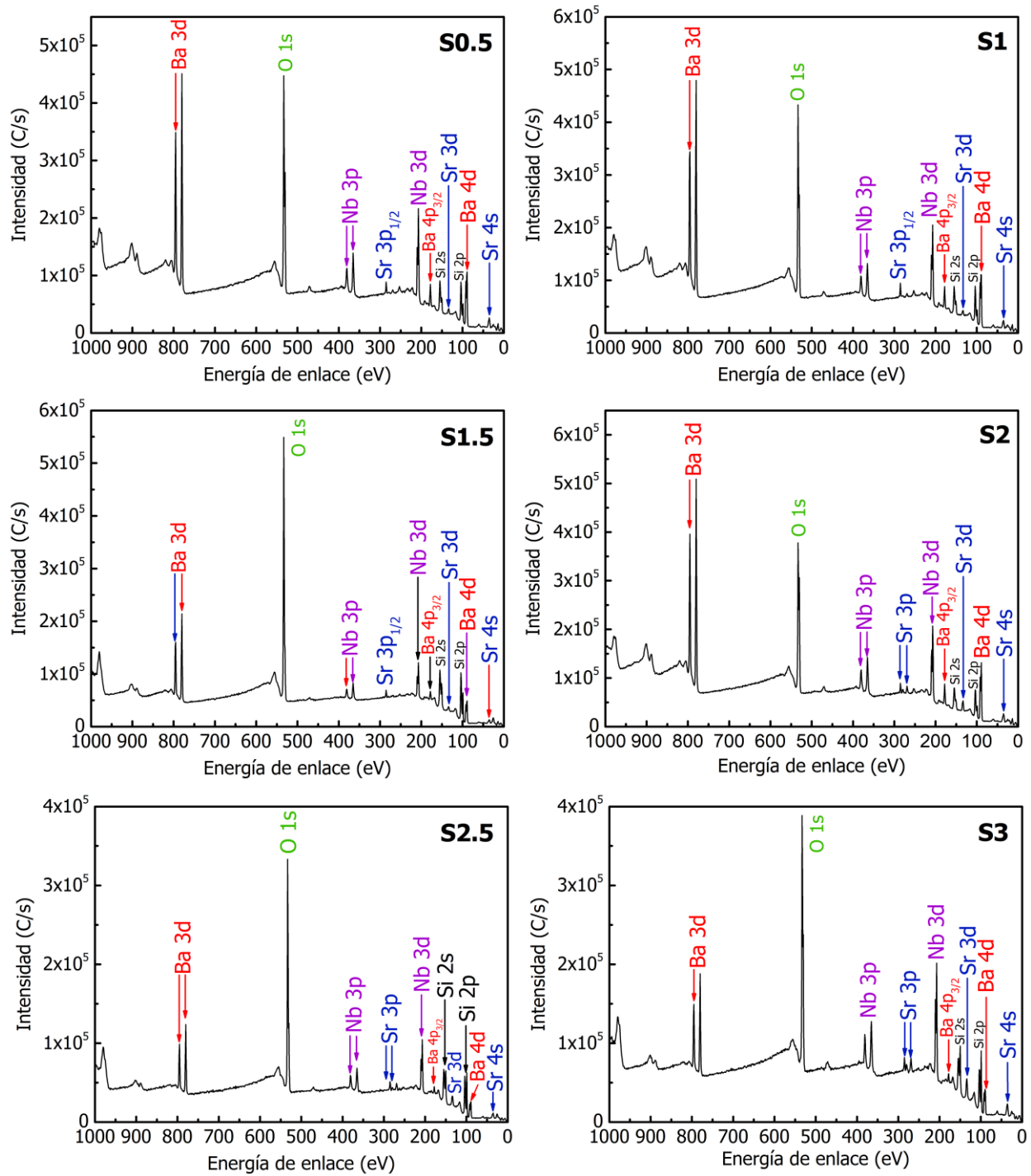
Muestra	% atómico de estroncio	% atómico de bario	% atómico de niobio	% atómico de oxígeno
SBN2	2.76	5.41	15.69	76.12

Los resultados de XPS arrojan porcentajes atómicos que muestran una relación de 1:2 entre el estroncio y el bario, con una proporción atómica de 33.8:66.2:192 (Sr:Ba:Nb), por lo que la estequiometría del material es muy cercana a la del compuesto  $\text{Sr}_{0.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , lo cual concuerda con la identificación de dicha fase en los resultados de difracción de rayos X.



**Figura 3.25** Espectros XPS de la muestra SBN2 a) de reconocimiento, b) del nivel energético Ba 3d, c) del nivel Sr 3d, d) del nivel O 1s y e) del nivel Nb 3d.

Finalmente, en la **Figura 3.26** se presentan los espectros de reconocimiento de las muestras de experimento 4, donde se varió la solución de estroncio utilizada.



**Figura 3.26** Espectros de reconocimiento de las seis muestras del experimento 4.

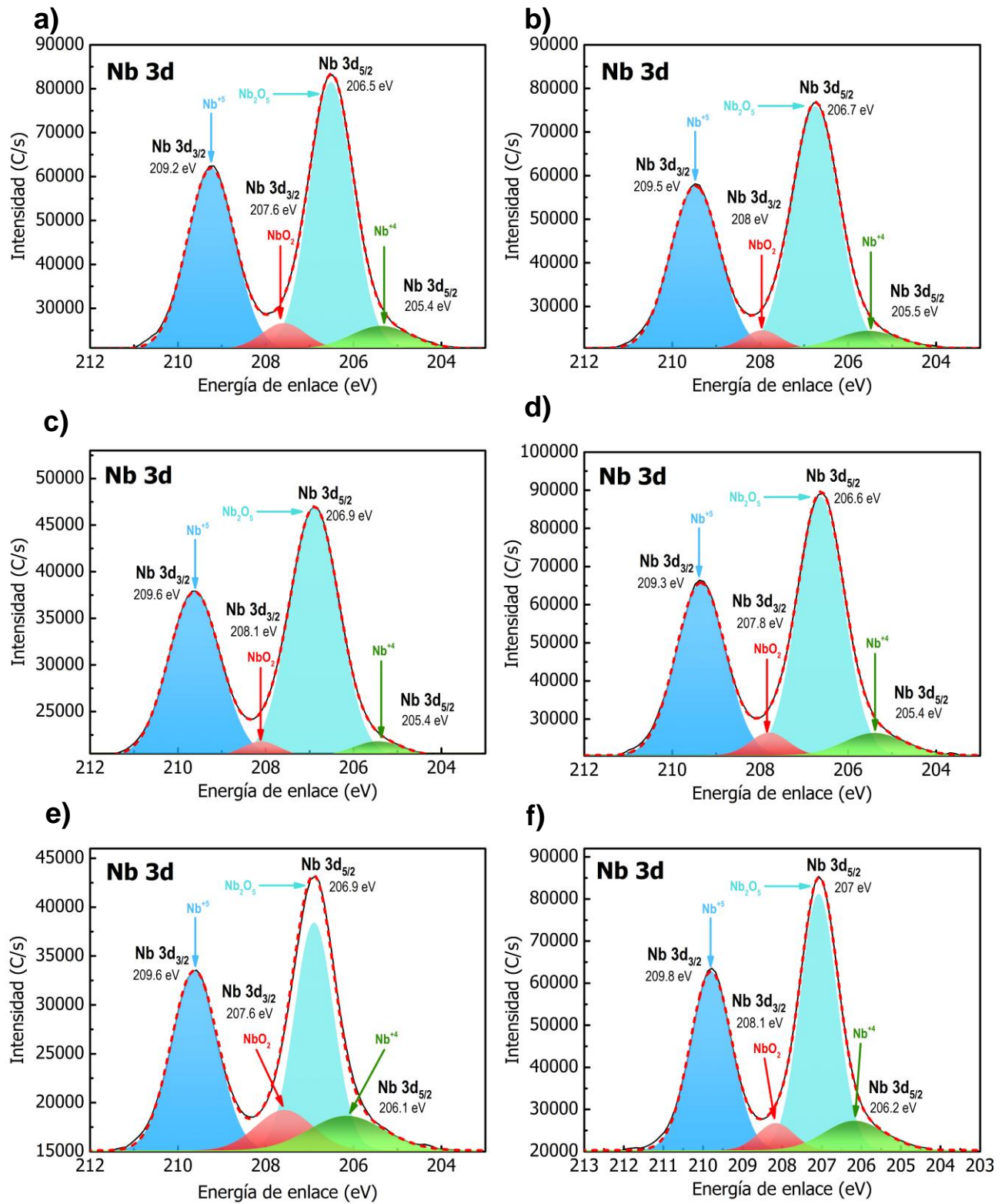
De acuerdo con los resultados composicionales de las muestras de este experimento (**Tabla 3.4**), el aumento en el volumen de solución de estroncio utilizado en las soluciones precursoras propicia un aumento en el porcentaje atómico de las películas depositadas, pues todas las muestras (excepto la muestra S1.5), presentan dicha tendencia.

**Tabla 3.4** Composición atómica porcentual de las muestras del experimento 4

Muestra	% atómico de estroncio	% atómico de bario	% atómico de niobio	% atómico de oxígeno
S0.5	0.98	3.46	10.26	85.3
S1	1.09	3.98	9.92	85.01
S1.5	0.98	1.71	4.68	92.63
S2	2.27	4.43	11.29	82.01
S2.5	2.54	1.41	6.94	89.11
S3	3.42	1.52	10.99	84.08

Otra observación que puede realizarse es que, a pesar de que el volumen de solución de bario fue el mismo en todas las muestras, su presencia en las películas no tiene este comportamiento, pues se obtienen porcentajes atómicos que van desde el 1.41% en la muestra S2.5 hasta el 4.43% en la muestra S2.

Los espectros de alta resolución del nivel Nb 3d de las muestras de este experimento se presentan en la **Figura 3.27**. En todos se aprecia la desaparición del pico a 204 eV encontrado en las muestras anteriores, lo que nos indica la ausencia de monóxido de niobio en las películas de este experimento, además de una disminución en las intensidades del doblete Nb<sup>4+</sup>, lo que implica una disminución del compuesto NbO<sub>2</sub>.



**Figura 3.27** Espectros XPS de alta resolución del nivel Nb 3d de las muestras a) S0.5, b) S1, c) S1.5, d) S2, e) S2.5 y f) S3.

### 3.5 Bibliografia

- [1] Podlozhenov, S., Graetsch, H. A., Schneider, J., Ulex, M., Wöhlecke, M., & Betzler, K. (2006). Structure of strontium barium niobate  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) in the composition range  $0.32 \leq x \leq 0.82$ . *Structural science*, 62(6), 960-965.
- [2] Sunshine, S. A., Hessen, B., Siegrist, T., Fiory, A. T., & Waszczak, J. V. (1991). Structure and Properties of Reduced Early Transition Metal Oxide Single Crystals Grown from Borate Fluxes. In *EPRINTS-BOOK-TITLE*. University of Groningen, Stratingh Institute for Chemistry.
- [3] Köhler, J. +., Simon, A., Hibble, S. J., & Cheetham, A. K. (1988). A single-crystal and synchrotron powder X-ray refinement of the structure of  $\text{SrNb}_8\text{O}_{14}$ , a new oxoniobate containing  $\text{Nb}_6$  octahedra. *Journal of the Less Common Metals*, 142, 123-133.
- [4] Yan, C., Su, Z., Zhao, Z., & Zhou, Y. (2025). Color stability of the abrasive Si/SiO<sub>2</sub> films. *Ceramics International*, 51(6), 7576-7583.
- [5] Workie, A. B., Ningsih, H. S., & Shih, S. J. (2023). An comprehensive review on the spray pyrolysis technique: Historical context, operational factors, classifications, and product applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 170, 105915.
- [6] Anasser, I., Daoud, M., Zegzouti, A., & Afqir, M. (2024). Synthesis, characterization, and dielectric properties of Y-doped strontium bismuth niobate ( $\text{SrBi}_2-x\text{Y}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ) ceramics: a lead-free ferroelectric alternative with enhanced performance. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 61(4), 661-672.
- [7] Peng, L., Jiang, K., Zhang, J., Hu, Z., Wang, G., Dong, X., & Chu, J. (2015). Temperature-dependent phonon Raman scattering and spectroscopic ellipsometry of pure and Ca-doped  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ferroelectric ceramics across the phase transition region. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(3), 035307. doi:10.1088/0022-3727/49/3/035307
- [8] Kasprowicz, D., Lapinski, A., Runka, T., Speghini, A., & Bettinelli, M. (2009). Vibrational investigations of lanthanide doped strontium barium niobate (SBN) crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 30–33. doi:10.1016/j.jallcom.2008.11.096

- [9] Luk, C., Mak, C., & Wong, K. (1997). Characterization of strontium barium niobate films prepared by sol–gel process using 2-methoxyethanol. *Thin Solid Films*, 298(1-2), 57–61. doi:10.1016/s0040-6090(96)09136-5
- [10] Ho, M. M. T., Mak, C. L., & Wong, K. H. (1999). Raman scattering and X-ray diffraction investigations of sol–gel derived SBN powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(6-7), 1115–1118. doi:10.1016/s0955-2219(98)00385-9
- [11] de Lima Nascimento, J. F., Leyer Ruiz, Y., da Cunha Mendes, O., & Costa Batista, F. M. (2024). BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> at Room Temperature by Ball Milling Method: Structural, Optical, Morphology, and Electrochemistry Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(46), 20020–20033. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c02578>
- [12] Kumari, C., Gopal, R., Yadav, H. et al. SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Dy<sup>3+</sup>: a single phase warm white light emitting phosphor for solid-state lighting. *J Mater Sci: Mater Electron* 35, 638 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10854-024-12396-9>
- [13] Wang, J. L., Vilquin, B., Gautier, B., Dezanneau, G., & Barrett, N. (2015). Surface atomic and chemical structure of relaxor Sr<sub>0.63</sub>Ba<sub>0.37</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(001). *Applied Physics Letters*, 106(24), 242901. doi:10.1063/1.4922773
- [14] Cavallaro, A., Wilson, G. E., Kerherve, G., Cali, E., van den Bosch, C. A. M., Boldrin, P. Agüero, A. (2021). Analysis of H<sub>2</sub>O-induced surface degradation in SrCoO<sub>3</sub>-derivatives and its impact on redox kinetics. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(43), 24528–24538. <https://doi.org/10.1039/d1ta04174f>
- [15] Crumlin, E. J., Mutoro, E., Liu, Z., Grass, M. E., Biegalski, M. D., Lee, Y.-L., Shao-Horn, Y. (2012). Surface strontium enrichment on highly active perovskites for oxygen electrocatalysis in solid oxide fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 5(3), 6081. doi:10.1039/c2ee03397f
- [16] Hernández Simón, Zaira J., et al. “Outstanding Photoelectrical Response in BiFeO<sub>3</sub> Hollow Microspheres Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique.” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 955, Sept. 2023, p. 170215, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170215>

