



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE  
ÓXIDOS TERNARIOS DE BISMUTO Y NIOBIO**

**T E S I S**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**  
**M. EN C. OSMARY LISSETTE DEPABLOS RIVERA**

**TUTORA PRICIPAL**  
**DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**  
**DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**DR. EDGAR ENRIQUE CAMPS CARVAJAL**  
**INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES**

**CIUDAD DE MÉXICO, JULIO 2017**



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.

## TABLA DE CONTENIDO

Resumen.....	i
Summary.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Dedicatoria.....	iv
Introducción.....	1
Objetivos.....	3
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos.....	4
Capítulo 1. Antecedentes.....	5
1.1. Generalidades de los óxidos metálicos: $\text{BiO}_x$ y $\text{NbO}_x$ .....	5
1.1.1. Óxido de Bismuto.....	5
1.1.2. Óxido de Niobio.....	5
1.2. Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	6
1.3. Óxidos ternarios de Bi y Nb más estudiados.....	11
1.3.1. Soluciones sólidas con estructura Tipo I.....	11
1.3.2. Soluciones sólidas con estructura Tipo II.....	12
1.3.2.1. Composición y estructura cristalina.....	12
1.3.2.2. Propiedades.....	15
1.3.3. $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .....	16
1.3.3.1. Composición y estructura cristalina.....	16
1.3.3.2. Propiedades.....	20
1.3.4. $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ .....	22
1.3.4.1. Composición y estructura cristalina.....	22
1.3.4.2. Propiedades.....	24
1.3.5. $\text{BiNbO}_4$ .....	25
1.3.5.1. Composición y estructura cristalina.....	25
1.3.5.2. Propiedades.....	26
1.3.6. Otras fases reportadas.....	27
1.4. Síntesis como películas delgadas.....	28
1.4.1. Depósito por métodos físicos de agregación atómica.....	28
1.4.2. Depósito por métodos químicos.....	31

Capítulo 2. Técnicas de depósito y caracterización .....	33
2.1. Técnica de preparación de las películas delgadas: Co-depósito por Pulverización catódica con magnetrón. ....	33
2.1.1. Principio físico de la pulverización catódica .....	33
2.1.2. Co-depósito de películas delgadas por pulverización catódica.....	34
2.1.3. Parámetros principales en el depósito por pulverización catódica con magnetrón .....	38
2.2. Técnicas de Caracterización de acuerdo a la propiedad a evaluar.....	41
2.2.1. Espesor.....	41
2.2.1.1. Perfilometría mecánica.....	41
2.2.2. Morfología .....	42
2.2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido.....	42
2.2.3. Composición .....	43
2.2.3.1. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) .....	43
2.2.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X ( <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> , XPS).....	43
2.2.4. Estructura .....	45
2.2.4.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	45
2.2.4.2. Espectrofotometría Raman.....	46
2.2.4.3. Espectrofotometría de Infrarrojo con transformada de Fourier. ....	47
2.2.5. Propiedades Ópticas.....	48
2.2.5.1. Clasificación de los sólidos según su estructura electrónica.....	48
2.2.5.2. Espectrofotometría de transmisión y reflexión en el intervalo UV-Visible.. ..	53
2.2.5.3. Elipsometría Espectroscópica .....	58
2.2.6. Propiedades Eléctricas .....	62
2.2.6.1. Método de dos puntas con corriente continua.....	62
2.2.6.2. Espectroscopia de Impedancias.....	66
2.2.7. Potencial de banda plana: Método de Mott-Schottky.....	72
Capítulo 3. Procedimiento Experimental .....	77
3.1. Preparación de las Películas Delgadas.....	77
3.1.1. Tratamientos térmicos.....	80
3.2. Caracterización de Películas Depositadas.....	80
Capítulo 4. Resultados .....	88

4.1. Identificación de fases obtenidas en películas preliminares .....	88
4.1.1. Películas crecidas en atmósfera con 10% en volumen de O <sub>2</sub> .....	88
4.1.2. Películas de la Serie 1 .....	90
4.1.2.1. Estructura cristalina.....	90
4.1.2.1.1. Después de depósito.....	91
4.1.2.1.2. Evaluación in-situ de la evolución estructural con la temperatura ....	93
4.1.2.1.3. Después de recocido.....	95
4.1.2.1.4. Espectroscopía microRaman de películas de Serie 1 depositadas a 150 °C .....	97
4.1.2.2. Morfología.....	99
4.1.2.3. Composición .....	101
4.1.2.4. Espesores.....	103
4.1.2.5. Espectros de Transmitancia en intervalo UV-Visible.....	104
4.2. Comprobación de reproducibilidad (Serie 2).....	108
4.2.1. Espesores .....	108
4.2.2. Morfología .....	109
4.2.3. Composición .....	111
4.2.3.1. Por EDS.....	111
4.2.3.2. Por XPS.....	116
4.2.4. Estructura .....	124
4.2.4.1. Por DRX.....	124
4.2.4.2. Por espectrofotometría Raman.....	130
4.2.4.3. Por espectroscopía FTIR con módulo ATR.....	133
4.2.4.3.1. Espectros teóricos Raman y de Infrarrojo del Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> .....	135
4.2.5. Resumen comparativo entre series de películas.....	137
4.3. Propiedades ópticas.....	139
4.3.1. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	140
4.3.2. Soluciones sólidas con estructura del tipo II.....	144
4.3.3. Bi <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub> .....	148
4.3.4. Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> .....	151
4.3.5. BiNbO <sub>4</sub> .....	154
4.3.6. Resumen de las propiedades ópticas de los niobatos de bismuto en película delgada .....	157

4.4. Propiedades eléctricas.....	158
4.4.1. $\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	158
4.4.1.1. Conductión electrónica (mediciones en CC).....	158
4.4.1.2. Conductividad electrónica + iónica (mediciones en CA) .....	160
4.4.2. Soluciones sólidas.....	165
4.4.2.1. Conductión electrónica (mediciones en CC).....	165
4.4.2.2. Conductividad electrónica + iónica (mediciones en CA) .....	167
4.4.3. Bi <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub> .....	171
4.4.3.1. Conductión electrónica (mediciones en CC).....	171
4.4.3.2. Conductividad electrónica + iónica (mediciones en CA) .....	172
4.4.4. Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> .....	176
4.4.4.1. Conductividad electrónica (mediciones en CC).....	177
4.4.4.2. Conductividad electrónica + iónica (mediciones en CA) .....	177
4.4.5. BiNbO <sub>4</sub> .....	180
4.5. Potencial de banda plana.....	181
Capítulo 5. Discusiones.....	184
Capítulo 6. Conclusiones .....	203
Apéndice A. Breve Descripción del cálculo teórico de los modos vibracionales activos en espectroscopía Raman y de infrarrojo del Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> .....	205
Contribución científica .....	207
Congresos, becas y Reconocimientos.....	208
Referencias.....	209

## RESUMEN

El sistema pseudo-binario de óxido de bismuto III ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y óxido de niobio V ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ha sido ampliamente estudiado porque sus óxidos tienen propiedades ópticas y eléctricas que permiten su uso en aplicaciones como conductores iónicos, dieléctricos en capacitores, o catalizadores en procesos fotoinducidos. Dependiendo de la cantidad de niobio presente en los óxidos ternarios pueden formarse soluciones sólidas o compuestos, éstos últimos denominados niobatos de bismuto, siendo los más estudiados: soluciones sólidas con estructura basada sobre la tipo fluorita de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $3.85 < \% \text{ at. Nb} < 8.76$ ),  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$ . El método comúnmente usado para la síntesis de los óxidos ternarios de bismuto y niobio es la reacción en estado sólido; algunos de los niobatos de bismuto se han preparado como películas delgadas usando métodos tanto físicos como químicos, y se ha reportado que al aplicar métodos físicos usan un solo blanco de composición fija.

En este proyecto se propone la síntesis de óxidos ternarios de bismuto y niobio como películas delgadas mediante co-depósito por pulverización catódica con uso de magnetrones y partiendo de dos blancos,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y Nb, con fuentes independientes de energía, con el fin de tener control preciso sobre la composición y así obtener una gama de fases sin necesidad de fabricar blancos con diferentes composiciones. Los depósitos se hicieron manteniendo fija la potencia aplicada al blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en 30 W y la potencia aplicada al blanco metálico fue variada entre 20 y 150 W. Los sustratos fueron precalentados a 150, 200 y 250 °C, y la relación de flujo volumétrico de gases Ar/O<sub>2</sub> fue fija en 16 sccm : 4 sccm. Los resultados de caracterización estructural y composicional mostraron que las películas crecieron cristalinas durante el depósito cuando la potencia aplicada al blanco de Nb fue hasta 50 W (% at. Nb = 10.2), las demás crecieron amorfas; este comportamiento fue independiente de la temperatura de precalentamiento de los sustratos. Las películas amorfas se cristalizaron mediante recocido a 600 °C, durante 2 h y en aire. En esta primera serie de películas se obtuvieron las siguientes fases cristalinas: soluciones sólidas,  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (ambas con estructura tipo fluorita),  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y mezcla de los polimorfos de  $\text{BiNbO}_4$ . También, se determinó que la potencia aplicada al blanco de Nb fue el factor determinante de la composición de las películas. Se realizó una segunda serie de películas bajo iguales condiciones, exceptuando que los sustratos se precalentaron solo a 150 °C, y se comprobó la reproducibilidad de las fases obtenidas en la primera serie, aunque no fue exacta cuando el contenido de Nb fue mayor a 16.7 % at. ( $\text{BiNbO}_4$ ).

Las películas de la segunda serie fueron evaluadas ópticamente y los anchos de brecha de energía prohibida determinados indicaron que las soluciones sólidas y  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  en película son semiconductores (2.49 – 3.12 eV), y las demás son semiconductores de brecha ancha, casi aislantes, porque sus anchos de brecha fueron mayores a 3.26 eV. Todos los óxidos ternarios tuvieron índices de refracción altos, mayores a 2 entre 1.5 y 5 eV, así que podrían ser usados en varias aplicaciones ópticas. Además, las películas fueron evaluadas eléctricamente tanto en corriente directa como alterna, y se observó que aquellas de estructura basada sobre la tipo fluorita se comportaron como semiconductores y conductores iónicos, y el resto como aislantes. Adicionalmente, se determinó la posición de las bandas de valencia y de conducción de los óxidos ternarios respecto a los potenciales de reducción-oxidación (redox) del agua y de formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  y se obtuvo que estos materiales podrían catalizar las reacciones redox del agua, y solo los niobatos  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  tuvieron un sobrepotencial respecto a la reacción de formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  por lo que podrían servir para la fotodegradación de moléculas orgánicas.

## SUMMARY

The oxides of the pseudo-binary system of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  have been studied because their optical and electrical properties make them candidates for applications such as ionic conductors, dielectric for capacitors, or catalysts for photo-induced processes. The amount of Nb determines the kind of ternary oxide: a solid solutions or a compound, and these last ones are called bismuth niobates. The most studied of these are: solid solutions with defective fluorite type structures based on the  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $3.85 < \text{at. \% Nb} < 8.76$ ),  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  and  $\text{BiNbO}_4$ . The commonly used synthesis method is the solid state reaction; but some of the niobates have been prepared as thin films by chemical or physical methods. In the case of the physical procedures the reports indicate that the process used a single target with a fixed composition specific for each film composition.

In this work, we report the synthesis of thin films of ternary oxides of Bi and Nb using co-deposition by magnetron sputtering. Two independently powered targets of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and Nb were used to achieve a precise control of the composition, and to be able to prepare different compositions and phases without the necessity of fabricating targets of different composition. The films were deposited using an applied power to the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  of 30 W, and by varying the power to the Nb target between 20 and 150 W. The substrates were preheated to 150, 200 and 250 °C and the Ar/O<sub>2</sub> gases ratio was fixed at 16 sccm: 4 sccm. The structure, morphology and composition of films was measured for each set of experimental conditions. It was found that for Nb target powers of less than 50 W the films were crystalline with Nb at. % = 10.2, but higher powers resulted in amorphous deposits, and that this was independent of the pre-deposit substrate temperature. The amorphous films crystallized after annealing in air at 600 °C for 2 h. The obtained phases in the films depended of the Nb power and they were: solid solutions,  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (both with fluorite type structure),  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  and a mixture of  $\text{BiNbO}_4$ 's polymorphs. The power applied to the Nb target was the main factor in determining the composition of the films. A second batch of deposits was prepared under the same conditions but the pre-heating temperature was constant at 150 °C. The reproducibility of the structure was good, but with some variation for Nb contents greater than 16.7 at. % (corresponding to  $\text{BiNbO}_4$ ) the structure was not identical.

The optical properties of the second series of films were measured and the estimated band gaps indicated that the ternary oxides films, with fluorite type structure, were semiconductors (2.49 – 3.12 eV), while the others were wide-gap semiconductors with gaps greater than 3.26 eV. All of the ternary oxide films had high refractive indexes, greater than 2, and this makes them candidates for optical applications. Both the DC and AC electrical properties of the films were measured, and it was determined that the ternary oxides, with the fluorite type structure, were semiconductors and ionic conductors; the others films were insulators. The flat band potential and the position of the conduction and valence bands of the films were determined with respect to the redox potential of the reactions of water and the formation of •OH radicals. It was found that all of the oxides had overpotentials for the redox reactions, a condition necessary for the photo-induced processes. However, only  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  had an overpotential for the •OH radical formation which is a requirement for the photo-degradation of organic molecules.



## AGRADECIMIENTOS

A Dios y la Virgen María por bendecirme y acompañarme siempre, dándome salud, fortaleza, sabiduría y paciencia para lograr esta meta profesional.

A México por ser mi tierra adoptiva, gracias por abrirnos las puertas y darnos estas oportunidades de crecimiento profesional y personal a tantos extranjeros.

A la Dra. Sandra E. Rodil Posada, mi tutora y madre académica, por su confianza al darme este proyecto, su apoyo, paciencia, exigencia, dedicación y enseñanzas.

Al Dr. Stephen Muhl y al Dr. Enrique Camps por su apoyo y enseñanzas durante mis estudios de doctorado.

A los profesores e investigadores pertenecientes al Jurado evaluador, por sus revisiones y comentarios que enriquecieron este trabajo y mi formación.

A CONACYT por el apoyo económico durante mis estudios de doctorado.

Al Prof. Dr. Andreas, los Dres. Michaël, Stephane, Houssny y Françoise y el futuro Dr. Anthony, de la Universidad de Picardie Julio Verne, por su apoyo durante mi estancia de investigación donde realicé varias mediciones pertinentes a este proyecto.

A los técnicos académicos, M en C. Adriana Tejeda, Dr. Omar Novelo, Fís. Josué Romero, M. en C. Lázaro Huerta, Q. Miguel Canseco, por el apoyo para llevar a cabo las mediciones que dieron los resultados de este proyecto de investigación.

A Lilia, Esther, Isabel, Diana, María Luisa de la coordinación del posgrado por su apoyo.

A Roberto, mi compañero de vida y de estudios, mi colega, mi amigo, mi amor e inspiración, gracias por tu amor y apoyo incondicional, por tu paciencia y consejos, sin tu compañía este camino hubiera sido más difícil. Te amo.

A mis padres María Auxiliadora y Omar, gracias por siempre creer en mí, apoyarme en mis decisiones, inculcarme la disciplina, dedicación y amor a mis estudios, y por todo el amor y ánimo que me han dado desde Venezuela. Los amo.

A mis hermanas, Carol y Erika, porque siempre han tenido fe en mí, por sus consejos y darme su apoyo y amor. Las amo.


A mis suegros Judith y Luis Alfonso, cuñados Giovanni, Luis Alberto, Daniel, Paola y Kristine, sobrinos Martina, Luis Andrés, Andrea y Javier, y toda mi familia en Venezuela por su amor, apoyo y consejos. Los quiero mucho.

A mis compañeros del grupo de investigación que estuvieron durante este camino del doctorado: Dra. Lizeth, Dr. Ernesto, Dra. Claudia, Dr. Jonathan, Dr. José Luis, Dra. Abril, Dr. Johans, Dr. Amin, Juan Carlos, Julio, Daynahi, Ricardo, Karen, Ana, Agustín, Alan, Askur, Lorena, Pamela, gracias por su amistad, apoyo, ánimo, y colaboración.

A todos ellos y a todos aquellos que se me haya olvidado mencionar, muchísimas gracias.

