



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**CENTRO DE NANOCIENCIAS Y
NANOTECNOLOGÍA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE BiFeO_3 DEPOSITADAS POR
ABLACIÓN LÁSER**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA**

P R E S E N T A:

MARIELA VILLARREAL BRITO



**DIRECTOR DE TESIS:
MA. DE LA PAZ CRUZ JÁUREGUI**

ENSENADA, B.C., 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Mariela Villarreal Brito

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento parcial de este trabajo proporcionado mediante el proyecto PAPIIT-UNAM IN109016.

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui por ser mi tutora en este trabajo de tesis, por darme la oportunidad de unirme al Departamento de Materiales Avanzados del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, y por siempre estar al pendiente de sus estudiantes.

Así también, agradezco al M.C. Duilio Valdespino y Jonathan de los Santos, por instruirme desde mis primeros pasos en el laboratorio hasta el final de mis experimentos. Gracias chicos.

Al Dr. Gabriel Rojas, por apoyarme con las mediciones de difracción de rayos X de las películas delgadas, por motivarme a continuar mis estudios de posgrado y por ser un amigo.

Al Dr. Eduardo Murillo por el apoyo en las caracterizaciones de las películas delgadas por AFM-PFM. Al Ing. Pedro Casillas por su total disposición en apoyarme con el mantenimiento de la cámara de ablación láser. A la Tec. Eloisa Aparicio por las mediciones en difracción de rayos-X y, al Tec. Israel Gradilla por su apoyo con las mediciones en microscopía electrónica de barrido.

Al Dr. Subhash, por su compañía durante la realización de los depósitos.

Al M.C. Espiridión Martínez, por su apoyo, enseñanza y recomendaciones.

Al grupo de Óptica del CNyN, en especial al Dr. Roberto Sanginés, por asistirme durante el uso del láser cuando se requería.

Agradezco a mi familia, por su apoyo desde el momento en que decidí estudiar la licenciatura lejos de casa; por motivarme, brindarme su amor incondicional y compartirme su sabiduría desde mis primeros pasos. A donde quiera que esté, los llevo siempre en mi pensamiento. Los amo infinitamente.

A Alam Osorio, por escucharme, comprenderme y animarme en los momentos que más lo necesité. Gracias a ti pude crecer.

A los profesores que me guiaron durante mi formación, por alentarme a conseguir mis metas y por su paciencia.

A mis compañeros de la licenciatura, en especial a Bryan, Rubí, Keila, Adi, Brenda, Eréndira, Ricardo y Emiliano, por permitirme entrar a su corazón, compartir buenos momentos, por las pláticas, consejos, noches de desvelo, ánimos y abrazos. La perfecta combinación de rareza habita en cada uno de ustedes.

Y, por último, a mi alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México, mi segundo hogar, por recibirme desde el bachillerato, otorgarme conocimientos, brindarme las herramientas para mi formación y crecimiento personal; por las oportunidades de conocer México y el exterior, por inculcarme el sentido humano y por permitirme conocer gente maravillosa en el camino. GRACIAS.

Resumen

El trabajo consistió en encontrar las condiciones óptimas de depósito para la elaboración de películas delgadas del multiferroico BiFeO_3 por la técnica de ablación láser. No obstante, previo a la elaboración de películas, se realizó un estudio comparativo de la síntesis del cerámico de BiFeO_3 por los métodos de reacción en estado sólido y Pechini modificado. Dicho estudio se realizó con la finalidad de obtener un blanco de BiFeO_3 que contara con buenas propiedades morfológicas y de composición, para así realizar depósitos por ablación láser. De esta manera, se hicieron variaciones en los métodos de síntesis del cerámico. En el caso de las cerámicas por reacción en estado sólido, se varió el contenido de Bi (excesos de 1.5%, 5% y sin excesos) y, por parte del método de Pechini modificado, se varió el tiempo de secado del gel (12h, 18h y 24h). Estas cerámicas se analizaron por XRD y se encontró que el método por Pechini modificado producía BiFeO_3 sin fases secundarias independientemente de los tiempos de secado establecidos, a diferencia del método por reacción en estado sólido, el cual presentaba las fases $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ en las tres variaciones. Posteriormente, la segunda variable en el estudio de las cerámicas fue la presión de conformado, puesto que se buscaba obtener cerámicas densas que no presentaran fracturas. Tras su análisis de densificación por el método de Arquímedes, se encontró que el método de reacción en estado sólido conducía a pastillas con una densificación de 96.68% con respecto al valor teórico, mientras que el método por Pechini modificado producía pastillas con 95.9% de densificación. Estos resultados se relacionan directamente con su morfología, ya que por SEM se observó que las cerámicas por Pechini modificado tenían mayor porosidad que aquellas sintetizadas por reacción en estado sólido. Por último, las cerámicas se caracterizaron por EDS, con lo cual se obtuvo que la relación entre Bi/Fe para Pechini modificado fue de 1.17, mientras que para reacción en estado sólido la relación rondaba en 1.36. De esta manera, al comparar los resultados, se escogió el método Pechini modificado para la síntesis del blanco ya que no presentaba fases secundarias, su densificación se aproximaba al valor teórico, su morfología presentaba uniformidad en el tamaño de grano y la relación entre Bi/Fe se aproximaba a 1.

A partir de allí, el trabajo consistió en encontrar las condiciones óptimas de depósito por ablación láser de BiFeO_3 sobre sustratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Se varió temperatura (400, 450, 500, 550 y 600 °C) y presión parcial de O_2 (0, 10, 15, 20, 25, 30 mTorr). Las muestras se analizaron por XRD y, se encontró que a 550°C con una presión parcial de 10 mTorr se obtenía la fase de BiFeO_3 (R3c). Consecutivamente, se procedió a modificar la fluencia del láser en 0.6, 0.71 y 1 J/cm^2 . Las películas se caracterizaron por SEM y se observó mayor uniformidad en la película depositada a 0.71 J/cm^2 . Por lo que, las condiciones de depósito óptimas en cuanto a temperatura de sustrato, presión y fluencia se consiguieron a 550°C, 10 mTorr y 0.71 J/cm^2 . Esta muestra se caracterizó por AFM/PFM y, se conoció que la tasa de depósito correspondía a 1 nm/min, se obtuvo una rugosidad de 4.381 nm, se comprobó la existencia de sus dominios ferroeléctricos *per se*, se logró la conmutación de la polarización de dichas regiones y se observó su respuesta piezoeléctrica obteniendo las curvas de amplitud y fase contra voltaje.

Contenido

Agradecimientos	III
Resumen	IV
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
1. Introducción y antecedentes	1
2. Objetivos	3
3. Marco Teórico	3
3.1. Sólidos cristalinos	3
3.2. Dieléctricos, piezoelectricos, piroelectricos y ferroelectricos	5
3.2.1 Dieléctricos	5
3.2.1.1. Constante dieléctrica en función de la frecuencia	9
3.2.2. Piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad.	10
3.3. Ferroelectricos	11
3.4. Óxidos tipo perovskita	13
3.5. BiFeO ₃	15
3.6. Síntesis del cerámico de BiFeO ₃	16
3.6.1. Síntesis por reacción en estado sólido	16
3.6.1.1. Molienda	17
3.6.1.2. Calcinación	17
3.6.1.3. Conformado del polvo	18
3.6.1.4. Sinterización	19
3.6.2. Síntesis por sol-gel	19
3.6.2.1. Método de Pechini modificado	20
3.7. Películas delgadas	21
3.7.1. Crecimiento de películas delgadas	22
3.7.2. Ablación láser	27
3.7.2.1. Interacción láser-sólido	28
3.8. Técnicas de caracterización	29
3.8.1. Difracción por rayos X	29
3.8.2. Microscopía electrónica de barrido	31

3.8.3.	Espectroscopía por dispersión de energía.....	31
3.8.4.	Microscopía de fuerza atómica.....	32
3.8.5.	Microscopía de fuerzas por piezorrespuesta.....	35
4.	Desarrollo experimental	35
4.1.	Síntesis del polvo cerámico de BiFeO ₃	35
4.1.1.	Reacción por estado sólido	35
4.1.2.	Método Pechini modificado	37
4.2.	Sinterización de las pastillas cerámicas de BiFeO ₃	39
4.3.	Preparación del blanco de BiFeO ₃ para ablación láser	40
4.4.	Elaboración de películas delgadas de BiFeO ₃ por la técnica de ablación laser	41
4.4.1.	Depósito de BiFeO ₃ sobre Si a diferentes temperaturas	41
4.4.2.	Depósito de BiFeO ₃ sobre Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si a diferentes presiones, temperaturas y potencia del láser	42
5.	Resultados y discusión	43
5.1.	Síntesis del cerámico de BiFeO ₃	43
5.2.	Determinación de la fluencia del láser.....	49
5.3.	Elaboración de las películas delgadas de BiFeO ₃ por ablación láser.....	50
5.3.1.	Películas delgadas de BiFeO ₃ sobre Si	50
5.3.2.	Películas delgadas de BiFeO ₃ sobre sustratos de Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	51
6.	Conclusiones	60
	Referencias	60

Índice de Figuras

Figura 1. Componentes de una estructura cristalina.....	4
Figura 2. Sistemas cristalinos.....	4
Figura 3. Celdas del sistema cristalino ortorrómbico.....	5
Figura 4. Diagrama de Venn sobre la relación entre ferroeléctricos, piroeléctricos, piezoeeléctricos y dieléctricos.....	6
Figura 5. Representación de un momento dipolar.....	6
Figura 6. Vector de desplazamiento eléctrico para un condensador sin dieléctrico y con dieléctrico	8
Figura 7. Respuesta de la parte real de la permitividad relativa en función de los mecanismo de polarización dependientes de la frecuencia.....	10
Figura 8. Orientación de los dominios ferroeléctricos en ausencia y bajo la aplicación de un campo eléctrico.....	11
Figura 9. Lazo de histéresis ferroeléctrico.....	12
Figura 10. Curvas de polarización espontánea y permitividad relativa con respecto a la temperatura de un ferroeléctrico con transiciones de fase de primer y segundo orden.....	13
Figura 11. Estructura tipo perovskita	14
Figura 12. Representación de la estructura de BiFeO_3	15
Figura 13. Direcciones de conmutación de la polarización en el BiFeO_3	16
Figura 14. Fases del proceso de síntesis de un cerámico por reacción en estado sólido.....	17
Figura 15. Esquema de la reacción por estado sólido de una solución sólida binaria.....	18
Figura 16. Cambios estructurales en un cerámico durante el proceso de sinterización	19
Figura 17. Esquema del método de Pechini para la formación de geles organometálicos.....	20
Figura 18. Diagrama de energía potencial con respecto a la distancia entre moléculas y superficie..	23
Figura 19. Esquema del proceso de difusión de las moléculas en una superficie.....	23
Figura 20. Esquema de la nucleación en la superficie de un sustrato durante el depósito en fase vapor.....	24
Figura 21. Modos de crecimiento de películas delgadas.....	25
Figura 22. Esquema de la maduración de Ostwald	25
Figura 23. Esquema de la sinterización de islas en una película delgada.	26
Figura 24. Características principales de las 4 zonas estructurales de una película delgada.	26

Figura 25. Configuración de depósito por la técnica de ablación láser.....	28
Figura 26. Representación de la ley de Bragg.....	30
Figura 27. Difractómetro con geometría Bragg-Brentano.	30
Figura 28. Configuración básica de un microscopio electrónico de barrido.....	31
Figura 29. Generación de rayos X.....	32
Figura 30. Aproximación del cantilever hacia la muestra.....	33
Figura 31. Configuración empleada para medir las deflexiones del cantiléver.....	33
Figura 32. Esquema de la interacción de fuerzas entre la punta y la muestra en función de la distancia de separación.	34
Figura 33. Principal configuración del microscopio de fuerza por piezorrespuesta	35
Figura 34. Síntesis del polvo cerámico BiFeO ₃ por reacción en estado sólido.....	36
Figura 35. Perfil de temperatura para el proceso de calcinación del polvo cerámico sintetizado por reacción en estado sólido.....	37
Figura 36. Síntesis del cerámico BiFeO ₃ por el método de Pechini modificado.....	38
Figura 37. Configuración del sistema del método de Arquímedes.....	40
Figura 38. Representación de un ciclo de la señal de la punta para el análisis de piezorrespuesta.....	44
Figura 39. Difractogramas de las muestras preparadas sin y con excesos de Bi de 1.5% y 5%, sintetizadas por reacción en estado sólido.....	44
Figura 40. Difractogramas de los polvos de BiFeO ₃ sintetizados por Pechini modificado con variaciones en el tiempo de secado: 12h, 18h y 24h.	45
Figura 41. Densidad vs presión para preparar las pastillas sintetizadas por estado sólido y Pechini modificado.....	46
Figura 42. Blanco sintetizado por estado sólido: histograma del tamaño de granos, micrografía de la superficie por SEM con aumento de x1,000.....	47
Figura 43. Blanco sintetizado por Pechini modificado: histograma del tamaño de granos, micrografías de la superficie, con aumentos de x1,000 y x10,000, por SEM.....	47
Figura 44. EDS de los blancos sintetizados por reacción en estado sólido y por Pechini modificado	48
Figura 45. Interacción del láser en el blanco (izquierda) y escala milimétrica (derecha) observados bajo el microscopio óptico con aumento 10x.....	48
Figura 46. Difractogramas de las películas de BiFeO ₃ sobre Si depositadas a diferentes temperaturas.....	50

Figura 47. Difractogramas de rayos X en configuración de haz rasante de las películas de BiFeO ₃ depositadas sobre Si a 500°C y 550°C, 20 mTorr de O ₂ y 0.71 J/cm ² de fluencia de láser	51
Figura 48. Difractogramas de las películas de BiFeO ₃ depositadas sobre Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si a 500°C variando presión de oxígeno.....	52
Figura 49. Difractogramas de las películas de BiFeO ₃ sobre Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si depositadas a 550°C variando presión.	53
Figura 50. Micrografías de SEM de: a) sustrato Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si y las películas depositadas con una fluencia de b) 1.00 J/cm ² , c) 0.71 J/cm ² y d) 0.60 J/cm ²	54
Figura 51. Micrografías de SEM de la película depositada con fluencia de 0.71 J/cm ² en una región distante a la zona de mayor depósito.....	54
Figura 52. Imagen de AFM y su correspondiente perfil lineal de altura, de la película delgada de BiFeO ₃	56
Figura 53. Amplitud de la señal de piezorrespuesta en función de la frecuencia de voltaje de ac aplicado para diferentes voltajes.....	56
Figura 54. Dominios ferroeléctricos de la película delgada de BiFeO ₃	57
Figura 55. Curvas de amplitud y fase en función del voltaje aplicado a la película de BiFeO ₃ para los estados OFF.	58
Figura 56. Imágenes de PFM de amplitud y fase: a) sin aplicar voltaje y aplicando un voltaje de b) ±12 V, c) ±15 V y d) ± 20V, en la película delgada de BiFeO ₃	59

Índice de tablas

Tabla I. Grupos puntuales de acuerdo al sistema cristalino	5
Tabla II. Mecanismos de polarización en presencia y ausencia de campo eléctrico.....	7
Tabla III Grupos puntuales no centrosimétricos de acuerdo al sistema cristalino	10
Tabla IV. Predicción del sistema cristalino con base en el factor de tolerancia de Goldschmidt .	14
Tabla V. Variaciones en los métodos de síntesis de los cerámicos de BiFeO ₃	39
Tabla VI. Condiciones de depósito sobre Si. Variaciones en la temperatura	41
Tabla VII. Condiciones de depósito sobre Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si. Variaciones de presión parcial de O ₂	42
Tabla VIII. Variaciones de potencia del láser	42

1. Introducción y antecedentes

La ferroelectricidad, tras su descubrimiento en las sales de Rochelle en el año de 1921, se consideraba meramente como una curiosidad académica sin aplicaciones prácticas. Había poco interés teórico debido a que la mayoría de los ferroeléctricos conocidos eran frágiles y solubles en agua. No obstante, en el periodo de la segunda guerra mundial, el descubrimiento de esta propiedad en materiales cerámicos robustos, dio pie a una nueva era en el progreso de los ferroeléctricos. La simplicidad estructural del titanato de bario (BaTiO_3) estimuló el desarrollo de diversos trabajos teóricos, al tiempo que sus propiedades físicas se utilizaban en numerosos dispositivos.

La extensa investigación del BaTiO_3 trajo consigo el descubrimiento de una amplia variedad de materiales ferroeléctricos que poseían la misma estructura (ABO_3). Esto condujo a numerosas aplicaciones de los materiales en bulto. Algunas de éstas, incluyen condensadores, sensores, actuadores, generadores ultrasónicos, radares, almacenadores de información holográfica, obturadores ópticos, entre otros [1,2].

Dentro del grupo de los materiales ferroeléctricos existen aquellos que poseen simultáneamente propiedades ferromagnéticas y/o ferroelásticas, a este subgrupo se le denomina multiferroico. El término fue acuñado por H. Schmid en 1994, y su definición expresa que los multiferroicos son materiales de una sola fase donde coexisten al menos dos de los siguientes estados conmutables; polarización, magnetización y deformación.

En particular, uno de los aspectos más atractivos de los multiferroicos es el acoplamiento magnetoeléctrico, donde un campo magnético puede afectar la polarización eléctrica y un campo eléctrico puede afectar la magnetización. En términos de aplicaciones, la perspectiva del control del magnetismo a través de campos eléctricos podría conducir a dispositivos de tecnologías magnéticas más pequeños y eficientes como lo son los dispositivos de almacenamiento no volátiles de información [3].

Entre los materiales multiferroicos destaca el ferrato de bismuto (BiFeO_3), puesto que, las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas que presenta ocurren a temperatura ambiente y por ello, es el multiferroico más estudiado en la actualidad.

Estudios experimentales en 1990, reportaban bajos valores de polarización ferroeléctrica de muestras policristalinas de BiFeO_3 . Estos valores rondaban en $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Contrario a lo que se establecía en los cálculos teóricos. Los estudios, a principios de la década del 2000, indicaban grandes desplazamientos del enlace Bi-O cuya magnitud era similar a los presentados en los enlaces de Pb-O del ferroeléctrico titanato de plomo (PbTiO_3).

No fue hasta el año 2003, cuando se logró un avance significativo con la adquisición de películas delgadas epitaxiales de BiFeO_3 , donde se demostró una polarización ferroeléctrica de un orden de magnitud más grande hasta la entonces descrita en la literatura. Así, Wang et al. reportaron una

polarización de $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [4,5]. A partir de este trabajo se observó que el crecimiento de películas delgadas de alta calidad genera polarizaciones ferroeléctricas mayores, incluso más grandes que las exhibidas en PbTiO_3 .

De esta manera, el número de publicaciones en películas delgadas de BiFeO_3 se disparó, y con ello, se observaron efectos físicos inusuales, por ejemplo, el efecto diodo y la corriente fotovoltaica conmutable. Por lo que el estudio de este compuesto cobro un nuevo interés [5].

Así también, la búsqueda de integrar el BiFeO_3 en dispositivos microelectrónicos, ha producido que las investigaciones se enfoquen en obtener el compuesto puro en sus múltiples presentaciones (cerámicas, películas delgadas y nanoestructuras) de manera eficiente y asequible. Sin embargo, uno de los obstáculos a vencer en la síntesis es la existencia de fases secundarias de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, lo cual produce fugas de corrientes en el material.

El método convencional para la síntesis de BiFeO_3 en su forma cerámica es mediante reacción en estado sólido; generalmente, se utilizan óxidos como precursores y se someten a procesos de altas temperaturas. Por otro lado, se encuentran los métodos químicos líquidos de síntesis que han ganado atención, especialmente, la técnica de sol-gel. Además de éste último, entre los métodos líquidos se encuentran la síntesis hidrotermal, síntesis por microemulsiones, el método sonoquímico y el método de síntesis por combustión [6].

En cuanto a películas delgadas, actualmente, las técnicas de depósito más utilizadas incluyen epitaxia por haces moleculares, ablación láser, erosión iónica y depósito por vapor químico. Todas ellas permiten la elaboración de películas delgadas de alta calidad, no obstante, se ha encontrado que, dependiendo la técnica de síntesis, la naturaleza del sustrato y las condiciones de depósito se influye directamente en la estructura, orientación y propiedades de las películas delgadas de BiFeO_3 [4].

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD, del inglés *pulsed laser deposition*), o simplemente ablación láser, es una de las que ha producido películas de BiFeO_3 de la mejor calidad [4,5].

Sin embargo, es destacable mencionar que las condiciones de síntesis reportadas son distintas. En algunos trabajos se establece la obtención de BiFeO_3 puro a 450°C , mientras que otros reportan a 700°C , así también, en cuanto a la presión de oxígeno, algunos investigadores han encontrado dicha fase desde los 10 mTorr hasta los 100 mTorr [4,7-9].

Además de estos dos parámetros (la presión de O_2 y temperatura del sustrato), otros factores de síntesis deben considerarse, ellos son potencia y frecuencia de pulso del láser, distancia entre el blanco y el sustrato, configuración de la cámara y, densidad y superficie del blanco.

Debido a que existe un amplio número de variantes en la síntesis de películas delgadas de BiFeO_3 , para cada cámara de ablación existente deben encontrarse las condiciones más adecuadas de

depósito. Por este motivo, el presente trabajo tuvo como objetivo encontrar las condiciones óptimas de depósito para producir películas delgadas de ferrato de bismuto sobre Pt/TiO₂/SiO₂/Si por la técnica de ablación láser. Una vez establecidas las condiciones de depósito particulares para la cámara de ablación láser, servirán de referencia para realizar depósitos de BiFeO₃, posteriormente, modificando la naturaleza del sustrato o añadiendo dopantes, ello con la finalidad de contribuir en la investigación sobre las propiedades del compuesto y su aplicación en dispositivos tecnológicos.

2. Objetivos

Objetivos generales

- Determinar las condiciones óptimas para elaborar películas delgadas de BiFeO₃ depositadas por la técnica de ablación láser.

Objetivos particulares

Cerámicas

- Realizar un estudio comparativo entre los métodos de reacción en estado sólido y Pechini modificado para la síntesis de BiFeO₃ en su forma cerámica.
- Definir, entre los dos métodos anteriores, el mejor, y optimizar las condiciones de preparación para obtener un cerámico con las características adecuadas para ser usado como blanco en el depósito de películas delgadas por la técnica de ablación láser.

Películas delgadas

- Optimizar las condiciones de depósito en la técnica de ablación láser, para obtener películas de BiFeO₃, depositadas en sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si, con la fase cristalina del compuesto, sin fases secundarias; una morfología uniforme, y con respuesta piezo-ferroeléctrica.

3. Marco Teórico

3.1. Sólidos cristalinos

Se define como cristal al objeto sólido que se conforma por un arreglo de átomos que se repite a lo largo de las tres dimensiones. Para describir las características del cristal, a éste se le asocia una *estructura cristalina*, la cual está constituida por una red de puntos en el espacio con entornos idénticos, y una *base* o *motivo* que es el conjunto de átomos asociados a cada punto de red (ver Fig. 1).

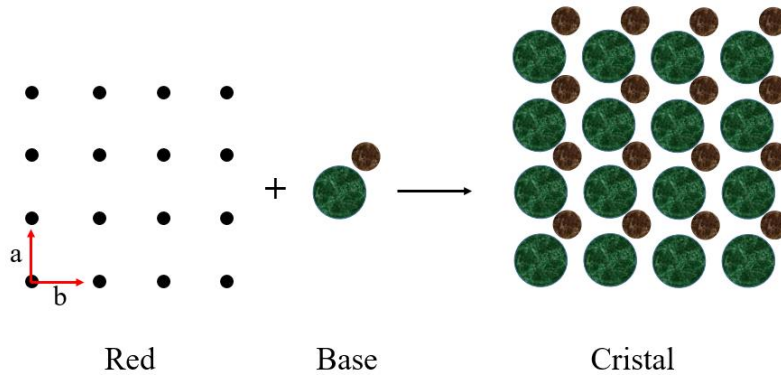


Figura 1. Componentes de una estructura cristalina

Las redes, a su vez, se generan por la traslación de la celda unitaria, definida como el volumen encerrado por los vectores **a**, **b** y **c**, llamados vectores unitarios. A la magnitud de dichos vectores se le llama *parámetros de red*.

De acuerdo a su simetría, los cristales pueden clasificarse en 7 *sistemas cristalinos*, ilustrados en la figura 2. Estos agrupan redes con celdas unitarias que tienen relaciones específicas entre sus parámetros de red y ángulos α , β y γ de los vectores unitarios.

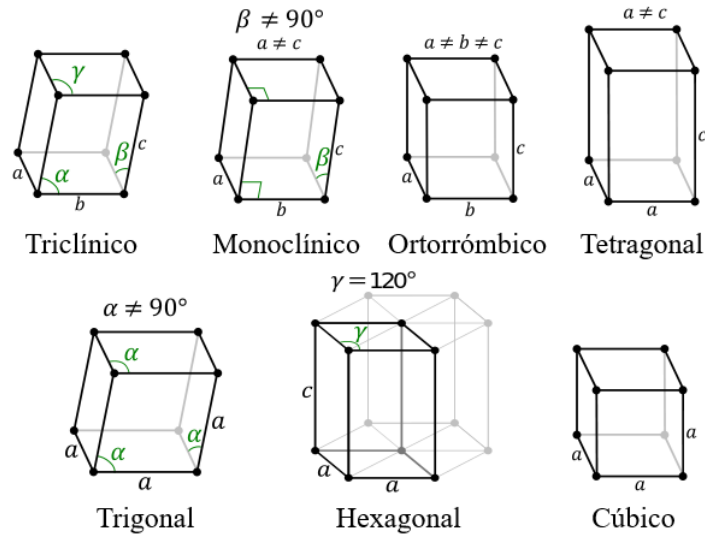


Figura 2. Sistemas cristalinos.