- [17] Zhang, Y., Zhu, L., Chen, L., Liu, L., & Ye, G. (2019). Influence of Magnesia on Demoulding Strength of Colloidal Silica-Bonded Castables. *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE*, 58(1), 32–37. doi:10.1515/rams-2019-0008
- [18] Dhamdhere, A. R., Hadamek, T., Posadas, A. B., Demkov, A. A., & Smith, D. J. (2016). Structural characterization of niobium oxide thin films grown on SrTiO<sub>3</sub>(111) and (La,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub>(111) substrates. *Journal of Applied Physics*, 120(24), 245302. doi:10.1063/1.4972830
- [19] Chukwuike, V. I., et al. "Surface and Electrochemical Corrosion Analysis of Niobium Oxide Film Formed in Various Wet Media." *Applied Surface Science Advances*, vol. 4, 1 June 2021, p. 100079, <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100079>
- [20] Verjauw, J., Potočnik, A., Mongillo, M., Acharya, R., Mohiyaddin, F., Simion, G., ... Radu, I. (2021). Investigation of Microwave Loss Induced by Oxide Regrowth in High-Q Niobium Resonators. *Physical Review Applied*, 16(1). doi:10.1103/physrevapplied.16.014018

# Capítulo 4:

## Resultados de caracterizaciones fotoeléctricas

---

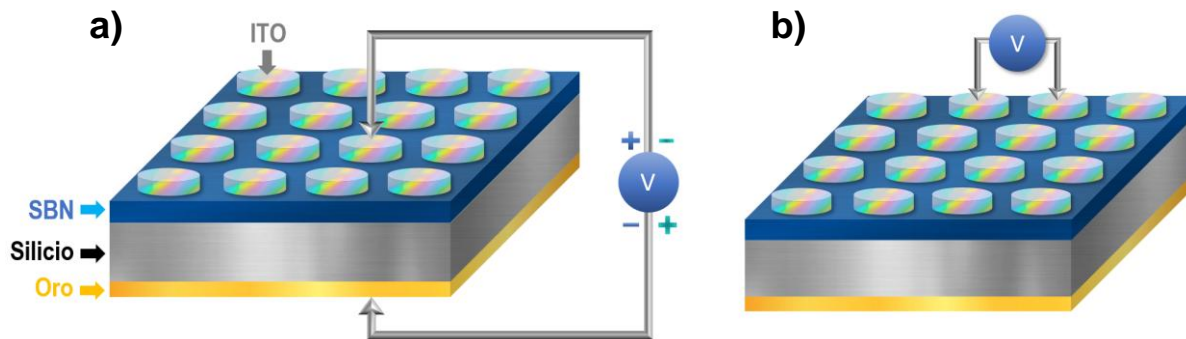
#### 4.1 Mediciones de Corriente vs. Voltaje (I-V)

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

Las mediciones eléctricas (I-V) se realizaron con un equipo de caracterización de semiconductores de la marca Keithley modelo 4200A. Para obtener la información requerida se efectuaron barridos de voltaje con un paso de voltaje fijo de 25 mV, el cual fue utilizado para todas las mediciones.

Las mediciones se realizaron de forma vertical, es decir, las terminales de conexión del equipo se colocaron una sobre un contacto de ITO y otra sobre el contacto de oro que se encuentra en la parte inferior de la oblea de silicio (**Figura 4.1 a**)), esto con el objetivo de analizar el comportamiento eléctrico de toda la estructura MOS.

También se realizaron mediciones en configuración horizontal, es decir, donde las terminales de conexión del equipo se colocaron sobre dos contactos de ITO de manera contigua (**Figura 4.1 b**)).



**Figura 4.1** Representación esquemática del arreglo para las mediciones eléctricas a) verticales y b) horizontales

Para las mediciones eléctricas, primero se realizó un barrido de voltaje de 0 a 30 V y, posteriormente, de 0 a -30 V, obteniéndose así el comportamiento eléctrico completo en un rango de -30 V a 30 V. Únicamente para las muestras del experimento 4 el rango del barrido de voltaje fue modificado, dado que estas muestras mostraron una alta conducción eléctrica a bajos voltajes.

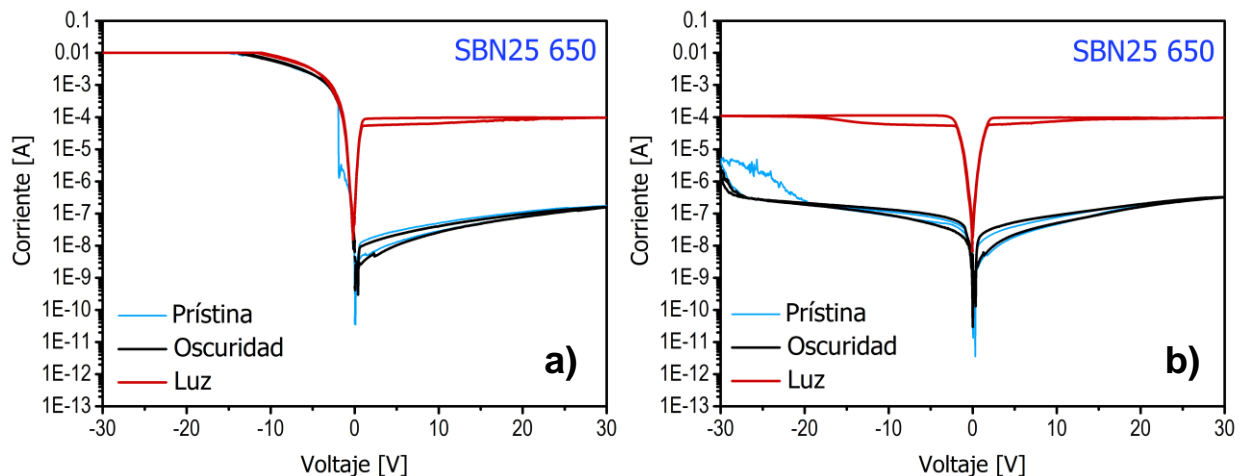
Es importante mencionar que se aplicó un “barrido dual”, que consiste en aumentar el voltaje hasta el valor máximo y posteriormente disminuirlo para volver a la posición inicial, con la finalidad de observar si existía la presencia de histéresis en las mediciones, es decir, un cambio en el comportamiento de la corriente entre el barrido de voltaje de ida y el de vuelta.

La primer curva medida en los dispositivos se denominó medición prístina la cual 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 bajo las mismas condiciones, la cual se denominó medición en oscuridad, y finalmente, se realizó una medición en la cual se le aplicó una luz LED blanca al dispositivo, con una lámpara de 5 mW/cm<sup>2</sup> de potencia, la cual fue denominada medición con luz.

De cada una de las muestras realizadas fueron medidos 9 dispositivos, de los cuales, se muestra un resultado representativo de cada muestra en configuración vertical y en horizontal. 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.

### Experimento 1

En la **Figura 4.2** se exponen las curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 650.



**Figura 4.2** Curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 650 a) en configuración de medición vertical y b) horizontal.

En la **Figura 4.2 a)** se aprecia que tanto la medición en oscuridad como la medición en luz dieron como resultado curvas características de un capacitor MOS con un sustrato tipo p, en las que se observa la región de acumulación con un mayor nivel de corriente en polarización negativa, y las regiones de agotamiento e inversión en polarización positiva [1-3].

En la medición en oscuridad se aprecia que la región de agotamiento abarca aproximadamente hasta 0.6 V y posteriormente se encuentra la región de inversión. Por su parte, en la medición en luz la región de agotamiento es mayor, abarcando hasta 1 V, aproximadamente.

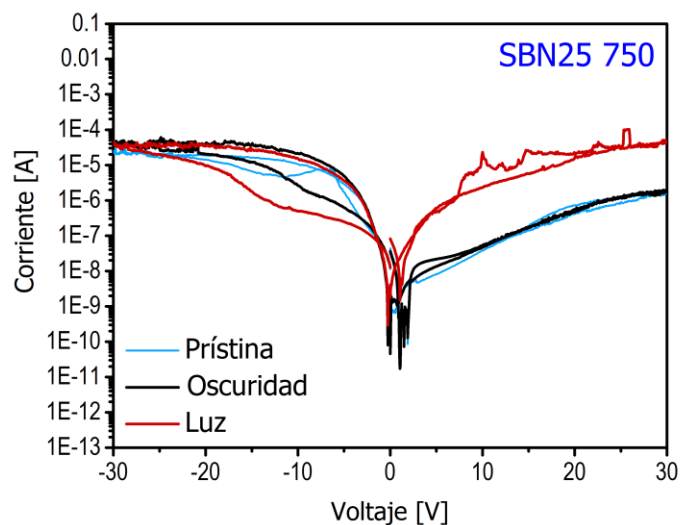
En la región de inversión el crecimiento de la corriente presenta una tendencia lineal conforme aumenta el voltaje, por lo que no existe una diferencia notable entre la zona de inversión débil y la zona de inversión fuerte. Además, en ambas mediciones se presentan efectos de histéresis entre 1 y 20 volts, con un efecto ligeramente mayor en la medición en oscuridad.

Al comparar el comportamiento eléctrico del dispositivo en condiciones de luz y oscuridad se observa que al inicio de la medición (en 0 V) hay una diferencia en el valor de la corriente de casi dos órdenes de magnitud, encontrando una corriente mayor en la medición en luz. Dicha diferencia se vuelve más notable en la zona de polarización positiva, en la que se alcanza una diferencia de casi tres órdenes de magnitud entre ambas, demostrando un efecto de fotoconducción en la muestra. Esta corriente fotogenerada presenta un crecimiento en la región de inversión hasta alcanzar una saturación de corriente, a un valor máximo de aproximadamente 0.1 mA.

En la **Figura 4.2 b)** se presenta la medición horizontal de esta misma muestra (SBN25 650), en la cual igualmente se presentan las mediciones en condiciones de luz y oscuridad. En este gráfico se puede apreciar que las curvas I-V medidas son simétricas en ambas polarizaciones, puesto que para este arreglo sólo existe la contribución de la película de SBN en el camino de la corriente.

En condiciones de oscuridad se presenta una corriente máxima de  $0.31 \mu\text{A}$  en polarización positiva, mientras que en polarización negativa se presenta un aumento exponencial de la corriente en el rango de  $-27 \text{ V}$  a  $-30 \text{ V}$  alcanzando un valor de  $1.8 \mu\text{A}$ . Por su parte, en la medición en luz se alcanzan valores de  $97 \mu\text{A}$  en polarización positiva y de  $110 \mu\text{A}$  en negativa, por lo que podemos apreciar una diferencia de dos órdenes de magnitud entre ambas mediciones, lo que nuevamente nos demuestra un efecto fotoconductor en la muestra.

En este arreglo también se observan efectos de histéresis en el rango de  $-20$  a  $20$  volts tanto en la medición de oscuridad como en la de luz, aunque con un efecto mayor en la primera.



**Figura 4.3** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 750

En la **Figura 4.3** se presentan las curvas I-V representativas de la muestra SBN50 750, en la que se aprecia un comportamiento diferente al de la muestra tratada a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

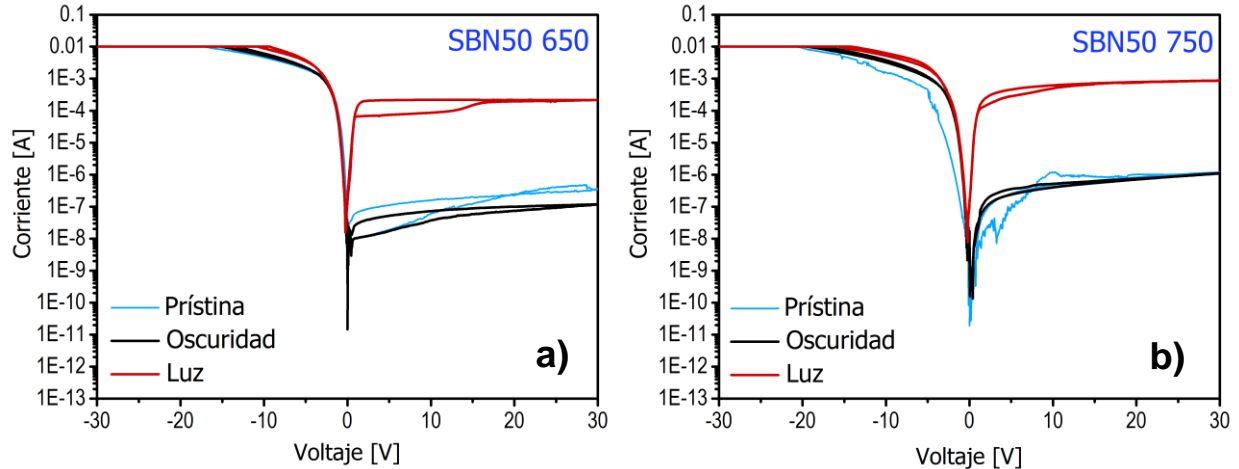
En esta podemos contemplar que la medición en oscuridad presenta un perfil correspondiente a una estructura MOS con sustrato tipo P, en la que se observa la región de acumulación en polarización negativa, alcanzando una corriente mayor que la alcanzada en polarización positiva. Al inicio de esta medición hallamos que el mínimo de la corriente no se encuentra posicionada en  $0 \text{ volts}$ , pues se presenta una caída abrupta de la corriente en aproximadamente  $-250 \text{ mV}$ , lo que podría estar indicando la existencia

de un campo eléctrico interconstruido, que se opone al campo eléctrico externo, por lo que se necesita un voltaje adicional para ser compensado. Este fenómeno se puede explicar por los defectos e impurezas presentes en el material, los cuales propician la acumulación de carga en las interfaces de la estructura [4].

Por su parte, en polarización positiva se observan varias caídas de corriente en 1, 1.3, 1.5 y 1.9 volts, para posteriormente aumentar hasta un valor máximo de 1.6  $\mu\text{A}$ . En esta medición también se aprecian efectos de histéresis en el rango de 2.1 a 8.5 volts, pero menor que la presentada en polarización negativa.