## DEDICATORIA

*A Dios,  
mi esposo Roberto,  
mis padres, mis hermanas  
y a mi amado país, Venezuela.*



## INTRODUCCIÓN

El estudio de óxidos ternarios de bismuto ha ganado interés porque tienen propiedades ópticas y eléctricas para su aplicación en el área de electrónica, óptica y de generación de energías limpias. Estos óxidos se sintetizan comúnmente en volumen a través de la técnica de reacción en estado sólido; sin embargo, el avance tecnológico exige la fabricación de dispositivos y síntesis de materiales de dimensiones micro y nanométricas, por esta razón se hace necesario el uso de técnicas de síntesis alternativas para lograr esa meta, y una opción son los métodos de preparación de películas delgadas.

Dentro de la familia de óxidos ternarios con bismuto se encuentra el sistema ternario Bi – Nb – O, el cual tiene una gama de óxidos con diferentes composiciones y estructuras que lo hacen complejo. Todos los óxidos ternarios de bismuto y niobio ( $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ ) que se han reportado pertenecen al sistema pseudo-binario de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , es decir, cumplen una relación específica entre el oxígeno y los metales Bi y Nb. Los óxidos pertenecientes al mencionado sistema con contenido de niobio dentro del intervalo  $3.85 < \% \text{ at. Nb} < 9.09$  tienen una estructura cristalina del tipo fluorita con deficiencia de aniones  $\text{O}^{2-}$ . Un material con este tipo de estructura es la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , y es el material con la mayor conductividad iónica conocida; esta característica ha despertado el interés de evaluar las propiedades eléctricas de los óxidos  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  con esas composiciones, especialmente su conductividad iónica, la cual es la contribución dominante en la conductividad eléctrica total.

Los mayores valores de conductividad eléctrica reportados corresponden a óxidos  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  con 5.7 % at. de Nb, siendo el mayor valor  $6.4 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$  a  $730 \text{ }^\circ\text{C}$  [1]. Los valores de conductividad reportados a temperaturas intermedias, alrededor de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , para esa composición son de uno o dos órdenes de magnitud por debajo del mencionado [2, 3]; estas conductividades son similares a las reportadas para óxidos con mayor cantidad de Nb a altas temperaturas [4-7]. Las conductividades iónicas son comparables con las de otros óxidos de sistemas ternarios, como es el óxido de zirconio estabilizado con óxido de ytrio (YSZ, por sus siglas en inglés *Ytria-stabilized Zirconia*), el cual es típicamente utilizado como electrolito en celdas de combustible del tipo SOFC (por sus siglas en inglés *Solid Oxide Fuel Cell*). No obstante, el YSZ únicamente muestra alta conductividad a temperaturas alrededor de  $1000^\circ\text{C}$  [8]; esta condición extrema de funcionamiento compromete la integridad de la celda e implica

un alto costo energético. Por estas razones, se están buscando materiales con una conductividad comparable a la del YSZ, pero a temperaturas intermedias; y es aquí donde los óxidos  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  podrían figurar como electrolitos sólidos alternativos para las SOFCs.

Por otro lado, se han evaluado las propiedades ópticas de óxidos ternarios de Bi y Nb con composiciones en el intervalo  $9.09 \leq \% \text{ at. Nb} \leq 16.67$ . Las brechas ópticas reportadas para algunos óxidos del sistema Bi – Nb – O están en el intervalo de 2.07 – 3.25 eV [9-19], e indican que son semiconductores con brechas dentro del intervalo de luz visible del espectro electromagnético. Esta propiedad conlleva al planteamiento del uso de estos óxidos para el aprovechamiento de la luz solar y la posible participación en procesos fotoinducidos.

Actualmente, una de las líneas de investigación en el grupo PlasNaMat del IIM-UNAM está enfocada en la síntesis y caracterización de materiales como películas delgadas, que tengan propiedades ópticas y eléctricas que permitan su aplicación como catalizadores en procesos fotoinducidos y como conductores iónicos. En vista de que la mayoría de artículos sobre el sistema Bi-Nb-O reportan estudios estructurales y de propiedades de los óxidos en volumen, surge el interés de sintetizar óxidos del sistema Bi – Nb – O como películas delgadas por pulverización catódica, y su posterior caracterización. Las ventajas de la síntesis como películas delgadas son: (A) El método de agregación atómica utilizado podría permitir obtener fases que son metaestables o inestables en volumen; como ocurre con la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  que se ha logrado estabilizar pura a bajas temperaturas al ser sintetizada por pulverización catódica [20], lo cual sólo es posible en volumen mediante dopado con otros óxidos metálicos [2]. También, podrían sintetizarse fases que aún no se han reportado. (B) En el caso de la aplicación como electrolito sólido, es una ventaja reducir el espesor de la capa del electrolito para reducir geoméricamente la resistencia del mismo; además, esto permite la fabricación de micro SOFCs, que facilita el transporte de este tipo de dispositivos. (C) En el caso del aprovechamiento de sus propiedades ópticas en procesos fotoinducidos, la síntesis como película delgada evita el proceso de recuperación de material para su reuso, el cual es llevado a cabo cuando el material está en forma de polvo. (D) Algunos de los óxidos ternarios de Bi y Nb se han reportado como materiales de alta constante dieléctrica para ser usados como dieléctricos en capacitores metal-aislante-metal de microcircuitos, esta aplicación requiere la síntesis de estos materiales en dimensiones nanométricas o como película delgada.

Existen cuatro grupos de investigación que han reportado la preparación de películas delgadas de óxidos ternarios de Bi y Nb por métodos físicos [21-25], quienes han evaluado las propiedades dieléctricas principalmente. Todos los reportes de estos grupos tienen en común el uso de un blanco de composición fija; la obtención de diferentes fases dependió de las condiciones de depósito como la temperatura de los sustratos y la presión parcial de oxígeno. En consecuencia, muestran la correlación entre condiciones de depósito y las propiedades dieléctricas. En el método físico de preparación de películas por pulverización catódica las condiciones de depósito que pueden variarse y controlar fácilmente son: potencias aplicadas a los blancos, razón de flujo volumétrico de gases y temperatura de precalentamiento de los sustratos.

La hipótesis de este proyecto es: Si la variación de las condiciones de depósito al usar la técnica de co-depósito por pulverización catódica con dos blancos independientes permite ajustar la composición y consecuentemente la estructura cristalina y propiedades de las películas de óxido de bismuto y niobio, entonces será posible sintetizar y evaluar una amplia gama de fases del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  como películas delgadas mediante esa técnica.

La veracidad de esta hipótesis permitiría demostrar que la técnica de co-depósito por pulverización catódica es una alternativa para la síntesis de óxidos ternarios, no solo de bismuto y niobio, como películas delgadas por el control preciso de la composición al variar las condiciones de depósito. Para la comprobación de esta hipótesis se plantearon los siguientes objetivos:

## **OBJETIVOS**

### Objetivo general

Sintetizar y caracterizar diferentes fases de óxidos ternarios de bismuto y niobio como películas delgadas usando la técnica de co-depósito por pulverización catódica a partir de dos blancos,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y Nb, mediante la variación de las condiciones de depósito y con tratamientos térmicos posteriores.

### Objetivos específicos

- Demostrar la factibilidad del uso de una técnica asistida por plasmas para el depósito de películas delgadas como alternativa para sintetizar óxidos ternarios de bismuto y niobio de dimensiones nanométricas.
- Establecer la relación entre las condiciones de depósito y la composición de las películas de óxidos ternarios de bismuto y niobio.
- Determinar el efecto del contenido de niobio sobre la estructura cristalina con la cual crecen las películas.
- Identificar las fases cristalinas obtenidas, desde el depósito o por tratamientos térmicos, mediante la caracterización estructural y composicional.
- Comprobar la reproducibilidad de la obtención de las diversas fases.
- Determinar las propiedades ópticas de las fases puras obtenidas como películas delgadas.
- Determinar las propiedades eléctricas, específicamente la conductividad eléctrica y energía de activación en corriente continua y alterna, de las fases puras como películas.
- En el caso de películas con igual estructura cristalina pero diferente contenido de niobio, determinar el efecto de la concentración del mencionado metal en las propiedades ópticas y eléctricas.

# CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

## 1.1. GENERALIDADES DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS: $\text{BiO}_x$ Y $\text{NbO}_x$

### 1.1.1. Óxido de Bismuto

El óxido de bismuto más común es el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , el cual tiene polimorfismo. Los estudios de este óxido en volumen han mostrado la existencia de al menos seis fases, de las cuales dos son consideradas como estables y se denotan como  $\alpha$  y  $\delta$ . La fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es estable desde bajas temperaturas hasta  $730^\circ\text{C}$ , y su red cristalina es del tipo monoclinica. La fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es la fase estable a altas temperaturas, desde  $730^\circ\text{C}$  hasta la temperatura de fusión ( $825^\circ\text{C}$ ); esta fase tiene una estructura cristalina del tipo fluorita con deficiencia aniónica, porque tiene el 25% de las posiciones de la subred aniónica vacantes. La existencia de vacancias dentro de la estructura hace que tenga una alta conductividad iónica, inclusive la mayor conductividad iónica conocida (alrededor de  $1 \text{ S/cm}$ ) a la temperatura de estabilidad de la fase. La transición entre ambas fases ( $\alpha$ - $\delta$ ) fue observada por Harwig y Gerards [26] durante calentamiento; sin embargo, durante el enfriamiento ellos describieron una histéresis en la que aparecen otras dos fases consideradas como metaestables: la fase  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con red cristalina tipo tetragonal y la fase  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con estructura cristalina del tipo silenita. La fase a la que se transforma el óxido durante el enfriamiento dependerá de la pureza del mismo y de la textura de la muestra. El óxido de bismuto bajo esta estequiometría es un semiconductor, dependiendo de la fase la brecha de energía tendrá un valor entre  $1.6$  y  $2.85 \text{ eV}$  [27-29], estos valores se han reportado los diferentes polimorfos en película delgada.

Otras fases reportadas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  son las denominadas como fase  $\omega$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y la  $\varepsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ambas se forman bajo condiciones muy específicas de síntesis. Existen otros óxidos de bismuto que se ha reportado en los cuales los cationes no tienen solo el estado de oxidación  $\text{Bi}^{3+}$ , sino también el  $\text{Bi}^{5+}$ , como lo son el  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  y el  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  [30, 31].

### 1.1.2. Óxido de Niobio

El sistema de niobio-oxígeno se ha descrito en la literatura como complejo porque el niobio puede tener estados de oxidación  $\text{Nb}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{4+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$ , por lo que pueden formarse muchas fases de las cuales algunas tienen polimorfismo. Otro factor que se suma a la complejidad del sistema

es que existen muchas fases no estequiométricas [32]. Los óxidos de niobio estequiométricos más comunes son: (1) NbO, de red cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés *face-centered cubic*) y tiene comportamiento de material conductor. (2) NbO<sub>2</sub>, a temperatura ambiente tiene estructura cristalina del tipo rutilo pero distorsionada, alrededor de 800 °C su estructura cristalina se transforma a la regular de rutilo. Para que este óxido exista la razón de O/Nb tiene que ser muy cercana a 2, si hay un pequeño exceso (p. ej. NbO<sub>2.09</sub>) mostrará el patrón de difracción de rayos X (DRX) de otro óxido [33], además tiene una transición de carácter semiconductor (de baja brecha 0.5 – 1.2 eV) a conductor a altas temperaturas atribuido al cambio estructural que experimenta [32]. (3) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, es el óxido de niobio termodinámicamente más estable, tiene una estructura cristalina complicada, se compone de octaedros de NbO<sub>6</sub> que comparten esquinas o aristas formando cadenas, y además cristaliza en diferentes polimorfos.

Se ha reportado que el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es amorfo a temperatura ambiente y cristaliza alrededor de 400°C [33] en fases denotadas como *T* (o  $\gamma$ ) o *TT* que son las fases estables a bajas temperaturas, éstas son ortorrómbica y pseudo-hexagonal o monoclinica, respectivamente. Al aumentar la temperatura hasta 800 °C ocurre la transición a las fases de temperatura intermedia, denotadas como fase *M* (o  $\beta$ ) y fase *B* (o  $\zeta$ ), esta última consiste en bandas tipo rutilo de octaedros NbO<sub>6</sub> que comparten aristas. A mayores temperaturas (1000 °C) ocurre una segunda transición que da origen a la fase *H* (o  $\alpha$ ) que es la fase estable a altas temperaturas, y consiste en una secuencia de bloques con grupos de (5 × 3) y (4 × 3) octaedros de NbO<sub>6</sub> que comparten esquinas, y se dice que forman una red monoclinica. El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiene la menor conductividad eléctrica de todos los óxidos de niobio, porque todos los electrones de su orbital 4d se enlazan con los del orbital 2p del oxígeno. Como monocristal es transparente a la luz visible, cuyo intervalo de energía dentro del espectro electromagnético es 1.59 - 3.26 eV, pero también tiene constantes dieléctricas entre 40 - 200 medidas a 100 Hz y temperatura ambiente, lo que lo hace atractivo para el uso como dieléctrico en capacitores. Se ha reportado que este óxido amorfo, o cristalino en las fases *T*, *TT* y *H* tiene un valor de brecha de energía alrededor de 3.4 eV, y además se clasifica como un semiconductor del tipo n [32].

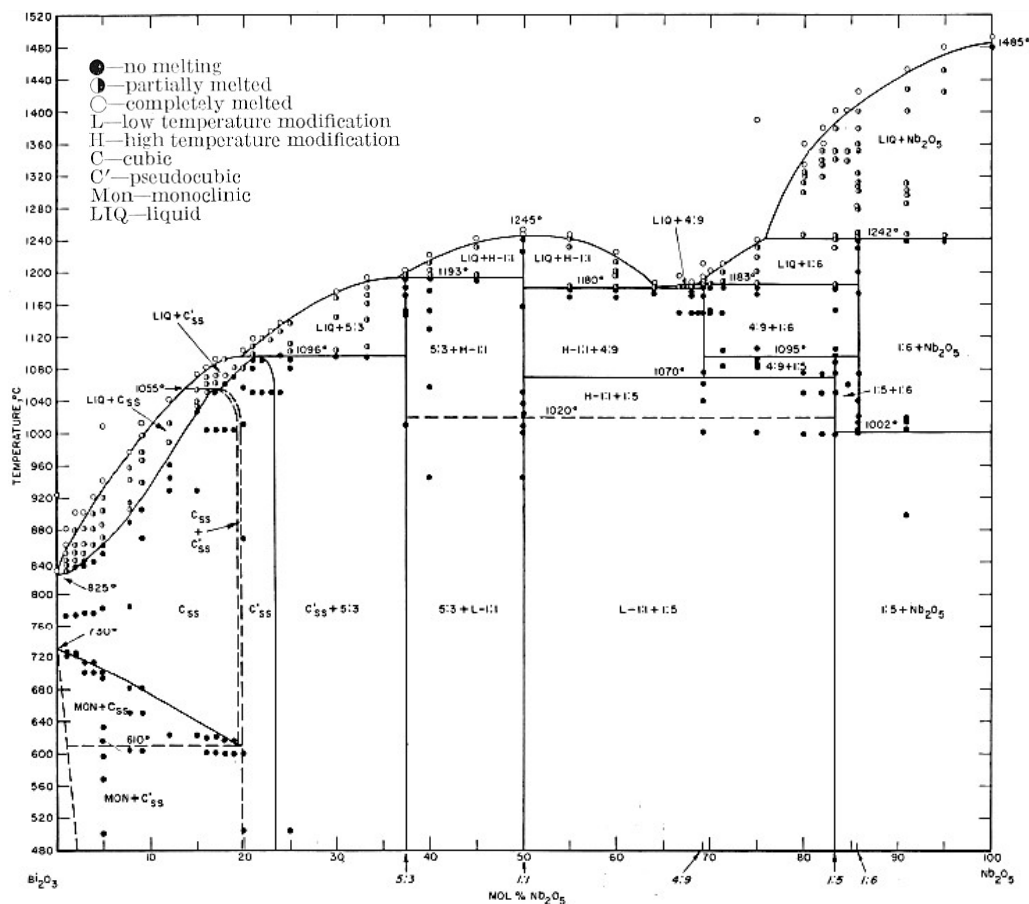
## 1.2. SISTEMA Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La mayoría de compuestos y/o fases del sistema ternario Bi-Nb-O que se han estudiado pertenecen al sistema pseudobinario de óxido de bismuto III (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de niobio V



( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). El estudio de una sección pseudo-binaria de un sistema ternario facilita el entendimiento de un intervalo finito de composiciones. Los compuestos que se han reportado cumplen la siguiente relación de composición entre sus elementos, partiendo de la fórmula química  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  la relación es:  $z = 3/2 x + 5/2 y$ , donde  $x$ ,  $y$  y  $z$  son los subíndices estequiométricos del Bi, Nb y O, respectivamente.