Como puede verse, dependiendo del sistema cristalino, éste puede incluir redes cuyas celdas unitarias tienen puntos de red solo en las esquinas, llamadas celdas primitivas (P); o celdas centradas en las bases (C), en las caras (F) o en el centro (I); como se muestra en la figura 3.

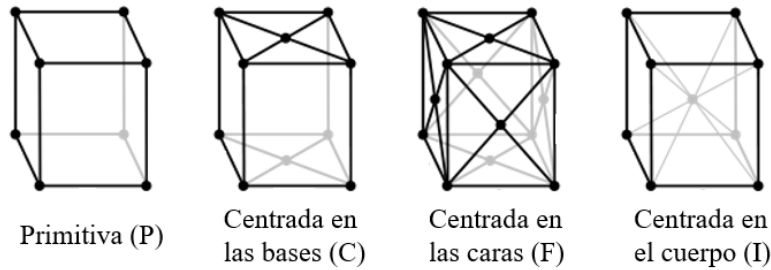


Figura 3. Celdas del sistema cristalino ortorrómbico.

Así entonces, agrupadas en los 7 sistemas cristalinos se tienen las 14 redes posibles en tres dimensiones, llamadas *redes de Bravais* [10].

La descripción de la simetría puntual de un cristal se realiza con base en el grupo de operaciones a las que obedece. Las que se realizan con respecto a un punto que no se mueve, son: la identidad (1) y la identidad de inversión ($\bar{1}$), también llamada inversión con respecto a un punto y dicho punto se conoce como centro de inversión; así también, se encuentra la rotación con respecto a un eje (n), la reflexión a través de un plano (m) y la rotación impropia (\bar{n}).

La combinación de estas operaciones origina los 32 grupos puntuales, en los que cualquier sólido cristalino puede clasificarse [10].

Tabla I. Grupos puntuales y redes de Bravais de cada sistema cristalino

	Sistema cristalino	Redes de Bravais	Grupos puntuales
Simetría ↓	Triclínico	P	1, $\bar{1}$
	Monoclínico	P, (B, A)	2, m, 2/m
	Ortorrómbico	P, (C, A, B), I, F	222, mm2, mmm
	Tetragonal	P, I	4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 4/mmm
	Trigonal/ Romboédrico	P R	3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$
	Hexagonal	P	6, $\bar{6}$, 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}m2$, 6/mmm
	Cubica	P, I, F	23, m3, 432, $\bar{4}3m$, m3m

Identificar el grupo puntual, y con ello las simetrías que poseen los sólidos cristalinos, es de suma importancia para determinar sus propiedades físicas [11].

3.2. Dieléctricos, piezoelectricos, piroelectricos y ferroelectricos

De todos los materiales dieléctricos existentes, algunos presentan piezoelectricidad, de todos estos hay un subgrupo con la propiedad de piroelectricidad, y dentro de esta misma categoría, existen materiales que exhiben ferroelectricidad.

La clasificación de estas propiedades se ilustra en el diagrama de la figura 4. Y a continuación se explica, brevemente, cada una de ellas.

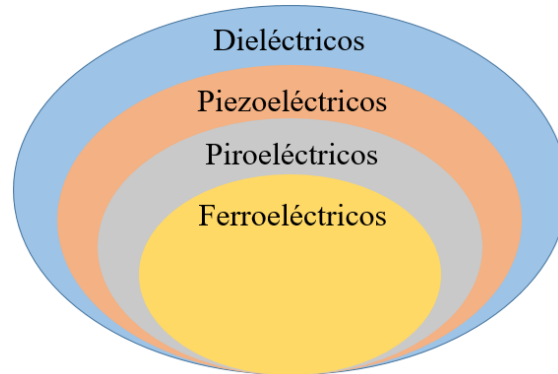


Figura 4. Diagrama de Venn sobre la relación entre ferroeléctricos, piroeléctricos, piezoeléctricos y dieléctricos.

3.2.1. Dieléctricos

Los dieléctricos son los materiales cuya conducción de electrones es mínima o incluso nula al momento de aplicarles un campo eléctrico externo; no obstante, dicho campo causa, dentro del sólido, que los centros de carga positivos y negativos, se desplacen con respecto a su posición de equilibrio y generen momentos dipolares eléctricos. Por lo que, un momento dipolar eléctrico (\vec{p}) se origina con la separación de dos cargas eléctricas (q) de igual magnitud pero de signo contrario separados por una distancia (\vec{r}); $\vec{p} = q\vec{r}$.

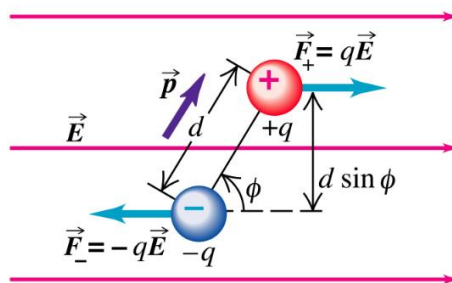


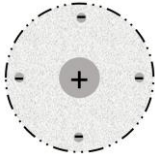
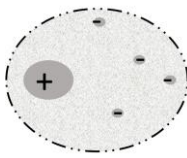
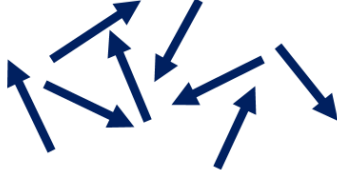
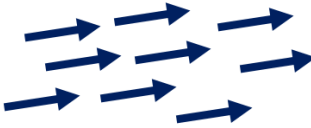
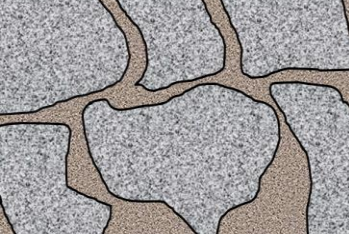
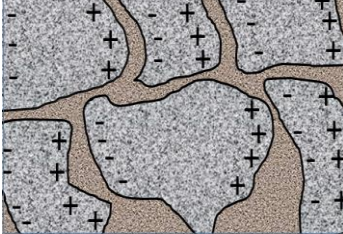
Figura 5. Representación de un momento dipolar.

Si la suma de todos los momentos dipolares eléctricos en el dieléctrico es distinta a cero, el material se encuentra polarizado, y su polarización (\vec{P}) equivale a la suma de los momentos dipolares (\vec{p}); por unidad de volumen (V):

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \vec{p}_i \quad (I)$$

Así, la polarización neta del material es el resultado macroscópico de los momentos dipolares, los cuales pueden originarse por cuatro mecanismos. Estos son: a) polarización electrónica, la cual resulta del desplazamiento de la nube electrónica respecto al núcleo del átomo; b) polarización iónica, cuando los cationes se desplazan en dirección contraria a la de los aniones; c) polarización por orientación, cuando se rotan los dipolos permanentes que posee el material, y; d) polarización por carga espacial, cuando hay acumulación de carga en la interfaz entre dos materiales o entre dos regiones del mismo material, como lo son en fronteras de grano y fronteras de fase.

Tabla II. Mecanismos de polarización en presencia y ausencia de campo eléctrico.

Mecanismo de polarización	$\vec{E} = 0$ Sin campo	$\vec{E} > 0$ Con campo
Electrónica		
Iónica	$\begin{matrix} + & - & + & - & + & - & + & - \\ - & + & - & + & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - & + & - \\ - & + & - & + & - & + & - & + \end{matrix}$	$\begin{matrix} +- & +- & +- & +- \\ - & +- & +- & +- & + \\ +- & +- & +- & +- \\ - & +- & +- & +- & + \end{matrix}$
Orientación		
Interfacial		

Los dieléctricos son útiles en los componentes electrónicos denominados condensadores, constituidos por un dieléctrico colocado entre dos placas conductoras. Dichos condensadores permiten almacenar carga para que después de determinado tiempo, utilizarla. Esta capacidad de almacenar una carga (Q) a un voltaje aplicado (V), se denomina capacitancia (C), y se expresa como:

$$C = \frac{Q}{V} \tag{II}$$

Asimismo, el valor de la capacitancia depende de la geometría del condensador, de tal manera que, para una componente de placas paralelas, con superficie A , separadas por un dieléctrico con un espesor d (figura 6), la capacitancia puede expresarse con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (III)$$

En donde ϵ es la llamada permitividad del material, misma que es una propiedad intrínseca y que indica cómo el material responderá ante la aplicación de un voltaje.

En un condensador con vacío entre placas; la capacitancia queda definida como:

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (IV)$$

Donde ϵ_0 es la constante fundamental denominada permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$).

El vector de desplazamiento eléctrico (\vec{D}), cuyas unidades son (C/m^2), en un condensador tanto en vacío entre placas como con material distinto a ϵ_0 , se tiene una variación proporcional al campo eléctrico aplicado (\vec{E}), donde la constante de proporcionalidad es precisamente la permitividad. Por lo que, para el condensador con vacío, el vector de desplazamiento se expresa como:

$$\vec{D}_0 = \epsilon_0 \vec{E} \quad (V)$$

Y análogamente para el condensador con dieléctrico diferente al vacío:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (VI)$$

Una segunda manera de representar el vector de desplazamiento eléctrico de un condensador con dieléctrico distinto a ϵ_0 es considerando el vector de desplazamiento eléctrico de un condensador cuyo dieléctrico es el vacío, pero añadiendo la polarización como resultado de la separación de cargas dentro del condensador que sí posee material intermedio. De manera que el vector de desplazamiento eléctrico para el segundo condensador queda como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (VII)$$

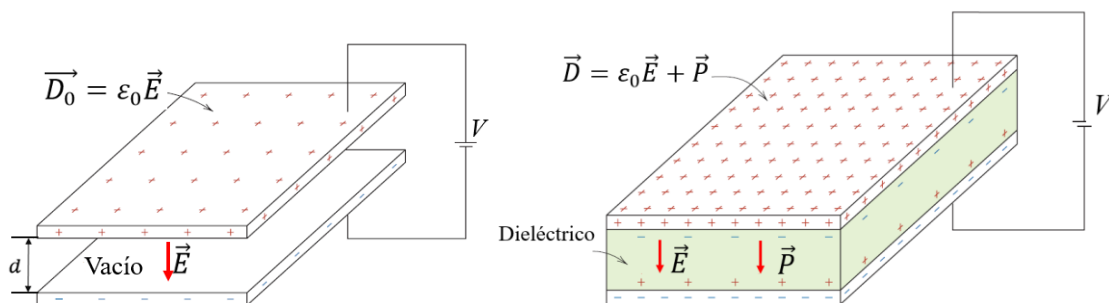


Figura 6. Vector de desplazamiento eléctrico para un condensador con vacío (izquierda) y con material entre placas (derecha).

A partir de las ecuaciones (VI) y (VII) se obtiene una nueva ecuación que describe la polarización del material en términos de permitividad y campo eléctrico.

$$\vec{P} = \vec{E}(\epsilon - \epsilon_0) \quad (VIII)$$

Si definimos la permitividad relativa, comúnmente denominada constante dieléctrica, como la permitividad del material en relación a la permitividad del vacío ($\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$), la ecuación IX se puede expresar como:

$$\vec{P} = \vec{E} \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \quad (IX)$$

Asimismo, la permitividad relativa es una variable compleja ($\epsilon_r^* = \epsilon' - j\epsilon''$), cuya razón entre la parte real e imaginaria se conoce como pérdida dieléctrica y su representación es la siguiente:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (X).$$

De acuerdo a la ecuación (IX), la constante dieléctrica es independiente de la magnitud del campo eléctrico, sin embargo, cómo se observará más adelante, ésta es dependiente de la frecuencia del campo.

3.2.1.1. Constante dieléctrica en función de la frecuencia

La corriente alterna (ac), a diferencia de la corriente directa, implica que el voltaje aplicado y, por lo tanto, el campo eléctrico, cambien de dirección periódicamente. De modo que, si un material dieléctrico está sujeto a un campo eléctrico ac, la dirección de polarización cambiará con cada inversión del campo. No obstante, cabe destacar que cada tipo de polarización, requiere de un mínimo de tiempo para la orientación de sus momentos dipolares.

Considerando el recíproco del tiempo correspondiente al periodo de la onda, es decir, la frecuencia, se observa que cada tipo de polarización posee una frecuencia límite (frecuencia de relajación) que permite la reorientación de los dipolos. Si la frecuencia del campo aplicado supera la frecuencia de relajación, los dipolos no conmutan, y, por lo tanto, no contribuyen a la respuesta dieléctrica del material. Al no contribuir al cambio de la polarización, la energía se disipa en forma de calor, generando pérdidas dieléctricas [12-15].

En la figura 7 se muestra un esquema que relaciona las frecuencias de relajación para cada tipo de polarización.

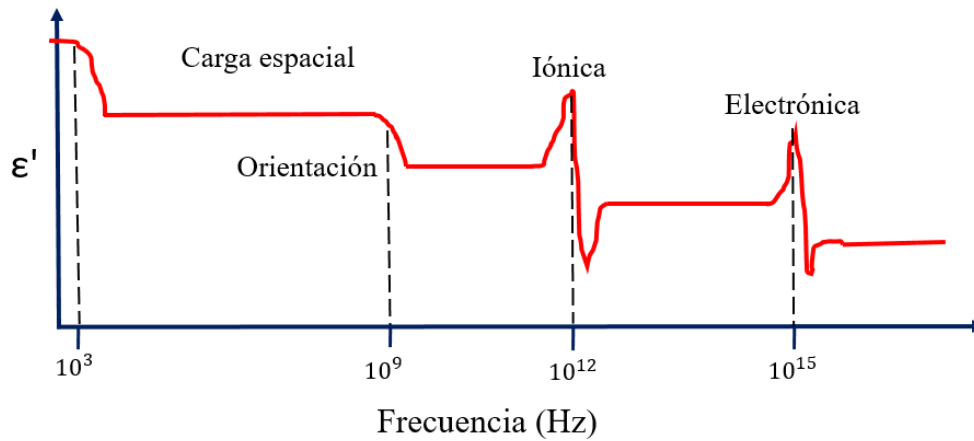


Figura 7. Respuesta de la parte real de la permitividad relativa en función de los mecanismos de polarización dependientes de la frecuencia.

3.2.2. Piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad.

Los fenómenos de piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad tienen en común la no centrosimetría, *i.e.* no poseen un centro de inversión, el que permite la reproducción de un elemento, de forma que cada punto (x, y, z) en la celda unitaria corresponde a un punto $(-x, -y, -z)$. De los 32 grupos puntuales existentes, 21 son no centrosimétricos (Tabla III), y todos ellos son *piezoeléctricos*, excepto el grupo puntual 432.

Tabla II. Grupos puntuales no centrosimétricos de acuerdo al sistema cristalino [13]

Sistema cristalino	Grupos puntuales no centrosimétricos	
	Polares	No polares
Triclínico	1	
Monoclínico	$2, m$	
Ortorrómbico	$mm2$	222
Tetragonal	$4, 4mm$	$\bar{4}, 422, \bar{4}2m$
Trigonal/Romboédrica	$3, 3m$	32
Hexagonal	$6, 6mm$	$\bar{6}, 622, \bar{6}m2$
Cúbico	Ninguno	$23, \bar{4}3m, 432^*$

Los piezoeléctricos presentan dos efectos, el piezoeléctrico directo y el inverso. El primero ocurre bajo la deformación del cristal, lo cual genera una separación de cargas en sus caras, mientras el segundo ocurre bajo la aplicación de un campo eléctrico lo cual genera que el cristal se deforme.

De los 21 sólidos cristalinos no centrosimétricos, 10 se caracterizan por poseer un solo eje polar, lo cual otorga la cualidad de tener una polarización espontánea. Asimismo, a la clase polar de los grupos puntuales se le conoce como clase de *piroeléctricos* y su polarización espontánea depende directamente de la temperatura.

Dentro de la clasificación de los piroeléctricos, se encuentra la subcategoría de los *ferroeléctricos*. Ambos, bajo la aplicación de un campo eléctrico, orientan su polarización en la misma dirección que el campo eléctrico, la que prevalece tras haber retirado dicho campo eléctrico [16, 17].

3.3. Ferroeléctricos

Más allá de la explicación anterior, cabe destacar que la ferroelectricidad se origina por la pérdida de simetría en la red, lo cual involucra el desplazamiento polar de los átomos en la celda unitaria y origina un momento dipolar permanente. Sin embargo, estos materiales, en función de que sean considerados como ferroeléctricos, deberán de contar con dos o más estados estables de polarización espontánea ($\vec{P} \neq 0$) en ausencia de campo eléctrico aplicado. Y, con la aplicación de campo eléctrico, podrán pasar de un estado de polarización espontánea a otro.

Dentro del ferroeléctrico, existen regiones que contienen momentos dipolares con la misma orientación, dichas regiones reciben el nombre de dominios ferroeléctricos, los que están delimitados por las llamadas paredes de dominio. La creación de los dominios ferroeléctricos disminuye la energía y le otorga estabilidad al sistema.

En un policristal ferroeléctrico los dominios pueden ocurrir como se muestra en la siguiente figura:

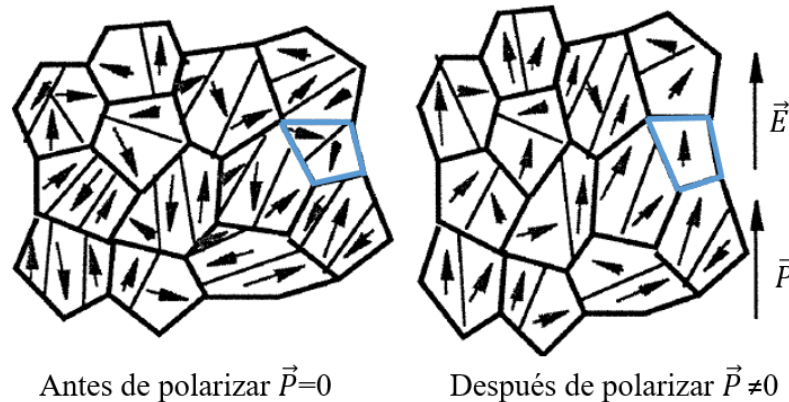


Figura 8. Orientación de los dominios ferroeléctricos. Izquierda: en ausencia de un campo eléctrico. Derecha: bajo la aplicación de un campo eléctrico.

A la izquierda, se muestra un ferroeléctrico *virgen*, es decir, al cual nunca se le ha aplicado un campo eléctrico que oriente sus dipolos. En él se observa la orientación aleatoria de los dipolos, misma que anula la polarización. A la derecha, se observa como los dipolos se van orientando en dirección del campo eléctrico aplicado.

La re-orientación de la polarización debido a un campo eléctrico aplicado, da lugar a la curva característica de polarización vs campo eléctrico de los materiales ferroeléctricos, llamada ésta, lazo de histéresis ferroeléctrico (figura 9).

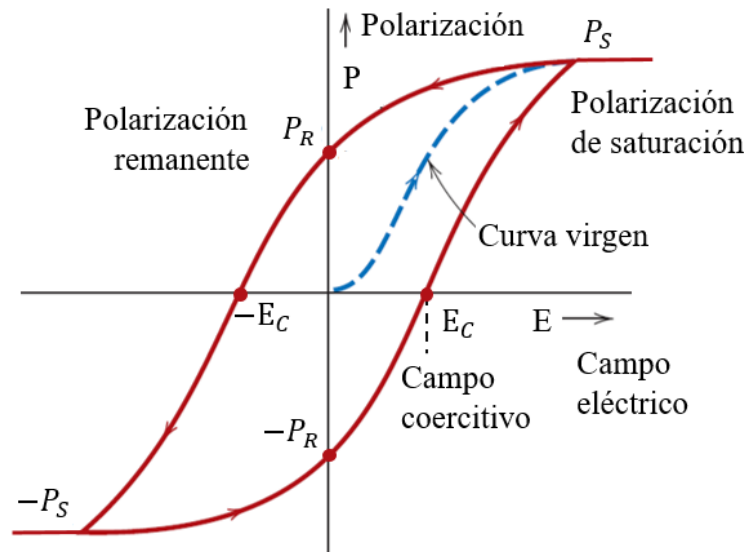


Figura 9. Lazo de histéresis ferroeléctrico [12].

La respuesta de los ferroeléctricos es como sigue: partiendo de cero, el incremento en el campo eléctrico aumenta la polarización debido a que los dipolos se van orientando en una misma dirección. Una vez que las regiones dipolares se alinean, entonces, el ferroeléctrico alcanza una *polarización de saturación* (P_S) y el incremento del campo eléctrico ya no influye en la magnitud de la polarización.

A partir del punto anterior, si se reduce el campo eléctrico, algunos dipolos regresan a su orientación inicial, lo que ocasiona que la polarización disminuya. Sin embargo, cuando el campo eléctrico se hace cero, la polarización tiene una magnitud como resultado de los dipolos que se mantienen en su misma dirección. A esta polarización se le conoce como *polarización remanente* (P_R).

Si después el ferroeléctrico se somete a un campo eléctrico inverso, *i.e.* de signo negativo, su polarización decrecerá hasta cero. El valor del campo aplicado en este punto se llama *campo coercitivo* ($-E_C$). Posteriormente, si se sigue aumentando la magnitud del campo negativo, se llegará a un punto de saturación de la polarización inversa ($-P_S$). Si después de ello, la magnitud del negativo se disminuye hasta llegar a cero, se tendrá en el material una polarización remanente negativa ($-P_R$).

Al invertir el campo eléctrico nuevamente e ir aumentando su magnitud, la polarización se aproximará a cero en el campo coercitivo (E_C) y, finalmente al seguir aumentando el campo eléctrico, la polarización llegará al punto de saturación inicial (P_S), cerrando el ciclo de histéresis.

El incremento en la temperatura de un ferroeléctrico provoca un cambio en la estructura cristalina hacia una fase de mayor simetría (fase paraeléctrica). La estructura se tornará centrosimétrica, por lo que perderá su ferroelectricidad. A la temperatura que genera estas transiciones de fase, se le conoce como *temperatura de Curie* (T_C) [16, 17].

Con base en el comportamiento de la polarización espontánea y la permitividad relativa de los ferroeléctricos entre más se aproximen a T_c , pueden clasificarse como: *propios* (transiciones de primer orden) e *impropios* (transiciones de segundo orden). En la figura 10 pueden observarse las diferencias que se presentan en ambas transiciones.

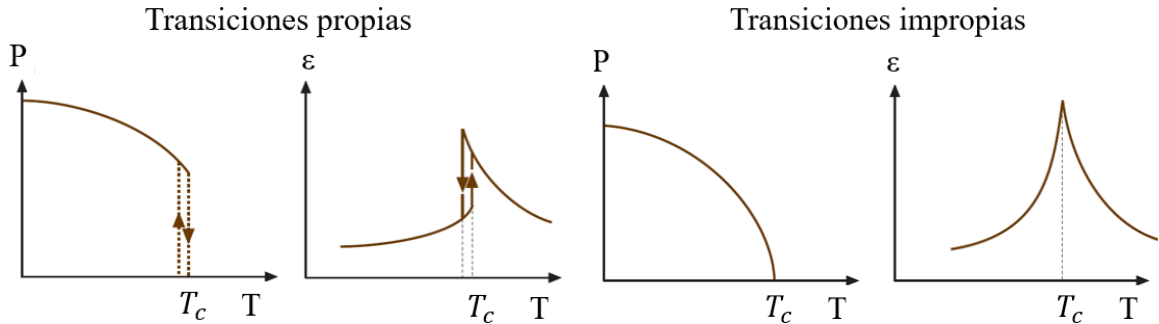


Figura 10. Curvas de polarización espontánea y permitividad relativa con respecto a la temperatura de un ferroeléctrico con transiciones de fase de primer orden (izquierda) y de segundo orden (derecha) [13].

Si bien ambas transiciones de los ferroeléctricos implican un aumento en la permitividad relativa entre más se aproximan a la temperatura de Curie, éstas logran diferenciarse por la continuidad de los caminos.

Las transiciones propias muestran un camino discontinuo representado como histéresis térmica tanto para la polarización espontánea, la cual cae súbitamente a cero en T_c , como para la permitividad relativa. En este sentido, la histéresis térmica involucra una transición a una temperatura superior, cuando se aproxima T_c desde temperaturas por debajo de ellas, en comparación a cuando se aproxima desde temperaturas por encima.

En el caso de las transiciones de segundo orden, la polarización espontánea se reduce continuamente hasta llegar a cero en la temperatura de Curie, mientras que la permitividad alcanza un máximo con dicha temperatura. No hay histéresis en la transición, por lo que se dice que el camino es continuo.

3.4. Óxidos tipo perovskita

Los óxidos tipo perovskita son la familia más estudiada de los ferroeléctricos. Estos se rigen bajo una estequiometría ABX_3 , donde A y B son cationes metálicos, y X representa al oxígeno. La fase de mayor simetría, para la gran mayoría de las estructuras tipo perovskitas, corresponde a la estructura cúbica $Pm\bar{3}m$ (figura 11). Ésta, al ser centrosimétrica no posee una polarización espontánea, no obstante, bajo ciertas condiciones, puede presentar distorsiones en la red obligando que la estructura adquiera una fase no centrosimétrica. que pertenezca los grupos puntuales polares.

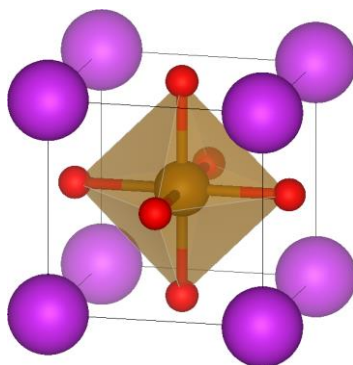


Figura 11. Estructura tipo perovskita

Como se observa, la celda cúbica se conforma por 5 átomos; en donde, el catión B se ubica en el centro de la estructura, los cationes A se acomodan en los vértices de la celda y los oxígenos en los centros de las caras, los cuales, a su vez, forman un octaedro regular entre ellos.