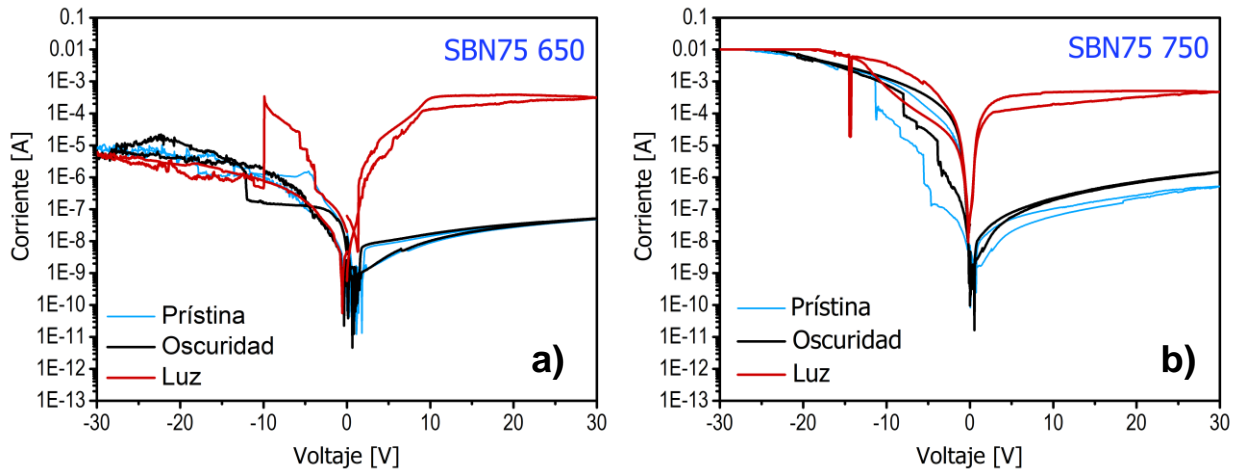
En el caso de la medición en luz se identifica un comportamiento mucho más simétrico entre ambas polarizaciones, con una corriente máxima de 45  $\mu\text{A}$  en polarización negativa y de 100  $\mu\text{A}$  en polarización positiva. En la polarización negativa se observa una caída abrupta de corriente alrededor de los -246 mV, para después subir de nuevo y dar paso a un bucle de histéresis de casi dos órdenes de magnitud en el intervalo de 1.5 hasta 30 volts, lo que da como resultado una diferencia de más de un orden de magnitud para las corrientes de inicio y final de la medición. Por su parte, en polarización positiva también se presentan efectos de histéresis con pequeñas fluctuaciones en la corriente en el intervalo de 7 a 23 volts y un salto abrupto de corriente de alrededor de 70  $\mu\text{A}$  entre 25 y 26 volts. En su camino de vuelta se presentan dos caídas de corriente en 1 y 1.3 volts, lo que da como resultado una diferencia de casi dos órdenes de magnitud para las corrientes de inicio y final de la medición.

En la **Figura 4.4** se presentan las curvas I-V de las estructuras construidas con las muestras SBN50 650 y SBN50 750 en las que encontramos un comportamiento similar al del presentado en la muestra SBN25 650, pues se aprecia un perfil característico de un capacitor MOS con un sustrato tipo p, con la región de acumulación en polarización negativa y la región de agotamiento y saturación en polarización positiva.



**Figura 4.4** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido a) la muestra SBN50 650 y b) SBN50 750.

En ambas muestras se aprecia el efecto de fotoconducción, con una diferencia de corriente máxima entre las mediciones de oscuridad y luz de tres órdenes de magnitud para la muestra tratada a 650 °C y de dos órdenes de magnitud para la muestra tratada a 750 °C. Además, se aprecian efectos de histéresis en la polarización positiva de ambas muestras, tanto en luz como en oscuridad, con un efecto mayor en la muestra tratada a 650 °C en la que se presenta en el rango de 0.5 a 28 V.



**Figura 4.5** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra a) SBN75 650 y b) SBN75 750.

Finalmente, se muestran las curvas I-V representativas de las estructuras depositadas con la solución SBN75.

En la **Figura 4.5 a)** se presentan las curvas I-V de la muestra tratada a 650 °C, en la se aprecia que, a diferencia de las estructuras anteriores, únicamente las mediciones prístinas y en oscuridad presentan el comportamiento de un capacitor MOS.

En la medición prístina se tienen muchas fluctuaciones en la corriente, principalmente en polarización negativa, en el intervalo de -5 a -30 volts, además de que se pueden señalar dos caídas de corriente al principio de la medición en 100 y 450 mV. En polarización positiva encontramos varios saltos de corriente en el intervalo de 0 a 2 V, tanto en la corriente ascendente como en la descendente, y posteriormente encontramos un bucle de histéresis en el resto del barrido del voltaje, en el intervalo de 2 a 30 V, dando como resultado una diferencia de casi dos órdenes de magnitud entre las corrientes inicial y final de la medición.

La medición en oscuridad tiene un comportamiento muy parecido, pues se mantienen los mismos saltos de corriente en el intervalo de -0.5 a 1.5 V, además de que en polarización negativa se siguen presentando muchas fluctuaciones en la corriente, con un salto prominente alrededor de -12 volts. De igual forma, encontramos el mismo bucle de histéresis en polarización positiva en el intervalo de 2 a 30 V.

El comportamiento de la curva es diferente en la medición en luz, pues en esta se presentan valores equivalentes en los máximos de corriente en ambas polarizaciones. En el barrido de voltaje negativo se observa que en el primer tercio del rango de voltaje la corriente presenta un crecimiento escalonado, hasta llegar a los diez volts, en los que sufre una caída abrupta de casi tres órdenes de magnitud hasta un valor de 0.5  $\mu\text{A}$ , para posteriormente volver a subir muy lentamente hasta una corriente máxima de 5  $\mu\text{A}$ . Finalmente, en la corriente de vuelta se tiene una caída abrupta alrededor de los 550 mV.

La principal diferencia se aprecia en el barrido en polarización positiva, pues si bien se mantiene el bucle de histéresis entre 2 y 30 V, en esta sección se alcanzan valores máximos de corriente de casi 400  $\mu\text{A}$ , con lo que podemos decir que la muestra tiene un efecto fotoconductor con una diferencia de casi cuatro órdenes de magnitud en comparación con la medición en oscuridad.

En la **Figura 4.5 b)** se muestran las curvas I-V de la estructura que utiliza la muestra SBN75 750, las cuales presentan un comportamiento de un capacitor MOS con las regiones de acumulación, agotamiento e inversión bien definidas.

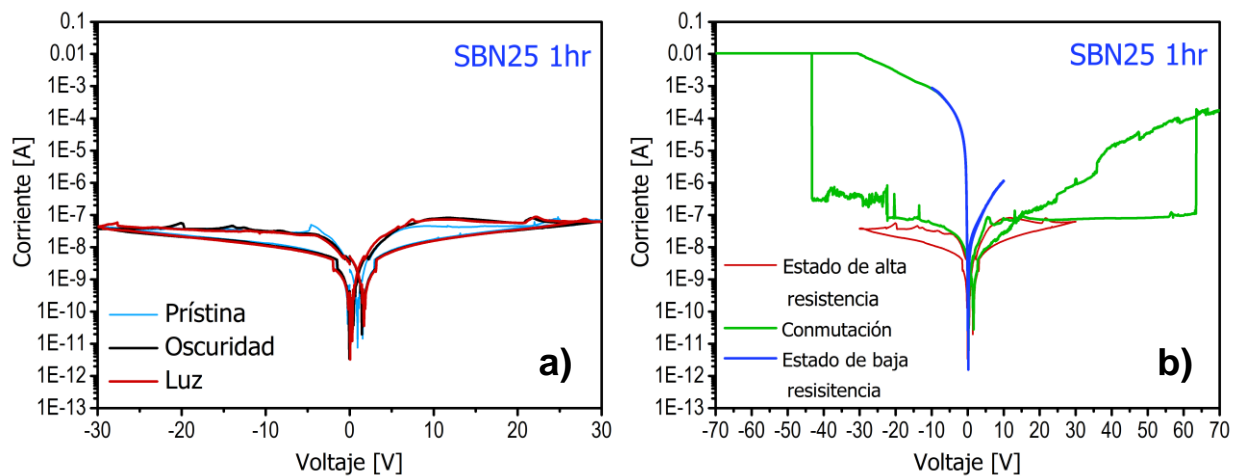
La medición prístina presenta bucles de histéresis en ambas polarizaciones, con un crecimiento escalonado de la corriente de ida en polarización negativa, en el intervalo de 0 a -15 V, la cual llega hasta el límite permitido por el equipo alrededor de los 30 V. Además, se perciben saltos de corriente de 0 a 1 volt en polarización positiva.

La curva de la medición en oscuridad mantiene el mismo comportamiento, con bucles de histéresis en ambas polarizaciones y saltos de corriente de 0 a 1 V.

En la medición en luz se observa una caída de voltaje en el barrido negativo de más de dos órdenes de magnitud, en el intervalo de -14.1 a -14.5 volts, para después volver a subir y alcanzar el límite de corriente de 10 mA. También podemos señalar un efecto fotoconductor en ambas polarizaciones, con un mayor efecto en polarización positiva (de casi tres órdenes de magnitud).

## Experimento 2

Continuando con el experimento 2, en la **Figura 4.6** se muestran las gráficas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 1hr.



**Figura 4.6** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 1hr a) En condición de oscuridad y luz y b) Medidas a diferentes barridos de voltaje.

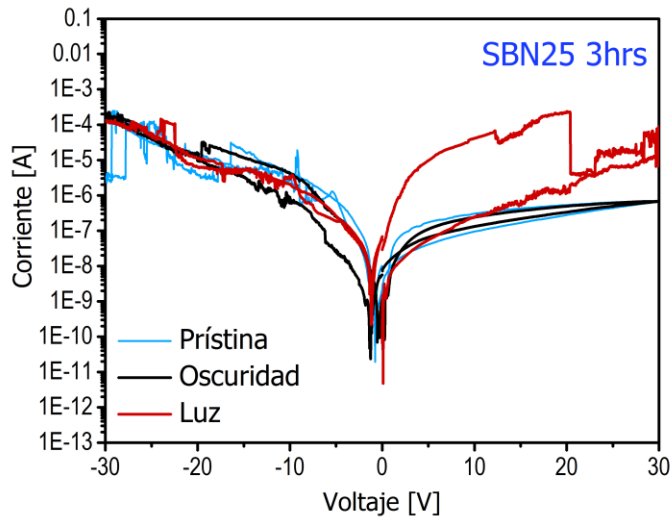
En la **Figura 4.6 a)** se presentan las curvas IV en condiciones prístinas, de oscuridad y de luz en un barrido de -30 a 30 volts, donde podemos apreciar que el comportamiento eléctrico no cambia para las tres condiciones, y es muy diferente al presentado en las muestras anteriores, mostrando una alta resistencia de la estructura con un máximo de corriente de 90 nA. Si bien la conducción es ligeramente mayor en el voltaje positivo, el comportamiento es bastante simétrico en ambas polarizaciones.

Se aprecian caídas de la corriente en el rango de -200 a 550 mV, además de una caída abrupta de la corriente de vuelta alrededor de 1.5 volts, debida nuevamente al campo eléctrico interconstruido mencionado anteriormente. También se percibe la presencia de bucles de histéresis a lo largo de los barridos en ambas polarizaciones, indicando la presencia de un posible efecto de conmutación resistiva [5].

Este efecto es confirmado con las mediciones mostradas en la **Figura 4.6 b)** en la que se muestra en color rojo una primera medición a un barrido de 30 V con un comportamiento igual al de las curvas de las mediciones anteriores, ejemplificando el estado de alta resistencia de la estructura (HRS). Posteriormente se realizó una segunda medición en el rango de -70 a 70 volts, en el cual los bucles de histéresis aumentan su área considerablemente, esto debido a que en esta medición ocurre un efecto de conmutación resistiva que causa que la estructura pase del estado de alta resistencia a un estado de baja resistencia (LRS). Este efecto de conmutación ocurre alrededor de 63 V en la polarización positiva, con un salto de corriente de aproximadamente tres órdenes de magnitud, mientras que para la polarización negativa se observan fluctuaciones en la corriente en el rango de -13 a -40 volts, hasta que la conmutación ocurre alrededor de -43 V con un salto de corriente de casi cinco órdenes de magnitud.

Después de haber alcanzado el estado de baja resistencia en el dispositivo, se procedió a realizar un barrido a 10 V, para corroborar el cambio en el comportamiento eléctrico dado este nuevo estado de resistencia. En este barrido podemos identificar una alta conducción de la estructura, mostrando un perfil asimétrico típico de una estructura MOS, con una corriente máxima de 0.89 mA en polarización negativa. En polarización positiva se alcanza una corriente mayor que la alcanzada en la medición de conmutación

a esos valores de voltaje, con un valor máximo de  $1.16 \mu\text{A}$ . Finalmente, en este barrido se observa una caída de corriente alrededor de  $200 \text{ mV}$ , nuevamente mostrando indicios de un campo eléctrico interconstruido presente en el material.



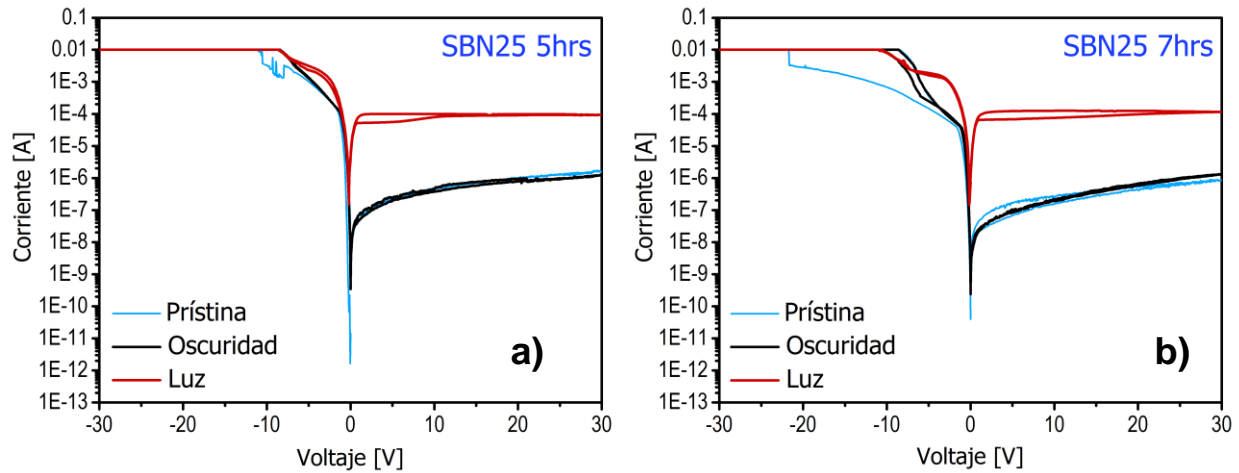
**Figura 4.7** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN25 3hrs

En la **Figura 4.7** se muestran las curvas I-V de la estructura MOS con la muestra SBN25 3hrs, las cuales muestran un comportamiento parecido a las curvas de la muestra SBN25 750. La medición prístina muestra muchas variaciones de corriente en polarización negativa, desde  $-5$  a  $-30$  volts, mientras que en polarización positiva se observa un bucle de histéresis en el rango de  $0.8$  a  $30$  volts.