Roth y Waring [34] fueron los primeros en estudiar el sistema binario  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; también, puede considerarse como un sistema de óxidos ternarios. Propusieron un diagrama de fases basado sobre las observaciones realizadas mediante DRX y análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés *differential thermal analysis*) a una serie de muestras, estas fueron productos de reacciones en estado sólido de polvos mezclados de los mencionados óxidos en diferentes proporciones  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$  que cubrían todo el intervalo de composiciones incluyendo a los óxidos simples. En la Figura 1 se muestra el diagrama de fases del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 1.** Diagrama de fases en equilibrio del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  propuesto por Roth y Waring [34].

Describieron que el efecto general de la adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fue el aumento del punto de fusión de este último, y además el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se introducía en la red del otro óxido para formar soluciones sólidas hasta una composición de 23.5% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estas soluciones sólidas con diferentes concentraciones de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tenían red cristalina fcc con estructura del tipo fluorita con deficiencia aniónica relacionada a la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , y eran estables por debajo de 730 °C. Además, observaron la formación de dos fases cúbicas con diferentes parámetros de red, consideradas superestructuras, por eso el subíndice *ss* que se ve en la Figura 1. La fase denominada pseudo-cúbica (*C'*) se formó cuando el contenido de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  fue de 20 a 23.5 % molar.

Para composiciones por encima de 25% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se observó la formación de fases de composición fija (compuestos, que serán denominados como niobatos). Los niobatos de las proporciones estudiadas funden incongruentemente excepto cuando la proporción es 1:1. Las mezclas de proporción 4:9 y 1:6 tuvieron una temperatura mínima de estabilidad, mientras que la de proporción de 1:5 se descompuso antes de fundirse. Con la proporción 1:1 hubo dos polimorfos: una fase ortorrómbica desde temperatura ambiente hasta 1020°C y otra triclinica a mayores temperaturas. La estructura del compuesto con proporción 5:3 fue descrita como similar a la tipo pirocloro. Las estructuras de las mezclas de proporciones 1:5 y 1:6 eran muy complejas, pero fueron asociadas al  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Cuando la proporción fue de 1:6 o inclusive mayor no observaron la formación de alguna solución sólida de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como soluto en el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Por otro lado, Takahashi e Iwahara [2] mencionan que la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  tiene una alta conductividad iónica (1 S/cm, según lo medido por Harwig y Gerards [26]), mayor en dos órdenes de magnitud a la de las circonias estabilizadas, y esta propiedad es consecuencia de la estructura tipo fluorita con 25% de deficiencia aniónica; sin embargo, solo es estable termodinámicamente a temperaturas mayores a 730°C. Esto despertó el interés para buscar la manera de estabilizar la estructura de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a menores temperaturas y conservar su alta conductividad iónica. Takahashi e Iwahara [2] lograron estabilizar primeramente la estructura de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  por debajo de 730°C con la adición de óxido de tungsteno. Observaron los trabajos de otros investigadores, como el de Roth y Waring [34] que mostraba la formación de soluciones sólidas y/o fases cúbicas tipo fluorita, y decidieron hacer pruebas con la adición de otros óxidos de metales de transición como: Sr, Ba, Y, Gd, V, Nb, Ta, Mo, W, Ca, que serían los nuevos solutos para las soluciones sólidas. Observaron que dependiendo de la valencia del

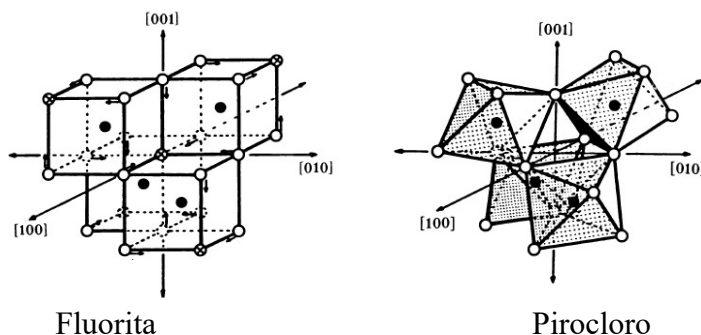
cación estabilizante los óxidos ternarios tenían red cristalina fcc o romboédrica. Las fases de red fcc fueron las que tenían óxidos de metales tri, penta y hexavalentes (Y, Ga, V, Nb, Ta y W). También, midieron la conductividad para las soluciones sólidas con los elementos soluto a diferentes concentraciones en función de la temperatura.

En el caso específico de la adición del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Takahashi e Iwahara [2] reportaron que la fase fcc solo era estable a bajas temperaturas cuando el porcentaje molar del óxido adicionado era de 15 – 26%, y la mayor conductividad medida a 500 °C fue para la composición de 15% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (% at. Nb = 5.66), por ello reportan los valores de conductividad para esta composición a diferentes temperaturas:  $5.0 \times 10^{-1}$  S/cm (880 °C),  $1.1 \times 10^{-1}$  S/cm (650 °C) y  $1.1 \times 10^{-2}$  S/cm (500 °C). También, compararon las conductividades de las soluciones con óxido soluto del tipo  $\text{M}_2\text{O}_5$ , donde  $\text{M}=\text{V}$ , Nb y Ta, y observaron que la conductividad es mayor en las soluciones con  $\text{M}=\text{Nb}$ . Para todas las soluciones estudiadas se observó que hubo una composición óptima a la cual la conductividad fue máxima. Estos autores sugirieron para estos electrolitos sólidos aplicaciones tales como sensores de oxígeno, celdas para obtención de datos termodinámicos o para la extracción de oxígeno puro del aire, es decir, aplicaciones donde la presión parcial del oxígeno sea relativamente alta, puesto que el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de los electrolitos se reduce a Bi metálico bajo condiciones de alta temperatura y atmósfera de presión reducida en oxígeno.

Sobre la base de los resultados del estudio de conductividad, varios grupos de investigación prestaron atención a la caracterización detallada de las fases pertenecientes al sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , específicamente en el intervalo de 0 – 25% molar. Zhou et al.[35] investigaron la estructura cristalina del sistema en un intervalo de composiciones entre 4.69 – 37.5% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , mediante DRX, difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión.

Zhou et al.[35] observaron que la sustitución de los cationes  $\text{Bi}^{3+}$  por los  $\text{Nb}^{5+}$  reduce el número de vacancias encontrado en  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . El número de vacancias decrece para mantener la neutralidad de carga en la estructura. Además, los cationes  $\text{Nb}^{5+}$  prefieren un ambiente coordinado octaédricamente por lo que la subred aniónica de la fluorita sufre una distorsión. Entonces, en el sistema de óxidos ternarios de Bi y Nb se encontrarán octaedros de composición  $\text{NbO}_6$  que comparten algunos de sus vértices, y esto traerá consecuencias sobre el ambiente de

coordinación de los cationes  $\text{Bi}^{3+}$  en la red. En la Figura 2 se muestra gráficamente la distorsión de la subred de oxígeno de la celda fluorita.



**Figura 2.** Distorsión de la subred aniónica de la celda de fluorita como consecuencia de la sustitución de los cationes  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Nb}^{5+}$ . El oxígeno se representa con los círculos blancos y las flechas indican sus desplazamientos, y el  $\text{Nb}^{5+}$  con los círculos negros, y los círculos con x representan las vacancias. [35]

Los estudios de difracción de electrones indicaron que lejos de ser una solución sólida simple, en el intervalo composicional estudiado habían al menos cuatro tipos de estructuras relacionadas con la tipo fluorita; la clasificación dependió del tipo de estructura: **tipo I**, cúbica centrada en el cuerpo y está presente en las soluciones de composición de 5-10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; **tipo II**, cúbica incommensurablemente modulada, presente en composiciones entre 10 y 25% molar; **tipo III**, tetragonal commensurablemente modulada y se describió como una superestructura  $3 \times 3 \times 7$ , estuvo presente en las composiciones de 25 – 32% molar, aunque en 30% molar se observó pura; **tipo IV**, superestructura tetragonal  $1 \times 1 \times 8$ , presente en composiciones de 32 - 37.5% molar, aunque la composición a la que se observó pura fue 37.5% molar (niobato con fórmula química  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ). Aunque el compuesto  $\text{BiNbO}_4$  (50% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) no entra en la clasificación de estructuras, ellos también lo estudiaron y reportaron que tiene dos polimorfos coincidiendo con lo portado por Roth y Waring [34]. A partir de esta clasificación, muchos investigadores que han realizado estudios de la estructura de los óxidos ternarios de Bi y Nb utilizan la misma nomenclatura.

En la Tabla 1 se resume la clasificación de los óxidos ternarios de acuerdo a la propuesta de Zhou et al. [35] y otros autores. Estos últimos realizaron estudios estructurales posteriores que no coinciden con lo reportado en los primeros trabajos [34, 35].

**Tabla 1.** Clasificación de los niobatos de bismuto de acuerdo a la relación Nb/Bi.

Relación Nb/Bi	Clasificación de estructura	Tipo de Red	Compuesto representativo
0.05 – 0.11	Tipo I	bcc [35]	Soluciones sólidas
0.11 – 0.30	Tipo II	fcc (estructura tipo fluorita) [35]	Soluciones sólidas, Bi <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>
0.30 – 0.47	Tipo III	Tetragonal [35]	Bi <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub> (800-900°C) [36], Bi <sub>94</sub> Nb <sub>32</sub> O <sub>221</sub> [37]
0.47 – 0.60	Tipo IV	Tetragonal [35] Ortorrómbica [38]	Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub>
1		Ortorrómbica (T<1020°C) [34] Triclínica (1020°C<T<1240°C) [34]	BiNbO <sub>4</sub>

### 1.3. ÓXIDOS TERNARIOS DE Bi Y Nb MÁS ESTUDIADOS

A continuación se describirán fases del sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> más estudiadas, empleando la clasificación de estructura presentada en la sección anterior.

#### 1.3.1. Soluciones sólidas con estructura Tipo I

Las soluciones sólidas con composiciones de 5 – 10% molar de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, equivalente a 1.84 – 3.85% atómico de Nb, tienen estructura tipo I. Zhou et al. [35] describieron este tipo de estructura como cúbica centrada en el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés *body-centered cubic*) con un valor de parámetro de red del doble del parámetro de la celda de la fluorita, y tiene igual proyección en la dirección <111> que una red tipo F de cuatro veces el tamaño de la fluorita. Esta estructura predominó en la composición de 6.25% molar de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la cual se correspondió a una superred 2×2×2 de fluorita defectuosa formada por Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Nb sustituyendo al Bi en las esquinas y en el centro del cuerpo de la celda unitaria. Fue reconocida como una superred por la presencia de reflexiones satélites en el patrón de difracción de electrones.

Por otro lado, Ling et al. [39] reportan una fase con estructura relacionada a la tipo silenita de composición Bi<sub>12</sub>Nb<sub>0.29</sub>O<sub>18.7+x</sub> responsable de patrones de difracción de electrones cualitativamente idénticos a los reportados como correspondientes a la estructura tipo I (bcc); entonces, no se relaciona con la fase δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porque el parámetro de red de esta fase del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la mitad del parámetro de la superred de tipo fluorita 2×2×2, como había sido sugerido previamente por Zhou et. al [35].

### 1.3.2. Soluciones sólidas con estructura Tipo II

#### 1.3.2.1. *Composición y estructura cristalina*

Estas soluciones sólidas tienen una estructura cristalina fcc compleja; se presentan en el intervalo de composición de 10 – 24% molar de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, equivalente a 3.85 – 8.76% atómico de Nb; no obstante, hay discrepancia respecto a los límites de composición. Zhou et al. [35] encontraron que la estructura tipo II aparentemente domina en la composición de 20% molar de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en forma de una superred inconmensurablemente modulada, por lo que determinar su tamaño fue imposible a partir del patrón de difracción de electrones. Debido a lo anterior, los máximos de difracción cambiaban su posición e intensidad con el contenido de Nb, inclusive en la composición de 20%. Ellos propusieron que si la variación de intensidad es menor al 3%, podrían indexarse los máximos de difracción sobre una celda unitaria cúbica conmensurada con un parámetro de red de 25 veces el de la fluorita, y se aproximaría a una superred 8×8×8.

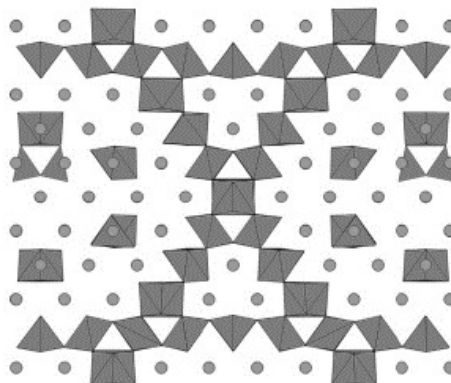
La estructura tipo II ha sido estudiada por otros grupos de investigación, entre los cuales están Miida y Tanaka [40], quienes estudiaron la modulación de esta fase mediante DRX, difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión, y resaltan que en las estructuras moduladas es importante considerar los desplazamientos de los iones de oxígeno en lugar del ordenamiento. Encontraron que todos los especímenes mostraron un patrón complejo similar a lo reportado por Zhou et al. [35]. Con el incremento del contenido de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumentaba el orden de las reflexiones satélites observadas, al haber mayor cantidad de este óxido habrían más Nb<sup>5+</sup> ocupando sitios de cationes y menos vacancias en los sitios aniónicos. La consecuencia de la sustitución de cationes es la modulación en las tres direcciones de la celda de fluorita. El parámetro de modulación, que ellos denotan como  $q$ , varió entre 0.36 – 0.382 con el contenido de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 13 – 24% molar; además,  $q$  tomaba valores irracionales por lo que la modulación se considera inconmensurable. Finalmente, propusieron un modelo de estructura unidimensional donde se explica la modulación de la periodicidad por las ondas de desplazamiento de los aniones y cationes; más vacancias ocupan el plano cercano al Bi<sup>3+</sup> y más planos con ocupación de aniones O<sup>2-</sup> se acercan a los iones Nb<sup>5+</sup>. En la Figura 3 se muestra el patrón de difracción de electrones de una muestra con estructura tipo II, y la micrografía de la misma obtenida por microscopía electrónica de transmisión, que muestra la modulación de la periodicidad.



**Figura 3.** Micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de una muestra con estructura tipo II en la cual se indica la modulación de la periodicidad, y su patrón de difracción de electrones en eje de zona [110] respecto a la celda de la fluorita. Pueden observarse las reflexiones satélites características de una superred [40].

Ling et al. [5, 39] han modelado esta compleja estructura, e indican que el extremo de menor composición de las soluciones sólidas con estructura del tipo II es 6.25% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Describieron que la dimensión de la sub-celda tipo fluorita del tipo II disminuye con el aumento de la concentración de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , desde 6.25% hasta una estrecha región de dos fases con estructuras tipo II y tipo III. Por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) determinaron que las composiciones de los extremos del intervalo bifásico son 23.4 y 25% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Por difracción de electrones observaron la inconmensurabilidad de la superestructura, y ésta implica que la simetría se representa con un grupo superespacial de seis dimensiones  $P:Fm3m:Fd3m$ . La primera F se corresponde a la subestructura tipo fluorita, que obedece las reglas de extinción de la red fcc; la segunda F representa las reflexiones satélites permitidas pues también obedecen las reglas de extinción de la red fcc. Además, tiene vectores de onda de modulación, y el primero es denotado como  $qi=B\langle 111 \rangle^*$ . La intensidad de las reflexiones satélites y el valor de B aumentaron con el incremento de % $\text{Nb}_2\text{O}_5$  desde 6.25 a 22.3%. Hay cierto desorden a los menores porcentajes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Sin importar el valor de B, las estructuras son inconmensurables, y esto significa también que son soluciones sólidas altamente adaptables o flexibles. El valor del parámetro de modulación determinado coincide con los valores reportados por Miida y Tanaka [40], y concuerdan en que este parámetro aumentó con el contenido de Nb.

Además, Ling et al. [5] determinaron por absorción de rayos X (XANES por sus siglas en inglés, *X-ray absorption near edge structure*) que los octaedros de  $\text{NbO}_6$  están conectados por las esquinas y forman cadenas a lo largo de la dirección  $\langle 110 \rangle$  en la sub-celda fcc. Proponen un modelo de desplazamiento de aniones de O para pasar de estructura tipo fluorita a estructura tipo pirocloro (racimos de  $\text{NbO}_6$ ), aunque el contenido de Nb es bajo para ser una estructura pirocloro perfecta, por lo que refinaron la estructura para el compuesto  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.795}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.205}$  y observaron que la fracción ocupacional de los sitios Bi-Nb y O-vacancias es 1/2, los cationes  $\text{Nb}^{5+}$  formarán tetraedros y el oxígeno estará alrededor del Nb formando octaedros. Es una distribución más organizada respecto a la estructura tipo fluorita, pero manteniendo regiones con estructura de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  que forman canales anchos y continuos lo que permite una alta conductividad iónica del oxígeno, como se muestra en la Figura 4.