El tamaño de los elementos que sustituyen los sitios A y B influye directamente en la estabilidad de la estructura de alta simetría. Por lo que, Goldschmidt, en 1926, desarrolló un modelo de esferas sólidas, el cual establece una relación entre los radios (r) de los elementos participantes. De tal forma que:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (XI)$$

La estructura de alta simetría puede perder estabilidad por efectos de covalencia, provocando que el catión B se desplace del centro del octaedro y se originen distorsiones en la red, lo que conlleva que el sistema adopte una estructura de menor simetría. Ésta sigue la misma relación de Goldschmidt, sin embargo, se debe tomar en cuenta el factor de tolerancia (t).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (XII)$$

Con base en el valor t , se puede predecir el tipo de estructura que adquirirá el sistema [13]. En la tabla IV, se clasifica el tipo de estructura de acuerdo al factor de tolerancia.

Tabla IV. Predicción del sistema cristalino con base en el factor de tolerancia de Goldschmidt.

Factor de tolerancia (t)	Sistema Cristalino	Efecto
$t > 1$	Hexagonal/ Tetragonal	El catión del sitio A es muy grande con respecto al catión B.
0.9-1	Cúbica	Los cationes A y B tienen tamaño ideal.
0.71-0.9	Ortorrómbica/Romboédrica	El catión B es pequeño en comparación con el intersticio de su sitio.
< 0.71	Trigonal	Los cationes A y B tienen radio iónico similar.

Así también, el sistema cristalino que adopte la estructura tipo perovskita dependerá de la temperatura en la que se encuentre, ya que, por debajo de la temperatura de Curie, pueden existir una o más fases cristalinas.

3.5. BiFeO₃

Dentro de los óxidos tipo perovskita ferroeléctricos, el ferrato de bismuto (BiFeO₃) se destaca por presentar una polarización remanente tan alta como la de Pb((Ti,Zr)O₃, el piezo-ferroeléctrico más usado en la actualidad, además de que exhibe de manera conjunta con la ferroelectricidad, otras propiedades a temperatura ambiente tales como ferromagnetismo y efecto fotovoltaico.

El BiFeO₃ tiene una estructura romboédrica (*R3c*), con un parámetro de red $a_{rh} = 3.965 \text{ \AA}$ y ángulo $\alpha=89.3-89.4^\circ$. El factor de tolerancia de Goldschmidt para esta fase corresponde a $t=0.88$, lo cual coincide con la descripción de la tabla II [4]. Dicha estructura cristalina puede visualizarse mejor al poner dos celdas de perovskita que se conecten a lo largo de sus diagonales (Figura 12).

Como se observa en las celdas pseudocúbicas, se presentan desplazamientos del átomo central en la dirección [111]. Las distorsiones, además del desplazamiento del Fe, incluyen rotaciones en los octaedros conformados por los oxígenos, de manera que estos rotan $\pm 13.8^\circ$ con respecto al eje [111]. Así, surge la polarización espontánea del BiFeO₃ a lo largo de las direcciones $\langle 111 \rangle$, la cual posee una magnitud aproximada de $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [4, 18, 19].

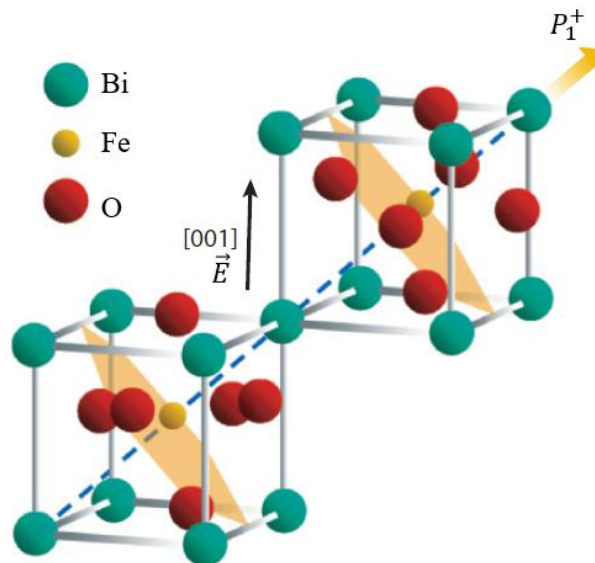


Figura 12. Representación de la estructura del BiFeO₃

Si se invierte la dirección del campo eléctrico, la polarización puede resultar en tres direcciones: a 180° con respecto a la polarización inicial, o bien, a 109° y 71° .

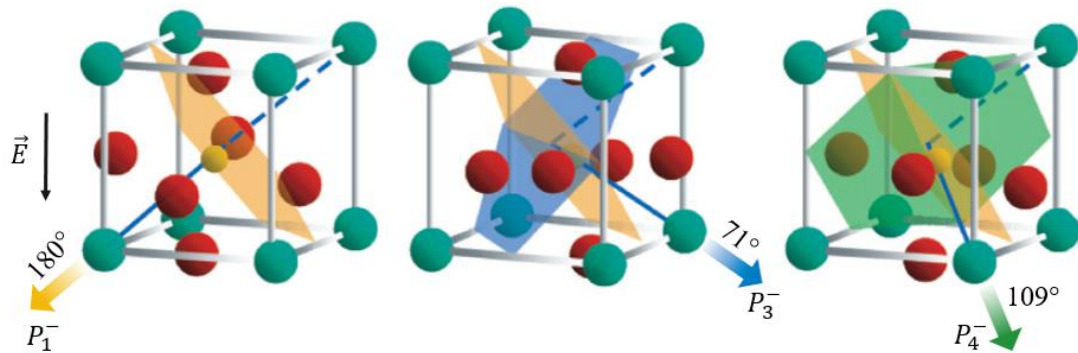


Figura 13. Direcciones de conmutación de la polarización en el BiFeO_3

Por arriba de los 827°C , el ferrato de bismuto tiene una transición de primer orden que transforma la estructura romboédrica en un ortorrómbica centrosimétrica, por lo que pierde la polarización espontánea. Así también, alrededor de los 930°C , el compuesto sufre una segunda transición pasando de ortorrómbica a cúbica. Sin embargo, la estructura de mayor simetría resulta poco estable, ya que, al incrementar la temperatura por arriba de T_c , el BiFeO_3 comienza a descomponerse y suele favorecerse la formación de la fase secundaria $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, y del Fe_2O_3 . [20-22].

Dado que las propiedades de ferroelectricidad y piezoelectricidad ocurren a temperatura ambiente, el BiFeO_3 se utiliza en la actualidad y es un excelente candidato que podría suplantar a los dispositivos ferroeléctricos y piezoeléctricos que contienen plomo. Sus aplicaciones se pueden encontrar en sus múltiples formas, lo cual incluye cerámicos en bulto, películas delgadas y nanoestructuras.

3.6. Síntesis del cerámico de BiFeO_3

3.6.1. Síntesis por reacción en estado sólido

El método convencional para la producción de cerámicos es por reacción en estado sólido, donde la síntesis de la solución sólida se lleva a cabo a partir de los reactivos sólidos. Su fundamento yace en la migración de iones, promovidos de manera mecánica y térmica, a través de las partículas. Por ello, el proceso de síntesis implica una molienda de precursores además de dos tratamientos térmicos: calcinación y sinterización; mismos que se efectúan a temperaturas inferiores a las de fusión del producto.

En la figura 14 se muestra un diagrama de flujo que describe las fases del proceso general para la síntesis de un cerámico por reacción en estado sólido.



Figura 14. Fases del proceso de síntesis de un cerámico por reacción en estado sólido.

3.6.1.1. Molienda

Para la síntesis por reacción en estado sólido, se utilizan sales precursoras tales como carbonatos, acetatos, nitratos u óxidos. Las sales precursoras se mezclan y se muelen hasta convertirlos finamente en polvos, con la finalidad de homogeneizar, eliminar aglomerados, e incrementar el área superficial de contacto entre las partículas precursoras. Dicha tarea puede llevarse a cabo manualmente con la ayuda de un mortero de ágata y un pistilo, o bien, en un sistema mecanizado por molienda de bolas [23].

3.6.1.2. Calcinación

Posterior a la molienda, los polvos obtenidos se someten a tratamientos térmicos. Para ello, se diseñan perfiles de temperatura que consideran una descomposición suave de las sales precursoras, evitan la fusión y, en particular, la volatilización de los productos [24]. De esta manera, los perfiles de temperaturas toman en consideración rampas de calentamiento, estados isotérmicos de reposo (mesetas) y enfriamientos, los cuales variarán dependiendo del tipo de material que se busca sintetizar.

En el proceso de calcinación, por efectos térmicos, se descomponen los precursores y se promueve la migración de los iones que conforman a la solución sólida producto. Los iones comienzan a migrar tras superar una barrera energética de activación y se difunden siguiendo las leyes de difusión de Fick.

La primera ley de difusión de Fick (ecuación XIII) establece que el flujo de los componentes va de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración, con una magnitud proporcional al gradiente de concentración acorde a su posición.

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (XIII)$$

Donde J es el flujo de los componente, D el coeficiente difusivo, ϕ es la concentración y x la posición.

La segunda ley de difusión (ecuación XIV) indica la forma en que la concentración cambia con el tiempo. De ella, se concluye que el flujo neto con el tiempo se anula debido a que las componentes llegan a permanecer constantes

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (XIV)$$

Donde ϕ es la concentración, t es el tiempo, D el coeficiente difusivo y x la posición.

Bajo estas leyes, los iones migran de un grano a otro, reaccionando en la interfaz formada entre grano y grano de cada precursor, por lo que suelen crecer más rápido entre los granos del bulto en comparación con aquellos que se encuentran en contacto con la atmósfera circundante [15].

El proceso de reacción entre granos para una solución binaria se ilustra en la Figura 15, en donde A y B representan las sales precursoras. En a) se observa la etapa inicial que corresponde a los polvos de las sales precursoras sin reaccionar, b) es la etapa intermedia: hay difusión de los iones y reacción en la interfaz formada entre grano y grano, y c) es la etapa final donde la difusión alcanzó un equilibrio dinámico y los componentes reaccionaron por completo.

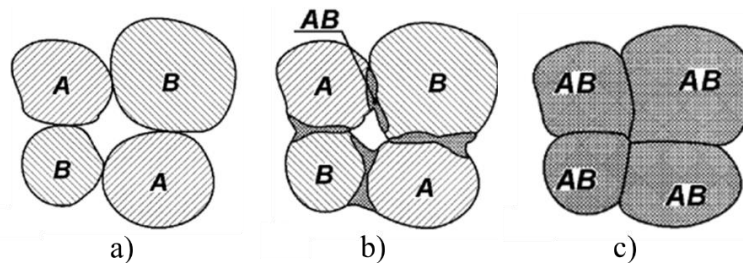


Figura 15. Esquema de la reacción por estado sólido de una solución sólida binaria.

3.6.1.3. Conformado del polvo

Tras la calcinación de un polvo cerámico suele procederse al conformado del mismo, esta es una etapa opcional que depende de las aplicaciones en las que se requiere del material en bulto con determinadas propiedades y geometría.

Para el conformado de polvos, existen diversos métodos, el método más común es a través del prensado del polvo dentro de un troquel; donde, el polvo se compacta con la ayuda de unos dados y se ejerce presión en él bajo la acción de una prensa.

Asimismo, esta técnica puede tener tres variantes, que, mezcladas entre sí generan seis opciones posibles:

La primera variante describe si el conformado es en seco o con agente aglutinante, que es la sustancia que se le agrega al polvo para mejorar la resistencia mecánica del conformado. Entre los aglutinantes más utilizados para los cerámicos se encuentra el alcohol polivinílico (PVA) y polietilenglicol (PEG).

La segunda variante se relaciona con la temperatura, pues el prensado puede realizarse a temperatura ambiente o bien a una temperatura superior, a tal grado que el cerámico se someta al proceso de sinterización, simultáneamente.

Por último, la tercera variante implica al sistema de prensado, el cual puede ser uniaxial o isostático. En el sistema uniaxial, la presión se aplica en una dirección por lo que la pieza formada adquiere geometrías limitadas tales como placas planas, bloques y cilindros; mientras que en la prensa isostática se aplica la misma presión en todas las caras del conformado permitiendo que adquiera geometrías más complicadas [12, 23].

3.6.1.4. Sinterización

Al finalizar el proceso de prensado, se obtiene como resultado un conformado el que se dice que se encuentra en verde, compuesto éste por partículas de diversos tamaños que se tocan entre sí en regiones muy puntuales y generan espacios intersticiales conocidos como poros. Estas características que le otorgan al cerámico una alta porosidad no son convenientes para su aprovechamiento en ciertas aplicaciones, por lo que, el cerámico aún requiere someterse bajo un tratamiento térmico conocido como sinterización, el cual densifica al material y mejora su integridad mecánica.

El mecanismo de la sinterización se basa en la coalescencia de las partículas, la cual sigue una evolución como se muestra en la figura 16. Al comienzo de la sinterización, se visualizan a los granos como esferas que se tocan tangencialmente y mantienen una curvatura. Mientras la temperatura va incrementando, las fronteras de grano se van desplazando y, el tamaño de los poros y la curvatura se reducen hasta formar estructuras estables. En esta última etapa, se llega a un equilibrio que se traduce en la unión de las fronteras de grano.

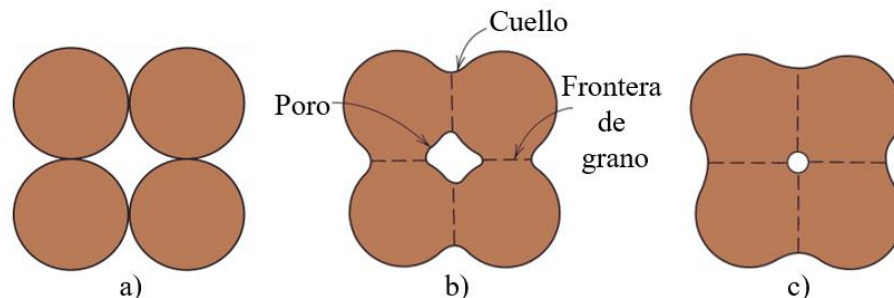


Figura 16. Cambios estructurales en un cerámico durante el proceso de sinterización. a) Partículas del polvo después del prensado. b) Coalescencia de las partículas y formación del poro. c) Cambios en la forma y tamaño del poro. Imagen adaptada [12]

El material responde de dicha forma debido a que la temperatura con la que se trabaja es suficiente para activar una nueva difusión que implica el transporte de materia, produciendo así, que los granos crezcan hasta formar uno sólo y se reordene la microestructura del cerámico.

3.6.2. Síntesis por sol-gel

El método sol-gel es uno de los tantos procesos para la fabricación de cerámicos. Éste se destaca por su capacidad de sintetizar materiales a temperaturas relativamente bajas y en periodos cortos, además, de que permite mayor control en la morfología y tamaño de las partículas [25].

A grandes rasgos, el proceso sol-gel consiste en la transformación de un *sol* a un *gel*; siendo *sol* el conjunto de partículas coloidales o moléculas suspendidas en un líquido o solución, y *gel* la formación de una red tridimensional continua [23]. No obstante, para alcanzar dicha transformación, y obtener como producto un óxido cerámico, el proceso experimenta una serie de reacciones que se describen a continuación:

Tradicionalmente, el método comienza con una solución que contiene compuestos metálicos tales como alcóxidos. Estos se hidrolizan y se someten a un proceso de condensación. Posteriormente, ocurre la formación del gel a través de una reacción de polimerización que genera enlaces metal-óxido-metal, o bien metal-hidróxido-metal. El gel envejece con el tiempo, provocando que la red tridimensional se encoja y expulse al solvente. Consecuentemente, con la expulsión del solvente y la vaporización del agua, se obtiene un gel seco, el cual al ser sometido a un tratamiento de calor (calcinación), se densifica y forma un óxido cerámico [25-27].

Además de los alcóxidos, como precursores para la síntesis de óxidos cerámicos, pueden utilizarse sales metálicas inmersas en soluciones acuosas.

3.6.2.1. Método de Pechini modificado

El método de Pechini, se basa en los principios de la química sol-gel pero ejecuta una ruta química donde la reacción clave es la transesterificación entre ácidos cítricos y etilenglicol.

En una síntesis típica del método de Pechini (ver Fig. 17), la reacción comienza con la disolución de una sal metálica en agua con ácido cítrico y etilenglicol (EG), lo cual forma una solución precursora de carácter homogéneo. Consecuentemente, la solución se calienta para dar paso a la poliesterificación entre los citratos metálicos y el etilenglicol. Una vez formada la red polimérica, el material se calienta hasta la combustión de la matriz orgánica y, finalmente, se obtiene el producto cerámico [25].

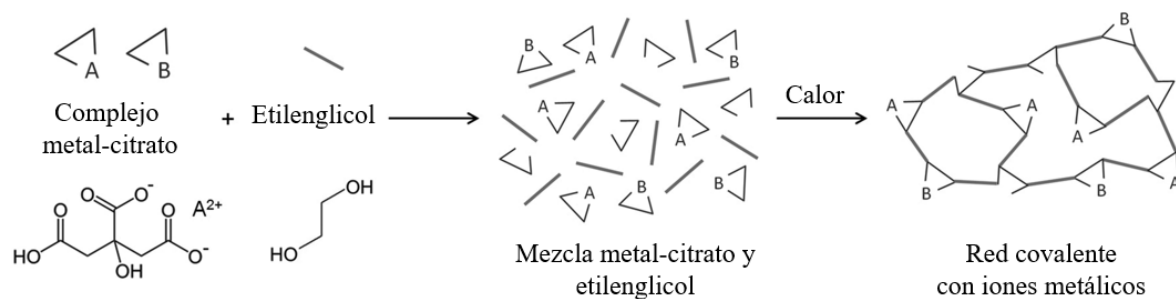


Figura 17. Esquema del método de Pechini para la formación de geles organometálicos. Imagen adaptada [28]

No obstante, con el paso del tiempo, diversos autores fueron modificando el método de Pechini, adaptando nuevos precursores como hidróxidos, acetatos, cloruros y nitratos; además de que fueron sustituyendo a los agentes quelantes tradicionales por otros ácidos carboxílicos y polioles, de

manera que estos se eligen dependiendo del tipo de óxido a formar y de la estabilidad que brindan al formar complejos con los metales [28].

Por ejemplo, se ha comprobado empíricamente que para algunos cationes metálicos hay una preferencia por ciertos agentes quelantes con grupos OH-, particularmente por el etilenglicol y el alcohol polivinílico, pues estos promueven mejor homogeneidad, que los ácidos carboxílicos, en la formación del óxido final. Tal es el caso para los cationes In^{3+} , Sn^{4+} y Bi^{3+} en la formación de óxido de estaño e indio, y ferrato de bismuto, respectivamente [28].

En esta ruta química de sol-gel, la molécula del etilenglicol, o bien, la del alcohol polivinílico, reaccionan con los precursores para formar una molécula estable que actúa a su vez como matriz para formar una estructura densa y alineada de las moléculas precursoras [6]. Similarmente, una vez obtenido el gel seco se somete a calcinación para obtener al óxido en su forma de polvo. Posterior a la obtención del polvo, se sigue el procedimiento descrito en las secciones 3.2.1.3 y 3.2.1.4 que implican los mecanismos de conformado del polvo y sinterización para obtener una pastilla cerámica.

3.7. Películas delgadas

Las películas delgadas se definen como materiales sólidos donde una de sus dimensiones es despreciable con respecto a las otras dos. El espesor de la dimensión más pequeña puede ir desde fracciones de nanómetros (desde algunas monocapas atómicas) hasta un valor que, de manera convencional (y un tanto arbitraria), se ha considerado sea veinte veces menor que las dos dimensiones restantes, y que se mantenga en el orden de los micrómetros [29, 30].

La importancia de las películas delgadas se debe a tres aspectos: i) al usarse como recubrimiento de otros materiales, proveen de propiedades adicionales necesarias que mejoran el desempeño del material, por mencionar algunos ejemplos, pueden mejorar la transmisión, reflectividad, absorción, dureza, resistencia al desgaste abrasivo, corrosión, permeabilidad y comportamiento eléctrico; ii) la tecnología actual basada fuertemente en elementos y dispositivos miniaturizados, requiere de materiales en forma de película delgada; iii) el material puede adquirir propiedades que no posee cuando se encuentra en bulto. Por este motivo son ampliamente utilizados en el desarrollo de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, recubrimientos ópticos, generación y almacenamiento de energía, en liberación de fármacos y otras muchas aplicaciones [31].

Para la preparación de películas delgadas se utilizan métodos que permiten la transferencia de materia a partir de una fuente hasta la superficie del sustrato donde crece la película. Dichas técnicas se pueden clasificar de acuerdo a la naturaleza del proceso, que puede ser química o física, o bien, pueden ser de carácter físico-químico en el caso de superponerse ambos procesos [32]. Por su parte, las técnicas químicas se basan en el principio de las reacciones químicas entre un compuesto volátil del material que se desea depositar y gases que facilitan el depósito de la película.

Mientras que, los métodos físicos implican que el material a depositar pase de una fase condensada a una fase en vapor y, posteriormente, regrese al estado de condensación para el depósito de la película sobre el sustrato [29].

3.7.1. Crecimiento de películas delgadas

El proceso de la elaboración de una película por el método de depósito físico en fase vapor (physical vapor deposition, PVD), esencialmente, se divide en cuatro etapas: adsorción, difusión, nucleación y crecimiento.

Inicialmente, cuando las especies, como los átomos y las moléculas, se encuentran en fase vapor, éstas se pueden adsorber en la superficie del sustrato de acuerdo al coeficiente de adherencia que posean. Este coeficiente (s) describe la probabilidad que tiene la partícula entrante para perder energía cinética al interactuar con los átomos del sólido y así quedarse atrapados en un estado unido a la superficie [33].

El estado de unión puede ser de carácter físico o químico; si el enlace es físico, ocurre fisisorción y si es químico, toma el nombre de quimisorción. Ambos estados dependen de la distancia que existe entre la molécula y la superficie, y de la energía potencial que posee la molécula (ver Figura 18).

Las moléculas fisisorbidas guardan mayor distancia interatómica con la superficie, por lo que sus fuerzas de enlace (E_p) son débiles, menores a 0.5 eV, y pertenecen a interacciones dipolo-dipolo (van der Waals). Este tipo de interacciones se generan por los momentos dipolares de las moléculas superficiales (originados por las fluctuaciones estadísticas de la distribución de carga), estos inducen un dipolo en la molécula incidente cuando se encuentran a pocas distancias interatómicas [14, 33]. Dicha fuerza de atracción genera un pozo potencial donde la molécula queda atrapada y genera un enlace de tipo atractivo. Por el contrario, si la molécula tiene suficiente energía para quimisorberse, ésta forma enlaces covalentes o iónicos con el sustrato con energías mayores a 1 eV (E_c) y mantiene una distancia mínima con la superficie [34].

Los estados de fisisorción y quimisorción no son mutuamente excluyentes, puesto que en ocasiones el estado de fisisorción funge como etapa previa a la quimisorción. Esto sucede cuando la molécula tiene suficiente energía cinética para cruzar la barrera del potencial al estado de quimisorción.

Similarmente, las moléculas adsorbidas, que no están completamente equilibradas térmicamente, pueden desorberse y reflejarse, dando pie al proceso conocido como re-evaporación, o bien, se difunden a través de la superficie, pasando de un pozo potencial a otro, hasta que colisionan con otros átomos, liberan energía y se alojan en un sitio [14, 33].

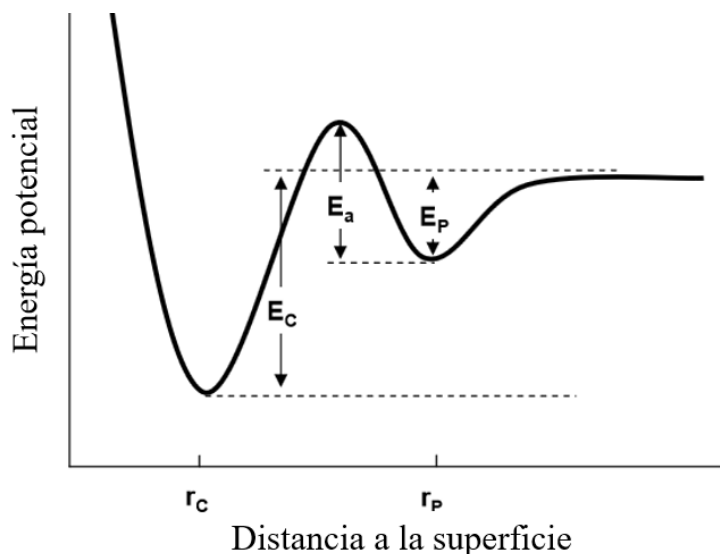


Figura 18. Diagrama de energía potencial con respecto a la distancia entre moléculas y superficie. Imagen adaptada [34].

Durante el proceso de difusión, los átomos pueden sesgarse hacia direcciones preferenciales, pues estos poseen energía de difusión (E_d), generalmente, hacia regiones en la superficie con gradientes estructurales o de deformación, tales como: escalones cristalográficos, fronteras de grano y dislocaciones, mismos que poseen una energía de enlace mayor y por ello fungen como sitios que favorecen la unión con los átomos. Una vez adsorbidos, el sitio provee estabilidad a las átomos o moléculas y da comienzo a la nucleación.

En la figura 19 se observa los diferentes sucesos que puede ocurrir en el proceso de difusión descritos anteriormente.