En la medición en oscuridad se aprecian dos caídas de corriente alrededor de  $-0.5$  y  $-1.3$  volts, lo que da paso a un bucle de histéresis en el rango de  $-0.5$  a  $-20$  volts en polarización negativa, hasta llegar a un valor máximo de corriente de  $224 \mu\text{A}$ . Por su parte, en la polarización positiva existe un bucle de histéresis de  $2$  a  $30$  volts, con un valor máximo de corriente de  $0.67 \mu\text{A}$ .

En condiciones de luz el comportamiento es más simétrico en ambas polarizaciones: la corriente en polarización negativa muestra un comportamiento parecido al de las demás mediciones, con una caída abrupta alrededor de  $-1.2 \text{ V}$  y variaciones a lo largo de todo el barrido de voltaje, hasta llegar a un valor máximo de  $144$

$\mu\text{A}$ . Caso contrario se presenta en la polarización positiva, en la que se produce una fotocorriente con un valor máximo de  $227 \mu\text{A}$ , la cual sufre una caída abrupta de casi dos órdenes de magnitud en aproximadamente  $20 \text{ V}$ , produciendo efectos de histéresis y un gran número de variaciones en la corriente de vuelta.



**Figura 4.8** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra a) SBN25 5hrs y b) SBN25 7hrs.

En la **Figura 4.8 a)** se presentan las gráficas I-V de la muestra SBN25 5 hrs, en las cuales vemos el mismo comportamiento de una estructura MOS con sustrato tipo P, con la región de acumulación en polarización negativa con un mayor nivel de corriente.

En la medición en oscuridad se observa que en la región de acumulación existe una sección de crecimiento lineal de la corriente en el rango de  $0$  a  $-10$  volts antes de llegar al límite de corriente permitido por el equipo de medición a un valor de  $10 \text{ mA}$ . Mientras tanto, en polarización positiva podemos apreciar un crecimiento seccionado de la corriente prácticamente desde  $0$  volts, por lo que no se distingue una diferencia clara entre la región de agotamiento y la región de inversión de la curva.

La medición en condiciones de luz tiene un comportamiento parecido, con la diferencia de que en la polarización positiva si se aprecia que la región de agotamiento abarca hasta  $0.7$  volts, para después dar paso a la región de inversión en la que la corriente alcanzó un valor máximo de  $0.1 \text{ mA}$ .

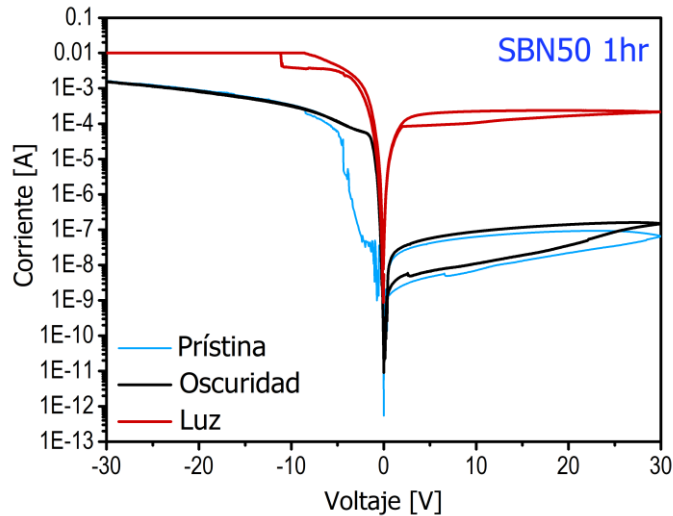
Al comparar el comportamiento del dispositivo en condiciones de luz y oscuridad se observa que al inicio de la medición (en 0 V) hay una diferencia en el valor de la corriente de casi tres órdenes de magnitud. Esta diferencia se mantiene en la zona de polarización positiva, con más de dos órdenes de magnitud entre ambas, demostrando la fotorrespuesta de la muestra.

Finalmente podemos recalcar la aparición de efectos de histéresis en la polarización positiva de ambas mediciones, en el rango de 0.3 a 21 volts para la medición en oscuridad y de 0.5 a 12 volts para la medición en luz.

En la **Figura 4.8 b)** podemos percibir que la muestra tratada a 7 horas de recocido tiene un perfil muy parecido a la muestra anterior, con la diferencia de que, en esta, la sección de crecimiento lineal (de 0 a -10 volts) que se identificó antes en la región de acumulación de la medición en oscuridad, presenta ahora un crecimiento más lento. Justo en esta región se observa que en la medición en oscuridad se alcanzó el límite de corriente a un valor de voltaje menor en comparación con la misma región de la medición en luz, lo cual no había sucedido en ninguna de las muestras anteriores. Además, se puede señalar que el efecto de histéresis es ligeramente en esta muestra, en el rango de -4 a -11 volts en la medición en oscuridad, y de 0.7 a 27 volts en la medición en luz.

Continuando con las muestras depositadas con la solución SBN50, en la **Figura 4.9** se muestran las curvas I-V representativas de la muestra tratada a 1 hora.

A diferencia de casos anteriores, en la medición en oscuridad de esta estructura no se alcanzó el límite de corriente en la región de acumulación de la polarización negativa, pues se tiene un valor máximo de 1.6 mA. También se observa que en la polarización positiva existe un gran efecto de histéresis que prácticamente abarca todo el barrido de voltaje positivo (de 0.3 a 30 volts), pues la corriente presentó un comportamiento menos resistivo en su camino de vuelta.



**Figura 4.9** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN50 1hr

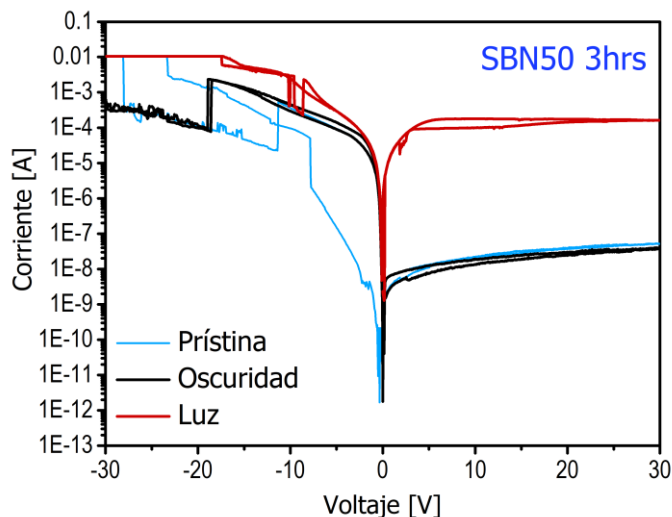
Por su parte, en la región de acumulación de la medición en luz se percibe un salto de corriente alrededor de -11 V alcanzando así el límite de corriente de 10 mA. Además, se observa un bucle de histéresis en polarización positiva en el rango de 1.5 a 29 volts, aunque con un área encerrada mucho menor que la presente en la medición en oscuridad.

En este caso, se aprecia el aumento en la fotocorriente en ambas polarizaciones. Dicho efecto aumenta al doble en polarización positiva, con una diferencia de casi cuatro órdenes de magnitud entre ambas mediciones.

En la **Figura 4.10** se muestran las curvas IV de la estructura MOS que utiliza la película SBN50 3hrs, las cuales tienen un perfil asimétrico típico de una estructura de este tipo, sin embargo, presentan algunas particularidades en el lado negativo de las tres mediciones.

La medición prístina presenta un comportamiento ascendente al principio de la polarización negativa, hasta llegar a -7.75 volts donde presenta un salto de corriente de más de un orden de magnitud. Posteriormente sigue subiendo linealmente hasta volver a presentar un salto alrededor de -23 volts, en donde alcanza el límite de corriente del

equipo con un valor de 10 mA. En su camino de regreso tiene una caída abrupta de corriente de más de un orden de magnitud en -28 V, donde sigue descendiendo por la ruta que denominaremos “Camino 1”, hasta nuevamente presentar un salto de corriente de casi dos órdenes de magnitud en -11.4 V y posteriormente seguir descendiendo por otra ruta menor resistiva que denominaremos “Camino 2”, hasta finalmente regresar a cero.

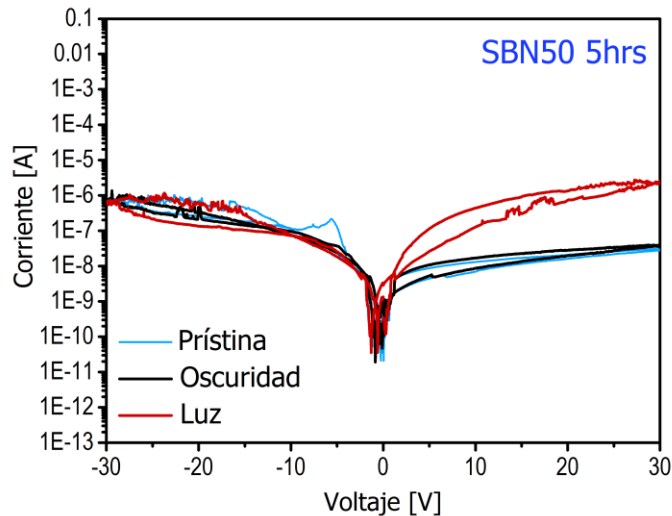


**Figura 4.10** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN50 3hrs

La parte negativa de la medición en oscuridad comienza ascendiendo por el “Camino 2” que formó la medición prístina, hasta llegar a -18.5 V, donde llega a un valor máximo de 2.28 mA y sufre una caída de corriente de casi dos órdenes de magnitud para llegar al “Camino 1”. Finalmente, la corriente sigue subiendo por este camino presentando algunas variaciones hasta llegar a un valor de 0.61 mA, para posteriormente regresar por el mismo camino de ida de manera inversa.

La medición en luz tiene un comportamiento más estable en esta polarización negativa, mostrando algunas variaciones de corriente de aproximadamente un orden de magnitud en el intervalo de -8.5 a -10 V, hasta alcanzar el límite de corriente del equipo en -17.5 V.

Respecto al comportamiento de la polarización positiva de las mediciones, se pueden identificar pequeños bucles de histéresis en las tres condiciones, con una fotocorriente de casi cuatro órdenes de magnitud mayor en comparación con la corriente medida en oscuridad.



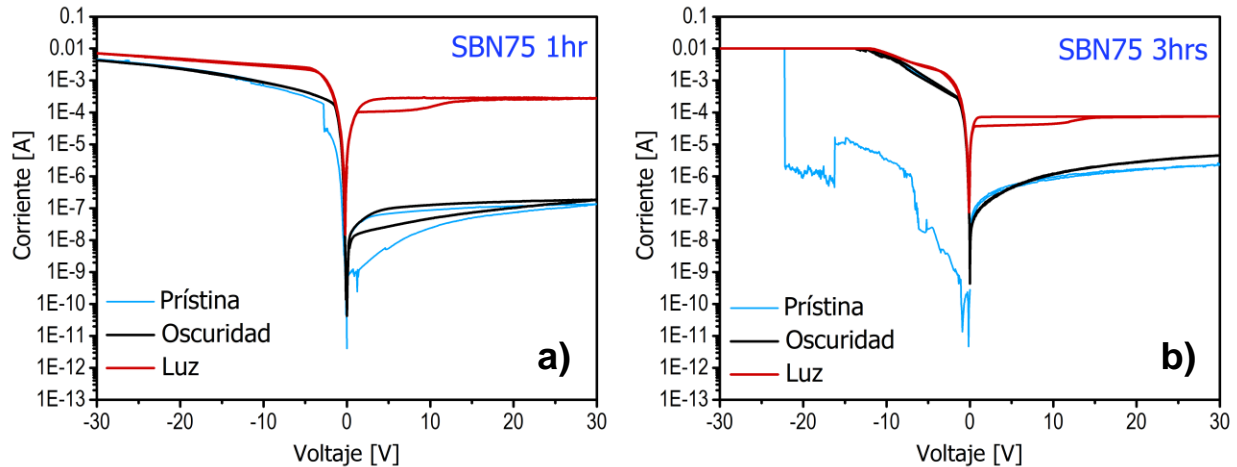
**Figura 4.11** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra a) SBN75 1hr y b) SBN75 3hrs

La **Figura 4.11** presenta las curvas I-V representativas de la estructura que utiliza la muestra SBN50 5hrs, en la que nuevamente observamos un comportamiento asimétrico casi idéntico en las mediciones prístina y en oscuridad, con un mayor nivel de corriente en polarización negativa.

En las tres mediciones se aprecia un estado de alta resistencia en el dispositivo, con pequeños efectos de histéresis en ambas polarizaciones, además de fluctuaciones de corriente de casi dos órdenes de magnitud, en el rango de -1.5 a 1.5 volts.

La medición en luz se muestra más simétrica, presentando pequeñas variaciones de corriente en los intervalos de -15 a -30 volts y de 15 a 30 volts, pero la principal diferencia se observa en el lado positivo de la medición en luz, pues se presentan un efecto fotoconductor de casi dos órdenes de magnitud logrando una corriente ligeramente mayor que en la polarización negativa, con una corriente máxima de 2.65  $\mu$ A.

Continuando con las muestras SBN75, en la **Figura 4.12** se presentan las gráficas I-V de las muestras SBN75 1hr y SBN75 3hrs en las que podemos apreciar las regiones de una curva típica de una estructura MOS con sustrato tipo p.



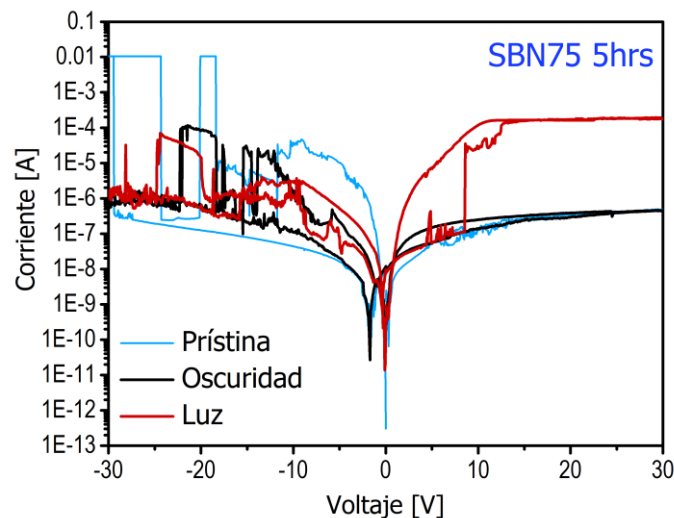
**Figura 4.12** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra a) SBN75 1hr y b) SBN75 3hrs

Según se aprecia en la muestra tratada por una hora, ninguna medición se alcanzó el límite de 10 mA en la región de acumulación, alcanzando una corriente máxima de 4 mA para la medición en oscuridad y de 7 mA para la medición en luz. Además, podemos apreciar una diferencia de más de tres órdenes de magnitud en las corrientes máximas alcanzadas en polarización positiva entre las mediciones de luz y oscuridad, con histéresis en el rango de 0 a 30 volts para la medición en oscuridad y de 1 a 24 volts en la medición en luz.