**Figura 4.** Modelo de estructura de la fase tipo II visto desde la dirección  $[110]$ . Las regiones triangulares representan a los octaedros de  $\text{NbO}_6$ , y los círculos representan a los cationes de  $\text{Bi}^{3+}$  [5].

Azad y sus colaboradores [3] realizaron una recopilación de toda la información existente hasta el año 1994 acerca de los electrolitos sólidos basados en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y reportaron otros intervalos de composiciones en los cuales la estructura tipo fluorita (fcc) es estabilizada, adicional a la información dada por Takahashi e Iwahara [2] y Zhou et al. [35]. Powers (1989) en su tesis doctoral sugirió que en el intervalo de composición de 10-14% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (3.85 – 5.3% atómico de Nb) se obtenía una estructura cúbica como la de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , y que de 15-21% se obtenía una mezcla de fases que denotó como  $\delta$  y  $\delta'$ , esta última también con estructura fcc por lo que es muy difícil distinguirlas. Powers propuso un diagrama de fases en el intervalo de 0-24% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , y usó DRX y DTA para la caracterización de las soluciones sólidas. Por



otro lado, Joshi et al. [41] concluyeron que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puede estabilizar a la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (con 15% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) por debajo de  $650^\circ\text{C}$  después de un recocido de 200 h, y que podría tenerse una mezcla de dos fases cúbicas con parámetros de red ligeramente diferentes (5.49 y 5.51 Å). Yaremchenko et al.[1] determinaron por DRX y DTA que la fase fcc se estabiliza con un mínimo de 10% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Como puede observarse, no hay un intervalo de contenido de Nb definido para la obtención de las soluciones sólidas con estructura del tipo II, por esta razón para efectos de este trabajo se considera desde el menor contenido reportado hasta el máximo, es decir, de 10 – 24 % molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , equivalente a 3.85 – 8.76 % at. Nb.

### 1.3.2.2. Propiedades

Estas soluciones sólidas se han evaluado eléctricamente, específicamente varios grupos de investigación han caracterizado la conductividad eléctrica de éstas en función de la temperatura y composición. Algunos autores resaltan que en soluciones sólidas de estructura tipo II la contribución dominante a la conductividad eléctrica global es iónica, debido a que esta estructura es muy similar a la tipo fluorita con deficiencia aniónica que tiene la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . En la Tabla 2 se resumen los valores de conductividad que se han medido y reportado para estas soluciones sólidas. La mayoría de estos valores de conductividad fueron determinados a partir de mediciones realizadas por espectroscopía de impedancias.

Además, hay trabajos de investigación que reportan mediciones de propiedades dieléctricas de estas soluciones sólidas en función de la concentración de niobio y condiciones de síntesis. Valant et al. [42] sintetizaron soluciones con diferentes composiciones por reacción en estado sólido, y reportaron que bajo frecuencias de microondas (MW por sus siglas en inglés, *microwave*) la permitividad dieléctrica fue de 48.3 (3.85 %at. Nb) a 94.1 (9.09 %at. Nb). Samoukhina et al. [43], quienes también sintetizaron diferentes soluciones por reacción en estado sólido, observaron que los valores de permitividad dieléctrica aumentaron con la concentración de niobio desde 49 a 86 a frecuencias del orden de THz, y de 45 – 84 a frecuencias de MW. Ambos grupos de investigación estudiaron la posibilidad de la aplicación de estas fases como cerámicos dieléctricos en dispositivos electrónicos que funcionen a frecuencias de MW.

**Tabla 2.** Conductividades reportadas a diferentes temperaturas para soluciones sólidas con porcentaje atómico de Nb entre 3.85 y 8.76% y estructura tipo II.

Material	Porcentaje atómico de Nb (%)	Técnica de Medición	T (°C)	Conductividad (S/cm)	Autor (es)	Ref.
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.15}$	5.66		500	$1.1 \times 10^{-2}$	Takahashi et al.	[2]
			650	$1.1 \times 10^{-1}$		
			700	$1.9 \times 10^{-1}$		
			880	$5.0 \times 10^{-1}$		
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.78}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.22}$	8.09		500	$2.3 \times 10^{-4}$	Meng et al.	[4]
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.70}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.30}$	10.71		500	$2.3 \times 10^{-5}$		
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.20}$	7.41		500	$1.2 \times 10^{-3}$		
			600	$5.1 \times 10^{-3}$		
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.15}$	5.66	Puente de Impedancia en CA	600	$1.7 \times 10^{-2}$	Joshi et al.	[41]
			700	$4 \times 10^{-2}$		
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.15}$	5.66		500	$6 \times 10^{-3}$	Powers (Reportado por Azad et al.)	[3]
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.85}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.15}$	5.66	4 puntas en CC	500	$1.35 \times 10^{-1}$	Yaremchenko et al.	[1]
			730	$6.4 \times 10^{-1}$		
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.76}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.24}$ con estructura tipo II	8.76	Espectroscopía de Impedancia, y técnica de 2 y 4 puntas	900	$3.3 \times 10^{-2}$	Ling et al.	[5]
$\text{Bi}_4\text{NbO}_{8.5}$	7.41	Espectroscopía de Impedancia.	300	$2.8 \times 10^{-6}$	Holdynski et al.	[7]
			700	$1.68 \times 10^{-2}$		
$\text{Bi}_{3.5}\text{NbO}_{7.75}$	8.16	Espectroscopía de Impedancia	300	$1.28 \times 10^{-6}$	Krok et al.	[6]
			700	$7.8 \times 10^{-3}$		

Respecto a sus propiedades ópticas no se encontraron reportes donde indiquen los valores de la brecha de energía prohibida para estas soluciones sólidas, los reportes solo se enfocan en su comportamiento de conductor iónico.

### 1.3.3. $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$

#### 1.3.3.1. Composición y estructura cristalina

Este niobato tiene 9.09 % atómico de Nb, lo que equivale a 25% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en el caso de que sea el producto de una mezcla de los óxidos simples de Bi y Nb. Según Castro et al. [44] este niobato de bismuto cristaliza en el sistema cúbico ( $a = 5.479 \text{ \AA}$ ) con el grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , análoga a la estructura tipo fluorita de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $a = 5.648 \text{ \AA}$ ). Ellos proponen que los cationes Bi/Nb se sitúan estadísticamente en las posiciones (4a), 0 0 0 típicas de los cationes en la fluorita  $\text{CaF}_2$ , y los aniones de oxígeno ocupan las posiciones (48g), x 1/4 1/4, donde la coordinada x es 0.189(9) ligeramente desplazada 0.33  $\text{Å}$  respecto a las posiciones de los aniones de  $\text{F}^-$  en la fluorita. Los factores de ocupación de las posiciones serían:  $\text{Bi/Nb} = 0.75/0.25$ ,  $\text{O} =$

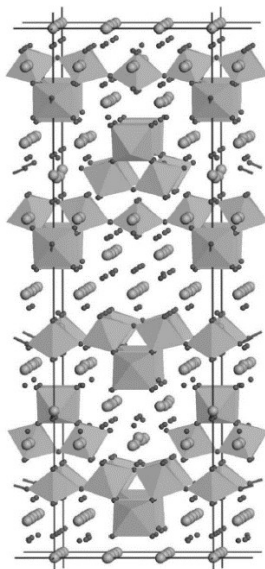
0.1458. Proponen que cada catión de Bi/Nb se rodea de 7 aniones de  $O^{2-}$  que se ubican en los vértices de un cubo, o sea que queda un vértice vacío, y a su vez en cada vértice hay 6 posibles posiciones con distancia de 0.5 Å entre sí y de éstas solo se ocupa 1. Así que se originan 2 distancias entre los cationes y los aniones: 2.18(2) y 2.61(2) Å, estos valores son aceptables para el Bi-O pero son muy grandes para el Nb-O. Los aniones se deben reorganizar para formar octaedros alrededor de los cationes de Nb, y el Bi debe aceptar la formación de poliedros distorsionados de oxígeno para acomodar su par de electrones.

Como esto puede ocurrir en cualquier dirección, da lugar a diferencias locales de composición y orden en el cristal. La tendencia de ubicación de las vacancias en las fluoritas con deficiencia aniónica hace que haya un reajuste desordenado de los aniones y cationes que originan microdominios con un orden de corto alcance; esto fue verificado por difracción de electrones en cuyos patrones se observa la inconmensurabilidad y modulación de la red tal como lo mostró Zhou et al. [35] para las estructuras tipo II. En este modelo estructural propuesto hay 12.5% de vacancias aniónicas en este niobato, lo que lo hace un buen candidato como conductor iónico de oxígeno.

Sin embargo, Zhou et. al. [35] observaron que a medida que la composición se acercaba a la 25% molar de  $Nb_2O_5$ , la estructura cúbica compleja era reemplazada por una estructura conmensurada pero no cúbica, denominada como estructura tipo III. Este tipo de estructura se logró indexar como una red tetragonal centrada en el cuerpo con  $a=b=1.17$  nm y  $c=3.85$  nm. Los ejes  $\langle 100 \rangle$  estaban a  $45^\circ$  de los ejes de la subred de fluorita, y la estructura podría ser descrita como una superestructura del tipo fluorita  $3 \times 3 \times 7$  de grupo espacial  $I4/mmm$ . Esta estructura fue observada como únicamente presente en la composición 30% molar de  $Nb_2O_5$ . Para las composiciones de 20 y 32% molar se observó la coexistencia de la fase tipo III con la tipo II y tipo IV, respectivamente. El compuesto  $Bi_3NbO_7$  está dentro de este intervalo de composiciones que presentan estructura tipo III según la clasificación de Zhou et al. [35], esto originó discrepancia en el tipo de estructura designado a este óxido ternario. Además, propusieron que en esta fase los octaedros de  $NbO_6$  formaban conglomerados tetraédricos, lo que originaría regiones tipo perovskitas; entonces su modelo parece una mezcla de fluorita, pirocloro y perovskita [45]. Lo creyeron aceptable porque la estructura tipo II era tipo fluorita (más rica en Bi), y se pensó que la tipo IV (ligeramente más pobre en Bi) tenía unidades de tipo perovskita.

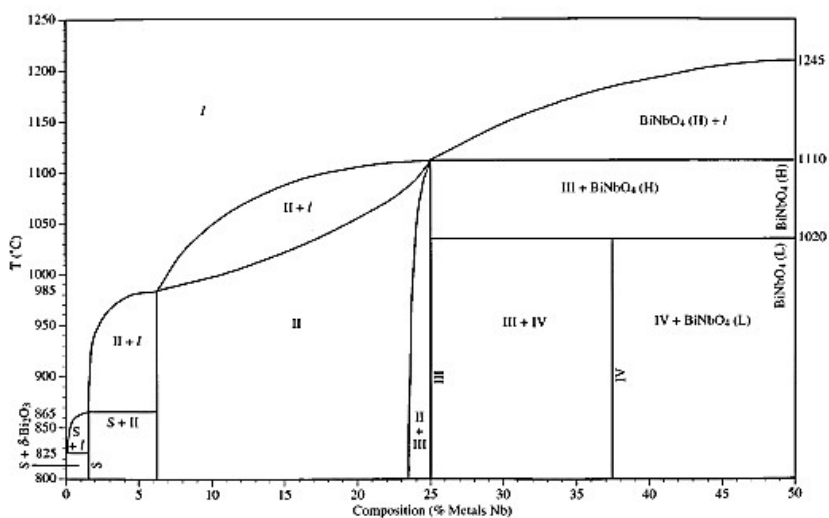
Ling et al.[39] reportaron que en difracción de electrones se observó que la estructura tipo III es una supercelda tetragonal  $3 \times 3 \times 7$ , basada en la estructura tipo fluorita y es centrada en las caras con grupo espacial  $F4/mmm$ , o alternativamente como  $3/2(a+b), 3/2(-a+b), 7c$  centrada en el cuerpo con grupo espacial  $I\bar{4}2m$ , compatible con el propuesto por Zhou et. al [35]. Hay una relación muy cercana entre la estructura tipo II y la tipo III, pues ambas muestran patrones de difracción con distribuciones de intensidad jerárquica muy similar, reflexiones satélites, la diferencia radica en que las tipo II no es commensurable mientras que la tipo III sí lo es.

Años después Ling y Johnson [37] realizaron modelos para refinar la estructura tipo III y demostraron que es un superestructura ordenada de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  tipo fluorita, en la cual los octaedros de  $\text{NbO}_6$  forman cadenas y no tetraedros que forman conglomerados tipo pirocloro como habían propuesto Zhou et. al. [35]. La estructura tiene una celda unitaria con parámetros de red  $a=11.52158(17)\text{Å}$  y  $c=38.5603\text{Å}$ . Al basarse sobre el modelo commensurable de la tipo II (cúbico), habría incompatibilidad con la propuesta de superestructura  $3 \times 3 \times 7$ , pero por microscopía electrónica de transmisión se logró resolver que la estructura está formada por capas que se repiten 3.5 veces la celda unitaria tipo fluorita, eso implica la presencia de una capa rica en Bi en el arreglo atómico metálico de dos veces por celda unitaria y sería perpendicular al eje  $c$ , en la Figura 5 se muestra el modelo propuesto.



**Figura 5.** Modelo estructural de la estructura de la fase tipo III visto desde la dirección [110]. Los octaedros grises representan los grupos  $\text{NbO}_6$ , los círculos pequeños y oscuros representan los aniones  $\text{O}^{2-}$  y los círculos grandes representan los cationes  $\text{Bi}^{3+}$  [37].

Cuando consideraron el grupo espacial que contiene 2 celdas ( $3 \times 3 \times 7$ ) el número de sitios atómicos es 126, y el Nb ocuparía el 25.4% (32 sitios) muy cercano a la composición usada para la síntesis y el valor de 25.5% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  determinado por EDS. La estructura tipo III es la más rica en Nb que permite mantener su estructura basada sobre la tipo fluorita, y para la estructura propuesta la composición es fija y marcaría una línea en el diagrama de fases como  $\text{Bi}_{94}\text{Nb}_{32}\text{O}_{221}$  (para ellos la composición nominal de la fase tipo III), con 25.4% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , consistente con el análisis por EDS realizado por Ling et al. [39] y Castro et al. [44], quienes mostraron tener la estructura tipo II con 25%. Entonces, según el trabajo de estos autores las soluciones sólidas y el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  que están dentro del intervalo 6.25 - 25% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tienen estructura del tipo II. También indicaron que la estructura de la fase tipo III podría describirse un híbrido entre estructura tipo fluorita y pirocloro; y proponen que es estable desde temperatura ambiente hasta  $1100^\circ\text{C}$ . En la Figura 6 se muestra el diagrama de fases propuesto por Ling et al. [39].



**Figura 6.** Diagrama de fases propuesto por Ling et al. para el sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  en el intervalo de 0 – 50% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [39].

Según Valant y Suvorov [46] el  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  con estructura tipo II no es estable entre  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ , intervalo en el cual experimenta una transformación de fase con la estructura tetragonal tipo III. Contrario a lo señalado en el diagrama de fases propuesto por Ling et al. [39], la fase tipo III no es estable desde temperatura ambiente hasta  $1100^\circ\text{C}$ , sino que es estable por debajo de  $900^\circ\text{C}$ , y se muestra pura a  $850^\circ\text{C}$ , entre  $830^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$  observaron una mezcla de fases tetragonal y pseudo-cúbica, y por encima de  $900^\circ\text{C}$  solo existe una fase de estructura tipo II.

Pirnat et al. [47] estudiaron la cinética de la transformación de fase entre estructura tipo II a tipo III del niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  mediante DRX, y observaron dependencia entre la temperatura y el tiempo para la transformación. Wang et al. [36] realizaron un estudio cinético similar pero con DRX a muestras templadas desde temperaturas entre 25 – 950 °C e in situ. Las transformaciones polimórficas son consideradas como transiciones controladas por la interfase, pero en este caso por la complejidad de las estructuras asumieron que hubo algo más que el movimiento de la interfase, quizá hubo control por difusión. Las muestras de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  con estructura tipo II fueron calentadas a 25, 760, 870 y 950 °C; los patrones de DRX fueron similares para las muestras calentadas a 25, 760 y 950 °C porque los picos principales correspondieron a la fase cúbica tipo fluorita, y hubo picos de la superestructura que fueron consistentes con la estructura tipo II, el parámetro de modulación fue  $\sim 0.383$  consistente con los reportados por otros autores y no varió con la temperatura en el intervalo de estabilidad, lo que confirmó que es casi constante. El patrón de la muestra calentada a 870 °C mostró el desdoblamiento de picos con sus respectivos picos satélites (por ser una superestructura), lo cual es característico de la estructura tipo III superestructura tetragonal  $3 \times 3 \times 7$ .