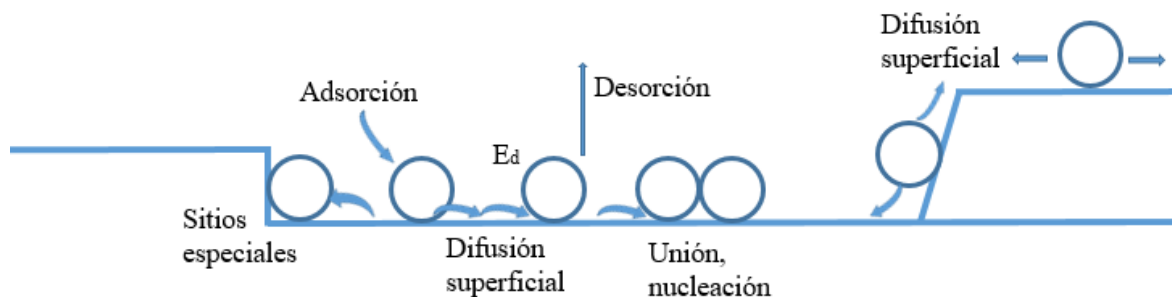


Figura 19. Esquema del proceso de difusión de las moléculas en una superficie.

La teoría de nucleación considera que la formación de agregados de partículas surge a partir de la colisión de moléculas en fase vapor con las moléculas adsorbidas en la superficie. Inicialmente, estas especies forman dímeros y, a medida que avanza el depósito, los dímeros se transforman en trímeros y tetrameros, sucesivamente. Lo que implica que la adsorción de nuevas moléculas, así como su difusión, procederá hasta encontrarse con agregados de partículas [34-36].

En función de favorecer la formación de los agregados, se requiere una sobresaturación de la fase gaseosa que se busca condensar. Como se observa en la figura 20, en dicho proceso se involucran

tres tensiones superficiales: γ_{vn} (tensión superficial entre el vapor y el núcleo), γ_{ns} (tensión superficial entre el núcleo y el sustrato) y γ_{sv} (tensión superficial entre el vapor y el sustrato). De tal modo que al adquirir equilibrio mecánico entre las tensiones superficiales se establece la siguiente relación:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ns} + \gamma_{vn} \cos \theta \quad (XV)$$

En donde el ángulo θ formado entre el sustrato y la curvatura de la fase vapor y el núcleo depende de las propiedades de los materiales involucrados.

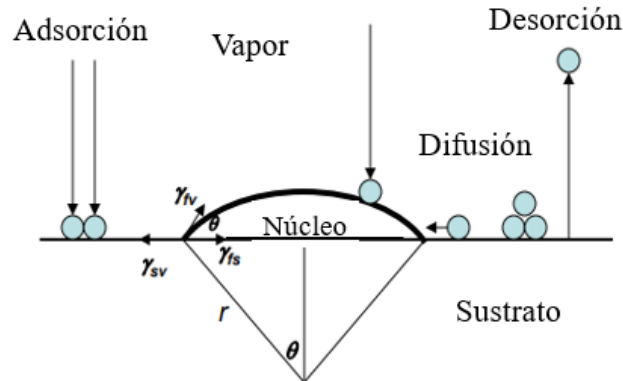


Figura 20. Esquema de la nucleación en la superficie de un sustrato durante el depósito en fase vapor. Imagen adaptada [37].

A partir de este modelo se desglosan tres modos de crecimiento de películas:

Crecimiento tipo Frank van der Merwe (FM):

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ns} + \gamma_{vn}$$

El crecimiento de la película es uniforme. Inicialmente, los átomos se adsorben en los sitios de la superficie, cubren toda la región formando una monocapa y, una vez completa, tiene lugar el crecimiento de la capa posterior. Por ello, este tipo de crecimiento se conoce como *capa por capa* o *crecimiento bidimensional* (Fig.21 a).

Crecimiento tipo Volmer-Weber (VW):

$$\gamma_{sv} < \gamma_{ns} + \gamma_{vn}$$

En el modo de crecimiento Volmer-Weber, contrario al tipo Frank van der Merwe, las moléculas adsorbidas forman enlaces más fuertes entre sí que con los átomos del sustrato. En lugar de difundirse sobre la superficie y adsorberse en ella, prefieren aglomerarse con los átomos ya adsorbidos, lo que lleva a la formación de islotes tridimensionales (Fig. 21 b).

Crecimiento tipo Stranski-Krastanov (SK):

$$\gamma_{sv} > \gamma_{ns} + \gamma_{vn}$$

Este modo de crecimiento se caracteriza por ser un proceso intermedio entre Volmer-Weber y Frank van der Merwe. Encima de una o de varias monocapas uniformes suelen formarse islotes,

por lo que, en este caso, la energía de deformación por unidad de área de la película en formación es mayor a la tensión superficial entre el vapor y el núcleo. Por el contrario, si la energía de deformación es menor a γ_{vn} , puede crecer una monocapa superpuesta en las islas. Dicha transición entre tipos de crecimiento depende en gran medida de las propiedades físicas y químicas, las energías de superficie y los parámetros de la red tanto del sustrato como de la película (Fig. 21 c). [37].

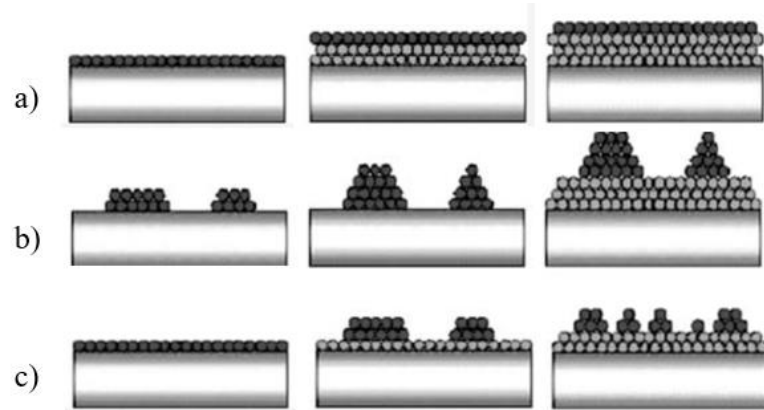


Figura 21. Modos de crecimiento de películas delgadas: a) Frank van der Merwe, b) Volmer-Weber, c) Stranski-Kraslanov. Imagen adaptada [38].

Experimentalmente, el modo de crecimiento más común corresponde al tipo Volmer-Weber. Al estar conformado por islas, la teoría cinética establece que éstas se someten a un proceso de crecimiento por dos mecanismos de coalescencia que implican transporte de masa: i) maduración de Ostwald y ii) sinterización.

i) Maduración de Ostwald

La maduración de Ostwald implica la difusión de las islas de menor tamaño hacia las islas más grandes, de tal modo que se unen, y producen que la isla de mayor radio crezca a costa de la más pequeña (Figura 22). Este proceso se determina por la diferencia en presión de vapor que experimentan las islas de diversos tamaños.

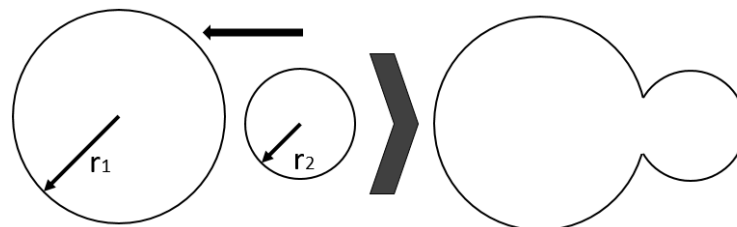


Figura 22. Esquema de la maduración de Ostwald

ii) Sinterización

Las islas que están en contacto pueden fusionarse a través del proceso de sinterización. Análogo a los granos en las cerámicas (sección 2.2.1.4), se forman cuellos entre islas, los cuales se van ensanchando entre mayor transporte de materia exista hasta que la isla sea una sola (Figura 23).

Esto se debe a una fuerza motriz que corresponde a la tendencia de reducir la energía total de la superficie del sistema [14, 36].

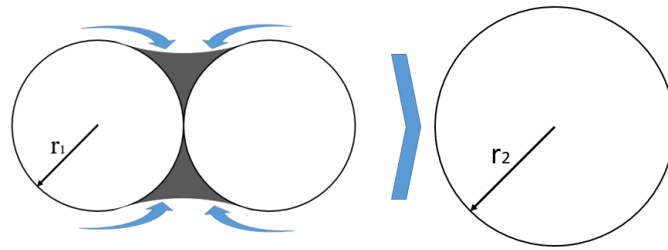


Figura 23. Esquema de la sinterización de islas en una película delgada.

Posterior a los mecanismos de crecimiento de la primera capa, la película experimenta etapas que contribuyen con la evolución de la microestructura, tal como: la nucleación de nuevas moléculas incidentes, el crecimiento de islas, cristales y granos; en donde se observan nuevamente fenómenos de movilidad ligados a la relación entre temperatura del sustrato (T_s) y la temperatura de fusión del material (T_f). Por lo que, dependiendo de su desarrollo, además de la orientación cristalográfica del crecimiento inicial, se determina la estructura que la película puede adquirir, es decir, si son monocristalinas, policristalinas, o amorfas [39, 40].

De este modo, las estructuras se pueden clasificar de acuerdo a los modelos estructurales de zonas que desarrollaron Movchan, Demchisin y Thornton con base en una compilación de resultados experimentales de películas fabricadas por depósitos físicos de vapor. Éstas se clasifican en cuatro zonas:

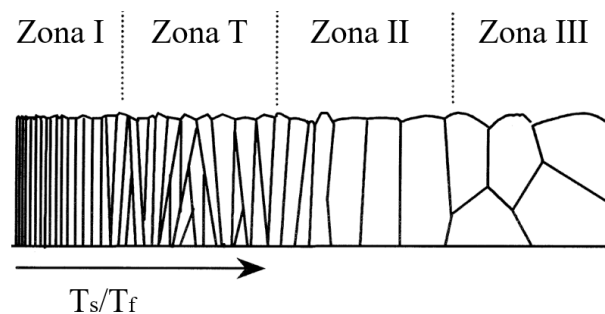


Figura 24. Características principales de las 4 zonas estructurales de una película delgada. Imagen adaptada [40]

-Zona I

Generalmente, hay una densidad de núcleos mayor que en las demás zonas, donde en cada uno de ellos, brotan en conjunto de fibras cristalinas que llegan hasta el límite de la película. Los diámetros de las fibras pueden variar de 1 a 10 nm, dependiendo de la relación T_s/T_f , de manera que, entre mayor es la razón, mayor es el diámetro. No obstante, esta estructura pertenece al intervalo $0 < T_s/T_f < 0.2$.

-Zona T

La zona T o zona de transición, se distingue por la nucleación de los granos y su crecimiento subsecuente encima de granos en forma de “V” que crecieron en la superficie del sustrato. Por lo general, esta zona corresponde al intervalo $0.2 < T_s/T_f < 0.4$.

-Zona II

Se distingue por ser una estructura homogénea a lo largo del espesor de la película, está compuesta por columnas que surgen desde la superficie del sustrato hasta el límite de la película, cuenta con fronteras de grano casi perpendiculares al plano de la película y, pertenece al intervalo $T_s/T_f > 0.4$.

-Zona III

La estructura se caracteriza por poseer granos tridimensionales cuyo crecimiento es igual en todas las direcciones, lo cual indica la presencia de agentes inhibidores que bloquean el crecimiento periódicamente. Este tipo de crecimiento se atribuye al intervalo $T_s/T_f > 0.5$ [36, 40].

En caso de que el crecimiento de una película difiera mayoritariamente de los modelos estructurales anteriores, su crecimiento se clasificará como amorfo. Ello implica que no exista correlación alguna entre el posicionamiento geométrico de los átomos a un largo alcance. Por lo general, este tipo de estructuras se producen cuando la tasa de depósito es muy alta y la temperatura del sustrato baja [36].

3.7.2. Ablación láser

El depósito por ablación láser (del inglés, *pulsed laser deposition*) es una técnica que permite elaborar películas delgadas de una variedad de materiales, desde metales, compuestos binarios hasta multicomponentes.

Su versatilidad proviene de los diferentes parámetros que se pueden modificar, los cuales influyen directamente en las propiedades de las películas. Ellos son: fluencia, longitud de onda y duración del pulso del láser, distancia entre el sustrato y el blanco, temperatura del sustrato y presencia de gases reactivos.

Esencialmente, la técnica consiste en un proceso físico en fase vapor dentro de una cámara de vacío, en donde un láser pulsado de alta potencia se dirige al blanco del material a depositar. El láser interactúa con el blanco, este último absorbe la energía y si la densidad de energía absorbida, también conocida como fluencia (J/cm^2), es suficiente, se da paso a la vaporización del material creando un plasma con una geometría a la que se le denomina pluma. La pluma de ablación se dirige hacia el sustrato y provee el flujo de material para el crecimiento de la película [41].

En la figura 25, se ilustra la configuración de una cámara de ablación típica. Como se observa en la configuración de la cámara, el láser se coloca con cierto ángulo (distinto a los 90°) con respecto a la superficie del blanco. El blanco cuenta con un sistema rotatorio con la finalidad de que el láser impacte en regiones distintas y no lo perfora puntualmente. De la superficie del blanco sale

eyectado perpendicularmente el material, por lo que se coloca en paralelo el sustrato donde se deposita la película, generalmente a una distancia de entre 2 a 10 cm.

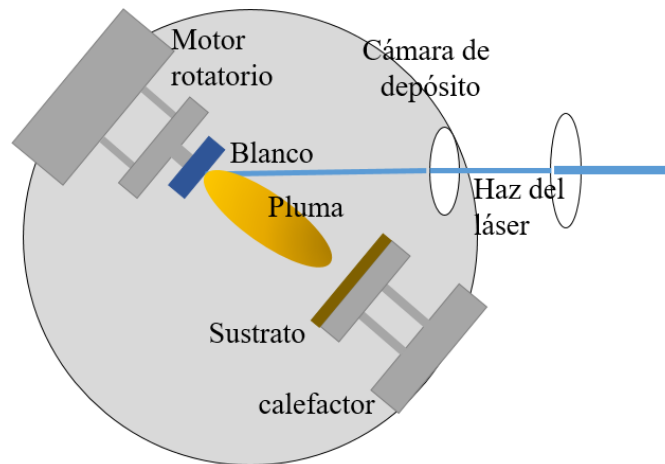


Figura 25. Configuración de depósito por la técnica de ablación láser.

Los mecanismos involucrados en los depósitos por ablación láser pueden describirse en una serie de etapas colectivas que van desde la interacción entre el láser y el blanco, y culminan con la síntesis de la película delgada.

3.7.2.1. Interacción láser-sólido

El mecanismo que conduce a la ablación de los materiales inducido por un láser, depende de las características propias del láser, así como de las propiedades ópticas y termodinámicas del blanco. Cuando la radiación del láser es absorbida por la superficie del sólido, la energía electromagnética se transforma en excitación electrónica, después en energía térmica, química e incluso en energía mecánica que provocan la evaporación, ablación, excitación y formación del plasma. Así, la ablación y la producción de la pluma pueden describirse como un proceso de evaporación inmediato del orden de nanosegundos.

Este proceso puede seccionarse en varias etapas, siendo el primero, la absorción de fotones, el cual puede describirse como:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (XVI)$$

Donde $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} K$, K representa el coeficiente de absorción del material, y λ es la longitud de onda del haz incidente. Por lo que, en la ecuación se establece que, la intensidad de la luz absorbida por el material decrece exponencialmente conforme el haz penetra al sólido en una distancia x , mismo suceso que dependerá del coeficiente de absorción y de la longitud de onda de la luz.

Así, en el proceso de absorción de la luz, los electrones del blanco se excitan para después alcanzar un equilibrio térmico en la escala de los picosegundos. Debido a que la excitación ocurre en pequeños volúmenes instantáneamente, la temperatura se eleva en la región de interacción haz-

blanco hasta que excede el punto de fusión y provoca una transformación en el material pasando del estado sólido hacia su fase líquida.

De este modo, la fusión del material del blanco y la conducción del calor en el bulto, puede describirse en términos de longitud de la difusión térmica, la cual se expresa como:

$$\lambda_{th} = 2(\alpha_{th}\Delta t)^{\frac{1}{2}} \quad (XVII)$$

Donde α_{th} es el coeficiente de difusión térmica, Δt es la duración del pulso y λ_{th} es la longitud de difusión térmica.

Durante esta etapa se produce la evaporación del material del blanco, y con ello el enfriamiento de las capas más superficiales en el mismo, lo que causa una explosión térmica de las capas subsecuentes (más calientes), a las más frías en la superficie, de manera que se expulsa el material, mismo que adquiere una fase gaseosa. Al interactuar con el láser, el gas sufre procesos de ionización creando un plasma, por lo que el gas entra en excitación, y su cinética implica la excitación de electrones y recombinación, así como también transferencia de energía de los electrones a los iones y otras especies neutras.

Por otro lado, esta técnica puede presentar la desventaja que, cuando la superficie del blanco se evapora, parte de la fase líquida penetra el interior de la fase sólida del material y, dada la diferencia de temperatura, microexplosiones térmicas arrojan gotas de material fundido conocidas como “*splashing*”, lo cuales pueden llegar directamente a la superficie del sustrato, provocando la formación de particulados en el sustrato [14, 42].

3.8. Técnicas de caracterización

3.8.1. Difracción por rayos X

La caracterización por difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-ray Diffraction*) otorga información sobre la cristalinidad de los materiales.

Su funcionamiento, como el nombre lo indica, se basa en el fenómeno de difracción, por lo que, consiste en la dispersión coherente de radiación al interactuar con la materia. En un arreglo periódico, la dispersión interfiere constructiva y destructivamente a determinados ángulos generando un patrón de difracción.

Tratándose de un arreglo periódico en el orden de angstroms, como lo es el ordenamiento de los átomos en una red cristalina, los efectos de interferencia sólo se observan cuando la radiación incidente corresponde a la región de rayos X en el espectro. Así, para cada conjunto de átomos se produce un patrón de difracción único y característico.

La difracción de los rayos X provocada por los arreglos cristalinos puede describirse matemáticamente por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{XVIII})$$

Donde, n es un número entero llamado orden de difracción, λ es la longitud de onda incidente, d es la distancia entre planos y θ es el ángulo en que inciden y se dispersan los rayos X. En la figura 26 se ve representada la expresión anterior.

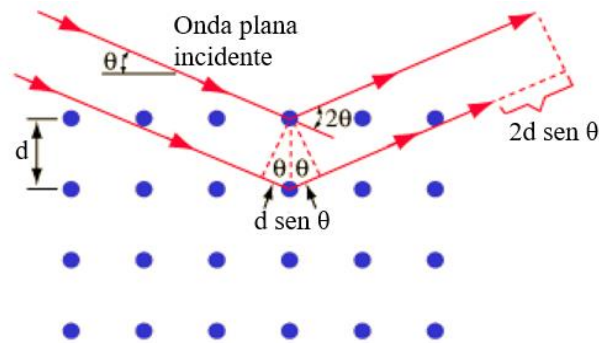


Figura 26. Representación de la ley de Bragg [43].

Como se observa, dos rayos inciden en átomos de planos cristalinos contiguos, separados por una distancia d . Y, sólo forman interferencia constructiva si la diferencia del camino óptico entre dichos rayos es un múltiplo n de la longitud de onda de los rayos X. De esta manera, las posibles direcciones de difracción dependen de la forma y tamaño de la celda unitaria del material.

No obstante, la mayoría de los materiales no son monocristalinos, sino que se componen de cristales en diferentes orientaciones, tal como es el caso de los polvos y sólidos policristalinos. Al caracterizar estos materiales por difracción de rayos X, se requiere de una configuración especial que permita que la radiación incida en torno a la muestra para coleccionar las señales a partir de diferentes ángulos.

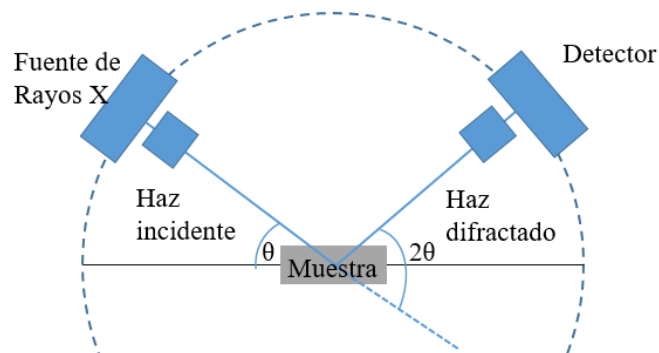


Figura 27. Difractómetro con geometría Bragg-Brentano.

El arreglo más común es el difractómetro con geometría Bragg-Brentano (Figura 27), en donde la muestra se coloca en el centro y, la fuente de rayos X y el detector tienen movimiento alrededor de la esfera de difracción. El haz incidente y difractado tienen el mismo ángulo con respecto a la superficie de la muestra, no obstante, la detección de $\theta/2\theta$ puede entenderse como la variación del

ángulo de salida determinado por la extensión del haz incidente. Por ello, los resultados se presentan como *intensidad* en función de 2θ [44].

3.8.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *scanning electronic microscope*) es una técnica que permite la visualización superficial de las muestras. Para ello, la muestra se irradia con un haz de electrones, también conocido como sonda electrónica. En respuesta, puede emitir electrones secundarios, retrodispersados, Auger, además de rayos X, mismos que son detectados y analizados. En particular cuando se detectan los electrones secundarios (o los retrodispersados) se puede generar con ello una imagen superficial que reproduce la morfología de la misma. En la figura 28, se puede observar un esquema de la configuración básica de un microscopio electrónico de barrido.

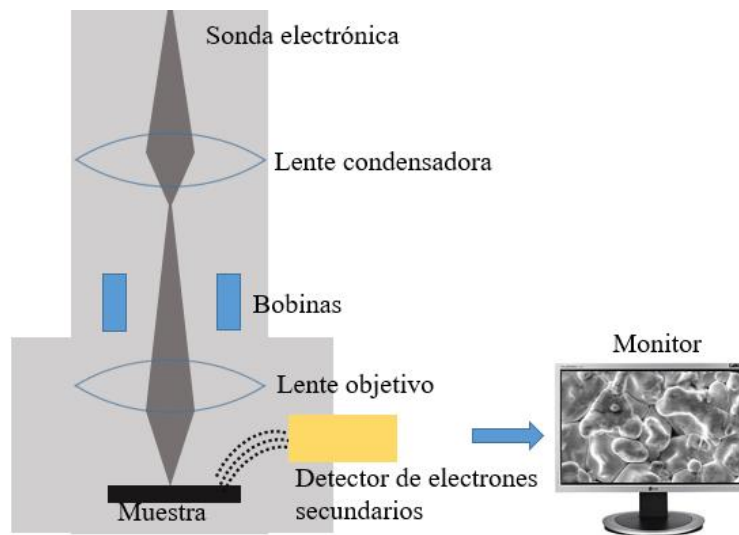


Figura 28. Configuración básica de un microscopio electrónico de barrido.

Los electrones en el haz se aceleran con un voltaje entre 1 a 40 kV. Las lentes condensadoras tienen la función de modificar el tamaño del haz. Posteriormente, el haz pasa a través de un lente objetivo con la finalidad de enfocarse. Una vez enfocado, se utilizan bobinas para desviar el haz de electrones en las direcciones x,y sobre la superficie de la muestra. Así, los electrones secundarios producidos por el barrido son colectados por un detector. Finalmente, el detector de los electrones incidentes, genera una señal eléctrica, misma con la que se conforma la imagen en el monitor [45].

3.8.3. Espectroscopía por dispersión de energía

La producción de los rayos X a partir de la interacción de la superficie con el haz de electrones, mencionada en el apartado anterior, se debe a que los electrones de dicho haz interactúan con los de capas electrónicas internas de los átomos en la superficie, haciendo que estos últimos salgan expulsados dejando un hueco en el orbital. Sin embargo, éste se completa instantáneamente por

electrones de capas externas, los que al decaer a dicho orbital generan la emisión de los rayos X, cuya energía corresponde a la diferencia de energía entre el electrón de la capa externa y el electrón de la capa interna (ver figura 29).

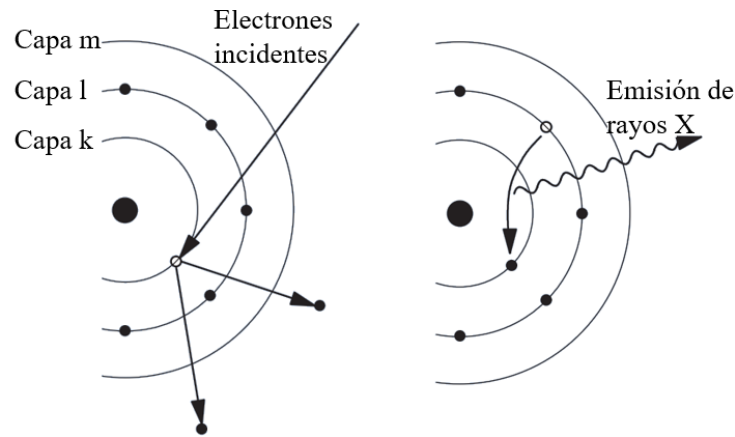


Figura 29. Generación de rayos X

Dado que la energía de los rayos X es característica de cada elemento, su detección resulta útil para identificar los elementos en cuestión. Bajo este concepto, surge la técnica de análisis: espectrometría por dispersión de energía de rayos X. Donde los rayos X emitidos por la muestra entran en un detector que genera una corriente eléctrica; relacionada directamente con la energía de los rayos X, con lo que se identifica los elementos de la muestra [45].

3.8.4. Microscopía de fuerza atómica

La técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*) proporciona un mapa cuantitativo de la topografía superficial de los materiales con una resolución micro-nanométrica. A diferencia de otras técnicas de microscopía, utilizando AFM se pueden estudiar una amplia variedad de materiales, tanto conductores, no conductores, biológicos o no, polvos, cerámicas y películas.