La medición prístina de la muestra tratada a tres horas (**Figura 4.12 b**) presenta un estado de conmutación en la polarización negativa, con saltos de corriente alrededor de -6, -16 y -22 volts, alcanzando así el límite de corriente del equipo. Por su parte las mediciones en oscuridad y en luz muestran un comportamiento muy parecido al de la muestra anterior, a diferencia de que en este caso si se alcanza el límite de corriente en la región de acumulación en ambas mediciones, alrededor de -13 volts para la medición en oscuridad y en -11.5 volts para la medición en condiciones de luz.

También podemos apreciar que la corriente de la región de inversión en oscuridad es mayor comparada con la de la muestra anterior, por lo que el efecto fotoconductor disminuye a menos de dos órdenes de magnitud entre las mediciones.

Finalmente podemos señalar que la histéresis de la corriente en oscuridad que se presentó en la muestra anterior desaparece y únicamente observamos este fenómeno en la corriente en luz, en el rango de 0.3 a 15 volts.



**Figura 4.13** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN75 5hrs

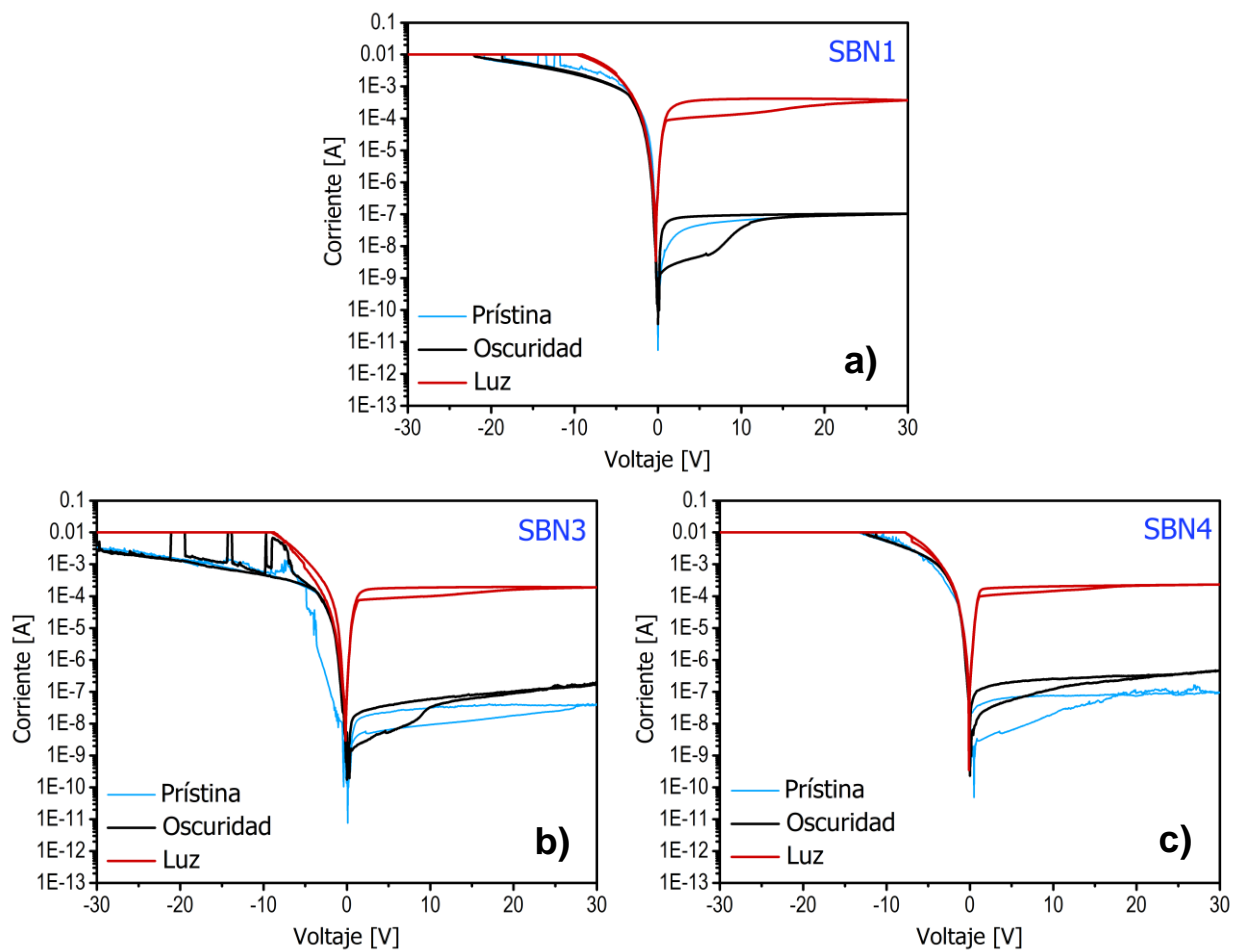
Para finalizar con las muestras del experimento 2, en la **Figura 4.13** se muestran las curvas I-V de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN75 5hrs.

Como podemos ver, las curvas en polarización negativa de las tres mediciones presentan un gran número de fluctuaciones de corriente a partir de -5 V, con efectos de histéresis en las corrientes de ida y vuelta. Dicho fenómeno es mucho mayor en la medición prístina, en la que existen saltos de corriente de casi cinco órdenes de magnitud que permiten alcanzar el límite de corriente del equipo de 10 mA en los intervalos de -18 a -20 V y de -24 a -30 V. Contrariamente, en las siguientes mediciones hallamos un estado de mayor resistencia, pues se alcanzan valores máximos de corriente de 115  $\mu\text{A}$  para la medición en oscuridad y de 70  $\mu\text{A}$  para la medición en luz, con una caída abrupta de la corriente de oscuridad en -1.7 V.

En las mediciones en polarización positiva se puede señalar un salto de corriente de más de dos órdenes de magnitud en condiciones de luz alrededor de 8.5 V, lo que permite alcanzar un valor máximo de 200  $\mu\text{A}$  y la creación de un bucle de histéresis en el intervalo de 0.8 a 15.3 V.

Gracias a esto se presenta un efecto fotoconductor de casi tres órdenes de magnitud de diferencia entre las corrientes de luz y de oscuridad.

### Experimento 3



**Figura 4.14** Curvas I-V en configuración vertical representativas de las estructuras MOS que utilizan como óxido las muestras del experimento 3: a) SBN1, b) SBN3 y d) SBN4

En la **Figura 4.14** se presentan las curvas IV representativas de tres de las estructuras MOS depositadas usando las películas de SBN del experimento 3. Como

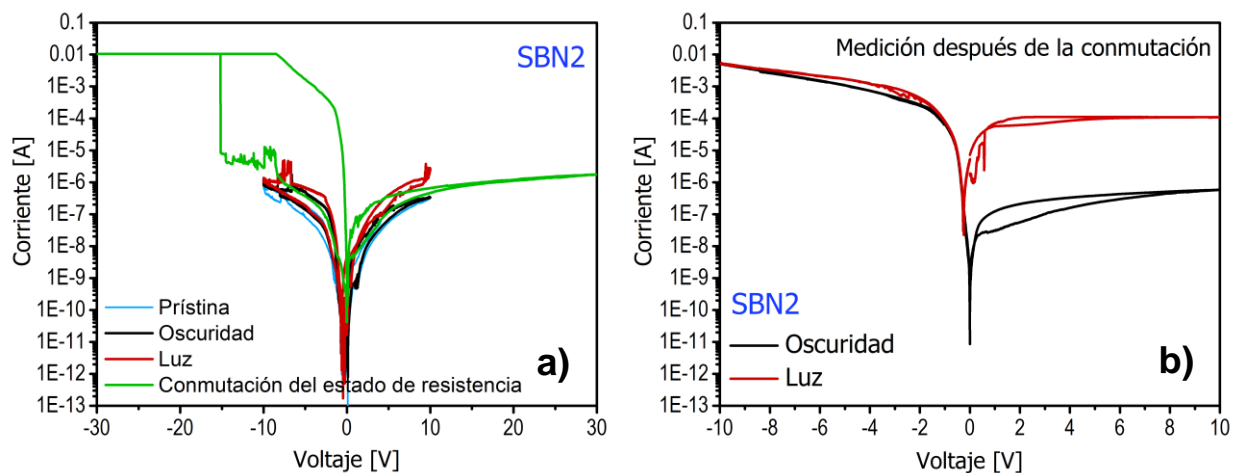
podemos observar, en las tres encontramos un perfil típico de una curva IV de un capacitor MOS con sustrato tipo P muy parecido al encontrado en muestras anteriores.

En color azul de la **Figura 4.14 a)** se muestra la medición prístina de la muestra SBN1, en la que podemos observar saltos de corriente en la región de acumulación en el intervalo de -4 a -18 V, además de efectos de histéresis en ambas polarizaciones. En esta se alcanza el límite de corriente de 10 mA alrededor de los -18.3 V, y una corriente máxima de 107 nA en polarización positiva. La corriente en oscuridad sigue prácticamente el mismo camino en la región de acumulación, aunque con menos variaciones, mientras que en positiva presenta un bucle de histéresis de mayor área con una corriente de ida menor. La corriente en luz presenta efectos fotoconductorivos alcanzando antes el límite de corriente en la región de agotamiento alrededor de -9 V, y alcanzando una corriente máxima de 416  $\mu$ A en la región de inversión, por lo que se tiene una diferencia de más de tres órdenes de magnitud entre las corrientes de luz y de oscuridad.

En la muestra SBN3 (**Figura 4.14 b)**) se identifican efectos de histéresis en todas las mediciones, con un efecto fotoconductorivo mayor en la región de inversión, con una diferencia de casi tres órdenes de magnitud. Además, se pueden señalar saltos de corriente de casi un orden de magnitud en el intervalo de -6 a -21 volts en la corriente de oscuridad, los cuales permiten alcanzar el límite de corriente (igualmente en intervalos), la cual vuelve a bajar para tener una corriente final de 2.86 mA en -30 V.

Finalmente se aprecian corrientes más estables en las tres mediciones IV de la muestra SBN4 (**Figura 4.14 c)**), en las que se alcanza el límite de corriente en la región de acumulación en -13 V en la medición en condiciones de oscuridad y en -7.8 V en luz.

En la región positiva hallamos bucles de histéresis en los intervalos de 0 a 22 volts en la corriente de oscuridad y de 1 a 17 volts en la corriente de luz, además de un efecto fotoconductorivo menor que en las muestras anteriores, con una diferencia de menos de tres órdenes de magnitud entre las corrientes máximas de oscuridad (463 nA) y de luz (232  $\mu$ A).



**Figura 4.15** Curvas I-V en configuración vertical representativas de las estructuras MOS que utilizan como óxido la muestra SBN2 a) En barridos de -10 a 10 V (alta resistencia) y de -30 a 30 V y b) Después de la conmutación

En la **Figura 4.15** se presentan las curvas I-V representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra SBN2, en las cuales observamos un comportamiento diferente al de las demás muestras del experimento 3.

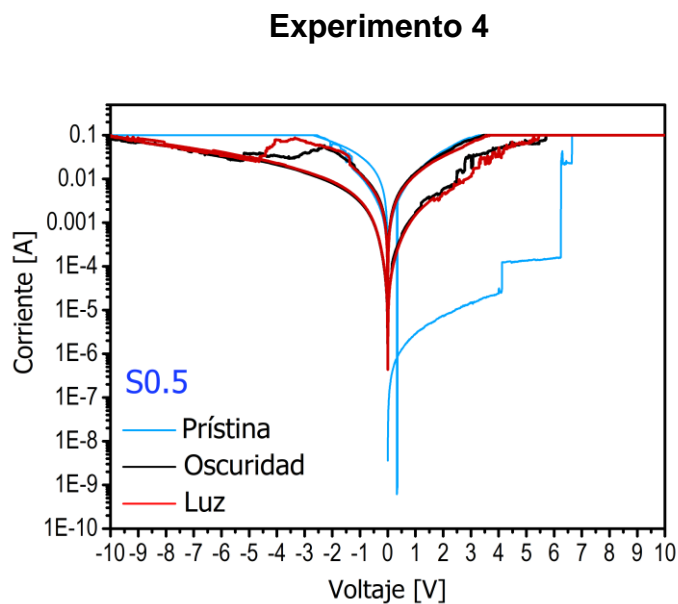
Según se ve en la **Figura 4.15 a)**, en este dispositivo encontramos un comportamiento similar al encontrado en la muestra SBN25 1hr, con un estado de alta resistencia en las tres primeras mediciones a diferentes condiciones (prístina, en oscuridad y en luz), con una corriente máxima de  $4.88 \mu\text{A}$  en la medición en luz, un comportamiento ligeramente mayor en polarización negativa, y bucles de histéresis en todas las mediciones, los cuales daban indicios de la presencia de un efecto de conmutación resistiva en el material.

Dicha conmutación se alcanza en el barrido de -30 a 30 volts, en la que encontramos un salto de corriente de más de tres órdenes de magnitud en polarización negativa, alrededor de -15 V, lo que genera un bucle de histéresis de una mayor área y que permite alcanzar el límite de corriente de 10 mA en la región de acumulación de la curva, obteniendo así un perfil típico de un capacitor MOS.

Una vez alcanzada la conmutación del estado de resistencia del dispositivo, se realizaron dos mediciones más en condiciones de oscuridad y luz para corroborar el cambio en el comportamiento eléctrico, las cuales son presentadas en la **Figura 4.15 b)**.

En este barrido -10 a 10 volts se observa una alta conducción de la estructura, mostrando un perfil asimétrico típico de una estructura MOS, con una corriente máxima de 5.38 mA en la polarización negativa en ambas mediciones, además de un aumento en la fotocorriente de polarización positiva, con una diferencia de más de dos órdenes de magnitud entre las corrientes alcanzadas en luz y oscuridad.

Finalmente se puede señalar que existe un desplazamiento en el mínimo de la corriente fotogenerada en -258 mV, con una diferencia de más de tres órdenes de magnitud entre la corriente mínima en condiciones de oscuridad (8.53 pA) y la de luz (29.6 nA).