Determinaron la evolución de los parámetros de red con la temperatura mediante DRX in situ, partieron de una muestra de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  tipo II para observar la transición de tipo II a tipo III, y confirmaron que la estructura tipo III fue estable entre 800 – 900 °C, a temperaturas mayores a 950 °C se transformó otra vez en tipo II. Repitieron el mismo estudio pero partiendo de una muestra de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  tipo III para observar la transformación a la fase tipo II, y ocurrió alrededor de 900 °C. Entonces, proponen que el  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  de estructura tipo III es estable a bajas temperaturas mientras que con estructura tipo II es metaestable y puede mantenerse a temperatura ambiente después de un templado.

#### 1.3.3.2. *Propiedades*

Se ha reportado que este el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  puede tener propiedades de conducción iónica. En la Tabla 3 se muestran los valores de conductividades eléctricas globales, o desglosadas en sus contribuciones electrónicas e iónicas, de la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  tanto con estructura tipo II como tipo III. También se incluye un compuesto que tiene un contenido de Nb menor a 9.09% atómico de niobio pero que presenta estructura del tipo III.

**Tabla 3.** Conductividades reportadas a diferentes temperaturas para el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  soluciones con estructuras tipo II y III.

Material	Técnica de Medición	Temperatura (°C)	Conductividad (S/cm)	Autor (es)	Ref.
$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ - tipo II	Espectroscopía de Impedancia y polarización de Wagner	400	i/e 0.65/0.20 ( $\times 10^{-5}$ )	Wang et al.	[36]
		450	i/e 2.56/0.35 ( $\times 10^{-5}$ )		
		500	i/e 7.20/0.81 ( $\times 10^{-5}$ )		
$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ - tipo III		300	i/e 0.21/0.13 ( $\times 10^{-5}$ )		
		400	i/e 1.65/1.1 ( $\times 10^{-5}$ )		
		500	i/e 12.2/4.5 ( $\times 10^{-5}$ )		
$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ - tipo II	Espectroscopía de Impedancia	500	$4.2 \times 10^{-4}$	Castro et al.	[44]
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.76}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.24}$ tipo III	Espectroscopía de Impedancia, y técnica de 2 y 4 puntas	900	$2.7 \times 10^{-2}$	Ling	[5]

Al igual que las soluciones sólidas con estructura del tipo II, la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ha sido evaluada desde el punto de vista dieléctrico. Valant et al. [42] reportaron que la permitividad dieléctrica a frecuencias de MW fue de 94.1 cuando tenía estructura tipo II y entre 91 y 99 cuando la estructura era tetragonal tipo III. Samoukhina et al. [43] reportaron que la permitividad dieléctrica de este niobato con estructura tipo II fue 90-98 y 87 a frecuencias de MW y en el orden de THz, respectivamente; además, señalan en su artículo que estos valores fueron mayores comparados con los de las soluciones sólidas con estructura tipo II.

Por otro lado, en la Tabla 4 se resumen los trabajos de investigación que indican que este niobato es semiconductor y muestran resultados acerca de la evaluación de esta fase como catalizador en procesos fotoinducidos para degradación de colorantes o gases contaminantes, y para inactivación de bacterias. Los valores de brecha de energía prohibida para este compuesto son incluidos en la tabla, al igual que el intervalo de radiación electromagnética empleado para los experimentos, visible o ultravioleta (UV). También, puede observarse que en algunos artículos se realiza la evaluación de la actividad fotocatalítica del niobato unido con otro material y esto es porque el óxido ternario puro no fue tan eficiente. Las técnicas de síntesis utilizadas en los reportes de actividad fotocatalítica del  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  fueron los métodos hidrotérmico y sol-gel.

**Tabla 4.** Resumen de reportes acerca de la evaluación de actividad fotocatalítica del  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .

Compuesto	Molécula que degrada	Radiación	Brecha de energía (eV)	Autores	Referencia
$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$	Ácido Rojo en Agua Acetona en Aire	UV-Visible	2.43-2.59	Zhang et al.	[12]
$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$	Fenol Amoníaco en Agua Desdoblamiento de Agua	Visible	2.72 (nanopartículas) y 2.07 (reacción en estado sólido)	Wang et al.	[13]
$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ dopado con Nitrógeno	NO en Aire Azul de Metileno en Agua	Visible	2.89 2.64	Ai et al. Hou et al.	[16] [17]
Heterouniones de $\text{Bi}_3\text{NbO}_7/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Inactiva la Escherichia Coli	Visible	2.78	Gan et al.	[19]

Un estudio realizado por elipsometría espectroscópica de películas delgadas de esta fase cristalina con estructura cristalina tipo II muestra que el ancho de brecha de energía fue 3.07 eV [48].

#### 1.3.4. $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

##### 1.3.4.1. Composición y estructura cristalina

Este compuesto contiene 13.04% atómico de Nb. Zhou et al. [35] mencionaron que la estructura del compuesto  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  fue primeramente estudiada por Aurivillius (1950), luego por Gopalakrishnan (1984) quien observó una estructura relacionada a las fases tipo Aurivillius  $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ , las cuales son perovskitas compuestas por capas con estructuras intercaladas periódicamente, entre las cuales se encuentran capas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ ; éstas fases son de interés por sus propiedades ferroeléctricas. Este modelo fue adoptado por Takenaka et. al. [49] y Tahara et al. [38], el cual será explicado más adelante. Roth y Waring [34] en su trabajo acerca del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  reportan que la estructura del niobato de proporción 5:3 es tetragonal, pero que no logran indexar todos los picos del patrón de DRX con esa suposición, por lo que dicen que la estructura era probablemente tetragonal distorsionada.

Zhou et al. [35] reportaron que este el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  está dentro del intervalo de composiciones con estructura tipo IV, la cual es particularmente evidente en la composición de 33.3% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . La describieron como una superestructura tetragonal  $1 \times 1 \times 8$  basada en la fluorita, con parámetros  $a=b=5.25 \text{ \AA}$  y  $c=44.0 \text{ \AA}$ . La estructura tipo IV no es perfectamente ordenada, aunque ni este tipo ni la tipo III muestran cambios en la posición de los máximos de

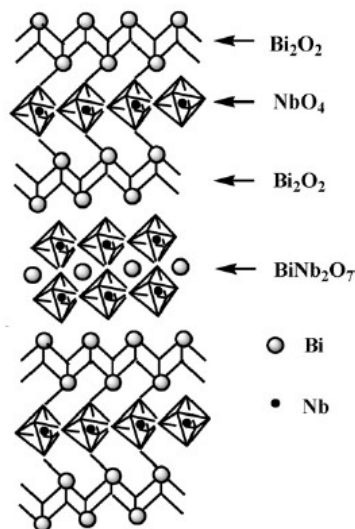


difracción con la composición, algo característico en la estructura tipo II. Sin embargo, el ordenamiento de la estructura tipo IV se diferencia del ordenamiento de las tipo II y III, aun cuando los patrones de difracción de electrones muestren que es una estructura basada en fluorita, pues solo pocos elementos de la estructura original de fluorita permanecen en la tipo IV.

Por su parte, Ling et al. [39] determinaron por difracción de electrones que el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  (35.7% molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), tiene una temperatura máxima de estabilidad (1020 °C), por encima de la cual da origen a una mezcla de fases una con estructura tipo III y el polimorfo de  $\text{BiNbO}_4$  estable a alta temperatura, denotado por ellos como  $\text{BiNbO}_4$  (H), ver Figura 6. Esta temperatura difiere con la reportada por Roth y Waring [34] (1193 °C). También, señalan que la fase tipo IV tiene una estructura inconmensurablemente modulada en una dimensión y que es muy cercana a una red tetragonal centrada en el cuerpo; pero ellos la reportan como monoclinica centrada en el cuerpo de grupo espacial I112.

Takenaka et al. [49] usaron el modelo de capas (BLSO por sus siglas en inglés *bismuth layer-structure oxides*) para describir la estructura de este niobato. Mencionan que aunque ya se había reportado el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , no se había discutido como una estructura del tipo de mezcla de capas (MBLSO) que se apilan a lo largo el eje  $c$  simbolizada como:  $|(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}||(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}|$ , donde cada término entre  $||$  representa una estructura de capas. Si  $m=1$ ,  $n=2$ ,  $A=\text{Bi}$  y  $B=\text{Nb}$  entonces se obtiene  $|(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{NbO}_4)^{3-}||(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{BiNb}_2\text{O}_7)^{1-}|$ . Cada término no tiene neutralidad eléctrica pero el conjunto sí, esto permite mantener la dielectricidad. Los patrones de DRX mostraron casi una sola fase de estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a=5.46$  Å,  $b=5.34$  Å y  $c=21.0$  Å. El parámetro  $c$  aumentó con el incremento de los valores de  $m$  para los BLSO y  $(m,n)$  para la mezcla de capas (MBLSO), se observó que el valor de  $c$  de la MBLSO es muy cercana a la suma de los parámetros  $c$  de los dos BLSO. En la Figura 7 se muestra el modelo de mezcla de capas. Sin embargo, la indexación en el patrón de DRX hecha por Takenaka et al. [49] fue incompleta y poco precisa. Tahara et al. [38] hicieron el refinamiento de un patrón de difracción de neutrones y determinaron de manera precisa que el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  es ortorrómbico, de grupo espacial (Pnc2, No. 30), con parámetros de red  $a=21.011(4)$  Å,  $b=5.473(1)$  Å and  $c=5.463(1)$  Å, los índices en el patrón de difracción fueron asignados a todas las reflexiones del patrón de DRX que también adquirieron, y también estimaron las posiciones atómicas y las distancias de los enlaces químicos, esta

información está en la ficha ICSD #245707 de la base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas. Estos últimos datos estructurales son los que se usaron en este proyecto para la identificación y estudio vibracional de esta fase.



**Figura 7.** Modelo estructural de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  como mezcla de capas (MBLSO) [14].

#### 1.3.4.2. Propiedades

Por su estructura relacionada a la de las fase tipo Aurivillius, este compuesto fue estudiado por sus propiedades ferroeléctricas. Takenaka et al. [49] sintetizaron esta fase por reacción en estado sólido y encontraron que tiene un comportamiento ferroeléctrico débil, y también muestran que tiene una permitividad dieléctrica muy alta, con valores alrededor de 250 a frecuencias entre 1 a 10 MHz. Valores similares de permitividad dieléctrica se han reportado para este compuesto en forma de nanocristales en una matriz amorfa preparado como película delgada; la descripción de estos reportes serán retomados en secciones posteriores.

Existen trabajos sobre la evaluación fotocatalítica de la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  para la degradación de diferentes moléculas orgánicas y también para la generación de hidrógeno a partir de la fotodisociación de la molécula del agua. En la Tabla 5 se muestra el resumen de los trabajos mencionados, donde se indica el valor de la brecha de energía para este niobato, y donde también se observa que casi siempre se ha utilizado dopado o haciendo una hetero-unión con otro material para mejorar la eficiencia del proceso.

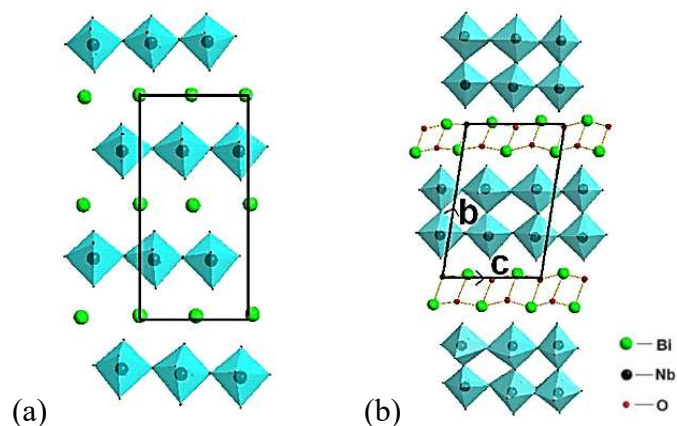
**Tabla 5.** Resumen de reportes acerca del desempeño de la fase Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> como catalizador en procesos fotoinducidos.

Compuesto	Proceso o molécula a degradar	Radiación	Brecha de energía (eV)	Autores	Referencia
Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	Desdoblamiento de agua	UV	3.25	Gurunathan et al.	[9]
Ag/Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	Tetrabromobisfenol A en agua	UV-Visible	2.92	Guo et al.	[50]
Pt/ Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	Naranja de Metilo en agua, y p-nitrofenol en agua	UV-Visible	2.94 y 3.06, depende de la morfología de las nanopartículas.	Chen et al.	[51]
Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> dopado con Y <sup>3+</sup>	Ornidazol en agua	Visible	2.98	Zhao et al.	[52]
Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> /C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Naranja de metilo en agua, 4-clorofenol	Visible	2.90	Zhang et al.	[53]

### 1.3.5. BiNbO<sub>4</sub>

#### 1.3.5.1. Composición y estructura cristalina

Este niobato tiene 16.67 % atómico de Nb. Como se mencionó en la sección 1.2, Roth y Waring [34] reportaron la existencia de dos polimorfos denotados como  $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub> para la fase de estructura ortorrómbica estable desde temperatura ambiente hasta 1020 °C cuyos parámetros de red son  $a=4.890$  Å,  $b=11.70$  Å y  $c=5.675$  Å, y como  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> para la fase de estructura triclinica estable desde 1020 hasta 1245 °C (punto de fusión) y de parámetros de red  $a=7.61(1)$  Å,  $b=5.53(6)$  Å,  $c=7.91(9)$  Å,  $\alpha=89.88^\circ$ ,  $\beta=77.43^\circ$  y  $\gamma=87.15^\circ$ . En la Figura 8 se muestra la esquemáticamente las estructuras de los polimorfos del niobato BiNbO<sub>4</sub>.



**Figura 8.** Esquemas de las estructuras cristalinas de las fases (a)  $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub>, ortorrómbica; (b)  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>, triclinica. Los octaedros representan los grupos NbO<sub>6</sub> [54].

Este niobato ha sido estudiado por varios investigadores que lo han sintetizado por la técnica de reacción en estado sólido. Plonska et al. [55] estudiaron la influencia del método de sinterización sobre la estructura, obtuvieron la fase ortorrómbica por debajo de 1050 °C con parámetros de red  $a=b=5.6720\text{Å}$  y  $c=4.9730\text{Å}$ , y la triclinica a mayores temperaturas. Observaron que el volumen de la fase triclinica es menor que el de la ortorrómbica, y sugieren que la adición de dopantes puede disminuir la temperatura de sinterizado.

Lisinska – Czekaj y Czekaj [56] sintetizaron y obtuvieron la fase  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  en coexistencia con otras fases después de sinterizar a 870 y 910 °C, el porcentaje de fases secundarias disminuyó con la temperatura de sinterización. Y obtuvieron la fase  $\beta\text{-BiNbO}_4$  pura después de sinterizar a 1050 y 1080 °C. Czekaj et al. [57] estudiaron el efecto del exceso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y de la temperatura de sinterizado sobre la estructura y morfología de  $\text{BiNbO}_4$  al ser sintetizado por reacción en estado sólido. Por DTA observaron que la transformación de  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  en  $\beta\text{-BiNbO}_4$  ocurrió a 1067 °C, y este último polimorfo se fundió a 1186 °C. Por método de refinamiento de Rietveld determinaron los parámetros de red de  $\alpha\text{-BiNbO}_4$ ,  $a= 5.679\text{-}5.680\text{ Å}$ ,  $b=11.710\text{-}11.712\text{ Å}$  y  $c=4.982\text{-}4.983\text{ Å}$ .

La fase triclinica se ha obtenido a temperaturas menores a 1020 °C mediante otros métodos de síntesis diferentes a la reacción en estado sólido. Wang et al. [58] sintetizaron esta fase por el método de sol-gel partiendo de los precursores: citrato de Bi y citrato de Nb, la fase  $\beta\text{-BiNbO}_4$  fue obtenida al calcinar a 600 °C. Ullah et al. [18] mencionan que también el niobato  $\text{BiNbO}_4$  ha sido sintetizado a bajas temperaturas por co-precipitación, y partiendo de precursores poliméricos.