Su funcionamiento se basa en la interacción de fuerzas entre una punta, con un radio de entre 5 y 30 nm, y la superficie a caracterizar. La punta se soporta en una ménsula (*cantiléver*) de constante elástica k_c y, cuando ésta se posiciona a una distancia z de la muestra, la ménsula se flexiona hacia la superficie de la muestra, como resultado de las fuerzas atractivas entre la punta y la muestra.

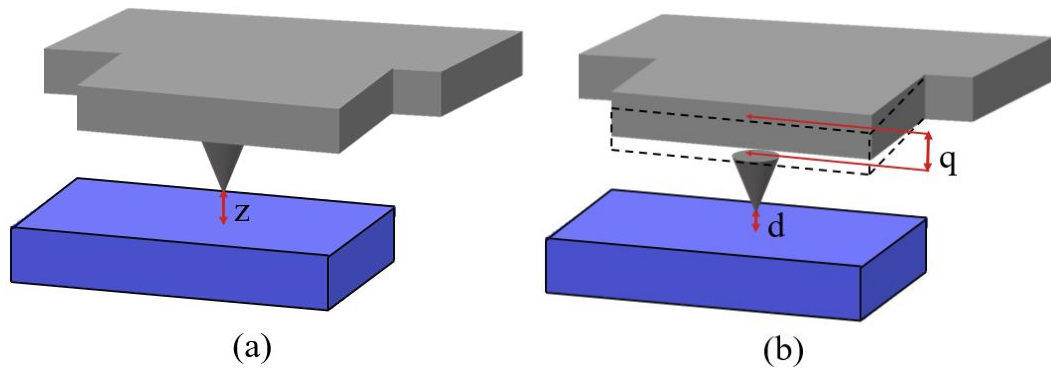


Figura 30. Aproximación del cantiliver hacia la muestra. a) El vértice de la punta se coloca una distancia z por arriba de la muestra. b) Deflexión q del cantiliver como resultado de fuerzas atractivas.

Cada deflexión de las ménsulas ocurre hasta que el sistema entra en equilibrio nuevamente, y su movimiento puede aproximarse en términos de la ley de Hooke, la cual predice que una fuerza restauradora ascendente es proporcional a la deflexión q :

$$F_{restauradora} = -k_c q \quad (XIX)$$

En equilibrio, la fuerza restauradora es equivalente y de signo contrario a la fuerza de interacción entre la punta y la muestra que causó la deflexión. Estas fuerzas de interacción pueden ir desde el orden de decenas de pN hasta decenas de μ N.

El registro de las deflexiones mientras la punta barre la muestra se lleva a cabo en un sistema como el mostrado en la figura 31.

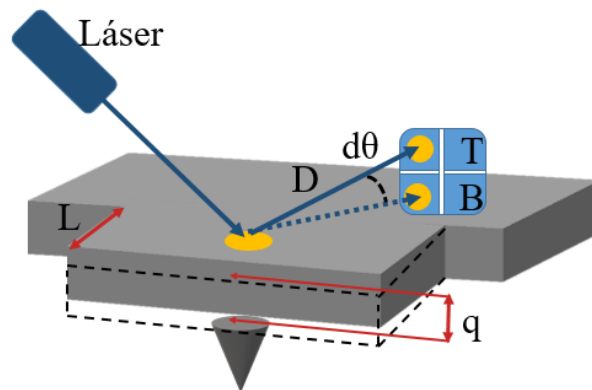


Figura 31. Configuración empleada para medir las deflexiones del cantiliver.

En la figura se observa que un láser se enfoca en la superficie del cantiliver y se refleja en un fotodiodo segmentado. El fotodiodo monitorea los voltajes producidos cuando el láser incide en su parte superior (T) e inferior (B), de manera que, dependiendo la respuesta que recibe el fotodiodo se puede inferir la deflexión del cantiliver, bajo la siguiente relación:

$$\Delta s \approx q \frac{D}{L}$$

Donde Δs es el desplazamiento del láser registrado por el fotodiodo, D es la distancia del borde del cantiléver al fotodiodo, L la longitud del cantiléver y q la deflexión.

Así también, cabe considerar que las deflexiones pueden ser de tipo atractivo o repulsivo y dependen además de la naturaleza de la muestra y de la punta.

En general, la técnica de AFM tiene tres modos de trabajo: contacto, no contacto y contacto intermitente (ver figura 32).

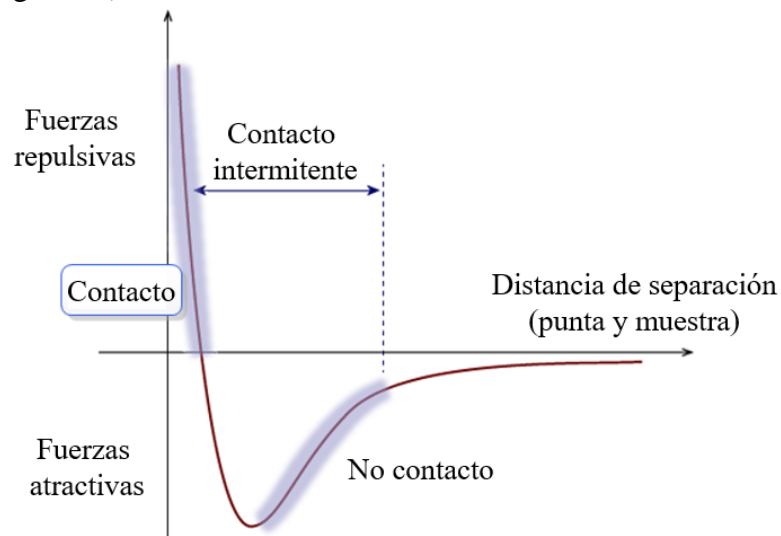


Figura 32. Esquema de la interacción de fuerzas entre la punta y la muestra en función de la distancia de separación [46].

El *modo contacto* se utiliza en el régimen de fuerzas repulsivas entre punta y muestra, por lo que, la técnica consiste en contrarrestar la repulsión aplicando una fuerza de la misma magnitud sobre el cantiléver. De esta manera, el cantiléver se flexiona hacia la muestra, la cual se encuentra soportada sobre un piezoeléctrico. Una vez establecida la deflexión del cantiléver, ésta se mantiene constante, mientras que la muestra se mueve en el eje z a lo largo del barrido en (x, y) . El registro del movimiento del soporte de la muestra es lo que genera la imagen topográfica de la superficie de la muestra.

El *modo no contacto* se utiliza cuando las fuerzas de interacción son débiles y, por lo tanto, las deflexiones son mínimas. Bajo estas circunstancias, la punta realiza un barrido de manera sinusoidal a una frecuencia cercana a su resonancia mecánica y, de esta manera los cambios en amplitud, fase o frecuencia del cantiléver otorgan información de los gradientes de fuerzas de la muestra.

Por último, en el modo de *contacto intermitente* la punta realiza un movimiento sinusoidal el cual es monitoreado por el control electrónico del AFM. De esta forma, la punta tocará la superficie periódicamente. En este caso, la interacción entre la punta y la muestra presenta fuerzas repulsivas como atractivas [47].

3.8.5. Microscopía de fuerzas por piezorrespuesta

Una extensión de la técnica de microscopía de fuerza atómica es la microscopía de fuerzas por piezorrespuesta. Esta técnica permite determinar la estructura de los dominios en una muestra ferroeléctrica. En ella, la punta, que está en modo contacto, funciona como electrodo superior y la muestra ferroeléctrica debe estar soportada en un electrodo inferior.

A través de la punta y el electrodo inferior, se aplica un voltaje de corriente alterna a la muestra y, si ésta es piezoeléctrica, se deforma localmente como resultado del efecto piezoeléctrico inverso. Dichas deformaciones implican que el material se expanda o se contraiga dependiendo de la dirección de la polarización, por lo que, el material generará una respuesta en fase con el voltaje aplicado (V_{ac}) para polarizaciones positivas (P+) y, fuera de fase cuando se trate de polarizaciones negativas (P-).

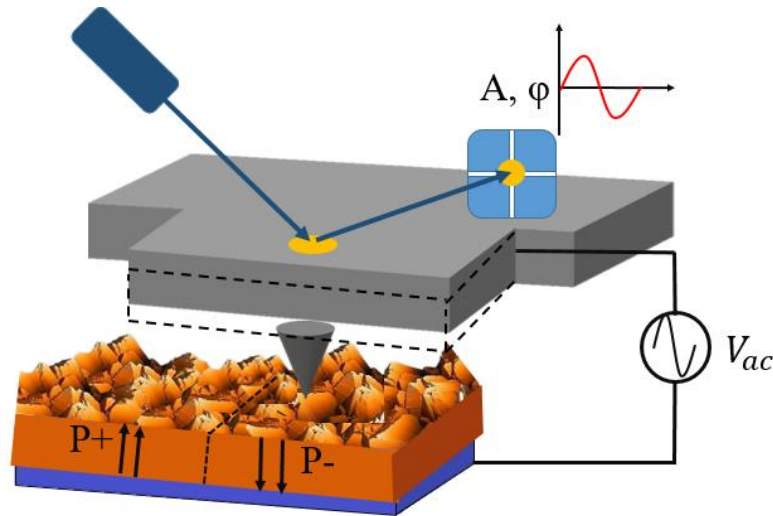


Figura 33. Configuración de la técnica de microscopía de fuerza por piezorrespuesta.

De esta forma, la magnitud de la amplitud permite conocer la constante piezoeléctrica local del material, mientras que la fase otorga información de la orientación de los dominios, si ésta es antiparalela o paralela [48, 49].

4. Desarrollo experimental

4.1. Síntesis del polvo cerámico de BiFeO_3

4.1.1. Reacción por estado sólido

El proceso de síntesis por reacción en estado sólido del polvo cerámico BiFeO_3 se resume en el siguiente diagrama (Fig. 34).

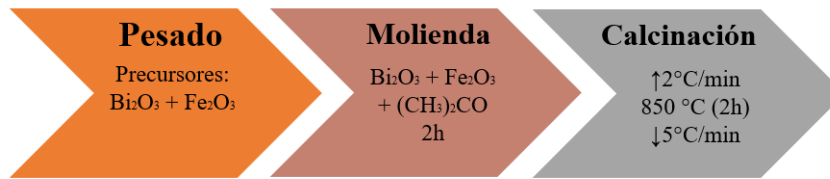


Figura 34. Síntesis del polvo cerámico de BiFeO_3 por reacción en estado sólido

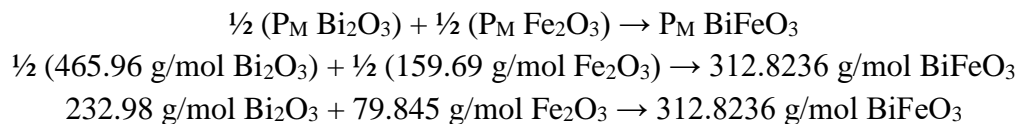
Para la molienda, se utilizaron como precursores Bi_2O_3 (99.99%, Sigma Aldrich) y Fe_2O_3 (99%, Sigma Aldrich) añadiendo cantidades estequiométricas de acuerdo a la reacción balanceada en función de la composición, la cual se muestra a continuación:



Además de la síntesis de BiFeO_3 sin excesos, se sintetizó BiFeO_3 con excesos de Bi en 1.5 y 5% para compensar las pérdidas del elemento, ya que éste se volatiliza durante los procesos de calcinación y sinterización.

El cálculo de las cantidades de los precursores para la síntesis de BiFeO_3 sin excesos y con excesos de 1.5 y 5%, es el siguiente:

Siguiendo el balance químico para obtener BiFeO_3 , se sustituye con el peso molecular de los reactivos y producto, tal que;



Por lo que, para obtener 2 g de BiFeO_3 , se requieren;

$$\begin{aligned} \text{Masa Bi}_2\text{O}_3 &= 2 \text{ g BiFeO}_3 \cdot \frac{(1 \text{ mol BiFeO}_3)}{(312.8236 \text{ g BiFeO}_3)} \cdot \frac{(1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3)}{(1 \text{ mol BiFeO}_3)} \cdot \frac{(232.98 \text{ g Bi}_2\text{O}_3)}{(1 \text{ mol Bi}_2\text{O}_3)} = \underline{1.489 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3} \\ \text{Masa Fe}_2\text{O}_3 &= 2 \text{ g BiFeO}_3 \cdot \frac{(1 \text{ mol BiFeO}_3)}{(312.8236 \text{ g BiFeO}_3)} \cdot \frac{(1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3)}{(1 \text{ mol BiFeO}_3)} \cdot \frac{(79.845 \text{ g Fe}_2\text{O}_3)}{(1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3)} = \underline{0.510 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

Considerando la pureza de los reactivos; Bi_2O_3 (99.99%) y Fe_2O_3 (99%). Las cantidades para BiFeO_3 sin excesos de Bi fue de;

$$\begin{aligned} \text{Masa Bi}_2\text{O}_3 &= 1.489 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3 \cdot \frac{100}{99.99} = \underline{1.489 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3} \\ \text{Masa Fe}_2\text{O}_3 &= 0.510 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{100}{99} = \underline{0.515 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

Para el exceso de Bi en 1.5%

$$\text{Masa Bi}_2\text{O}_3 = 1.489 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3 \cdot \frac{100}{99.99} \cdot \frac{101.5}{100} = \underline{1.511 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Masa Fe}_2\text{O}_3 = 0.510 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{100}{99} = \underline{0.515 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3}$$

Para BiFeO_3 con exceso de Bi en 5%

$$\text{Masa Bi}_2\text{O}_3 = 1.489 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3 \cdot \frac{100}{99.99} \cdot \frac{105}{100} = \underline{1.563 \text{ g de Bi}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Masa Fe}_2\text{O}_3 = 0.510 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{100}{99} = \underline{0.515 \text{ g de Fe}_2\text{O}_3}$$

Así, una vez realizados los cálculos pertinentes, los precursores se pesaron en una balanza analítica, se colocaron en un mortero de ágata, se añadió acetona para que fungiera como medio dispersante y, se llevó a cabo una molienda mecánica durante dos horas.

Cuando la molienda finalizó, se obtuvo un polvo, el cual se colocó en un recipiente de alúmina y se sometió al proceso de calcinación siguiendo un perfil de temperatura como se muestra en la figura 35, en el horno *Thermolyne 48000*.

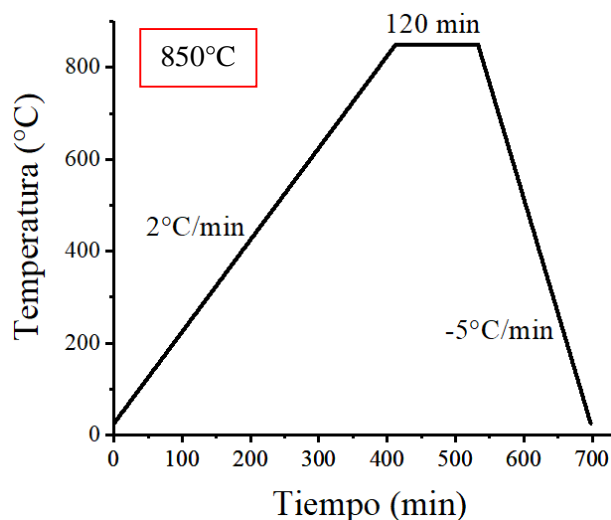


Figura 35. Perfil de temperatura para el proceso de calcinación del polvo cerámico sintetizado por reacción en estado sólido.

Después de la calcinación, se obtuvo un polvo cerámico, mismo que fue caracterizado por difracción de rayos X en un difractómetro Philips X'pert MPD con configuración Bragg-Brentano, radiación $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) de Cu, paso de 0.01° en un intervalo de barrido de 2θ de 20° a 60° y un tiempo de 0.5 s por paso.

4.1.2. Método Pechini modificado

El proceso de síntesis del polvo cerámico de BiFeO_3 por el método Pechini modificado, se resume en el diagrama de flujo de la figura 36.

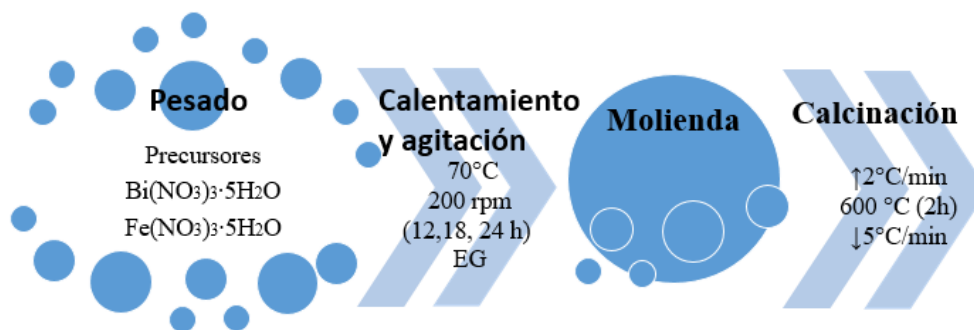


Figura 36. Síntesis del polvo cerámico de BiFeO_3 por el método de Pechini modificado.

Como precursores se utilizaron $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich) y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma Aldrich), cuyos pesos moleculares son: 403.977 g/mol y 485.072 g/mol, respectivamente.

Siguiendo el mismo procedimiento mencionado el apartado 4.1.1., se realizaron los cálculos para conocer las cantidades a añadir de los precursores del método por Pechini modificado.

De manera que, para obtener 2 g de BiFeO_3 se requieren 2.582 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ y 3.101 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Masa } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 2 \text{ g } \text{BiFeO}_3 \cdot \frac{(1 \text{ mol BiFeO}_3)}{(312.8236 \text{ g BiFeO}_3)} \cdot \frac{(1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})}{(1 \text{ mol BiFeO}_3)} \cdot \frac{(403.977 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})}{(1 \text{ mol Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})} = \underline{2.582 \text{ g}} \text{ de } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Masa } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ g } \text{BiFeO}_3 \cdot \frac{(1 \text{ mol BiFeO}_3)}{(312.8236 \text{ g BiFeO}_3)} \cdot \frac{(1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})}{(1 \text{ mol BiFeO}_3)} \cdot \frac{(485.072 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})}{(1 \text{ mol Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O})} = \underline{3.101 \text{ g}} \text{ de } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$$

Considerando la pureza de los reactivos;

$$\text{Masa } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = 2.582 \text{ g de } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} \frac{100}{98} = \underline{2.634 \text{ g}} \text{ de } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Masa } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} = 3.101 \text{ g de } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \frac{100}{98} = \underline{3.164 \text{ g}} \text{ de } \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$$

Por separado, dichos reactivos fueron pesados en una balanza analítica y se colocaron en un vaso de precipitado junto con 15 mL de etilenglicol. El vaso de precipitado con la mezcla se situó en una plancha con agitación magnética a 75°C y 200 rpm, y se dejó secar por 12, 18 y 24 h.

Después del periodo de secado del gel, se molió el aglomerado hasta la obtención de un polvo fino. Seguido de ello, el polvo se colocó en un recipiente de alúmina y se sometió a calcinación en un horno *Thermolyne 48000*. El perfil térmico utilizado, consistió en una rampa de calentamiento de

2°C/min hasta alcanzar 600°C. Una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo allí por dos horas para después enfriarse con una rampa de 5°C/min hasta temperatura ambiente.

Posteriormente, el polvo cerámico obtenido fue analizado por difracción de rayos X en un difractor Philips X'pert MPD bajo las mismas condiciones mencionadas en la sección 4.1.1.

4.2. Sinterización de las pastillas cerámicas de BiFeO₃

A partir de los resultados por difracción de rayos X, se eligió la condición que presentara la fase más pura de BiFeO₃ por cada método de síntesis. Las variaciones de los métodos se resumen en la tabla V.

Tabla V. Variaciones en los métodos de síntesis de los cerámicos de BiFeO₃

Estado Sólido	Pechini Modificado
BiFeO ₃ sin exceso de Bi	BiFeO ₃ secado por 12 h
BiFeO ₃ exceso de Bi 1.5%	BiFeO ₃ secado por 18 h
BiFeO ₃ exceso de Bi 5%	BiFeO ₃ secado por 24 h

Una vez seleccionado el mejor candidato, tanto del método de síntesis de reacción en estado sólido como de Pechini modificado se procedió con el conformado de los cerámicos. Para ello, se colocó nuevamente polvo cerámico en un mortero de ágata. Por cada gramo añadido, se agregó 1 gota de aglutinante PVA 2% y, se mezcló mediante molienda por un periodo de 30 minutos.

Al secarse, los aproximadamente 0.07 g del polvo se colocaron entre dados de acero de 6 mm de diámetro. Los dados metidos dentro de un troquel, se introdujeron en una prensa hidráulica uniaxial, y se les ejerció presiones de 2.82 T/cm², 4.24 T/cm² y 4.95 T/cm².

Ya empastilladas, las cerámicas se sometieron al proceso de sinterización bajo los siguientes perfiles térmicos:

- i) para las cerámicas sintetizadas por reacción en estado sólido se utilizó una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta alcanzar 850°C. Una vez adquirida dicha temperatura, se mantuvo por 2 horas para después enfriarse con una rampa de 5°C/min y;
- ii) en el caso de las cerámicas por Pechini modificado se siguió la misma rampa de calentamiento y enfriamiento, sin embargo, la temperatura de meseta fue en 650°C por el mismo periodo (2 horas).

Finalizada la sinterización, se calculó la densidad de las pastillas por el método de Arquímedes, para el cual se requiere una balanza analítica con soporte de dos canastillas que permiten pesar a las cerámicas fuera y dentro de un medio líquido de densidad conocida. La configuración del sistema se muestra en la figura 37.

La imagen izquierda presenta a la pastilla cerámica pesada en aire, cuyo peso se identifica como m_0 , mientras que la imagen derecha representa la pastilla pesada dentro del medio y su peso se identifica como m_1 .



Figura 37. Configuración del sistema del método de Arquímedes.

Por el principio de Arquímedes, se conoce que el volumen de agua desplazada es proporcional al empuje, y a su vez es proporcional a la masa del objeto, por lo que, al conocer la masa de las cerámicas y la densidad del líquido, se puede obtener la densidad de las pastillas bajo la siguiente relación:

$$\rho_{cerámica} = \frac{m_0}{m_0 - m_1} (\rho_{fluido})$$

Siguiendo este método para conocer la densidad de las pastillas, se escogió, por cada método de síntesis, aquella con la mayor densificación.

Posteriormente, dichas cerámicas fueron caracterizadas por: microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología de los granos constituyentes, y por espectroscopia de dispersión de energía (EDS) para analizar su composición. Ambas técnicas se efectuaron en el equipo *JEOL JSM-5300*.

4.3. Preparación del blanco de BiFeO_3 para ablación láser

Tras las caracterizaciones estructurales, morfológicas, de composición y de densidad de los cerámicos, se compararon ambos métodos para definir el modo de síntesis del blanco de BiFeO_3 .

Una vez escogidas las condiciones, se prepararon 6 g de polvo cerámico. Éste se calcinó, se mezcló con aglutinante PVA 2%, y se colocó entre dados de acero de 24 mm de diámetro para el conformado.

Finalmente, se sinterizó en la mufla *Thermolyne 48000* siguiendo los perfiles térmicos expresados en el apartado 4.2. Una vez sinterizado, el cerámico se colocó en el porta-blancos de la cámara de ablación.

4.4. Elaboración de películas delgadas de BiFeO₃ por la técnica de ablación laser

El láser utilizado fue uno de Nd:YAG de la marca *Continuum*, el cual tiene una emisión característica en 1064 nm. Se utilizó una frecuencia de pulso de 10 Hz y una duración de pulso de 8 ns, bajo una configuración de 4.5 cm de separación entre sustrato y blanco. Previo al depósito de las películas, se midió la energía del láser para calcular y fijar la fluencia (J/cm²).

La limpieza de los sustratos se realizó por baño ultrasónico, el cual consistió en someterlos durante 10 minutos, por cada etapa, en tricloroetileno, acetona, isopropanol y, por último, en agua desionizada.

Después, los sustratos se extrajeron del baño ultrasónico con pinzas y se secaron con aire comprimido. Posteriormente, se colocaron y sujetaron en un porta-sustratos adjunto a un calefactor y se introdujeron en la cámara de ablación.

4.4.1. Depósito de BiFeO₃ sobre Si a diferentes temperaturas

Antes de cada depósito, se efectuó la limpieza del blanco. Para ello, la cámara se encontraba con la presión de O₂ predeterminada para cada depósito (previamente evacuada con un vacío del orden de 10⁻⁵ Torr). Se colocó el obturador (*shutter*) con la finalidad de bloquear el paso del plasma hacia el sustrato al irradiar con un láser Nd:YAG al blanco durante 3 minutos. El blanco se encontraba en modo de rotación. Pasados los 3 minutos se retiró el obturador y se verificó la energía con un sensor de potencia *Thorlab S401C*.

El primer parámetro analizado en los depósitos de BiFeO₃ sobre sustratos de Si (100) fue la temperatura, la que se varió entre 400°C y 600°C con intervalos de 50°C, mientras que los demás parámetros se fijaron en los siguientes valores: una presión de O₂ de 20 mTorr, una fluencia de 0.71 J/cm², una separación de 4.5 cm entre el blanco y el sustrato, y un tiempo de depósito de 1h 10 min. En la tabla VI se resume los parámetros de depósitos principales de este primer lote de experimentos.