**Figura 4.16** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S0.5

Para finalizar con el análisis eléctrico de los dispositivos construidos, en la **Figura 4.16** se presentan las curvas I-V de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S0.5 medidas en estado prístino, en condición de oscuridad y con iluminación. En esta

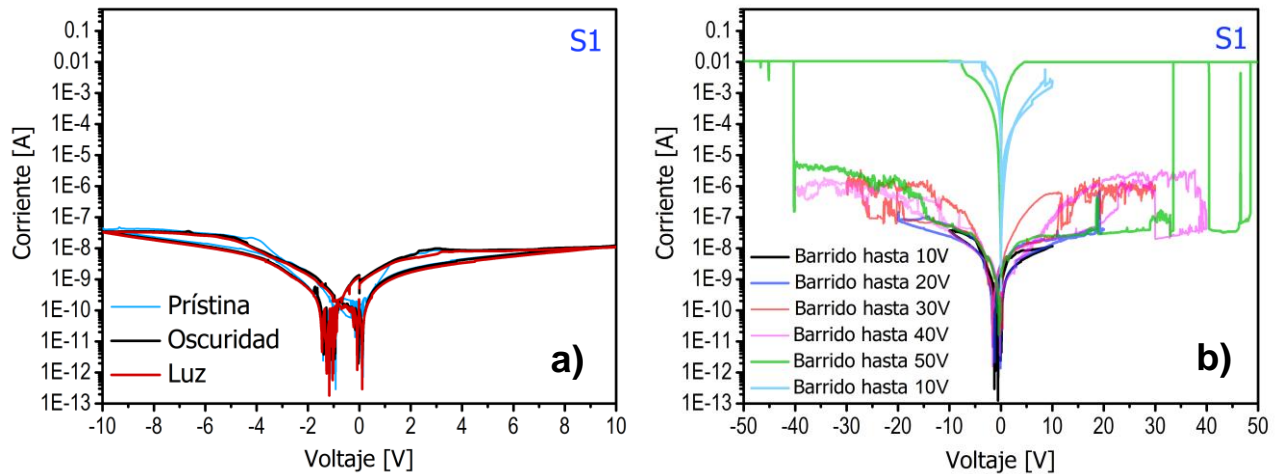
gráfica se aprecia que en las tres mediciones de esta estructura se encontró un comportamiento simétrico en ambas polarizaciones, por lo que no se aprecian curvas IV típicas de una estructura MOS.

En la medición prístina aplicando un barrido de voltaje positivo ocurren 3 saltos de corriente en 4, 6 y 7 volts, que cambian el comportamiento eléctrico para los posteriores barridos, haciendo que la estructura pase a un estado de menor resistencia, por lo que se estaría mostrando un efecto de conmutación resistiva. Posteriormente en el camino de vuelta ocurre una caída abrupta de la corriente en aproximadamente 0.5 V, indicando un posible potencial interno en el material o en las interfases. En el barrido en polarización positiva vemos que la estructura conserva el estado de baja resistencia por lo que el incremento de corriente es exponencial, saturando el valor de la corriente al límite impuesto por el equipo (100 mA).

Respecto al comportamiento eléctrico de la curva en condiciones de oscuridad, se aprecian ligeros saltos de corriente al aplicar el voltaje negativo a partir de 2 V y la formación de un bucle de histéresis en el intervalo de 0 a 6 V aproximadamente, mientras que en el lado negativo además de la histéresis hay una disminución de la corriente de -4 V a -6 V, atribuida al efecto de resistencia diferencial negativa.

El comportamiento de la medición con luz es muy similar al perfil de la curva en oscuridad, por lo que en el caso de esta estructura no se aprecia la generación de una fotocorriente.

En la **Figura 4.17** se muestran 2 graficas con las curvas I-V representativas de la estructura que utiliza como óxido la muestra S1. En la primera (inciso a), se muestra un barrido de voltaje que abarca de 10 a -10 V, mientras que en el inciso b) se realizaron barridos a diferentes voltajes que van desde 10 hasta 50 V.



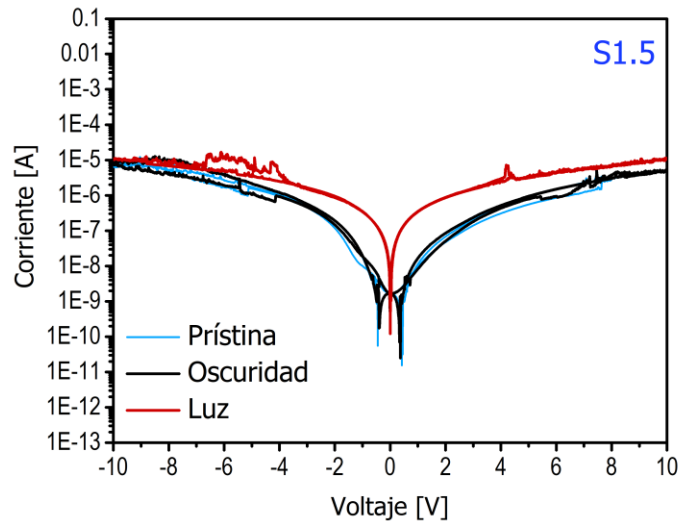
**Figura 4.17** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S1: a) en condición de oscuridad y con luz y b) medida a diferentes barridos de voltaje

En la **Figura 4.17 a)** se puede observar que el comportamiento eléctrico no cambia para las 3 condiciones de medición, mostrando un estado de alta resistencia causando que la corriente no llegue más allá de unos cuantos nano Amperes, además, se aprecia que ocurre una caída de la corriente en aproximadamente -1 V debida a un potencial interno que se ha encontrado en muestras anteriores. La conducción es ligeramente mayor en polarización negativa, sin embargo, la tendencia al igual que en la muestra S0.5 es bastante simétrica. Se identifica de igual forma la presencia de histéresis en ambas polarizaciones, indicando la presencia de un posible efecto de conmutación resistiva el cual se confirma en los barridos realizados a diferentes voltajes.

En la **Figura 4.17 b)** se muestra que existe un efecto de histéresis para todos los barridos de voltaje, sin embargo, este se incrementa sustancialmente en el barrido realizado a 50 V, donde ocurre la conmutación resistiva que causa que se pase del estado de alta resistencia al de baja resistencia. Este efecto de conmutación ocurre en la polarización negativa con un salto de corriente de aproximadamente 4 órdenes de magnitud alrededor de -40 V, mientras que para la polarización positiva de este barrido hay saltos y caídas abruptas en la corriente a partir de 35 V.

Una vez alcanzado el estado de baja resistencia después del barrido realizado a 50 V, se procedió a realizar un barrido a 10 V, para corroborar el cambio en el

comportamiento eléctrico de la curva dado el nuevo estado de resistencia. En este barrido se observa una alta conducción de la estructura, la cual es mayor en el barrido de voltaje en polarización negativa, por lo que se tiene un comportamiento eléctrico asimétrico típico de una estructura MOS con sustrato tipo P.

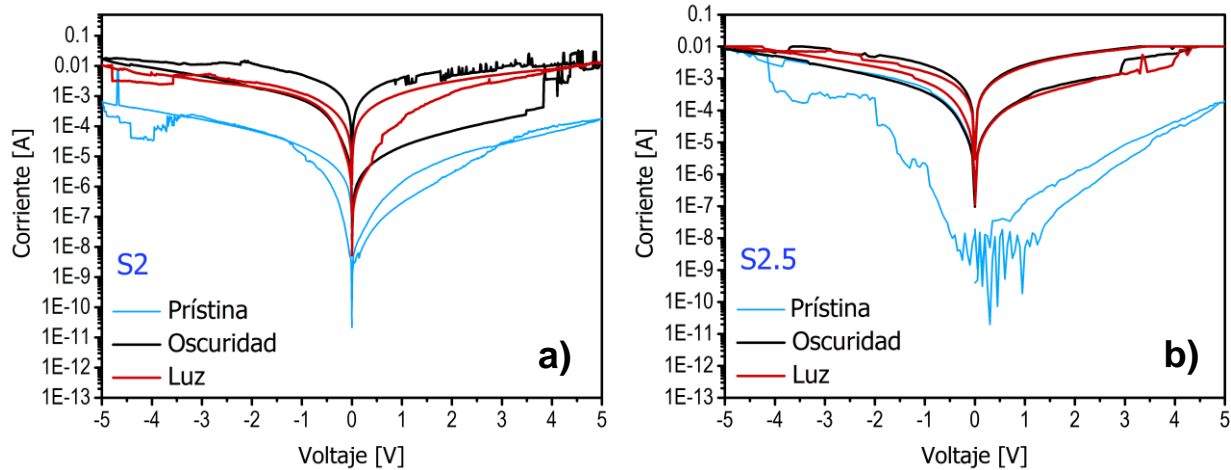


**Figura 4.18** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S1.5

En la estructura MOS que utiliza la muestra S1.5 (**Figura 4.18**) encontramos un comportamiento de alta resistencia en el dispositivo, mostrando una curva simétrica en las tres mediciones, con corrientes máximas de aproximadamente  $10 \mu\text{A}$  en los barridos de ambas polarizaciones. Se observan caídas de corriente alrededor de los  $-400$  y los  $400 \text{ mV}$  tanto en la medición prístina como en la medición en condiciones de oscuridad, lo que nos indica la posible existencia de un efecto de conmutación resistiva como el encontrado en la muestra anterior.

Además, podemos señalar un pequeño aumento de la fotocorriente en ambas polarizaciones, con una diferencia de menos de un orden de magnitud entre las corrientes máximas de oscuridad y de luz.

El caso contrario se presenta en las estructuras de las muestras S2 y S2.5 (**Figura 4.19**), en las cuales, a pesar de contar con un comportamiento simétrico, existe un efecto de conmutación resistiva presentado en las mediciones prístinas, el cual permite alcanzar un estado de baja resistencia para las siguientes mediciones.



**Figura 4.19** Curvas I-V en configuración vertical representativas de las estructuras MOS que utilizan como óxido a) la muestra S2 y b) la muestra S2.5

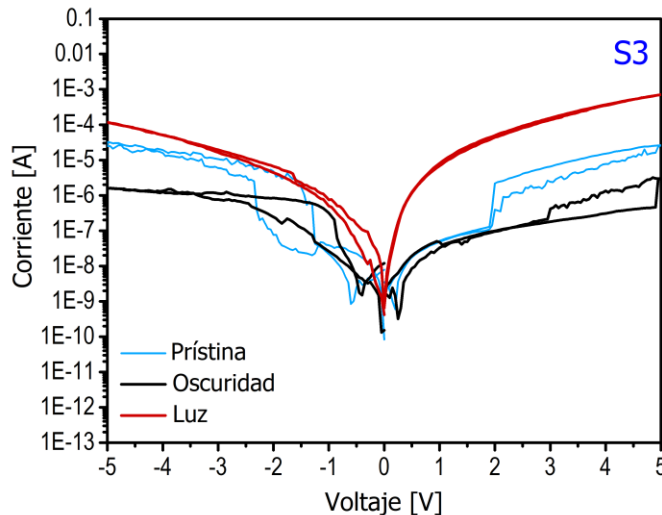
Dicho efecto se presenta en la muestra S2 (**Figura 4.19 a**) con un salto de corriente de más de un orden de magnitud alrededor de -4 V, el cual da paso a que en la medición en condiciones de oscuridad se alcance el límite de corriente del equipo (10 mA) tanto en el barrido positivo, como en el negativo. En esta medición encontramos bucles de histéresis que se extienden a lo largo de ambos lados del barrido, con muchos saltos de corriente en polarización positiva a partir de 1 V.

En la medición en condiciones de luz encontramos una corriente mucho más estable, pero con valores más pequeños que los alcanzados en condiciones de oscuridad, comportamiento que es completamente diferente al de las demás muestras analizadas.

Para el caso de la muestra S2.5 (**Figura 4.19 b**), la medición prístina presenta un gran número de fluctuaciones de corriente en el intervalo de -0.5 V a 1 V, y en la cual se presenta un cambio en el estado de resistencia de la estructura, con un crecimiento

ascendente en la polarización negativa que permite llegar al límite de corriente del equipo de 10 mA en alrededor de -4 V.

Gracias a esto, en las mediciones en oscuridad y en luz también se alcanza dicho límite de corriente, con bucles de histéresis en ambas polarizaciones y pequeñas variaciones en el intervalo de 3 a 4 volts y de -2 a -3.5 volts.



**Figura 4.20** Curvas I-V en configuración vertical representativas de la estructura MOS que utiliza como óxido la muestra S3

Finalmente, en la **Figura 4.20** se presentan las curvas I-V representativas de la estructura construida con la muestra S3, en la cual apreciamos un comportamiento asimétrico en las tres condiciones de medición, con particularidades en cada uno que no permiten identificar un perfil característico de un capacitor MOS.

En la medición prístina encontramos variaciones de corriente a lo largo de todo el barrido, con caídas abruptas alrededor de 0.5 y -0.5 volts y saltos en 2, -1 y -2 volts, lo que permite alcanzar una corriente máxima de 32.2  $\mu$ A en polarización positiva y de 26.2  $\mu$ A en positiva. Además, encontramos efectos de histéresis en ambas polarizaciones con bucles en los intervalos 0 a -5 V y de 2 a 5 V.

En condiciones de oscuridad el dispositivo muestra una corriente con menos variaciones, en la cual se mantienen los bucles de histéresis y las caídas de corriente de la medición prístina, pero que sin embargo presenta un estado de resistencia mayor con

corrientes máximas de 1.56  $\mu\text{A}$  en polarización negativa y de 3.19  $\mu\text{A}$  en polarización positiva. En la medición en condiciones de luz encontramos una corriente más estable, con un pequeño bucle de histéresis en el barrido negativo y un efecto fotoconductor de casi dos órdenes de magnitud para la polarización negativa con una corriente máxima de 116  $\mu\text{A}$  y de más de dos órdenes de magnitud en polarización positiva con una corriente de 708  $\mu\text{A}$ .

Al analizar los resultados obtenidos en las mediciones de las curvas I-V de las estructuras ITO/SBN/Si se pudieron identificar dos fenómenos distintos: el comportamiento de conmutación resistiva en las muestras constituidas por SBN33, y una alta corriente fotogenerada con la incidencia de luz blanca sobre muestras constituidas principalmente por niobatos.

En el presente trabajo de investigación se reporta una fotocorriente máxima de 110  $\mu\text{A}$  en medición horizontal (ITO/SBN50/ITO), la cual es sustancialmente mayor a las reportadas por otros autores, en las que se alcanzan fotocorrientes de 1.5 pA en estructuras Ag/SBN75/Ag [6], y de entre 200 y 300 pA en estructuras Pt/SBN50/Pt [7].

En relación con la fotorrespuesta hallada en las mediciones verticales, se calcularon las densidades de fotocorriente de las cinco estructuras que presentaron mayor conducción en polarización positiva, las cuales se muestran en la **Tabla 4.1**.

**Tabla 4.1** Densidad de fotocorriente de las estructuras ITO/SBN/Si

Experimento	Muestra	Densidad de fotocorriente máxima ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
1	SBN50 750	27.73
1	SBN75 650	12.42
1	SBN75 750	16.11
3	SBN1	13.28
4	S3	22.54

Tal y como se aprecia en la tabla, las densidades de fotocorriente medidas en los dispositivos alcanzan el orden de los mA, con un valor máximo de 27.7 mA/cm<sup>2</sup> para la muestra SBN50 750.

Xu y colaboradores [8] han reportado densidades de fotocorriente de hasta 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para este mismo tipo de estructura (ITO/SBN/Si) con la estequiometría SBN60, sobre silicio tipo n y con la aplicación de una fuente de luz de la misma intensidad que la utilizada en el presente trabajo. Por su parte, Wevering y colaboradores [9] han reportado fotocorrientes de hasta 250  $\mu\text{A}$  para estructuras policristalinas de SBN61 dopadas con cerio.