#### *1.3.5.2. Propiedades*

El niobato  $\text{BiNbO}_4$  ha sido evaluado como catalizador en diferentes tipos de proceso fotoinducidos. En la Tabla 6 se muestra un resumen de los trabajos de investigación mencionados y se incluye el valor de brecha de energía del  $\text{BiNbO}_4$  en sus dos polimorfos o mezcla de éstos. La brecha de energía de la fase ortorrómbica  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  como película delgada fue estimada por Kang et al. [48] mediante elipsometría espectroscópica y su valor está entre 3.06 y 3.15 eV.

**Tabla 6.** Resumen de reportes de evaluación de actividad fotocatalítica de BiNbO<sub>4</sub>.

Compuesto	Molécula que degrada	Radiación	Brecha de energía de BiNbO <sub>4</sub> (eV)	Autores	Referencia
$\alpha$ -BiNbO <sub>4</sub> puro (ortorrómbico), y Bi <sub>2</sub> MNbO <sub>7</sub> con M=Ga, Al, In, Y, Fe y tierras raras	Desdoblamiento de Agua	Visible	2.6	Zou et al.	[10]
$\alpha$ -BiNbO <sub>4</sub> puro y con Pt	Desdoblamiento de Agua	UV	2.8	Dunkle et al.	[59]
$\alpha$ -BiNbO <sub>4</sub> dopado con N y Mo	Desdoblamiento de Agua	Visible	2.55	Nisar et al.	[15]
$\alpha$ - + $\beta$ -BiNbO <sub>4</sub> puros, y dopado con N, Ba, Ga	Tolueno (100 ppm) en Aire	UV-Visible	2.93 (mezcla de polimorfos)	Ullah et al.	[18]
$\beta$ -BiNbO <sub>4</sub>	Violeta de Metilo	Visible	2.78	Zhai et al.	[60]
$\alpha$ - + $\beta$ -BiNbO <sub>4</sub>			2.88-2.91 (mezcla de polimorfos)		

En otros artículos que no son acerca de la evaluación fotocatalítica se reporta el valor de brecha determinado para la fase  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> en polvo como 3.05 eV [61], por cálculos teóricos como 3.73 y 3.15 eV para las fases  $\alpha$ - y  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>, respectivamente [62], y Balamurugan et al. [63] determinaron experimentalmente un valor de brecha de 3.2 eV para la fase ortorrómbica en polvo sintetizada con el fin de estudiar su aplicación como sensor de gases. Ding et al. [64] reportaron el cálculo teórico de varias propiedades ópticas y electrónicas de la fase  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>, entre otros compuestos del tipo BiMO<sub>4</sub> (M=V, Ta), y el valor de brecha de energía prohibida resultó entre 2.64 y 3.69 eV dependiendo de la aproximación considerada.

### 1.3.6. Otras fases reportadas

Krok et al. [6] sintetizaron Bi<sub>7</sub>Nb<sub>2-2x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>15.5-2x</sub>, con  $0.0 \leq x \leq 1.0$ , mediante reacción en estado sólido, para estudiar la distribución de los iones de oxígeno y la conductividad. Por DRX y difracción de electrones determinaron que la estructura de Bi<sub>7</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>15.5</sub> (8.16 % atómico de Nb) tenía simetría del grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  pero con ordenamiento de superred, y el parámetro de red calculado fue de  $a = 5.4778 \text{ \AA}$ . El número de coordinación de los cationes de Bi<sup>3+</sup> fue de 4.62 a temperatura ambiente.

Holdynski et al. [7] sintetizaron el niobato Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8.5</sub> (7.41% atómico de Nb) por reacción en estado sólido. Mediante DRX y difracción de neutrones determinaron que a temperatura ambiente la estructura del compuesto Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8.5</sub> tiene estructura tipo II, y tipo III como

secundaria. El parámetro de modulación inconmensurable fue calculado como 0.388, similar al de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  tipo II. También estudiaron la variación térmica de la estructura en  $\text{Bi}_4\text{NbO}_{8.5}$  por DRX in situ, el niobato mostró una transición parcial de tipo II a tipo III a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  con alta presión parcial de oxígeno y fue cúbica tipo II hasta los  $950\text{ }^\circ\text{C}$  a menor presión parcial. Por análisis termo-gravimétrico determinaron que hubo variaciones en el peso, y en consecuencia en la estequiometría del compuesto cambió específicamente en el contenido de oxígeno:  $\text{Bi}_4\text{NbO}_{8.5-d}$ ,  $d=0.10$  y  $0.05$  son los cambios de oxígeno respecto al calentamiento inicial y a los primeros 200 min del recocido, respectivamente. Por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés, *X-ray photoelectron spectroscopy*) se observó una buena correspondencia de las energías del orbital 4f del Bi con las reportadas por lo que dicen que no hubo reducción en el  $\text{Bi}^{3+}$ , pero la energía del orbital  $3d_{5/2}$  de Nb no se corresponde a ningún óxido de niobio puro reportado; y además concuerda muy bien con los valores reportados de otros niobatos donde la no estequiometría del oxígeno es una característica común. Entonces, sí hubo un grado de reducción de Nb, y posiblemente la transición de fase se deba al cambio en la estequiometría.

Las conductividades de estas dos fases no comunes fueron incluidas en la Tabla 2, porque ambas tienen estructura cristalina tipo II y sus porcentajes atómicos de Nb pertenecen al intervalo de soluciones sólidas con ese tipo de estructura.

## 1.4. SÍNTESIS COMO PELÍCULAS DELGADAS

A continuación se hace un resumen cronológico de los trabajos de investigación reportados acerca de la preparación de películas delgadas de óxidos ternarios de bismuto y niobio. Además se clasificaron por la naturaleza del método de depósito de películas delgadas, métodos físicos de agregación atómica como ablación por láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés, *pulsed laser deposition*) o pulverización catódica, y métodos químicos. Se podrá observar que las fases reportadas como películas delgadas son:  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$ .

### 1.4.1. Depósito por métodos físicos de agregación atómica

Chattopadhyay et al. [21] prepararon películas de  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  policristalinas mediante PLD a partir de un blanco de  $\text{BiNbO}_4$  fabricado por reacción en estado sólido y posterior sinterización. Las películas fueron cristalinas cuando calentaron los sustratos por encima de

600 °C, a menores temperaturas resultaron amorfas. Ellos observaron que las películas mostraron carácter ferroeléctrico cuando el espesor fue menor de 600 μm, el cual no es característico de este compuesto. Concluyeron que la preparación de materiales en películas delgadas puede hacer que estos materiales muestren propiedades diferentes a las que mostraría en volumen.

Park et al. [22] partieron de un blanco de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  para depositar películas delgadas por PLD sin calentamiento de los sustratos, los cuales eran poliméricos. Ellos asumieron que sus películas tienen igual composición que el blanco, y observaron que sus películas fueron amorfas. Evaluaron las propiedades dieléctricas de las mismas y optimizaron el espesor de las mismas para tener una alta permitividad dieléctrica y el menor valor posible de pérdida dieléctrica, el espesor óptimo fue 200 nm con una permitividad de 47 y pérdidas dieléctricas de 0.6%. Concluyeron que sus películas eran una opción para dieléctricos en capacitores embebidos en circuitos impresos, cuya línea de producción trabaja a menos de 200 °C.

Cho et al. [23] depositaron películas delgadas de niobato de bismuto mediante la técnica de Magnetron sputtering con radiofrecuencia (RF) sobre sustratos con multicapas de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100). El blanco utilizado fue de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  de 3" de diámetro preparado por reacción en estado sólido. Las condiciones de depósito fueron: potencia 100W, temperaturas de sustrato entre temperatura ambiente y 600 °C, atmósfera reactiva con proporción Ar:O<sub>2</sub> entre 7:3 y 4:1, presión de trabajo 8.5 mTorr. Las películas depositadas fueron de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  amorfas cuando la temperatura de los sustratos fue  $\leq 300$  °C, aunque contenían cristales de 4-5 nm observados por TEM. Entre 450 y 550 °C las películas fueron de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  cristalino, aunque el patrón de DRX mostró pocos picos, y cuando la temperatura de sustratos fue 600 °C la fase presente en las películas fue  $\text{BiNbO}_4$ ; mencionan que la posible causa del cambio de composición fue la volatilización del Bi. Su objetivo fue estudiar las propiedades dieléctricas de estas películas para su posible aplicación como capacitor metal-aislante-metal (MIM por sus siglas en inglés, *metal-insulator-metal*) en RF, y lo realizaron mediante la medición de capacitancia, de reflexión compleja y de corriente de fuga. Midieron la diferentes películas y concluyeron que la condición óptima fue la temperatura de sustratos de 300 °C y Ar:O<sub>2</sub> = 4:1.

Reportaron otro trabajo [65] donde depositaron películas a las condiciones optimizadas pero a diferentes espesores y las evaluaron desde el punto de vista dieléctrico, la permitividad

dieléctrica no varió ni con la frecuencia de medición ni con el espesor de las películas, y su valor fue 70, relativamente alto y explicado por la presencia de los nanocristales. El comportamiento fue similar para las pérdidas y el máximo valor fue 2%. La densidad de corriente de fuga no varió significativamente con el espesor de las películas, y sus valores satisfacen los requerido para la aplicación en capacitores MIM, y para ser parte de capacitores analógicos de precisión. Concluyeron que las películas amorfas de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  pueden ser usadas en capacitores MIM de alto rendimiento.

El mismo grupo de investigación viendo que las propiedades de las películas depositadas por pulverización catódica fueron buenas, decidió preparar y evaluar películas de niobatos de bismuto por PLD sobre el mismo sustrato [24]. Partieron de un blanco de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , y variaron la temperatura de sustrato desde temperatura ambiente hasta 700 °C y la presión parcial de oxígeno, también doparon con Mn. Para la presión parcial de  $\text{O}_2$  de 200 mTorr las películas fueron amorfas cuando la temperatura de sustrato fue menor o igual a 300 °C, a 400 °C la fase presente fue  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , a 500-550 °C fue  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y a 700 °C fue  $\text{BiNbO}_4$ . En otro trabajo, este grupo de investigación reportó la caracterización de la estructura y de las propiedades ópticas, mediante elipsometría espectroscópica, de películas depositadas por PLD [48]. Ellos variaron la temperatura de sustrato desde temperatura ambiente hasta 500 °C, y evaluaron las películas antes y después de realizar un tratamiento térmico rápido a 600 °C durante 5 minutos. Las películas fueron cristalinas cuando se depositaron sobre los sustratos a 500 °C, y todas se mostraron cristalinas después del tratamiento térmico. El niobato de bismuto cristalino obtenido sin tratamiento térmico fue el  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , y luego de tratamiento térmico el dominante fue el  $\text{BiNbO}_4$ . Los valores de brechas de energía fueron determinados fueron 3.07 eV para la fase con menos niobio, y 3.06-3.15 eV para la otra. El índice de refracción  $n$  y el coeficiente de extinción  $k$  aumentaron después del recocido por el incremento de la densidad de las películas, y también explican que  $n$  incrementó por la cristalización del material.

Existe otro grupo de investigación que sintetizó películas de óxidos ternarios de Bi y Nb por pulverización catódica, ellos realizaron co-depósitos a partir de dos blancos: Nb y Bi, en una atmósfera reactiva con oxígeno, y la temperatura de sustrato fue 500 °C. Mantuvieron fija la potencia aplicada al blanco de Nb (400 W) y variaron la potencia aplicada al blanco de Bi desde 0 a 100 W; ellos estudiaron el efecto del Bi sobre el óxido de niobio. Las películas de óxido de niobio obtenidas fueron de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; éstas fueron cristalinas en ausencia del Bi, pero con la adición



del segundo elemento perdieron la cristalinidad. Por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS (por sus siglas en inglés *X-ray Photoelectronic Spectroscopy*), observaron que los enlaces químicos del Nb cambiaron con la adición de Bi y la transmitancia en UV-Vis cambió levemente con la adición del Bi [25].

#### 1.4.2. Depósito por métodos químicos

Jeon et al. [66] prepararon  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  amorfo con nanocristales de  $\sim 6\text{nm}$  embebidos mediante depósito por vapor químico metal-orgánico de baja temperatura, sobre níquel recubierto de silicio. Los precursores fueron  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2)_3$  y  $\text{Nb}[\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5][\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ , cuya temperatura de descomposición es  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . Calentaron los precursores entre  $200$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$  para descomponerlos y formar nanoracimos o *nanoclusters* para que se depositaran sobre los substratos. Su objetivo era lograr hacer películas delgadas de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  a baja temperatura para aplicaciones como componente de circuito integrado en sistemas micro y nanoelectrónicos sobre substratos poliméricos, porque en volumen esa fase presenta buenas propiedades dieléctricas. Después, procedieron a realizar los depósitos de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  sobre polímeros transparentes recubiertos con óxidos conductores transparentes [67] y midieron propiedades de resistividad eléctrica durante ensayos de doblado para demostrar que las películas también eran flexibles y la transmitancia de las películas; los resultados demostraron que las propiedades se mantenían y que la transmitancia fue del 80% a  $550\text{ nm}$ . Concluyeron que esas películas podrían funcionar en dispositivos electrónicos flexibles y que requieran recubrimientos transparentes.

Siguiendo con el interés de preparar niobatos de bismuto a bajas temperaturas como películas delgadas por sus buenas propiedades dieléctricas y para su aplicación como dieléctrico en circuitos impresos en los últimos dos años se han publicado trabajos de depósito de películas por métodos químicos. Onoue et al. [68] depositaron películas delgadas por la técnica de solución química usando un sistema de recubrimiento rotatorio (o *spin coating*) usando como precursores Bi-2-etilhexanoato y Nb-2-etilhexanoato en proporción 1:1. Luego de hacer un recocido a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 20 min obtuvieron un niobato a que asignaron la fórmula química  $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_x$  y que tiene estructura de pirocloro, en coexistencia con la fase triclinica  $\beta\text{-BiNbO}_4$ . Luego, estas películas con mezcla de fases las usaron como blanco para hacer pulverización catódica a temperatura ambiente y comprobar si por un método convencional de depósito reproducían la obtención del niobato con estructura tipo pirocloro, y después de un recocido, a iguales condiciones que el descrito anteriormente, obtuvieron películas con mezcla de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$

amorfo y nanocristalino, no el niobato  $\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_x$ . Evaluaron las películas obtenidas por solución química y por pulverización catódica, y concluyeron que las propiedades dieléctricas fueron mejores en las películas preparadas por el método químico, y que el método químico no es simplemente un sustituto de métodos convencionales de preparación de películas sino que permite obtener nuevas fases. Este mismo grupo reportó otro trabajo [69] donde evaluaron in-situ la evolución estructural de las películas preparadas por solución química, y observaron que las películas fueron amorfas a temperaturas de tratamiento térmico  $\leq 500$  °C, entre 550 y 580 °C fueron cristalinas con una mezcla de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  y la fase con estructura de pirocloro reportada en el trabajo anterior, y por encima de 590 hasta 700 °C la fase presente fue  $\beta\text{-BiNbO}_4$ . En otro trabajo variaron las proporciones entre los precursores y obtuvieron nuevamente las fases  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  y la de estructura tipo pirocloro que describen como similar a  $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Nb}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_7$ , pero con el Nb sustituyendo al Zn [70].

Otro grupo de investigación [71] también ha depositado películas por el método de precursor polimérico con recubrimiento rotatorio a bajas temperaturas y con un recocido posterior entre 700 y 860 °C en aire por 2 h. Realizaron 5 y 10 ciclos de recubrimiento – recocido para obtener las películas finales, las cuales mostraron una mezcla de la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  con sus dos estructuras posibles, tipo II y tipo III. También probaron dos sustratos: Pt y  $\text{LaNiO}_3$ , ambos funcionaron como electrodo inferior para hacer mediciones eléctricas en sección transversal usando como electrodo superior una película de oro. Llegaron a la conclusión de que el sustrato de óxido mejora la cristalinidad y disminuye las pérdidas dieléctricas, pero hace que las películas sean menos conductoras.

## CAPÍTULO 2. TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN

### 2.1. TÉCNICA DE PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS: CO-DEPÓSITO POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA CON MAGNETRÓN.