Tabla VI. Condiciones de depósito sobre Si. Variaciones en la temperatura

Sustrato	Temperatura (°C)	PO ₂ (mTorr)	Fluencia (J/cm ²)
Si (100)	450	20 mTorr	0.71
	500		
	550		
	600		
	650		

Una vez obtenidas las películas, éstas se analizaron por XRD en un difractómetro *Panalytical X'pert Pro* con configuración de haz rasante, radiación $K\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) de Cu, paso de 0.01° en un intervalo de barrido de 2θ de 20° a 60° y un tiempo de 0.5 s por paso. Con base en los resultados, se escogieron las temperaturas que produjeron muestras con la mejor cristalinidad del BiFeO_3 y la menor cantidad de fases secundarias y con éstas se hicieron depósitos sobre los sustratos de Pt (150 nm)/ TiO_2 (20 nm)/ SiO_2/Si (100). Estos sustratos fueron elaborados por la compañía *University Wafer* y poseen una resistencia de 0.01Ω .

4.4.2. Depósito de BiFeO_3 sobre Pt/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ a diferentes presiones, temperaturas y potencia del láser

Para el depósito de BiFeO_3 sobre Pt/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, se siguió la misma metodología en el proceso de limpieza de los sustratos y del blanco, ya mencionado Tomando las dos mejores temperaturas (T1 y T2) del lote anterior, se varió la presión de oxígeno de acuerdo a las condiciones que se expresan en la siguiente tabla:

Tabla VII. Condiciones de los depósitos sobre Pt/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$; variación de la presión de O_2

Sustrato	Temperatura (°C)	PO_2 (mTorr)	Fluencia (J/cm^2)
Pt/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$	T1	0	0.71
		10	
		15	
		20	
		25	
	T2	30	
		10	
		20	
		30	
		30	

Similarmente, una vez elaboradas las películas delgadas se analizaron por XRD. A partir de los resultados, se escogió la temperatura y presión que produjeran en la película la fase del BiFeO_3 y la mejor cristalinidad, y con ellas se realizaron depósitos variando ahora la fluencia, de 1 y $0.6 \text{ J}/\text{cm}^2$ y, los que se analizaron por SEM en el equipo *JEOL JIB-4500*.

Las muestras analizadas en el microscopio electrónico de barrido se describen en la siguiente tabla, en donde T_0 y P_0 , representan a las temperaturas y presiones optimizadas, respectivamente.

Tabla VIII. Condiciones de los depósitos sobre Pt/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$: variación de la fluencia.

Sustrato	Temperatura (°C)	PO_2 (mTorr)	Fluencia (J/cm^2)
Pt/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$	T_0	P_0	1
			0.71
			0.6

Una vez analizadas por SEM, se escogió aquella muestra que presentara una morfología más uniforme. Tal muestra se caracterizó por PFM, en el equipo *XE-70 Park Systems*, para determinar la existencia de los dominios ferroeléctricos y obtener las curvas de amplitud y fase contra voltaje.

Para ello, se colocó la punta del cantiléver sobre un dominio ferroeléctrico, se generó una señal triangular con un periodo de 0.1 Hz y se le añadió una secuencia de señales de voltaje DC con estados encendidos “ON” y apagados “OFF” periódicamente. La señal inyectada a la punta se muestra en la figura 38, en donde el voltaje empleado correspondió a 7 V.

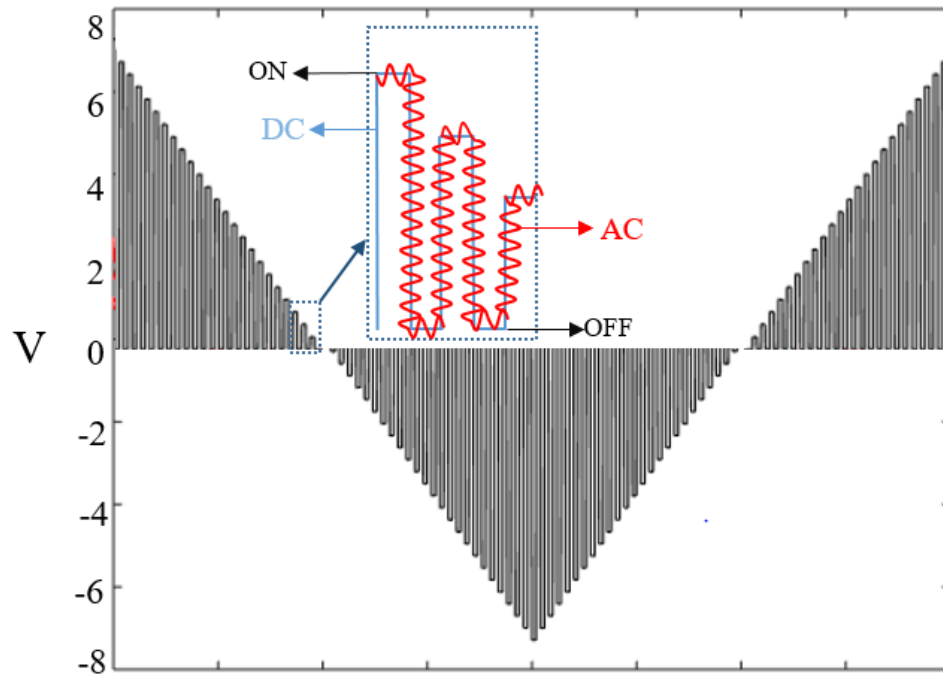


Figura 38. Representación de un ciclo de la señal de la punta para el análisis de piezorrespuesta.

De esta manera, los datos recibidos se almacenaron mediante una tarjeta de adquisición y de un instrumento virtual (LabVIEW), lo cual permitió graficar la amplitud y fase en los estados “ON” y “OFF”.

5. Resultados y discusión

5.1. Síntesis del cerámico de BiFeO_3

El primer análisis realizado corresponde a difracción de rayos X de los polvos cerámicos de BiFeO_3 sintetizados por los métodos de: reacción en estado sólido y de Pechini modificado.

En la figura 39 se presentan los difractogramas de las muestras preparados sin y con exceso de bismuto, por la técnica de estado sólido. En todas ellas, se observa la fase de BiFeO_3 , pero también una fase secundaria de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, y en particular, aquella que no posee exceso de bismuto presenta

un pico correspondiente a la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Estas identificaciones se efectuaron por la comparación con las cartas cristalográficas de la base de datos ICSD 01-071-2494, 00-042-0201 y 00-025-0090 del BiFeO_3 (R3c), el $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y el $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, respectivamente.

Ambos polvos cerámicos preparados con excesos de Bi en 1.5% y 5% presentan la fase de BiFeO_3 y la misma fase secundaria, así como un ancho de picos similar. Sin embargo, en la muestra preparada con 1.5% de exceso de Bi, las intensidades relativas entre los picos empatan mejor con las de la carta cristalográfica para el BiFeO_3 . Esta muestra fue la que se escogió para los estudios posteriores del cerámico sintetizado por estado sólido.

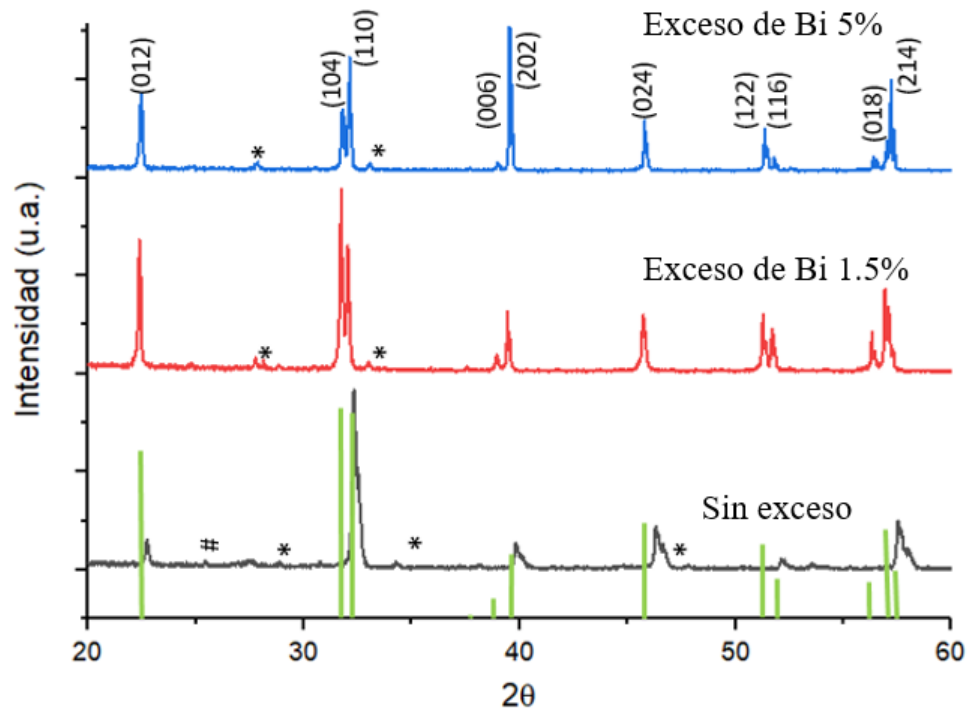


Figura 39. Difractogramas de las muestras preparadas sin y con excesos de Bi de 1.5% y 5% sintetizadas por reacción en estado sólido. Las fases secundarias $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ se representan con los símbolos * y #, respectivamente. Las líneas en verde corresponden a la carta cristalográfica ICSD 01-071-2494.

Por otro lado, los polvos sintetizados por Pechini modificado, secados por 24h, 18h y 12h, presentan la fase pura del BiFeO_3 sin fases ajenas como se observan en los difractogramas de la figura 40. En dicha figura, no se aprecia diferencia alguna en los patrones de difracción para los 3 tiempos de secado, por lo que, de la síntesis del cerámico por Pechini modificado, se escogió el de un tiempo mínimo de secado, es decir, el de 12 horas.

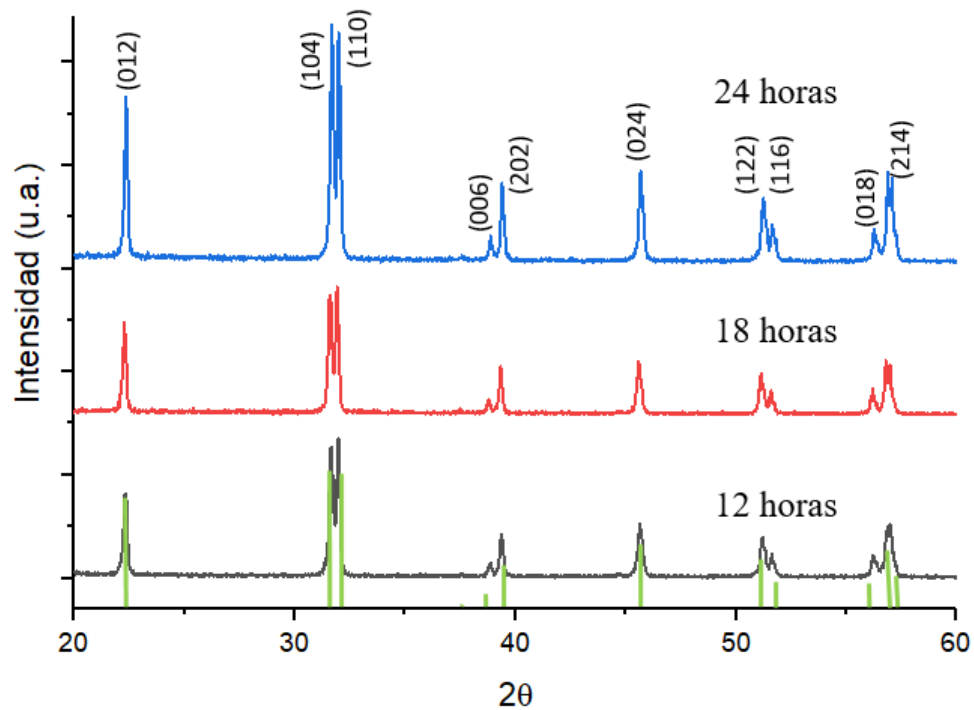


Figura 40. Difractogramas de los polvos de BiFeO_3 sintetizados por Pechini modificado con variaciones en el tiempo de secado de: 12h, 18h y 24h.

Así entonces, el método de Pechini modificado proporciona mejores resultados que el de reacción en estado sólido, lo cual se debe a que el primero permite una mayor difusión de los cationes de Bi^{3+} y Fe^{3+} [25] y por ello, induce la formación del BiFeO_3 puro a más bajas temperaturas (600°C).

Las pastillas en verde elaboradas bajo las presiones de 2.829 T/cm^2 y 4.244 T/cm^2 , tanto por la técnica de Pechini modificado como por estado sólido, mostraron una superficie uniforme, sin fracturas; sin embargo, aquellas sometidas a una presión de 4.951 T/cm^2 presentaron grietas en la superficie. Estas cerámicas se sometieron al proceso de sinterización, y posteriormente se calculó su densidad por el método de Arquímedes.

En la figura 41 se encuentran graficados los valores de densidad que corresponden a las presiones ejercidas en el conformado. Aunque los cerámicos sintetizados por estado sólido presentaron mayor densidad con respecto a los sintetizados por Pechini modificado, esto para las dos presiones menores, los valores de densidad son cercanos. Para la presión de 4.951 T/cm^2 , se tuvo que las densidades fueron las mismas dentro del error en la medida, indistintamente del método, pero dichas cerámicas muestras grietas, las que son resultado de los esfuerzos cortantes generados a presiones altas.

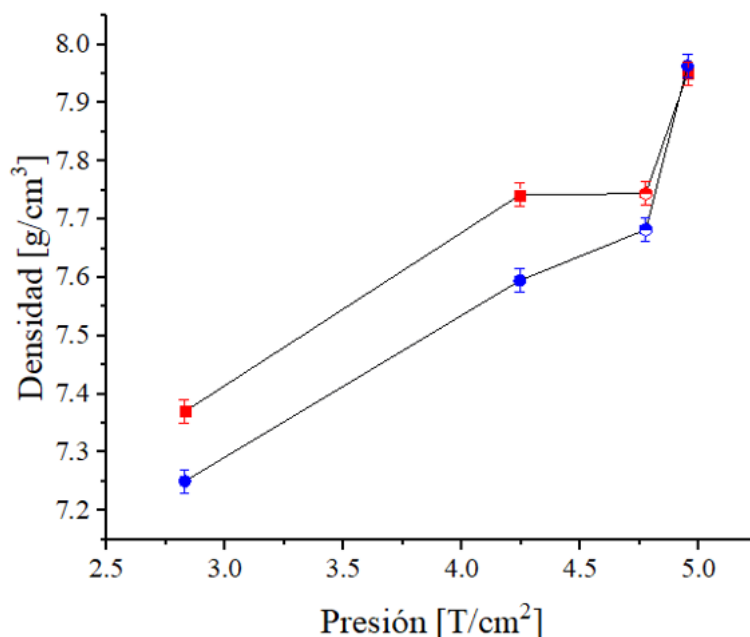


Figura 41. Densidad vs presión para preparar las pastillas sintetizadas por estado sólido (■) y Pechini modificado (●)

Debido a que las grietas aparecen a presiones de conformado entre 4.24 T/cm² y 4.951 T/cm², para la pastilla de 24 mm, la cual fungiría como blanco, se elaboraron conformados a presiones cada vez mayores dentro del intervalo mencionado, hasta alcanzar una presión que no produjera defectos visibles en la superficie del conformado. Esta presión correspondió a 4.755 T/cm², y con ella se obtuvieron los blancos sinterizados por Pechini modificado y estado sólido, cuya densificación, *i.e.* la razón entre la densidad experimental con respecto a la densidad teórica, se muestra en la tabla VIII. La densidad teórica en el BiFeO₃ es de 8.01 g/cm³ [50].

Tabla VIII. Densidad de los blancos.

Técnica de síntesis	Condiciones de sinterización	Densidad experimental (g/cm ³)	Densificación (%)
Reacción en estado sólido	850° C (2h)	7.7443	96.68
Pechini modificado	650°C (2h)	7.6823	95.908

Ambos cerámicos obtuvieron una densificación por arriba del 95 % por lo que son buenos candidatos para utilizarse en la técnica de depósito por ablación láser, ya que, en ésta se requiere de una alta densidad de los blancos para que el láser caliente uniformemente la superficie y produzca una película con buena morfología y cristalinidad [51].

La imagen de la superficie, y el correspondiente histograma del tamaño de grano, del blanco sintetizado por el método de reacción en estado sólido, se muestran en la figura 42. Los granos alcanzan tamaños de hasta 16 μm, con una preferencia de crecimiento de 3-5 μm y de 14-15 μm.

Así, la distribución de estos granos permitió reducir la porosidad, puesto que, en los intersticios formados entre los granos grandes se hallan aquellos granos de menor tamaño.

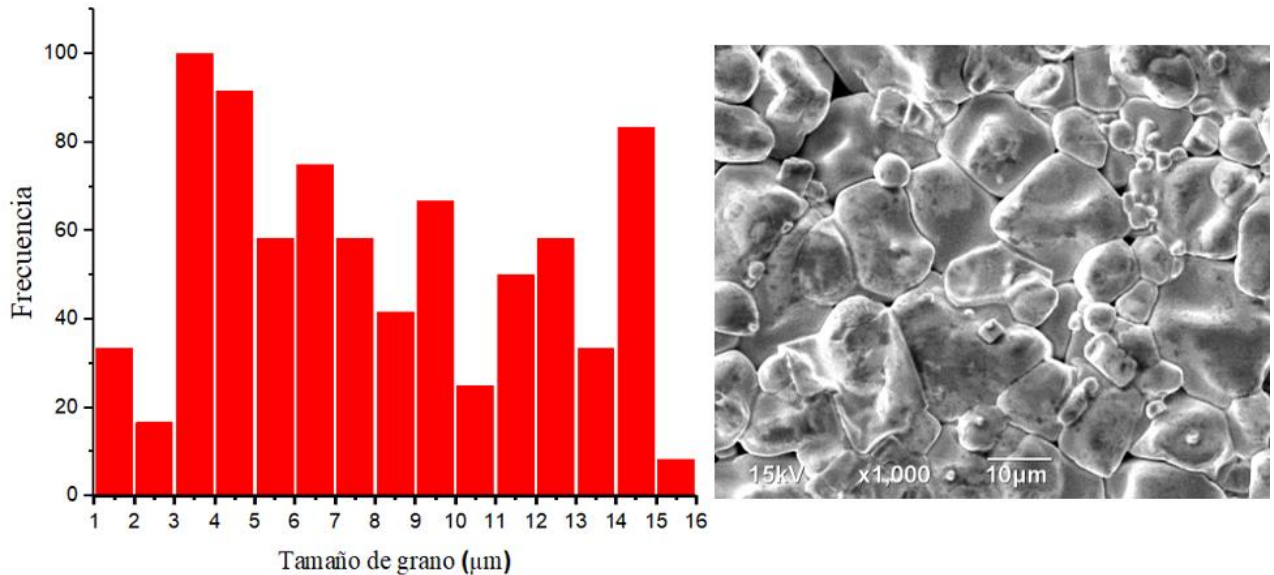


Figura 42. Blanco sintetizado por estado sólido: histograma del tamaño de grano (izquierda), y micrografía de SEM de la superficie con aumento de x1,000 (derecha).

Por otro lado, el blanco sintetizado por el método Pechini modificado presentó granos con tamaños pequeños (típico del método [25]), no mayores a 1.5 μm y con una tendencia de crecimiento entre 0.25 a 0.5 μm. Su morfología dio lugar a una porosidad como se observa en la figura 43, y ello se relaciona con una menor densificación con respecto al blanco sintetizado por estado sólido, pero aun así, la diferencia de densificación entre ambos métodos es pequeña, de 0.77%.

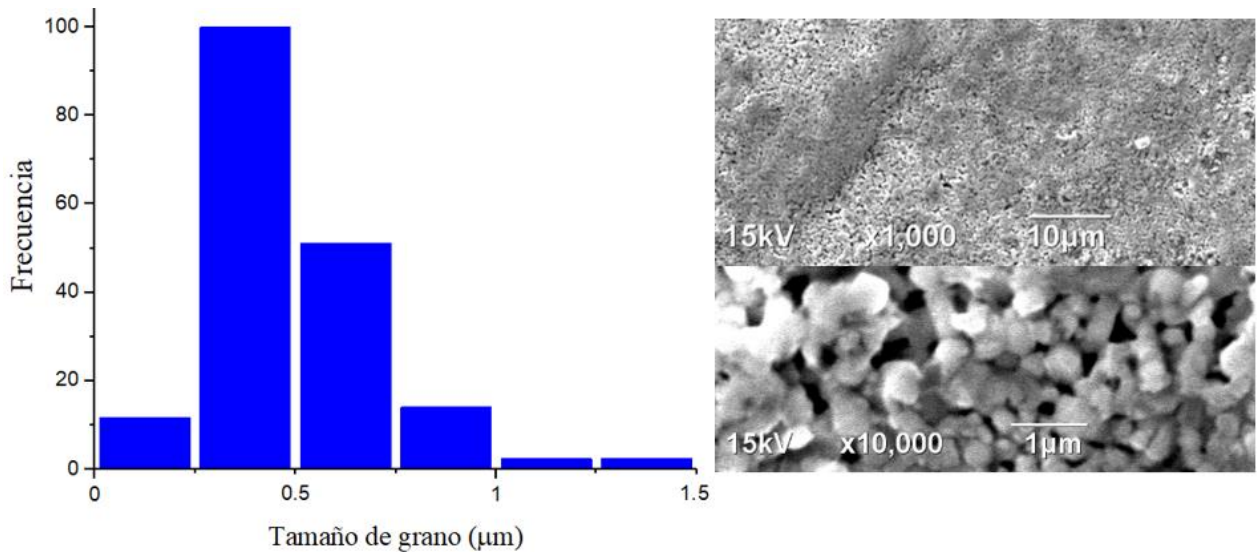


Figura 43. Blanco sintetizado por Pechini modificado: histograma del tamaño de granos (izquierda), micrografías de SEM de la superficie, con aumentos de x1,000 y x10,000 (derecha).

Así también, se realizó un análisis por espectroscopía de dispersión de energía a ambos blancos. En la figura 44, se muestran los espectros y en una tabla interna, los elementos presentes y sus porcentajes atómicos. En ambos casos se tiene que los picos del espectro corresponden a los elementos Bi, Fe y O. No se aprecia la aparición de alguna impureza de otro elemento. Para el blanco sintetizado por estado sólido se observa que el porcentaje de Bi es mayor que el sintetizado por Pechini modificado, aunque haya sido sintetizado a una mayor temperatura (850° C), lo que puede deberse al exceso de Bi (de 1.5%) agregado.

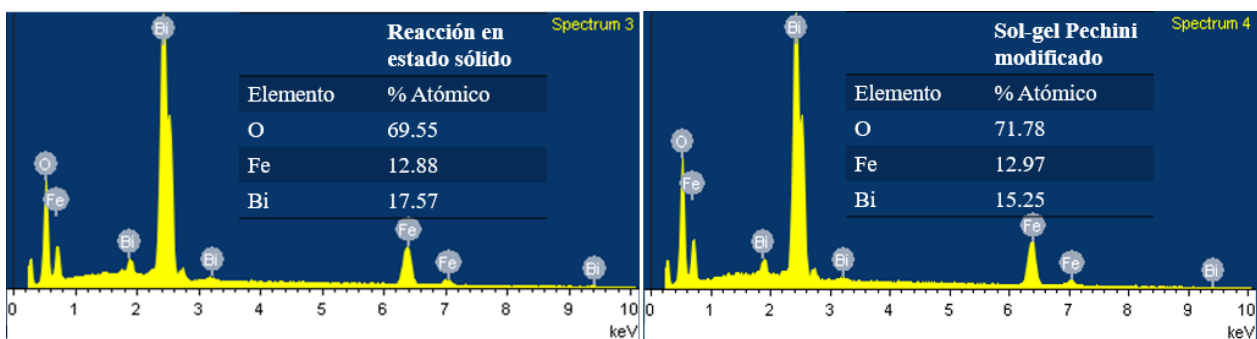


Figura 44. EDS de los blancos sintetizados por reacción en estado sólido (izquierda) y Pechini modificado (derecha).

Por otro lado, la relación en porcentaje atómico de Bi/Fe es importante puesto que, de acuerdo a lo reportado en la literatura, valores inferiores a 0.95 y superiores a 1.2 resultan en la aparición de fases secundarias ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) y, para una razón de Bi/Fe aproximadamente de 1.15 en el blanco cerámico, se llegan a producir películas delgadas con las mejores propiedades ferroeléctricas que involucran una mayor polarización remanente y menor pérdida dieléctrica [52, 53].

En este trabajo, la relación de Bi/Fe para el cerámico preparado por reacción en estado sólido fue de 1.364. Mientras que en el blanco sintetizado por Pechini modificado se obtuvo una razón de 1.175, más cercana a la sugerida por la literatura. Así entonces, para disminuir la razón Bi/Fe en la muestra de estado sólido, habría que disminuir el exceso de Bi agregado.

Finalmente, al comparar los resultados de cristalinidad, la densidad, la morfología y composición, se optó por utilizar el blanco sintetizado por Pechini modificado para depositar las películas delgadas por la técnica de ablación láser, pues éste no presentó fases cristalinas secundarias, su densidad es suficientemente alta, y la relación de Bi/Fe es más cercana a 1.15 que en el blanco sintetizado por estado sólido. Además, cabe notar, que la pureza de los reactivos es menor a la de los precursores por reacción en estado sólido y aun así se favorece la obtención de BiFeO_3 puro por el método de Pechini modificado.

5.2. Determinación de la fluencia del láser

El blanco de BiFeO_3 estuvo bajo la exposición del láser con frecuencia de pulso de 10 Hz y una duración de pulso de 8 ns, durante 10 segundos. Se retiró el láser de la cámara de ablación y se analizó la superficie del blanco con un microscopio óptico *Olympus BH-2*. Se capturaron imágenes del cerámico con los aumentos en 5x, 10x y 20x. Seguido, se tomaron imágenes de una escala milimétrica bajo los mismos aumentos.