Al comparar nuestros resultados con las fotocorrientes reportadas por otros autores podemos apreciar la excelente fotorrespuesta de estas estructuras, con valores de fotocorriente mayores tanto en las mediciones horizontales, como en las verticales.

La fotorrespuesta que presentan los materiales ferroeléctricos en forma de película delgada generalmente es atribuida al denominado efecto fotovoltaico en bulto (el cual está íntimamente relacionado con el tamaño y la alineación de los dominios ferroeléctricos), además del efecto piroeléctrico, el cual permite la generación de una polarización interna espontánea causada por cambios en la temperatura del material [10-12]. Sin embargo, puesto que a nuestras muestras no se les fue aplicado un proceso de poling, es muy poco probable la existencia de un efecto fotovoltaico lo suficientemente fuerte para explicar los altos valores de fotocorriente encontrados.

Se propone que la mayor contribución a la fotocorriente generada en las estructuras sea la acumulación de carga espacial en las interfaces de las distintas capas que las conforman, pues este fenómeno ya ha sido propuesto por Bormanis y colaboradores [6] para explicar la respuesta fotoeléctrica del SBN, la cual tendría su origen en la migración de defectos puntuales dentro de la estructura cristalina del material [13], producida por la aplicación del campo eléctrico externo. Algunos de esos defectos serían las vacancias de oxígeno, cuya presencia fue comprobada con los resultados de XPS, además de otros defectos intersticiales y sustitucionales propiciados por la mezcla de SBN y las fases secundarias identificadas (niobatos).

La presencia de vacancias de oxígeno ha sido ligada anteriormente a la mejora de la respuesta fotoeléctrica en óxidos metálicos semiconductores y ferroeléctricos [14, 15], pues se ha estudiado que mejoran significativamente la capacidad de separación de cargas dentro las estructuras cristalinas (efecto que existe naturalmente en materiales ferroeléctricos como el SBN) al servir como “centros de captura” de huecos fotogenerados, lo que evita la recombinación de pares electrón-hueco y que resulta en una mayor densidad de fotocorriente.

Otro efecto a considerar para la explicación a las altas fotocorrientes registradas es la presencia de óxido de niobio en las películas de SBN, el cual fue identificado en diferentes estequiometrías por medio de la deconvolución de los espectros de XPS de alta resolución del nivel energético niobio 3d.

A pesar de poseer propiedades aislantes, el pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) puede presentar un comportamiento de semiconductor tipo N con la presencia de vacancias de oxígeno en su composición [16, 17]. Puesto que el sustrato utilizado es de silicio tipo P, se propone que las interfaces entre este y el óxido de niobio tipo N, actúan como pequeñas heterouniones, formando un potencial eléctrico interconstruido que favorece la separación de cargas entre ambos materiales, y generando así portadores libres que aumentan la fotocorriente de la estructura.

Finalmente, el efecto de conmutación resistiva presentado por las estructuras constituidas de SBN33 ha sido poco estudiado en materiales que cristalizan en la estructura tetragonal bronce de tungsteno [18,19] y específicamente en el SBN [20].

Cao y colaboradores [20] han atribuido la presencia de esta propiedad a una conducción limitada por carga espacial, que propicia grandes saltos de corriente y a su vez un cambio en el estado de resistencia, lo cual debe su existencia a la presencia de defectos (como vacancias de oxígeno) en la red cristalina del material y su migración y atrapamiento hacia los electrodos de los dispositivos.

Sumado a lo anterior, nosotros proponemos que una posible contribución al aumento en la conmutación de los estados de resistencia del dispositivo es la presencia

de dióxido de niobio NbO<sub>2</sub> en las películas de SBN, el cual ha sido ampliamente estudiado por presentar la denominada resistencia diferencial negativa controlada por corriente (también conocida como conmutación de umbral), lo que ha permitido su uso en la fabricación de dispositivos tipo MIS (Metal-Aislante-Semiconductor) que presentan conmutación resistiva, y que exhiben un comportamiento uniforme y altas velocidades de conmutación. [21-24].

Recientemente, se reportó este fenómeno de conmutación resistiva para heteroestructuras Pt/SBN/LSMO/STO y Pt/SBN/BFO/LSMO/STO [20] con la fase SBN60, las cuales presentaron una alta proporción de conmutación con valores de hasta 10<sup>3</sup> a bajos valores de voltaje, en el intervalo de 0.5 a 2 V.

Para comparar dichos valores con los resultados de conmutación obtenidos en este proyecto, en la **Tabla 4.2** se muestran las proporciones de conmutación de las estructuras que presentaron dicho fenómeno.

**Tabla 4.2** Proporción de conmutación en las estructuras ITO/SBN/Si

Experimento	Muestra	Proporción de conmutación máxima (I-LRS/I-HRS)	Voltaje de proporción máxima (V)
2	SBN25 1hr	6.01×10 <sup>4</sup>	-22.3
3	SBN2	2.13×10 <sup>4</sup>	-1.26
4	S1	5.79×10 <sup>5</sup>	4.55

Si bien los voltajes máximos aplicados a nuestras estructuras son mayores a los reportados en la literatura, los bucles de conmutación alcanzaron proporciones muy altas, desde 2.13×10<sup>4</sup> hasta 5.79×10<sup>5</sup>, superando en más de dos órdenes de magnitud los valores reportados para estructuras mucho más complejas que las nuestras [20], lo que respalda la excelente capacidad de conmutación resistiva de nuestras estructuras, y que expande aún más las posibilidades de la aplicación del SBN en memorias resistivas de acceso aleatorio (ReRAMs) y otros dispositivos basados en este fenómeno.

#### 4.1.1. Fotosensitividad

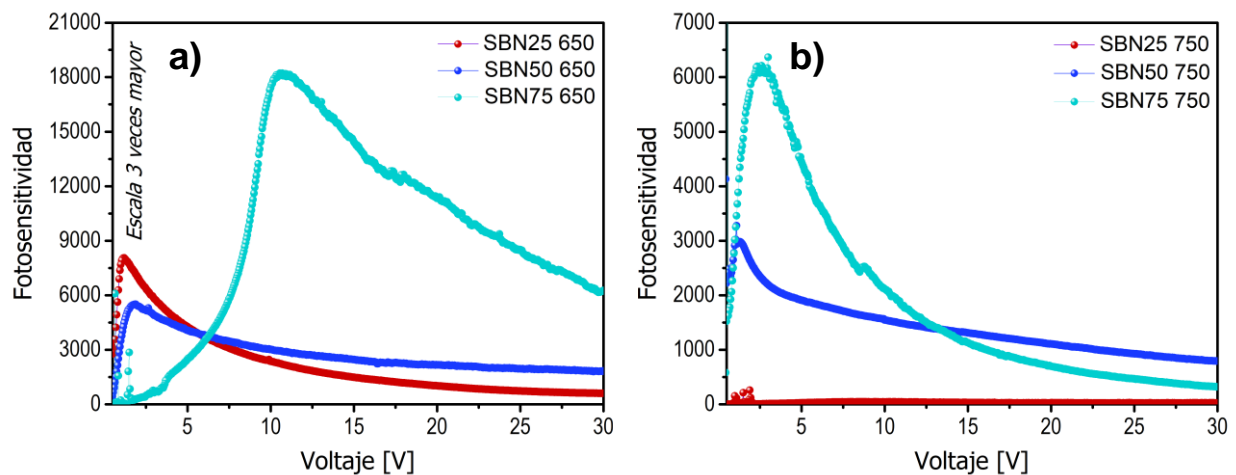
Para analizar la variación de la fotorrespuesta de las estructuras ITO/SBN/Si, se calculó su fotosensitividad a partir de la medición de las curvas I-V presentadas anteriormente.

La fotosensitividad se define como:

$$F = \frac{(I_{light} - I_{dark})}{I_{dark}}$$

Donde  $I_{light}$  es la corriente que presentó la estructura bajo la exposición a la luz e  $I_{dark}$  es la corriente en condiciones de oscuridad [25, 26].

Debido a que la fotorrespuesta de las estructuras es mucho mayor en la región de polarización positiva, se presentan las gráficas de fotosensitividad de las muestras que presentaron efectos fotoconductorivos en el rango de 0 a 30 V.



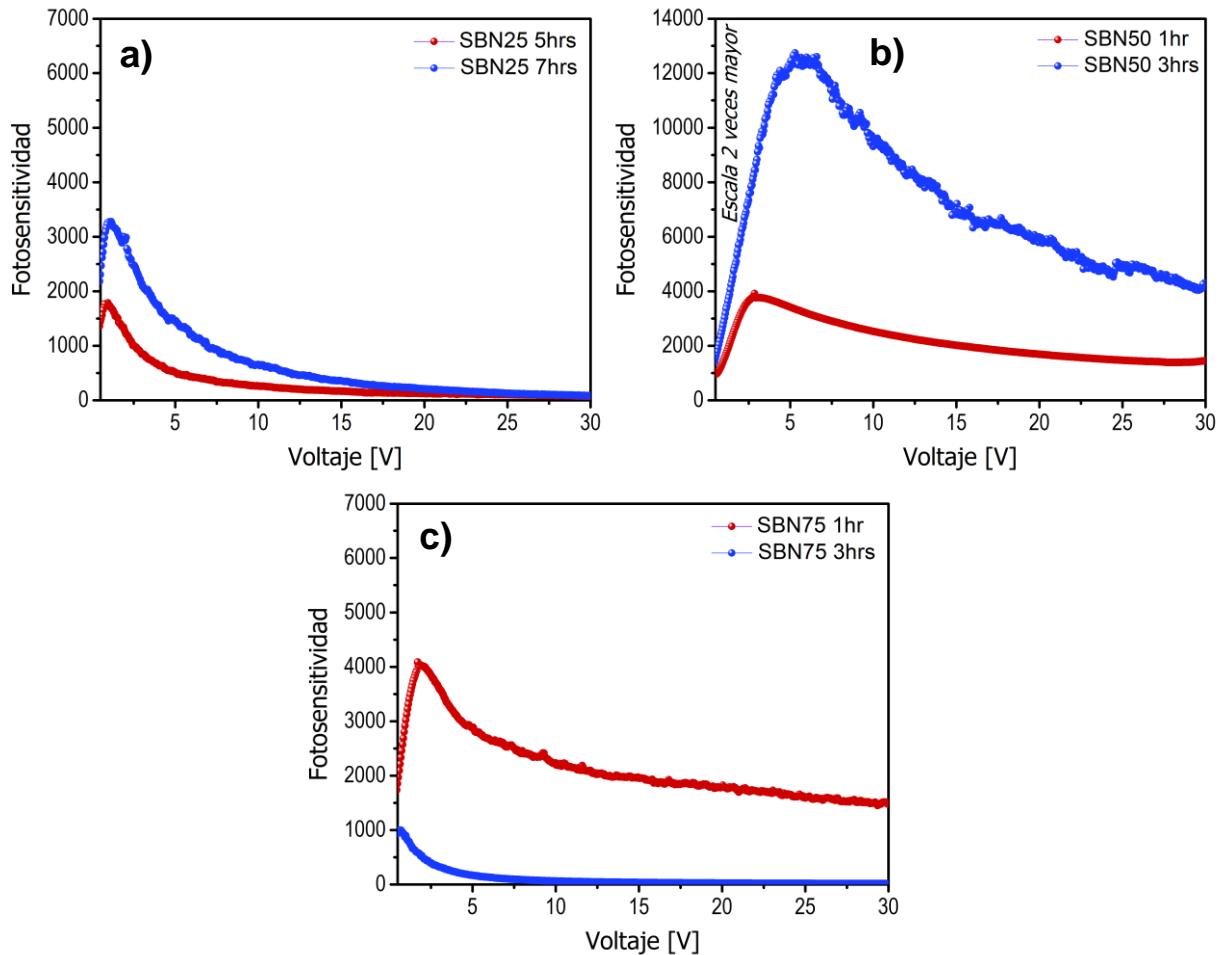
**Figura 4.21** Fotosensitividad de las estructuras MOS del experimento 1

En la **Figura 4.21** se presentan las gráficas de fotosensitividad de las seis muestras del experimento 1, tratadas a diferentes temperaturas.

Como podemos observar, la muestra SBN75 650 presenta un valor de fotosensitividad máxima de 18200 alrededor de 10.5 V, el cual es al menos dos veces mayor al de los valores máximos de las demás muestras.

Además, se puede señalar que las demás estructuras presentan su fotosensibilidad máxima en valores de voltaje menores (en el intervalo de 1 a 3 volts).

Para el caso de las muestras del experimento 2, solamente seis de ellas presentan una diferencia considerable entre sus corrientes de luz y oscuridad, de las cuales se presentan sus gráficas de fotosensibilidad en la **Figura 4.22**.



**Figura 4.22** Fotosensibilidad de las estructuras MOS del experimento 2

Finalmente, en la **Figura 4.23** se presentan las gráficas de fotosensibilidad de tres de las muestras del experimento 3, y para comparar estos resultados, en la **Tabla 4.1** se presentan las fotosensibilidades máximas de todas las muestras, así como los voltajes en las que se alcanzaron.

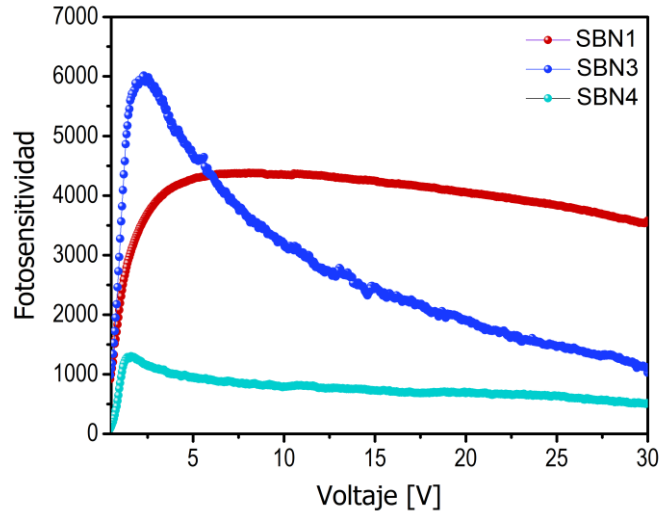


Figura 4.23 Fotosensibilidad de las estructuras MOS del experimento 3

Tabla 4.3 Fotosensibilidad de las estructuras ITO/SBN/Si

Experimento	Muestra	Fotosensibilidad máxima	Voltaje de fotosensibilidad máx. (V)
1	SBN25 650	$8.06 \times 10^3$	1.2
	SBN25 750	$2.58 \times 10^2$	1.9
	SBN50 650	$5.50 \times 10^3$	1.85
	SBN50 750	$3.27 \times 10^3$	1.1
	SBN75 650	$1.82 \times 10^4$	10.55
	SBN75 750	$6.36 \times 10^3$	3
2	SBN25 5hrs	$1.78 \times 10^3$	0.95
	SBN25 7hrs	$3.27 \times 10^3$	1.15
	SBN50 1hr	$3.91 \times 10^3$	2.85
	SBN50 3hrs	$1.27 \times 10^4$	5.3
	SBN75 1hr	$4.08 \times 10^3$	1.7
	SBN75 3hrs	$1 \times 10^3$	0.7
3	SBN1	$4.38 \times 10^3$	8.1
	SBN2	$5.71 \times 10^2$	0.93
	SBN3	$6.01 \times 10^3$	2.3
	SBN4	$1.30 \times 10^3$	1.6
4	S1.5	$4.3 \times 10^1$	0.6
	S3	$6.89 \times 10^2$	2.95

Como se puede apreciar, las estructuras SBN75 650 y SBN50 3hrs son las que presentan mayores fotosensitvidades, con valores del orden de  $10^4$ . Así mismo, son las muestras que alcanzan su valor máximo en los voltajes más altos, en 10.55 V y 5.3 V respectivamente.