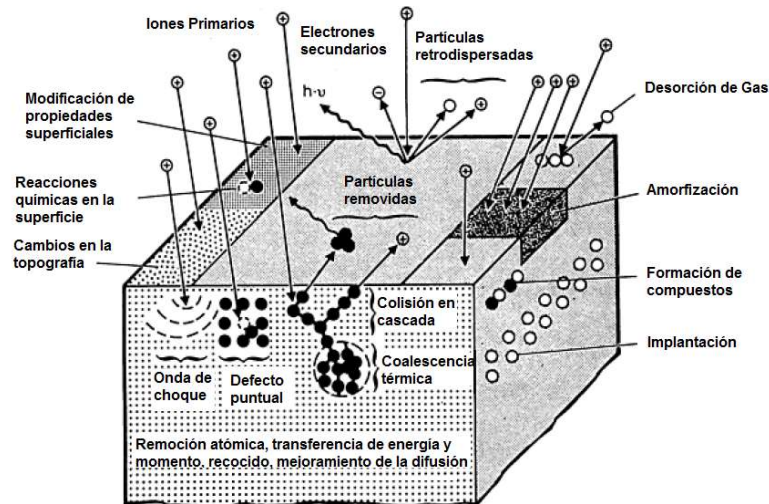
#### 2.1.1. Principio físico de la pulverización catódica

La pulverización catódica, o conocida en inglés como *Sputtering*, es un método de preparación de películas delgadas perteneciente a la clasificación de procesos de depósito por vaporización física (PVD, por sus siglas en inglés *Physical Vapor Deposition*). El principio físico de esta técnica involucra la vaporización física, no térmica, de átomos de un material sólido (blanco) por la transferencia de momento proveniente de partículas energéticas que colisionan con átomos de la superficie del blanco [72]. Las partículas energéticas son iones de gas, acelerados hacia el blanco por un campo eléctrico; estos iones proceden de un plasma, el cual se define como un gas cuasi-neutral débilmente ionizado que exhibe un comportamiento colectivo en presencia de campos electromagnéticos aplicados y que está conformado por electrones, iones, átomos excitados y neutros o especies moleculares [73].

La remoción de átomos del blanco ocurrirá cuando iones provenientes del plasma tengan suficiente energía para romper enlaces, y al chocar con la superficie causarán colisiones en cascada comenzando por un átomo de la superficie hasta que algún otro átomo en la superficie sea eyectado. Esto implica que hay una energía umbral para que el proceso pueda ocurrir. Durante el proceso de pulverización catódica hay muchos fenómenos adicionales a la remoción de átomos de la superficie del blanco, como se representan gráficamente en la Figura 9. Estos fenómenos suceden dependiendo de la energía de los iones que colisionen con la superficie. La energía de los iones acelerados hacia el blanco está entre 40 eV y 50 keV, y dependiendo de los valores de energía ocurrirán diferentes fenómenos que se mencionan a continuación en orden creciente según la energía asociada: régimen de baja energía, régimen de golpe o *knock-on*, colisiones en cascada o implantación [74]. Los átomos expulsados tienen una energía entre 5 y 10 eV, la cual es usada para llegar hasta el sustrato donde ocurrirá la condensación.

La razón entre el número de átomos removidos y el número de iones incidentes se denomina rendimiento de pulverización (*sputter yield*), y éste dependerá principalmente de los enlaces químicos de los átomos del blanco, la energía transferida en la colisión y el ángulo de incidencia

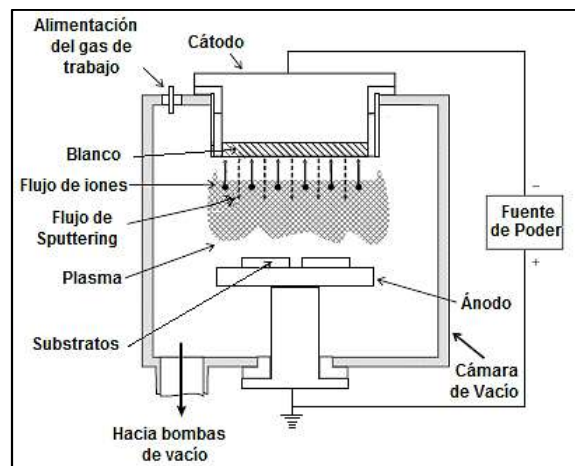
de las partículas energéticas incidentes. Cabe destacar que solo el 5-10% de la energía de los iones incidentes es transferido para el proceso de expulsión de átomos del blanco, el resto se disipa en forma de calor; por esta razón es importante la refrigeración del blanco en un proceso que implique pulverización catódica.



**Figura 9.** Fenómenos que ocurren durante el proceso de pulverización catódica. [75]

### 2.1.2. Co-depósito de películas delgadas por pulverización catódica

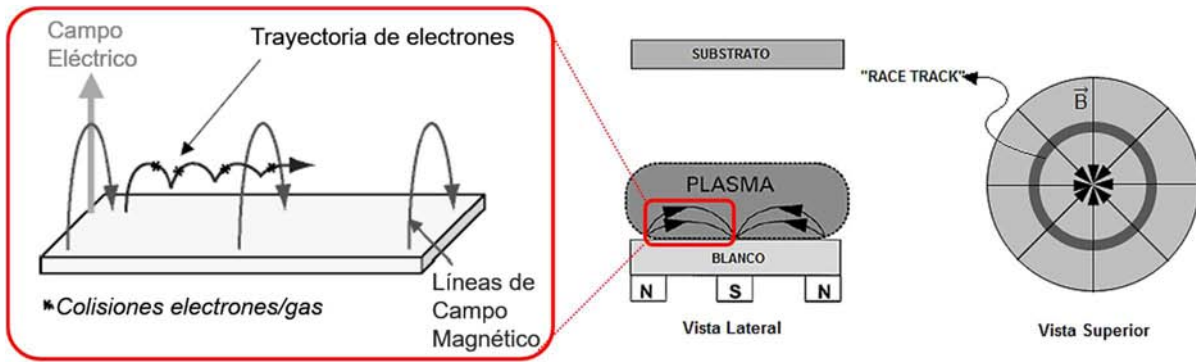
El proceso del depósito de películas delgadas por pulverización catódica puede ser fácilmente comprendido con la explicación del sistema básico de esta técnica, la configuración conocida como diodo plano. Este arreglo consta de un solo blanco, el gas inerte inyectado dentro de la cámara de depósito y la corriente eléctrica continua (CC) aplicada al blanco. En la Figura 10 se esquematiza el sistema.



**Figura 10.** Sistema de pulverización catódica de diodo plano: aplicación de corriente continua, gas inyectado no reactivo [74].

En este sistema se inyecta un gas no reactivo dentro de la cámara, el cual forma un plasma cuando se aplica una diferencia de potencial entre el blanco (cátodo) y el resto de la cámara incluyendo a los substratos, que serían el ánodo. Los iones del gas en el plasma tienen carga positiva y serán atraídos por el cátodo, estos colisionarán contra el blanco, y aquellos con suficiente energía cinética removerán a los átomos de la superficie, como se discutió en la sección anterior; además, el impacto causará la emisión de electrones secundarios desde el blanco, estos son primordiales para que el plasma no se extinga porque son acelerados hacia el plasma y mantienen el proceso de ionización del gas. Los átomos expulsados llegarán al sustrato y allí se enlazarán con los átomos superficiales del sustrato o con otros átomos que sean parte de la película que crece; para llegar al sustrato deben atravesar un ambiente de presión reducida, que maximice el camino libre medio, distancia entre colisiones, y consecuentemente minimice la termalización que es la pérdida de energía por colisiones.

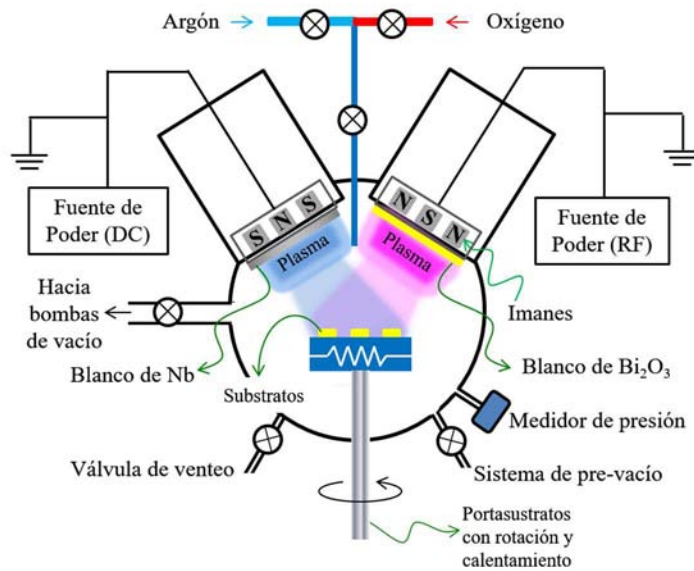
Existen otros tipos de configuraciones en los sistemas para depositar películas delgadas por la técnica de pulverización catódica. Al cátodo o soporte del blanco se le pueden adicionar imanes o magnetrones, lo que permite confinar la zona de formación del plasma, y como resultado su densidad aumenta sin requerir la aplicación de altos voltajes ni altas presiones. El confinamiento del plasma es una consecuencia del efecto de la fuerza de Lorentz sobre los electrones libres y secundarios emitidos desde el blanco. Cuando los electrones son acelerados por la diferencia de potencial, la componente del campo magnético paralela a la superficie del blanco cambia la trayectoria de los electrones, pasa de ser lineal a helicoidal; entonces, los electrones se mantienen dentro de una región (Ver Figura 11). En el caso de blancos planos de forma circular, los magnetrones son arreglados de forma que un polo se ubica en el centro del blanco, y el otro polo es formado por un anillo de imanes en el borde del blanco, como se muestra en la Figura 11. La desventaja de esta configuración es la erosión localizada del blanco que forma un surco (*race track*), en consecuencia se desaprovecha un área significativa de la superficie del blanco.



**Figura 11.** Representación esquemática de la configuración de los blancos con magnetrones en el arreglo circular plano.

En el caso de este proyecto de investigación se utilizará un sistema de co-depósito, el cual permite la remoción simultánea de diferentes especies atómicas a partir de dos blancos. Una de las ventajas de utilizar dos o más blancos es que las fuentes de energía pueden ser independientes, lo que permite variar y ajustar las proporciones entre las sustancias removidas de los blancos y consecuentemente la composición de las películas; mientras que cuando hay un solo blanco de un compuesto con estequiometría fija podría no reproducirse esa composición en las películas, porque dependerá del rendimiento de pulverización catódica de cada elemento que compone al mismo y no es trivial conocer en qué momento se alcanza un estado estacionario para poder reproducir la estequiometría del blanco. Otra ventaja de usar co-depósito con dos o más blancos independientes es el ahorro de la fabricación de un blanco de un compuesto de estequiometría específica, la cual es complicada y costosa. Al usar un sistema de co-depósito con dos blancos o más se debe tener en cuenta que los blancos serán contaminados, debido a que cada uno de ellos actúa como sustrato para el depósito del otro material; se sugiere el uso de una barrera física entre los blancos para evitar esta contaminación y así tener un mejor control en la composición de las películas.

En este proyecto se erosionaron dos blancos simultáneamente, uno aislante ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y otro conductor (Nb metálico), al primero se le aplicó corriente alterna (CA) a frecuencia de radio (RF) equivalente a 13.56 MHz, y al segundo blanco se le aplicó corriente continua (CC). Además, se inyectó argón y oxígeno, éste último es un gas reactivo, y ambos blancos tuvieron magnetrones. La representación esquemática del sistema usado para la preparación de películas en este proyecto se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Esquema de sistema de co-depósito por pulverización catódica usado en este proyecto.

La razón de aplicar corriente alterna a frecuencia de radio al blanco de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la eliminación de carga acumulada en la superficie del material aislante, como consecuencia del bombardeo de iones de Ar<sup>+</sup> y la emisión de electrones secundarios hacia el plasma, con la inversión de la polaridad del voltaje en cada semiciclo. Los electrones son los que responden a los cambios de polaridad y su trayectoria oscilante permite que el plasma pueda mantenerse. Los iones por tener más masa no responden a ese cambio de polaridad, pero la razón por la que llegan al blanco y pueden arrancar especies del mismo se debe a la atracción electrostática hacia el blanco aun cuando hay cambios de polaridad. Esto se debe a que en una configuración asimétrica, donde el blanco tiene menor área que el resto del sistema (cámara + sustratos), la corriente iónica será proporcional al área mientras que la corriente de electrones es independiente, de manera que el blanco recibirá menor corriente iónica que electrónica, y como entre la fuente de energía RF y el blanco hay un capacitor acoplador que se carga negativamente, éste bloquea el paso de los electrones y el blanco tendrá una carga neta o polarización negativa, la cual atraerá a los iones del plasma [76].

En el párrafo anterior se mencionó que los electrones son los que responden a los cambios de alta frecuencia de polaridad porque son más ligeros que los iones, y son los electrones los encargados de neutralizar la carga positiva adquirida por la superficie del blanco, debido a la acumulación de iones del plasma atraídos al blanco; los iones llegarán a la superficie del blanco después de varios ciclos. Al igual que en CC, el plasma puede mantenerse por la emisión de

electrones secundarios cuando hay cambios de polaridad a RF, pero existe otro mecanismo más importante y dominante, y este es la ganancia de energía de los electrones al ser reflejados por la barrera de potencial que se crea entre la superficie del blanco y el cuerpo del plasma, esa ganancia será suficiente para que los electrones regresen al plasma y sigan ionizando al gas.

También, se aplicó la técnica con atmósfera reactiva, por la inyección de oxígeno conjuntamente con el argón. El oxígeno se introdujo dentro de la cámara para que reaccionara con las especies metálicas removidas para la producción de óxidos. Aunque podría pensarse que el oxígeno se introduciría solo para oxidar al niobio pues el otro blanco es un óxido, se ha comprobado que es necesaria la inyección de este gas dentro de un sistema donde se erosione un blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  porque de lo contrario se obtienen películas de bismuto metálico [27], se requiere compensar la pérdida de oxígeno durante los depósitos. Una posible explicación a la pérdida de oxígeno cuando se erosiona un blanco de óxido de bismuto es la disociación de sus moléculas, o enlaces Bi-O, al ser impactadas por los iones provenientes del plasma de manera que se arrancan a los átomos de Bi y O por separado. El oxígeno por ser un elemento más ligero podría ser desalojado rápidamente mediante el sistema de bombeo y consecuentemente la mayoría de especies que se condensan sobre el substrato serían átomos de bismuto. Aun cuando haya que compensar la pérdida de oxígeno al usar un blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , se decidió su uso porque el punto de fusión de este óxido (830 °C) es mayor al del Bi metálico (271 °C), y se corre el riesgo de que el blanco de Bi se funda por el calentamiento del mismo durante el proceso de pulverización catódica, inclusive si se cuenta con un sistema de refrigeración.

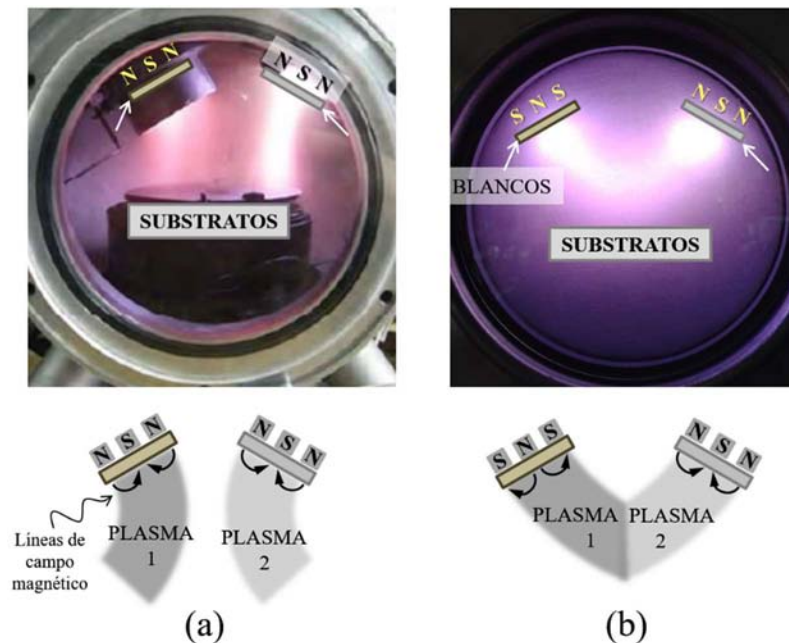
### 2.1.3. Parámetros principales en el depósito por pulverización catódica con magnetron

El sistema debe tener un vacío menor a  $10^{-3}$  Pa, porque esto permitirá reproducir el ambiente para la formación del plasma, evitar contaminantes y porque se aumenta el camino libre medio de las especies provenientes del blanco para garantizar su llegada al substrato. Antes y durante el depósito se deben planificar y controlar los siguientes parámetros:

- Densidad del plasma: esta determina la densidad de iones energéticos que remueven átomos del blanco, y en consecuencia tiene un efecto sobre la tasa de depósito.
- Presión: es un factor que determinará el camino libre medio de las especies removidas desde el blanco, que influye en la tasa de depósito [72].