Con un procesador de imágenes (*ImageJ*), se hizo la comparación por número de píxeles, para conocer el tamaño del punto de interacción entre el láser y el blanco.

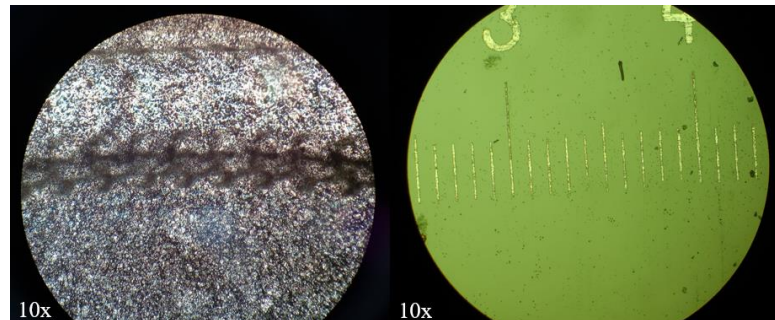


Figura 45. Interacción del láser en el blanco (izquierda) y escala milimétrica (derecha) observados bajo el microscopio óptico con aumento 10x.

Con ello, se obtuvo que el diámetro del haz del láser en el blanco correspondía a un valor de 9.36×10^{-2} cm y, por lo tanto, la interacción producía un área de 6.88×10^{-3} cm².

Complementario a la determinación de la fluencia, se utilizó un detector de termopila Thorlab S470C. El medidor integra la energía cada segundo y despliega en la pantalla el promedio de la potencia. De esta manera, si el medidor indicaba una potencia de 40 mW, la energía del láser correspondía a 4 mJ a la frecuencia de 10 Hz y al dividir dicha energía entre el área de interacción del blanco se obtiene la fluencia.

Así, para realizar depósitos a una fluencia de 1.00 J/cm^2 , el medidor debía desplegar una potencia de $68.8 \times 10^{-3} \text{ W}$, tal como se encuentra a continuación:

$$\frac{1 \text{ J}}{\text{cm}^2} = \frac{68.8 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot (0.1 \text{ s})}{6.88 \times 10^{-3} \text{ cm}^2}$$

Similarmente para depósitos con fluencias de 0.71 y 0.60 J/cm^2 se utilizaron, respectivamente, potencias de 48.84 mW y 41.20 mW .

5.3. Elaboración de las películas delgadas de BiFeO_3 por ablación láser

5.3.1. Películas delgadas de BiFeO_3 sobre Si

Con el fin de determinar las condiciones óptimas de depósito para elaborar películas delgadas de BiFeO_3 por la técnica de ablación láser, primero se prepararon películas sobre sustratos de Si variando la temperatura de depósito desde 400°C a 600°C , incrementando 50°C cada vez, manteniendo la presión de oxígeno en 20 mTorr y la fluencia del láser en 0.71J.

En la figura 46 se encuentran los difractogramas, en la configuración convencional de Bragg-Brentano. De estas películas delgadas, la pobre cristalinidad se observa a bajas temperaturas, de 400 a 450°C , mejora con el incremento en la temperatura en 500 y 550°C , donde pueden identificarse los picos correspondientes a la fase de BiFeO_3 . A 600°C , se observa una protuberancia alrededor de los 27 a 32° , la cual es difícil de identificar, pero puede observarse que la cristalinidad disminuye nuevamente.

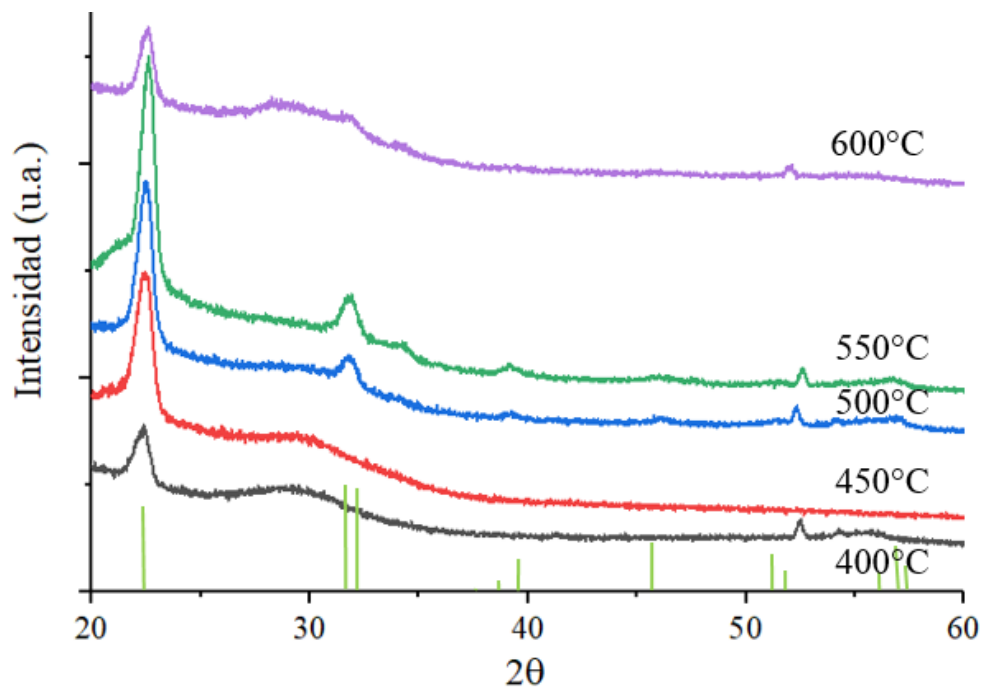


Figura 46. Difractogramas de las películas de BiFeO_3 sobre Si depositadas a diferentes temperaturas.

Para una mejor identificación de los picos en las muestras de 500 y 550°C , se realizó un segundo análisis por difracción de rayos X, esta vez en la configuración de haz rasante de 20° a 60° , utilizando un paso de escaneo de 0.05° con tiempo de 50 segundos por paso.

Bajo dichas condiciones se obtuvieron los difractogramas presentados en la figura 47. En ellos se observa que los picos coinciden con los de la carta cristalográfica del BiFeO_3 ICSD 01-071-2494;

no obstante, cercano a los planos (110) y (104), correspondiente a los ángulos más representativos del BiFeO_3 , 32.01° y 31.725° , se observa que en ambas películas está presente la fase secundaria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, pues la reflexión en 28.019° de esta fase secundaria se suma al patrón de difracción.

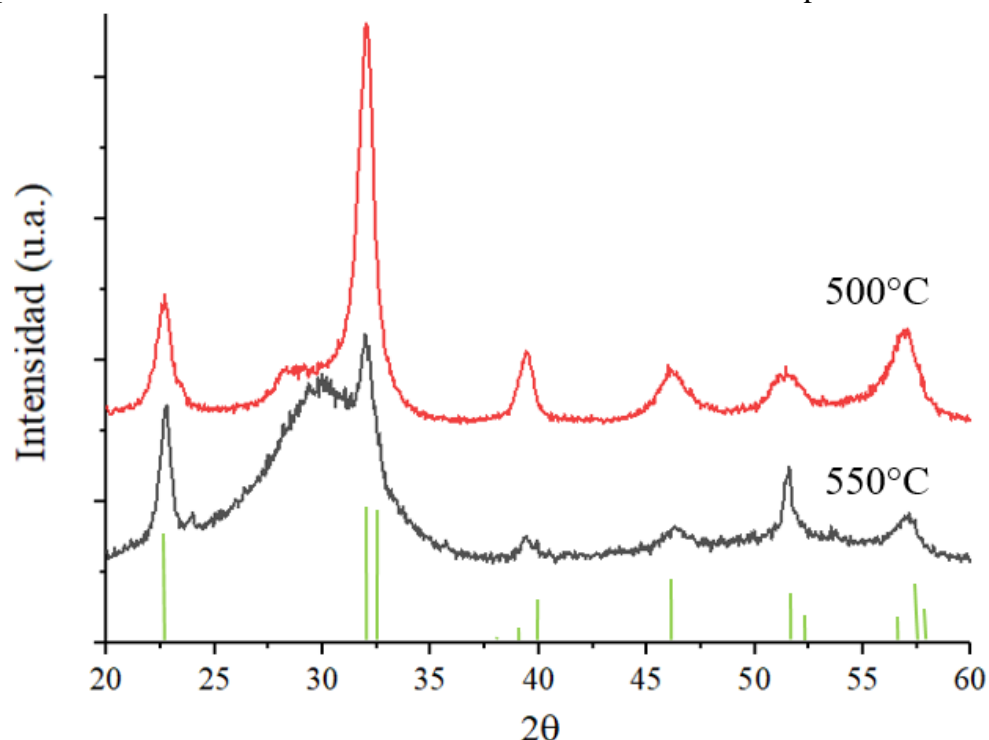


Figura 47. Difractogramas de rayos X en configuración de haz rasante de las películas de BiFeO_3 depositadas sobre Si a 500°C y 550°C , 20 mTorr de O_2 y 0.71 J/cm^2 de fluencia de láser.

5.3.2. Películas delgadas de BiFeO_3 sobre sustratos de $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Los sustratos de Pt se utilizan para los depósitos de BiFeO_3 ya que no se oxidan fácilmente a altas temperaturas, aproximadamente hasta 800°C , en atmósferas de oxígeno. Sin embargo, el Pt, por sí solo, no se adhiere bien a los sustratos de Si a los que se les forma una capa de SiO_2 , por lo que se usa una capa intermedia de TiO_2 para promover la adherencia. De esta manera, la metalización tipo sándwich $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ofrece una buena adhesión, mínima corrosión y baja resistividad apropiada para depositar óxidos ferroeléctricos. Además de cumplir su función como sustrato, también actúa como electrodo.

Las películas de BiFeO_3 se depositaron a 500°C variando la presión de oxígeno de 0 a 30 mTorr. En la figura 48 se observan los difractogramas correspondientes. Para el depósito crecido a la más alta presión de oxígeno usada, de 30 mTorr, se observa una cristalinidad pobre, donde particularmente el comportamiento en la región de 26° a 32° puede deberse a una superposición de señales incipientes del BiFeO_3 y de su fase secundaria de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. En los depósitos crecidos a menores presiones, de 25, 20 y 10 mTorr se definen bien los picos tanto del BiFeO_3 como del $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ cristalinos. Pero es con 10 mTorr donde se obtiene la mejor cristalinidad del BiFeO_3 en

conjunto con la menor contribución de la fase secundaria. Mientras que la ausencia total de oxígeno, 0 mTorr, no produce cristalinidad alguna; además de que la ausencia total de oxígeno promueve la formación de vacancias de oxígeno, las que afectan las propiedades dieléctricas y, por consecuencia, las piezoeléctricas y ferroeléctricas [41].

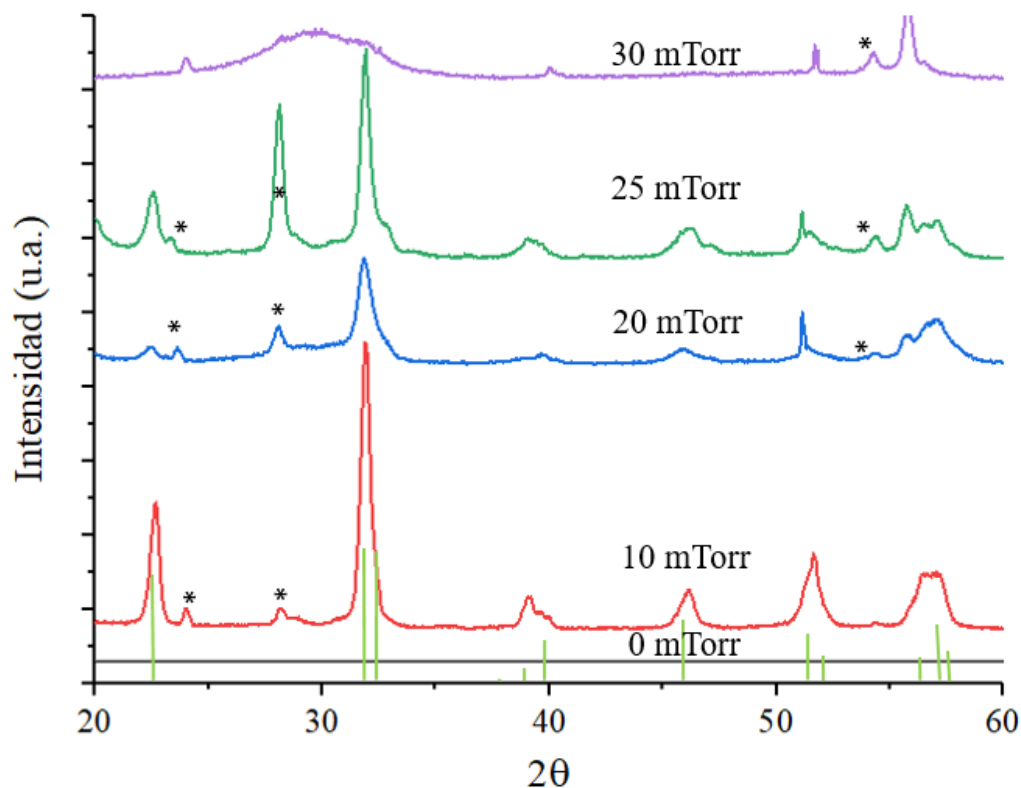


Figura 48. Difractogramas de las películas de BiFeO₃ depositadas sobre Pt/TiO₂/SiO₂/Si a 500°C variando presión de oxígeno. La fase secundaria Bi₁₂₅FeO₃₉ se identifica con el símbolo *.

Puesto que, en las películas depositadas a 500°C, la mejor respuesta cristalina se obtuvo con 10 mTorr de oxígeno, seguida por la muestra elaborada a 20 mTorr, para los siguientes depósitos a 550°C se escogieron estas presiones.

En la figura 49 se aprecian los difractogramas de las películas delgadas de BiFeO₃ crecidas a 550 °C con presiones de O₂ de 10 y 20 mT.

Se observa que a 10 mTorr las fases secundarias son mínimas, en contraste con la muestra elaborada a 20 mTorr, lo que es congruente a los resultados expuestos en el difractograma anterior (Figura 45) Y, al comparar las películas elaboradas a 10 mTorr con temperaturas de 500°C y 550°C, se puede observar que el incremento de temperatura influyó en la eliminación de la fase secundaria.

Por este motivo, las condiciones óptimas de depósito en lo que respecta presión y temperatura, son a 550 °C con una presión de 10 mTorr de O₂.

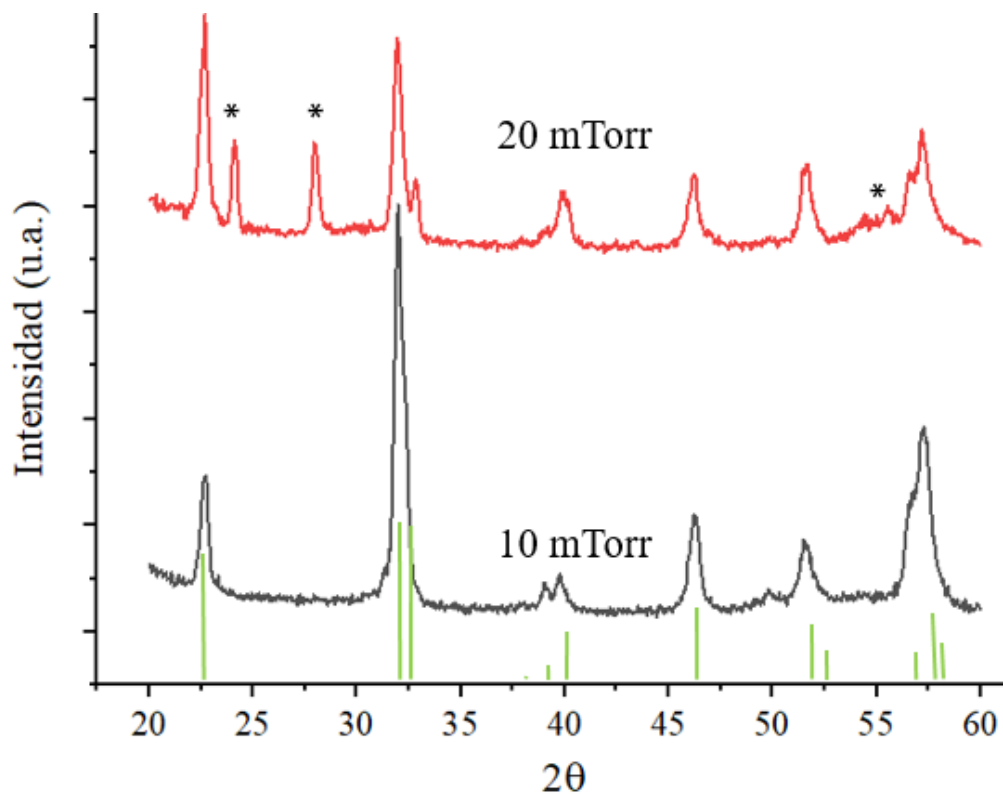


Figura 49. Difractogramas de las películas de BiFeO_3 sobre $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ depositadas a 550°C variando presión. La fase secundaria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ se identifica con el símbolo *.

Una vez escogidas las condiciones óptimas de temperatura y presión de oxígeno ($T: 550^\circ\text{C}$ y $\text{PO}_2: 10\text{mT}$), se modificó la fluencia del láser. Anteriormente, los experimentos se efectuaron a 0.71 J/cm^2 , por lo que se utilizaron fluencias superiores e inferiores a ésta. Así, se realizaron depósitos a 1.00 J/cm^2 y 0.60 J/cm^2 .

La figura 50 corresponde a las micrografías de SEM de las películas y del sustrato. Para una mejor apreciación se tomaron dos ampliaciones en cada caso.

El sustrato muestra una superficie uniforme. En la película depositada con una fluencia de 1.00 J/cm^2 , se observan partículas de 100 a 800 nm en la superficie. Por otro lado, la película depositada con una fluencia de 0.71 J/cm^2 muestra regiones uniformes con pocas y muy dispersas partículas, de un tamaño entre 100 y 150 nm. En los depósitos en los que se usó 0.60 J/cm^2 , se observaron partículas con un tamaño máximo de 250 nm, y con una distribución más dispersa que aquellas observadas en las películas depositadas a 1.00 J/cm^2 .

Las partículas más grandes presentes en las películas elaboradas con la fluencia mayor, de 1.00 J/cm^2 , resultan de la alta potencia que incide en el blanco, la que induce un mayor aumento de la temperatura y, por consiguiente, una explosión térmica más intensa. Cuando la fluencia disminuye, a 0.71 J/cm^2 , la explosión es menos intensa y por ello el tamaño y cantidad de partículas se minimiza.

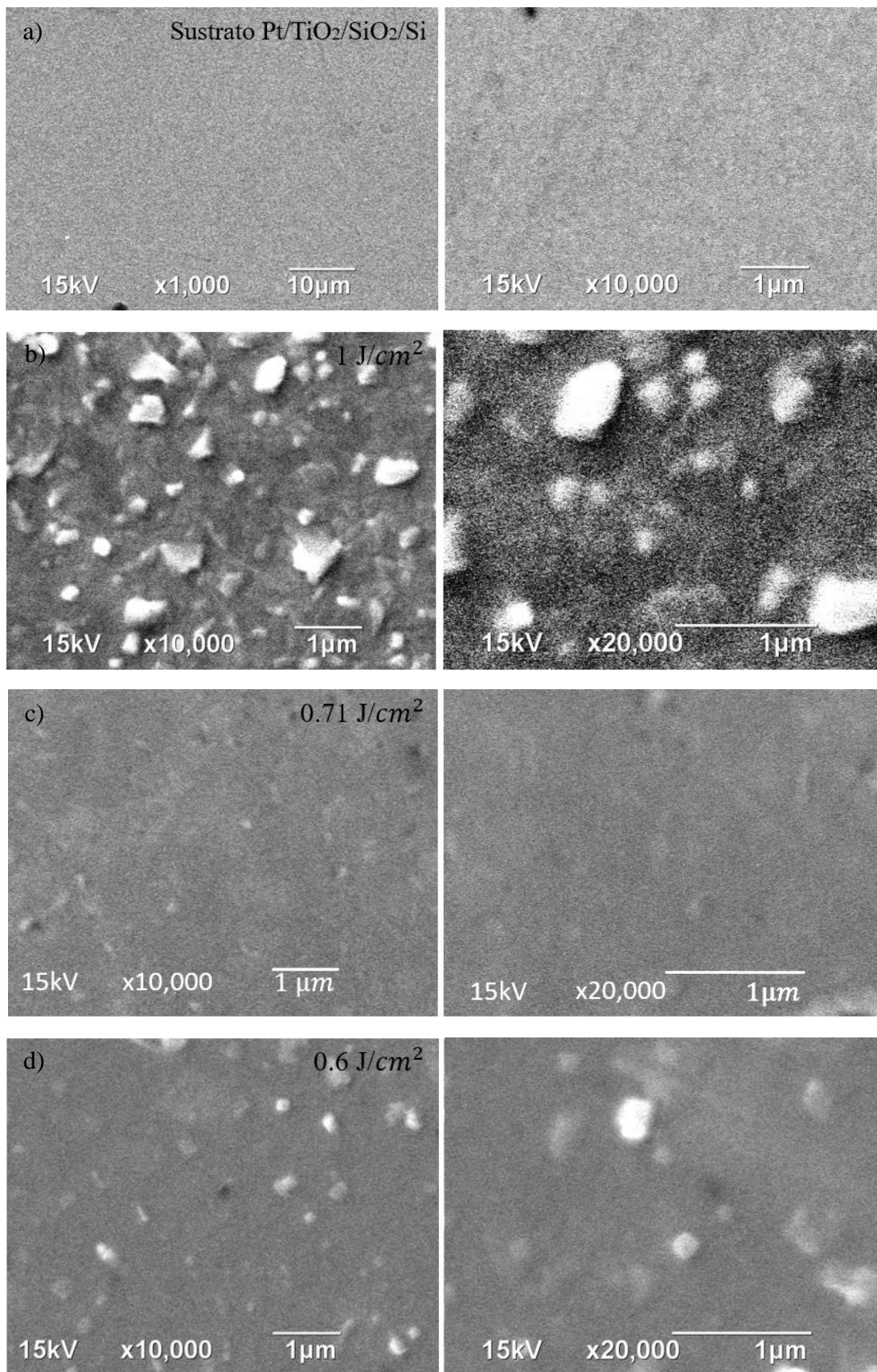


Figura 50. Micrografías de SEM de: a) el sustrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si y las películas depositadas con una fluencia de b) 1.00 J/cm²; c) a 0.71 J/cm² y d) 0.60 J/cm².

Para la fluencia de 0.71 J/cm^2 , la tasa de depósito ya es relativamente lenta, de 1 nm/min , y se reduciría aún más con la fluencia a 0.60 J/cm^2 . Por otro lado, la aparición de partículas en las películas es resultado del fenómeno de ablación láser, y es característica de la técnica. Así que la energía que minimiza el número de partículas, pero que al mismo tiempo permite tener una tasa de depósito no tan lenta, es la de 0.71 J/cm^2 .

De acuerdo, a los resultados obtenidos, las condiciones de depósito óptimas para elaborar películas delgadas de BiFeO_3 por ablación láser, son: una temperatura de 550°C , una presión parcial de O_2 10 mTorr y una fluencia de 0.71 J/cm^2 .

Los depósitos obtenidos en las condiciones optimizadas presentan la fase pura del BiFeO_3 , sin fases secundarias; una superficie uniforme con pocas partículas en ella; un espesor de 68.6 nm para un tiempo de depósito de 70 minutos ; y rugosidad promedio de 4.38 nm , la que se muestra enseguida.

Cabe mencionar que las características descritas se observan en la región central de los depósitos, y que, al alejarse de ella, el espesor disminuye e incluso aparece una mayor densidad de partículas superficiales, siendo la no-uniformidad una característica de la técnica [41] (ver figura 51).

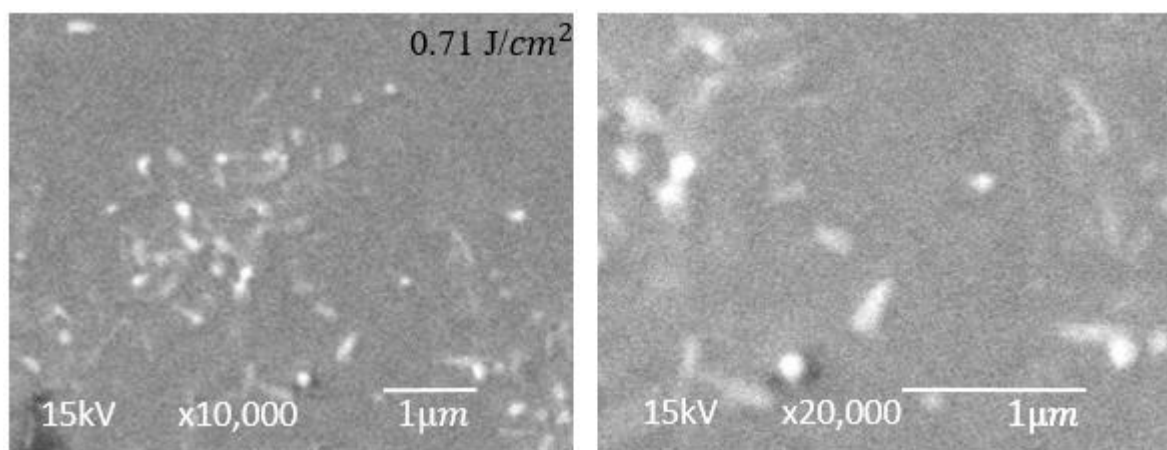


Figura 51. Micrografía de SEM de la película depositada con fluencia de 0.71 J/cm^2 en una región distante a la zona de mayor depósito.