Por el contrario, las estructuras que presentan una menor fotorrespuesta son las estructuras S1.5 y SBN25 750, con valores de  $4.3 \times 10^1$  y  $2.58 \times 10^2$ .

Al comparar estas respuestas con las reportadas por otros autores, nuevamente podemos comprobar las excelentes propiedades optoelectrónicas de las estructuras ITO/SBN/Si, pues si bien en este trabajo se aplican voltajes mayores, los valores de fotosensitvidad alcanzados son comparables e incluso mayores a los de estructuras tipo MOS con una alta fotosensitvidad, estudiadas para su uso como fotodetectores [27-31].

## 4.2. Bibliográfia

- [1] Nicollian, E. H., & Brews, J. R. (2003). *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience.
- [2] Wei, F., Tu, H., & Du, J. (2009). Twin-free (1 1 1)-oriented epitaxial Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin films on Ge(1 1 1) for high-k dielectrics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(18), 185301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185301>
- [3] Wei, D., Hossain, T., Garces, N. Y., Nepal, N., Meyer, H. M., III, Kirkham, M. J., ... Edgar, J. H. (2013). Influence of Atomic Layer Deposition Temperatures on TiO<sub>2</sub>/n-Si MOS Capacitor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2(5), N110–N114. <https://doi.org/10.1149/2.010305jss>
- [4] Sun, M., Fang, Q., Zhang, Z., Xie, D., Sun, Y., Xu, J., ... Zhang, Y. (2018). All-Inorganic Perovskite Nanowires–InGaZnO Heterojunction for High-Performance Ultraviolet–Visible Photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(8), 7231–7238. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17935>
- [5] Guan, P., Sun, Y., Wan, T., Lin, X., Xu, Z., & Chu, D. (2017). Development of ferroelectric oxides based resistive switching materials. *Materials Science and Technology*, 33(17), 2010–2023. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1366712>
- [6] Bormanis, K., Burkhanov, A. I., Nhan, L. T., Shein, A. G., Mednikov, S. V., & Antonova, M. (2014). Photoelectrical Properties of the SBN Relaxor Ceramics in the Range of the Broad Phase Transition. *Ferroelectrics*, 469(1), 79–84. <https://doi.org/10.1080/00150193.2014.948786>
- [7] Fan, D., Zhu, J., Wang, X., Wang, S., Liu, Y., Chen, R., ... Li, C. (2016). Dual Extraction of Photogenerated Electrons and Holes from a Ferroelectric Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Semiconductor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(22), 13857–13864. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00809>
- [8] Xu, Y., Chen, C. J., Xu, R., & Mackenzie, J. D. (1991). Ferroelectric Sr<sub>0.60</sub>Ba<sub>0.40</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> thin films by the sol-gel process: Electrical and optical properties. *Physical Review*, 44(1), 35–41. <https://doi.org/10.1103/physrevb.44.35>
- [9] Wevering, S., Buse, K., Simon, M., Pankrath, R., & Krätzig, E. (1998). Time-resolved measurements of photoconductivity in cerium-doped photorefractive strontium–

- barium niobate using nanosecond light pulses. *Optics Communications*, 148(1–3), 85–89. [https://doi.org/10.1016/s0030-4018\(97\)00662-7](https://doi.org/10.1016/s0030-4018(97)00662-7)
- [10] Matsuo, H., & Noguchi, Y. (2024). Bulk photovoltaic effect in ferroelectrics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 63(6), 060101. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ad442e>
- [11] Liu, Y., Ji, Y., Xia, Y., Wu, L., Bowen, C. R., & Yang, Y. (2022). Enhanced photocurrent in ferroelectric Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> materials via ferro-pyro-phototronic effect. *Nano Energy*, 98, 107312. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107312>
- [12] Zhao, K., Ouyang, B., Bowen, C. R., & Yang, Y. (2020). Enhanced photocurrent via ferro-pyro-phototronic effect in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> materials for a self-powered flexible photodetector system. *Nano Energy*, 77, 105152. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105152>
- [13] Kumar, B. (2013). *Ceramic nanocomposites for energy storage and power generation*. Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857093493.4.509>
- [14] Liang, Y.-C., & Wang, P.-H. (2025). Enhancing the performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO semiconductor bilayers for photoelectrochemical electrodes by strategically engineering oxygen vacancies. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 10(2), 100895. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2025.100895>
- [15] Hernández Simón, Z. J., Luna López, J. A., David Hernández De La Luz, J. A., Mendoza Conde, G. O., Leyva, K. M., Herrera, O. R., ... Flores, E. (2023). Outstanding photoelectrical response in BiFeO<sub>3</sub> hollow microspheres deposited by ultrasonic spray pyrolysis technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 955, 170215. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170215>
- [16] Nico, C., Monteiro, T., & Graça, M. P. F. (2016). Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, 80, 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>
- [17] Aegerter, M. A. (2001). Sol–gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(3–4), 401–422. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(00\)00372-x](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(00)00372-x)

- [18] Allouche, B., Gagou, Y., Le Marrec, F., Fremy, M.-A., & El Marssi, M. (2016). Bipolar resistive switching and substrate effect in GdK<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> epitaxial thin films with tetragonal tungsten bronze type structure. *Materials & Design*, 112, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.047>
- [19] Salonikidou, B., Gaggio, B., Jan, A., Hill, M. O., Lampronti, G. I., Fairclough, S., ... MacManus-Driscoll, J. L. (2024). Na<sup>+</sup>-doped WO<sub>3</sub> double-layer resistive switching device for biomimetic applications. *Applied Materials Today*, 41, 102515. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102515>
- [20] Cao, J. P., Lv, Z. L., Wang, H. W., Wu, J. K., Lin, K., Li, Q., ... Miao, J. (2023). Resistive switching in tetragonal tungsten bronze Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> thin films and control of Schottky barrier by insertion of BiFeO<sub>3</sub> layer. *Materials Today Communications*, 37, 107337. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107337>
- [21] Kim, S., Park, J., Woo, J., Cho, C., Lee, W., Shin, J., ... Hwang, H. (2013). Threshold-switching characteristics of a nanothin-NbO<sub>2</sub>-layer-based Pt/NbO<sub>2</sub>/Pt stack for use in cross-point-type resistive memories. *Microelectronic Engineering*, 107, 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2013.02.084>
- [22] Liu, X., Nandi, S. K., Venkatachalam, D. K., Belay, K., Song, S., & Elliman, R. G. (2014). Reduced Threshold Current in NbO<sub>2</sub> Selector by Engineering Device Structure. *IEEE Electron Device Letters*, 35(10), 1055–1057. <https://doi.org/10.1109/led.2014.2344105>
- [23] Zhang, J., Norris, K., Samuels, K., Ge, N., Zhang, M., Park, J., ... Williams, R. S. (2015). Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) Study of NbO<sub>x</sub> Film for Resistive Memory Applications. *Microscopy and Microanalysis*, 21(S3), 285–286. <https://doi.org/10.1017/s1431927615002226>
- [24] Slesazeck, S., Mähne, H., Wylezich, H., Wachowiak, A., Radhakrishnan, J., Ascoli, A., ... Mikolajick, T. (2015). Physical model of threshold switching in NbO<sub>2</sub> based memristors. *RSC Advances*, 5(124), 102318–102322. <https://doi.org/10.1039/c5ra19300a>
- [25] Kim, B. J., Jeong, J. H., Jung, E. Y., Kim, T. Y., Park, S., Hong, J.-A., ... Kang, S. J. (2021). A visible-light phototransistor based on the heterostructure of ZnO and

- TiO<sub>2</sub> with trap-assisted photocurrent generation. *RSC Advances*, 11(20), 12051–12057. <https://doi.org/10.1039/d1ra00801c>
- [26] Morales, E. R., Mathews, N. R., Reyes-Coronado, D., Magaña, C. R., Acosta, D. R., Alonso-Nunez, G., ... Mathew, X. (2012). Physical properties of the CNT:TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol–gel dip coating. *Solar Energy*, 86(4), 1037–1044. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.06.027>
- [27] Lee, J., Kim, H.-O., Pi, J.-E., Nam, S., Kang, S.-Y., Kwon, K.-H., & Cho, S. H. (2020). Transparent phototransistor with high responsivity, sensitivity, and detectivity from heterojunction metal oxide semiconductors. *Applied Physics Letters*, 117(11). <https://doi.org/10.1063/5.0014562>
- [28] Buckley, D., Lonergan, A., & O'Dwyer, C. (2025). Review—ZnO-based Thin Film Metal Oxide Semiconductors and Structures: Transistors, Optoelectronic Devices and Future Sustainable Electronics. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 14(1), 015001. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ada3a2>
- [29] El-Mahalawy, A. M., Abdrabou, M. M., Mansour, S. A., & Ali, F. M. (2023). Mechanistic exploration of charge transport and photosensitivity of metal/polymer/semiconductor (MPS) junction for sensitive light detection applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(36). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11680-4>
- [30] Yıldız, F., Mobtakeri, S., Akaltun, Y., Kundakçı, M., & Gür, E. (2025). High performance metal-semiconductor-metal visible photodetectors with sulfurization process of CuO and Cu<sub>2</sub>O thin films. *Surfaces and Interfaces*, 72, 107136. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107136>
- [31] Abbas Abdulhussein Mohammed, A., & Foong Lim, W. (2024). High photosensitivity performance vertical structured metal-semiconductor based ultraviolet photodetector using Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film sputtered on n-type Si(100). *Materials Science and Engineering: B*, 308, 117613. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2024.117613>

# Capítulo 5:

## Conclusiones

---

En este trabajo de investigación se reporta por primera vez la obtención de películas de SBN utilizando la técnica de spray pirólisis ultrasónico (SPU), y su estudio a través de diferentes técnicas de caracterización. A continuación, se enuncian de manera resumida las conclusiones a las que se llegaron tomando en cuenta los resultados obtenidos.

Por medio de difracción de rayos X se confirmó la obtención de la fase tetragonal de tres estequiometrías de SBN en las películas depositadas, con una tendencia a la obtención de la fase SBN<sub>33</sub>, y con presencia de niobatos de estroncio y niobatos de bario en diferentes estequiometrías, observando que mayores temperaturas y tiempos de recocido favorecen la cristalización de fases parásitas y disminuyen la intensidad de picos de difracción de SBN.

De los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) se confirmó que las películas se encuentran en forma de islas, dispersas a lo largo del sustrato de silicio, con un tamaño promedio de 20  $\mu\text{m}$  de diámetro. De igual forma se observó que las películas constituidas de SBN<sub>33</sub> tienen un espesor de alrededor de 200 nm, con una morfología constituida de granos con fronteras bien definidas, de forma rectangular, cuyo tamaño ronda aproximadamente los 50 nm.

Por medio de espectroscopia micro Raman se confirmó la presencia de los cuatro modos vibracionales activos ( $A_{1-1}$ ,  $A_{1-2}$ ,  $B_1$  y E) atribuidos al SBN, lo cual nuevamente nos confirmó la obtención del material. Además se identificaron dos modos vibracionales atribuidos a las fases parásitas  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  y  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ , lo que nos comprobó la existencia de una mezcla de fases en las películas.

De la deconvolución de los espectros de XPS de alta resolución se confirmó la incorporación de los átomos de Sr, Ba y Nb en la red cristalina del SBN, con una alta presencia de vacancias de oxígeno, además de identificarse fases secundarias de monóxido y dióxido de niobio ( $\text{NbO}$  y  $\text{NbO}_2$ ) en gran parte de las muestras analizadas.

Con el análisis de los porcentajes atómicos arrojados por XPS se observó que la modificación en la estequiometría de las fases de SBN y la aparición y eliminación de

otras fases parasitas, está fuertemente influenciada por las proporciones volumétricas de las soluciones precursoras, concluyendo que, para favorecer la cristalización de SBN33, el volumen de la solución de bario tiene que ser mucho mayor al volumen de solución de estroncio.

Respecto a los resultados de la medición de curvas I-V se identificaron dos tendencias muy claras en las que se puede dividir el comportamiento de las estructuras ITO/SBN/Si: Algunas estructuras mostraron un comportamiento eléctrico típico de un capacitor MOS con sustrato tipo P, con las regiones de acumulación, agotamiento e inversión bien definidas, presentando una alta respuesta a la luz con densidades de fotocorriente de hasta  $27.7 \text{ mA/cm}^2$  y fotosensitvidades con valores del orden de  $10^4$ . Por su parte, las estructuras constituidas de SBN33 presentaron efectos de conmutación resistiva, con altos valores de proporción de conmutación (I-LRS/I-HRS) del orden de  $10^5$ , a voltajes relativamente pequeños.

Estos resultados demuestran un gran potencial del SBN a posibles aplicaciones en distintas ramas de la ciencia de semiconductores, como la construcción y mejora de fotodetectores y su acoplamiento a memorias resistivas de acceso aleatorio (ReRAMs), presentando ventajas frente a otros materiales dada la técnica de depósito utilizada, la cual es simple, económica y flexible.

## Trabajo a futuro

- Variar algunas condiciones como las temperaturas de depósito y de recocido en un rango más amplio al estudiado en este proyecto, con el fin de obtener películas de SBN con estequiometrias diferentes.
- Realizar mediciones de polarización contra campo eléctrico para conocer las propiedades ferroeléctricas de las películas depositadas.
- Caracterizar las películas por microscopía de fuerza de piezorespuesta (PFM), para observar los dominios ferroeléctricos que las conforman.
- Realizar mediciones de capacitancia – voltaje a las estructuras MOS construidas.
- Sintetizar películas de SBN dopadas con átomos de elementos metálicos (Ni, Ca, Nd, La, Y, Zr, etc.) para observar la variación de sus propiedades estructurales, morfológicas y ferroeléctricas.