Las condiciones optimizadas resultado de este trabajo, son similares a las reportadas por Béa *et al.* en donde crecieron películas epitaxiales de $\text{BiFeO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$: a 580°C , 7.5 mTorr de O_2 , con un láser Nd:YAG a una tasa de depósito de 2.4 nm/min [56].

La película de BiFeO_3 crecida en las condiciones optimizadas, se caracterizó por AFM. Su espesor fue de 68.6 nm y su topografía se muestra en la Figura 52b. A partir del análisis de los datos de AFM, esto con el programa Gwyddion 2.52, se obtuvo la rugosidad, que fue de 4.38 nm .

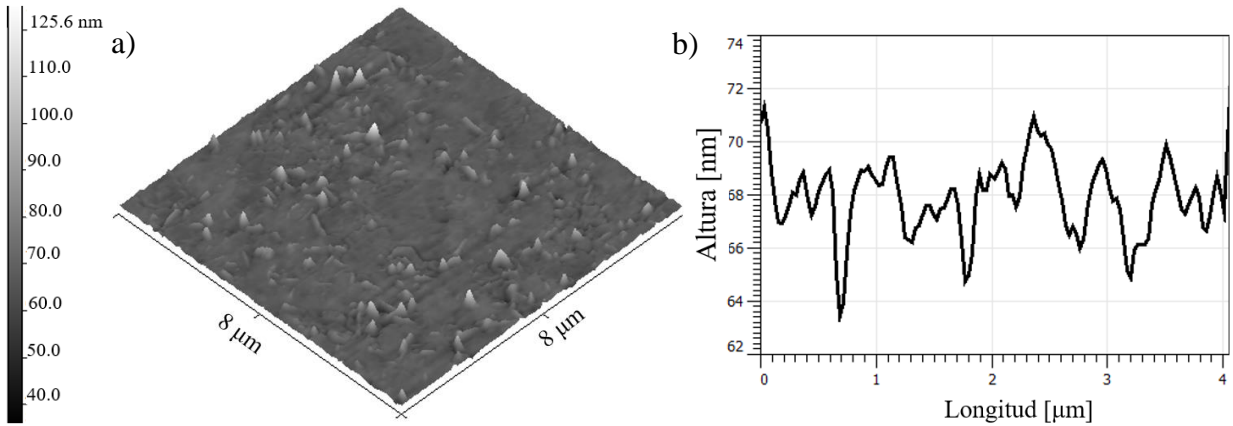


Figura 52. a) Imagen de AFM y b) su correspondiente perfil lineal de altura, de película delgada de BiFeO_3 .

Para determinar la existencia de la respuesta piezoeléctrica, se realizó un barrido de frecuencia de 170 a 230 kHz del voltaje de ac aplicado y se midió la amplitud de la respuesta del sistema punta-muestra, esto para varios voltajes, desde de 0.1 a 2 V (ver figura 53).

Se observa que la frecuencia de resonancia del sistema punta muestra se ubica cercano a los 205 KHz, pues es donde la amplitud mencionada incrementa. Ésta, entre mayor es el voltaje ac aplicado, aumenta su amplitud, lo cual confirma el efecto piezoeléctrico, puesto que, a mayor voltaje, mayor deformación del piezoeléctrico y, por tanto, mayor amplitud de respuesta.

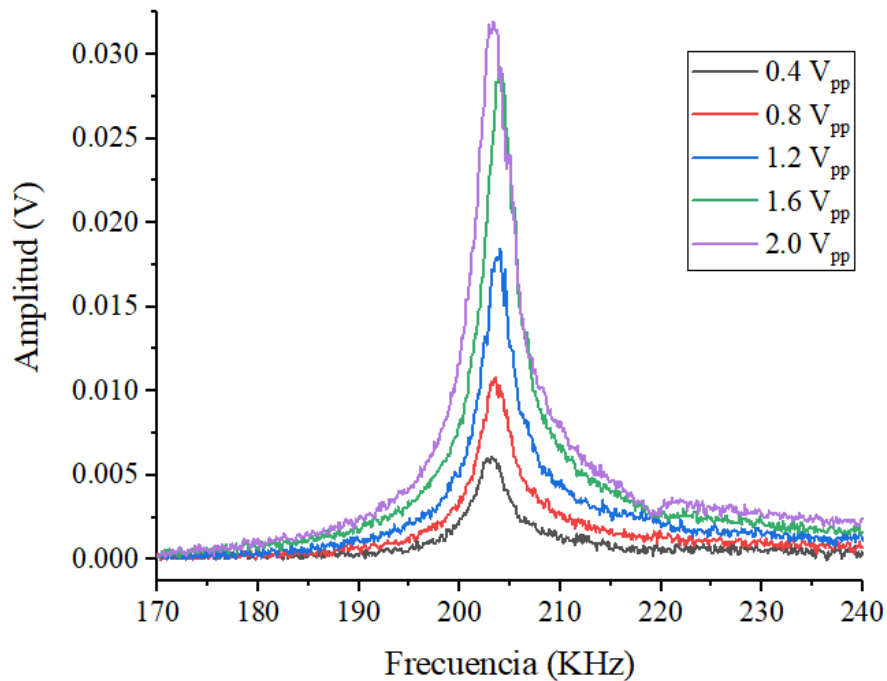


Figura 53. Amplitud de la señal de piezorrespuesta en función de la frecuencia del voltaje de ac aplicado, para diferentes voltajes.

Los dominios ferroeléctricos pueden observarse en las imágenes de amplitud y fase obtenidas por la técnica de microscopía de piezorrespuesta (PFM).

En la figura 54, el contraste oscuro o claro, en la imagen de fase (derecha) indica dominios con una componente de la polarización en una dirección perpendicular a la película que apunta a la misma dirección o en la dirección contraria, respectivamente. La imagen de amplitud (en la izquierda) permite identificar las fronteras de dominio; en el dominio donde se localiza la estrella, se observa claramente la frontera de dominio, marcada por el contraste más oscuro con respecto a los alrededores; sin embargo, los demás contrastes en esta imagen pueden deberse a diferentes componentes de la polarización en el plano de la película, las que podrían determinarse a través de los análisis de AFM lateral.

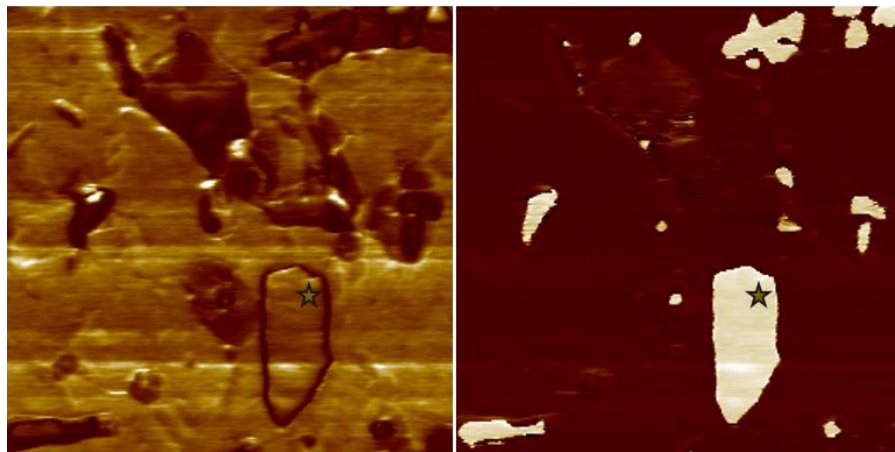


Figura 54. Dominios ferroeléctricos de la película delgada de BiFeO_3

El lazo de histéresis de fase y la curva de la amplitud de la señal de piezorrespuesta *local* en función del voltaje aplicado, tomados al colocar la punta de AFM en donde se localiza la estrella, se muestra en la figura 55.

Ambos comportamientos corroboran la propiedad piezo-ferroeléctrica de la película. El voltaje coercitivo, positivo y negativo, obtenido de estas curvas tienen un valor de 3.2V y -3.8 V. Así también, se puede apreciar que a un voltaje cero, existe una deformación residual, aun tratándose de los estados “OFF” de la señal cuadrada, pues estos son los que se minimizan los efectos de interacciones electrostáticas [57].

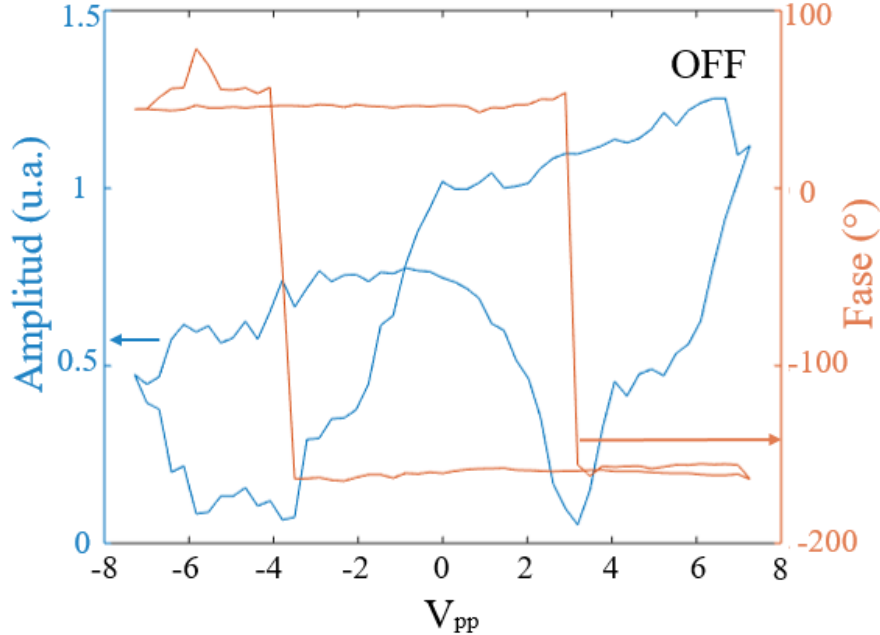


Figura 55. Curvas de amplitud y fase en función del voltaje aplicado a la película de BiFeO₃ para los estados OFF.

La propiedad de ferroelectricidad se demostró a nivel local con las curvas anteriores, pero para conmutar una región es necesario aplicar voltajes dc al mismo tiempo que se barre la región deseada. Dichos voltajes se incrementan hasta lograr conmutar, y mantener la dirección de la polarización en la zona deseada.

Así, las imágenes de PFM de la figura 56 muestran: una región virgen de la película *i.e.* sin haber aplicado voltaje dc, y después de aplicar voltajes positivos y negativos de 12 V, 15 V y 20 V (figuras 53b-d). En la imagen de fase de la región virgen (figura 53a), se identificaron dominios donde una de las componentes de la polarización (+P) apunta en la dirección que “sale” de la película; y otros con polarización (-P), en dirección contraria; marcados con los símbolos ⊙ y ⊗, respectivamente. La zona total fue barrida en un área de 12 μm x 12 μm. El polarizado se llevó a cabo en una región interna de 8 μm x 8 μm, con un voltaje dc negativo y después con uno positivo en una región de 4 μm x 4 μm.

Con ±12 V hay una conmutación parcial de los dominios; mismo que también se observa al aplicar -15 V, pero no + 15 V, lo que es común en películas delgadas debido a la influencia del sustrato. La conmutación total en ambas direcciones se obtiene al aplicar ± 20 V.

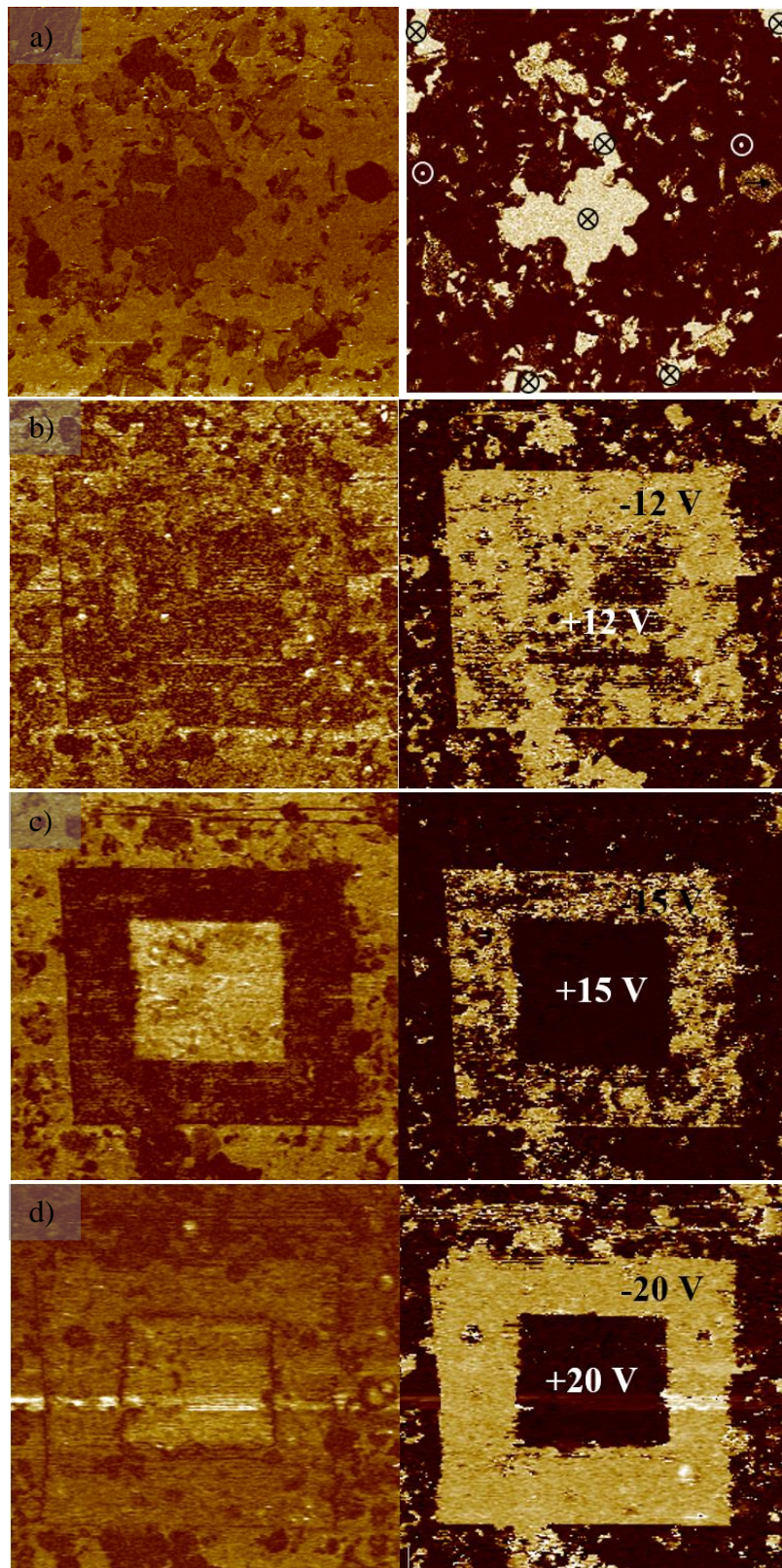


Figura 56. Imágenes de PFM de amplitud (izquierda) y fase (derecha): a) sin aplicar voltaje y aplicando un voltaje de b) ± 12 V, c) ± 15 V y d) ± 20 V, en la película delgada de BiFeO_3 .

6. Conclusiones

El blanco cerámico de BiFeO₃ sintetizado por el método de Pechini modificado, es mejor que aquél preparado por el método de estado sólido, ya que al sinterizar a 650°C se obtiene la fase pura del compuesto sin presencia de fases secundarias y una densificación del 95% del valor teórico, características que lo hacen apropiado para ser usado como blanco en el depósito de películas por la técnica de ablación láser.

Las condiciones de depósito optimizadas para depositar películas de BiFeO₃ en sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si por la técnica de ablación láser son: temperatura del sustrato en 550°C, 10 mTorr de presión de O₂, y 0.71 J/cm² de fluencia de láser. Usando estas condiciones se obtienen películas con la fase pura del BiFeO₃, sin fases secundarias; una superficie uniforme con poca presencia de partículas y de tamaño minimizado; una tasa de depósito de 1 nm/min; y una rugosidad promedio de 4.381 nm.

Además, las películas anteriores son piezoeléctricas y ferroeléctricas, propiedades comprobadas mediante la técnica de PFM. La conmutación de los dominios se obtiene aplicando un voltaje de ± 20 V. en una película de 68.6 nm de espesor.

Referencias

- [1] Garbovskiy, Y., Zribi, O., & Glushchenko, A. (2012) Emerging applications of ferroelectric nanoparticles in materials technologies, biology and medicine. DOI: 10.5772/52516
- [2] 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
- [3] Spaldin, N. A., Cheong, S.-W., & Ramesh, R. (2010). Multiferroics: Past, present, and future. *Physics Today*, 63(10), 38–43. doi:10.1063/1.3502547
- [4] Wu, J. et al. (2016) Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures. *Progress in Materials Science*. Pp 335-402.
- [5] Wang, J. et al. (2003) Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*. Volumen 299. Pp.1719-1722 DOI: 10.1126/science.1080615
- [6] Rojas, G. (2015) Nucleación y Crecimiento de Películas Delgadas de BiFeO₃ Dopadas con Ba²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺: Efecto Ferroeléctrico y Ferromagnético en Función del Grado de Distorsión *R3c*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- [7] Yun, K. Y., Ricinschi, D., Kanashima, T., & Okuyama, M. (2006). Enhancement of electrical properties in polycrystalline BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 89(19), 192902. doi:10.1063/1.2385859.

- [8] Yun KY, Noda M, Okuyama M, Saeki H, Tabata H, Saito K. (2004) Structural and multiferroic properties of BiFeO₃ thin films at room temperature. *Journal Applied Physics*;96(6):3399–403.
- [9] Yun KY, Noda M, Okuyama M. (2003) Prominent ferroelectricity of BiFeO₃ thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letter*;83 (19):3981–3.
- [10] Massa, W. (2004) *Crystal Structure Determination*. Capítulo 2. Crystal Lattices y Capítulo 4. Crystal Symmetry Editorial Springer. Pp. 1-10 y 41-66.
- [11] Powell, R. (2010) *Symmetry, Group Theory and the Physical Properties of Crystals*. Capítulo 1. Symmetry in Solids. Editorial Springer. Pp. 1-24.
- [12] Calister, W., Rethwisch, D. (2009) *Material Science and Engineering: An Introduction*. Editorial Wiley. Pp 524.
- [13] Rabe, K., Ahn, Ch. & Triscone, J. (2007) *Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective*. Editorial Springer.
- [14] Valdespino, D. Películas delgadas multiferroicas de YCrO₃ depositadas por ablación laser y erosión iónica: crecimiento y caracterización ferroelétrica y magnética. Tesis
- [15] Saviñón, J. (2017) Síntesis y propiedades de la solución sólida KNN-BNT. Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- [16] Kasap, S. & Capper, P. (2006) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Editorial Springer. Pp. 597-623.
- [17] Lines, M. & Glass A.M. (1977) *Principles and Applications of ferroelectrics and related materials*. Capítulo 1. Basic Concepts. Editorial: Clarendon Press Oxford. Pp 1-19.
- [18] Yang, J. et al. (2015) BiFeO₃ Thin Films: A Playground for Exploring Electric-Field Control of Multifunctionalities. *Annual Review of Materials Research*.
- [19] Hsieh, Y. et al (2016) Permanent ferroelectric retention of BiFeO₃ mesocrystal. *Nature Communications*.
- [20] Catalan, G. & Scott, J. (2009) *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*. Advanced Materials. Editorial: Wiley.
- [21] Abrahams, S.C. (1971) Ferroelasticity. *Mat. Res. Bull. Volumen 6*. Pp 881-8901. Editorial Pergamon. EUA.
- [22] Arnold, D., Knight, K. & Morrison, F. (2009) The ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO₃: Crystal structure of the orthorhombic B-phase. *Physics Review Letter*. Reino Unido.

- [23] Carter, B., Norton, M. (2007) Ceramic Materials, Science and Engineering. Springer Science + Business Media, LLC. Capítulo 24. 427-442 pp.
- [24] West, A. (2014) Solid State Chemistry and its applications. Segunda Edición. Editorial John Wiley & Sons, Ltd. Reino Unido.
- [25] Danks, A.E, Hall, S. R. & Schepp, Z. (2016) The Evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. Mater. Horiz., 3, 91.
- [26] Sakka, S. (2013) Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing and Properties. Capítulo 11.1.2 Sol-Gel Process and Applications. Academic Press. Segunda Edición. Pp 883-910
- [27] Zaharescu, M., Predoana, L. (2015) The Sol-Gel Handbook. Capítulo 8: Oxide Powders and Ceramics Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [28] Sunde, T., Grande, T., Einarsrud M. (2016) Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films: Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Editorial Springer. Pp 1-30
- [29] Freund, L., Suresh, S. (2006) Thin Film Materials. Stress, Defect Formation and Surface Evolution. Cambridge University Press. Estados Unidos. pp. 1-6.
- [30] Goswami, A. (2006) Thin Film Fundamentals. New Age International Publishers. Nueva Delhi. Pp. 1-4.
- [31] Frey, H., Khan, H. (2015) Handbook of Thin-Film Technology. Capítulo 1. Applications and Developments of Thin Films Technology. Pp 1-3.
- [32] Seshan, K. (2002) Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques. Principles, Methods, Equipment and Application. Segunda Edición. Capítulo 1: Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. Pp 11-14.
- [33] Chopra, K. (1985) Thin Film Phenomena. Mc Graw-Hill. Estados Unidos. pp 137-253
- [34] von Keudell, A. (2000) Surface Processes during thin film growth. Plasma Sources Sci. Technol. Pp 455-467. Reino Unido.
- [35] Labram, J. (2017) Thin Film Growth. Oregon State University.
- [36] Ohring, M. (1991) The Materials Science of Thin Films. Academic Press Inc. Reino Unido. Pp 195-234.
- [37] Gilmer, G., Grabow, M. (1987) Models of Thin Film Growth Modes. Journal of Metals, 39(6), 19-23.
- [38] Benning, L., Waychunas, G. (2007) Kinetics of Water Rock Interaction. Capítulo 7: Nucleation, Growth, and Aggregation of Mineral Phases: Mechanisms and Kinetic Controls. Pp 274.

- [39] Segura, B. (2003) Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas. Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Tesis.
- [40] Barna, P., Adamik, M. (1998) Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films* 317, Pp 27-33.
- [41] Krebs, H. et al. (2003) Pulsed Laser Deposition (PLD)- A versatile Thin Film Technique.
- [42] Martin, L.W., Chu, Y.H., Ramesh, R. (2010) Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. *Materials Science and Engineering R*. Pp 89-133.
- [43] Anónimo. Ley de Bragg. Obtenida de la página web: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html>
- [44] Jenkins, R. & Snyder R. (1996) Introduction to X-ray Powder Diffractometry. Chemical Analysis Volumen 138. Editorial John Wiley & Sons.
- [45] Scanning Electron Microscope A to Z. (2015) Basic knowledge for using the SEM. JEOL Serving Advanced Technology. Obtenido de la página web: https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf
- [46] Anónimo. Interacción de fuerzas en microscopía de piezorrespuesta. Obtenido de la página web: [http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/icon/bruker-help/Content/SPM%20Training%20Guide/Atomic%20Force%20Microscopy%20\(AFM\)/Atomic%20Force%20Microscopy%20\(AFM\).htm](http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/icon/bruker-help/Content/SPM%20Training%20Guide/Atomic%20Force%20Microscopy%20(AFM)/Atomic%20Force%20Microscopy%20(AFM).htm)
- [47] Reifengerger, R. (2016) Lessons from Nanoscience: A Lecture Note Series. Fundamentals of Atomic Force Microscopy. Part 1: Foundations. Editorial World Scientific. Pp. 1-17.
- [48] JPK instruments. Piezo Force Microscopy. Technical Notes. Capítulo 14. Recuperado de la página web: <https://www.jpk.com/app-technotes-img/AFM/pdf/jpk-tech-piezoresponse-force-microscopy.14-1.pdf>
- [49] Martínez, E. (2014) Efecto fotovoltaico en el ferrato de bismuto y ferrato de bismuto impurificado con lantano (BiFeO_3 y $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$). Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- [50] Materials Project. FeBiO_3 DOI: 10.17188/1200342. Recuperado de la página web: <https://www.materialsproject.org/materials/mp-24932/> 06/12/2018.
- [51] Webb, C., Jones, J. (2004) Handbook of laser technology and applications. Volumen III: Applications. Institute of Physics Publishing.
- [52] Riaz, S. et al. (2014) Effect of Bi/Fe on the Structural and Magnetic Properties of BiFeO_3 Thin Films by Sol-Gel. *IEEE Transactions on Magnetics*. Volumen 50.

- [53] Wu, J. et al (2012) A Method to improve Electrical Properties of BiFeO₃ Thin Films. American Chemical Society. Appl. Mater. Interfaces. Pp. 1182-1185.
- [54] Deal, B.E. et al. (1967) Characteristics of the Surface-State Charge (Q_{ss}) of Thermally Oxidized Silicon. Journal Electrochemical Society. Solid State Science.
- [55] Yatsurugi, Y. (1973) Concentration, Solubility, and Equilibrium Distribution Coefficient of Nitrogen and Oxygen in Semiconductor Silicon. Journal of the Electrochemical Society. Volumen 120.
- [56] Béa, H. et al (2005) Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. Apply Physics Letter. Volumen 87.
- [57] Cheng, L. et al (2014) Piezoelectricity of lead-free (K,Na)NbO₃ nanoscale single crystals. Journal of Materials Chemistry C. Volumen 2. Número 43. Pp. 9091-9098
- [58] Damjanovic, D. (1998) Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. Rep. Prog. Phys. 61. Pp. 1267–1324. Impreso en Reino Unido.