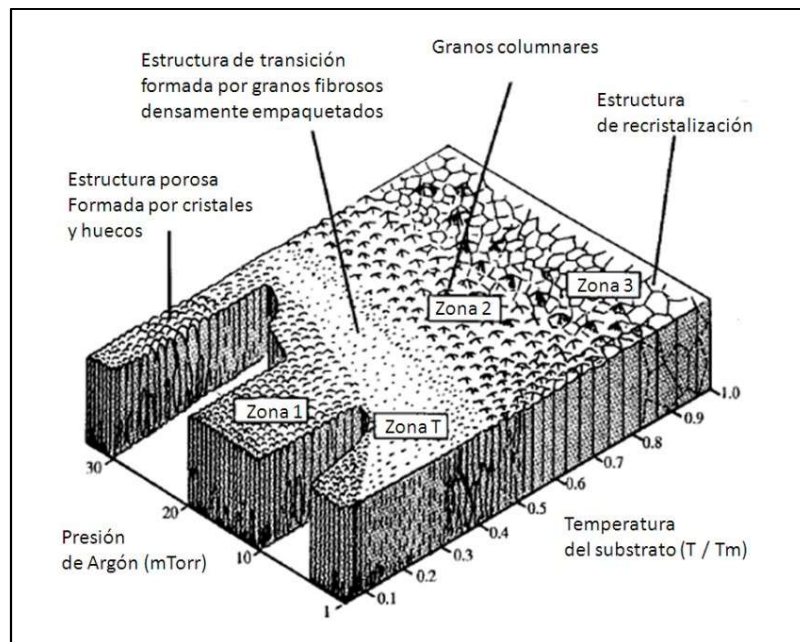
- Composición y flujo volumétrico de los gases: si se usan gases reactivos, a parte de los inertes, influirán en la composición de las películas. Adicionalmente, un gas reactivo podría formar compuestos no deseados sobre la superficie de los blancos, denominado envenenamiento del blanco, e influiría en la tasa de depósito y continuidad del plasma.
- Potencia y voltaje del blanco: permitirá la reproducibilidad del depósito. Se debe indicar la densidad de potencia en el blanco.
- Distancia entre blancos y substratos: al igual que la presión, es un factor del cual dependerá que haya la termalización de las especies removidas del blanco.
- Orientación de blancos y substratos.
- Magnitud y dirección de los campos magnéticos: se requiere que el campo magnético generado por los magnetrones sea óptimo para que la trayectoria helicoidal de los electrones acelerados se ubique dentro de la región del plasma, y así sea eficiente su uso. Por otro lado, la orientación de los polos de los imanes es importante si se tienen dos blancos o más, porque podrían hacer que los plasmas se atraigan y aumenten su densidad al converger, o podrían hacer que se repelen. En la Figura 13 se muestra este efecto en un sistema real y esquemáticamente.



**Figura 13.** Efecto de la orientación de los polos de los magnetrones en un sistema de co-depósito con dos blancos. (a) Repulsión de plasmas porque los imanes tienen igual polaridad, (b) atracción de plasmas, imanes con polaridades opuestas.

- Temperatura del sustrato: no solo depende del precalentamiento de los sustratos mediante un sistema de calefacción en el equipo de depósito, sino también el calor adicional que podría suministrar el plasma durante el depósito.

Por otro lado, durante el proceso de crecimiento de películas sobre un sustrato ocurren cuatro procesos básicos: sombreado (interacción entre la rugosidad de la película creciente y las direcciones angulares de la trayectoria de las especies que arriban a la superficie de la película), difusión superficial, difusión dentro de los cristales y desorción. El dominio de uno o más de estos procesos es función de la temperatura del sustrato, porque la energía térmica transmitida a los átomos afecta su movilidad, y esta a su vez define la microestructura de las películas. Thornton [77] propuso un modelo referente a la relación entre la microestructura de películas depositadas por pulverización catódica, la temperatura del sustrato y la presión de trabajo de los gases inyectados (ver Figura 14). En la zona 1 predomina el sombreado, en la zona 2 domina la difusión superficial y en la zona 3 la difusión dentro de la red y entre bordes de grano.



**Figura 14.** Modelo tridimensional de estructura de zonas de Thornton.  $T/T_m$  es el cociente de la temperatura del sustrato entre la temperatura de fusión del material depositado [77].

## 2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE ACUERDO A LA PROPIEDAD A EVALUAR

A continuación se describen una serie de técnicas utilizadas en este proyecto de investigación para la caracterización de las películas. Serán descritas según la propiedad estudiada.

### 2.2.1. Espesor

#### 2.2.1.1. *Perfilometría mecánica*

Es una técnica que permite medir directamente el espesor de películas delgadas, la cual consiste en la detección electromagnética del movimiento mecánico de una aguja mientras realiza un barrido lineal, con fuerza de contacto constante, que traza la topografía de la superficie de la película o del escalón película-substrato [73]. La forma de medir el espesor de una película es mediante la determinación de la diferencia de altura entre el substrato y la película, por lo cual se debe dejar una región del substrato sin recubrimiento comúnmente denominada como escalón. El escalón se crea cubriendo una región de la superficie del substrato, antes del depósito, con un material que impida la adherencia de la película al substrato o que actúe como una máscara. Otra forma de crear un escalón es atacando químicamente una región de la película depositada.

La aguja tiene una punta de diamante en forma de cono con ángulos de 45 a 60°, y el radio de la punta que hace contacto con la muestra es entre 0.2 y 25  $\mu\text{m}$ . La fuerza aplicada de la aguja se encuentra típicamente entre 0.1 a 50 miligramos fuerza (mgf), y pueden medirse escalones de altura entre 50 Å a 800  $\mu\text{m}$ . La magnificación vertical es de un factor desde mil hasta un millón. No obstante, hay factores que limitan la precisión de las mediciones, tales como: penetración de la aguja y remoción de la película de materiales muy suaves; rugosidad del substrato, podría introducir mucho ruido en la medición y origina incertidumbre en la posición del escalón; vibración del equipo, debe ser ubicado sobre un soporte rígido y aislado de vibraciones [73].

Los movimientos de la aguja y la selección de la zona a explorar son controlados mediante software, y con ese mismo programa se hace la nivelación de la medición obtenida para estimar el espesor por diferencia de alturas. Además, con el equipo de perfilometría puede estimarse la

rugosidad de las películas, la curvatura para determinar esfuerzos residuales y podría tenerse un mapa de la topografía de una sección representativa de la película.

### 2.2.2. Morfología

#### 2.2.2.1. *Microscopía Electrónica de Barrido*

Esta técnica provee imágenes magnificadas de la superficie de un material. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido (MEB), cuya resolución puede aproximarse a pocos nanómetros y las ampliaciones que opera son fácilmente ajustadas entre  $10\times - 1,000,000\times$ .

En un MEB una fuente emite un haz de electrones que serán acelerados y enfocados, en vacío, por lentes magnéticas dentro de un tubo dirigido hacia la superficie de la muestra. La energía de estos electrones primarios es de  $100\text{ eV} - 30\text{ keV}$ . Como los electrones penetran el material, ocurren interacciones que producirán la emisión de electrones o fotones desde la superficie o interior de la muestra. Una fracción significativa de los electrones emitidos será recolectada por detectores. Generalmente, los MEBs tienen como aditamento un detector de rayos X (fotones) que permite obtener información composicional del material evaluado.

Hay tres tipos de imágenes producidas en un MEB: por electrones secundarios, por electrones retrodispersados y mapas de elementos químicos [78]. Los electrones secundarios y los retrodispersados son clasificados de acuerdo a su energía, y son producidos por diferentes mecanismos. Cuando los electrones primarios interactúan con un átomo pueden ser dispersados inelásticamente con los electrones del átomo o elásticamente con el núcleo. Cuando la energía de los electrones emitidos es menor que  $50\text{ eV}$  estos son llamados electrones secundarios; la mayoría de estos son emitidos desde los primeros nanómetros de profundidad desde la superficie, son capturados por un detector, y esta información es convertida en imagen. Los electrones retrodispersados son aquellos electrones primarios dispersados elásticamente por los núcleos de los átomos; sus energías son comparables a la del haz primario. A mayor número atómico del material más retrodispersión ocurrirá, y más brillante será la imagen; entonces, los electrones retrodispersados definen el contraste de las imágenes por diferencias entre los elementos que conforman el material.

Los mapas de elementos químicos son generados a partir de la información por la interacción de los electrones con la materia, específicamente cuando los electrones primarios colisionan con los electrones más ligados al núcleo de los átomos de la muestra, los excitan y estos regresan a su estado basal radiativamente. El fenómeno será explicado en la siguiente sección.

### 2.2.3. Composición

#### 2.2.3.1. *Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)*

Es una técnica que permite estimar aproximadamente la composición de un material mediante la detección de rayos X característicos emitidos por el decaimiento energético radiativo de electrones ligados al núcleo que fueron excitados por electrones de alta energía. Se realiza dentro de los MEBs. Cuando el haz de electrones energéticos interactúa con la materia, uno de los fenómenos que ocurre es la transferencia de energía desde los electrones primarios hacia los electrones más ligados al núcleo, el resultado es la transición de éstos a niveles de mayor energía. Estos electrones regresan a su nivel basal mediante la emisión de un fotón de rayos X, cuya energía será igual a la diferencia entre los niveles energéticos. Las transiciones energéticas de los electrones ligados son únicas para cada elemento, lo cual permite identificar y cuantificar los elementos presentes en una muestra. Los fotones de rayos X emitidos son detectados, y se obtiene un espectro de intensidad de señales de radiación.

Una de las ventajas de esta técnica es el gran volumen de material que emite rayos X, de manera que la composición estimada será de una cantidad significativa de muestra, a diferencia de otras técnicas que solo detectan los elementos en la superficie. La principal limitación es la baja sensibilidad para la detección de elementos con números atómicos menores a  $Z=10$ . El límite mínimo de detección de elementos con  $Z$  menores que 11 es de 1 – 2 % en peso, y cuando  $Z$  es mayor que 11 el límite mínimo es de 0.1 % en peso [78].

#### 2.2.3.2. *Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)*

Es una técnica de análisis químico superficial, la cual consiste en que un haz de rayos X monocromático incide sobre el material de estudio y en consecuencia electrones serán eyectados desde la muestra. Dos fenómenos físicos ocurren: el efecto fotoeléctrico y las transiciones no radiativas. Cuando el haz de rayos X incide sobre una superficie causa la emisión de

fotodectrones, cuya energía cinética será igual a la diferencia entre la energía de los fotones de rayos X incidentes y la adición de la función de trabajo y la energía de enlace del nivel electrónico en que se encuentre. Como la energía cinética de los electrones emitidos depende de la energía de los fotones, entonces no es intrínseca al material. Los fotodectrones de interés son los emitidos desde los niveles energéticos cercanos al núcleo, pero con energía de enlace menor a la de los fotones incidentes. La energía de los fotodectrones emitidos es analizada por un espectrómetro, y los datos son presentados en una gráfica de intensidad en función de la energía de enlace. Los electrones que son excitados y escapan sin perder energía contribuyen a los picos característicos en el espectro, pero los dispersados inelásticamente contribuyen al *background* del espectro. La identificación de los elementos presentes en el material puede ser hecha directamente desde las energías de enlace de los fotodectrones. Adicional a la identificación de elementos, adquiriendo espectros de alta resolución es posible identificar el estado químico de esos elementos a partir de las pequeñas variaciones en la energía de enlace [78].

Por otro lado, el átomo al que pertenecía el fotodectrón emitido es ionizado, y regresa a su estado inicial mediante dos procesos: emisión de un fotón de rayos X (fenómeno conocido como fluorescencia de rayos X), y la expulsión de un electrón Auger excitado por la radiación emitida. Sin embargo, la energía cinética de los electrones Auger no depende de la radiación incidente [79].

La nomenclatura utilizada en la técnica es muy particular, cada pico es identificado con su elemento y el símbolo  $nl_j$ , donde  $n$  es el número cuántico principal ( $K=1, L=2, M=3, \dots$ ),  $l$  es el número cuántico de momento orbital angular ( $0=s, 1=p, 2=d, 3=f, \dots$ ), y  $j$  es la suma de  $l$  y el momento angular de espín ( $s$ ) que es igual a  $\frac{1}{2}$  o  $-\frac{1}{2}$ , por ejemplo:  $4f_{5/2}$  y  $4f_{7/2}$ . Las intensidades relativas de los picos que son dobletes, formados por el acoplamiento espín-órbita, dependen de las degeneraciones relativas dada por la expresión:  $2j+1$ . Además, el espacio entre los picos del doblete depende de la fuerza del acoplamiento espín-órbita. La separación incrementará con el número atómico del átomo, y para un átomo dado la separación decrecerá con el aumento de  $n$  y  $l$  [79].

La sensibilidad de la técnica es alta, pueden medirse concentraciones de cualquier elemento, exceptuando el hidrógeno, hasta de 0.1 % en peso que se encuentre en la superficie de la muestra. No obstante, una de las principales limitaciones de esta técnica es su baja resolución

espacial. Se analiza una profundidad de alrededor de 10 nm de material, por eso es una técnica de análisis superficial.

#### 2.2.4. Estructura

##### 2.2.4.1. *Difracción de Rayos X (DRX)*

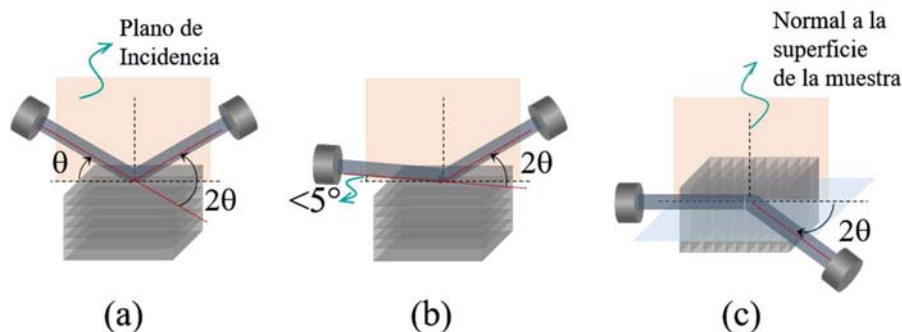
La difracción de rayos X es una de las técnicas que permiten determinar la estructura de materiales sólidos, ya sea en volumen, polvos o recubrimientos; también se utiliza para la identificación de materiales. La condición principal para que esta técnica sea efectiva es que el material a analizar sea cristalino. Las características estructurales que pueden determinarse a través de DRX son: estructura cristalina, parámetros de red, orientación de cristales, tamaño de dominio cristalino, esfuerzos residuales y defectos en la red. DRX no es una técnica destructiva, la profundidad de penetración de los rayos X es de 10  $\mu\text{m}$  y detecta materiales que estén presentes en más de 5% en peso.

La difracción es un fenómeno de dispersión de radiación por un arreglo periódico de centros dispersores con espaciamiento del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente [80]. La interferencia de las ondas dispersadas en la mayoría de las direcciones resulta en la cancelación y ausencia de haces detectables; no obstante, en direcciones o ángulos selectos las ondas están en fase y ocurre la interferencia constructiva de los rayos dispersados, denominados rayos difractados. En el caso de la difracción de rayos X, la red de un material cristalino es el arreglo periódico con espaciado de magnitud comparable a la longitud de onda de rayos X, y los centros dispersores son los átomos. La ley de Bragg establece las condiciones para que ocurra la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por un material cristalino, matemáticamente se expresa como  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente,  $n$  es el orden de difracción,  $d$  es la distancia perpendicular entre los planos de la red y  $\theta$  es el ángulo de difracción. La ecuación indica que la interferencia constructiva de la radiación en los cristales ocurre cuando la diferencia del camino entre el haz incidente y el difractado sea un número entero de longitud de onda [81].

El equipo donde se lleva a cabo la técnica se denomina difractómetro de rayos X y está conformado principalmente por una fuente de rayos X, el portamuestra y un detector. Este último dispositivo capta solo los haces difractados, estas señales son procesadas digitalmente y

el resultado será un patrón de difracción en el cual se verán las reflexiones permitidas en función del doble del ángulo de difracción  $2\theta$ . A partir de esta información pueden hacerse análisis cualitativos y cuantitativos, como el cálculo de las distancias interplanares, parámetros de red, tamaños de cristal, entre otros, y así identificar el material estudiado. Los patrones obtenidos pueden compararse con los reportados en bases de datos, lo que facilita la identificación de las fases presentes.

La técnica puede hacerse en modo convencional conocido como Bragg-Brentano o  $\theta$ - $2\theta$ , en el cual tanto la fuente de rayos X y el detector se mueven simultáneamente respecto a la normal de la superficie de la muestra sobre el plano de incidencia. Otro modo de medición es el de ángulo de incidencia rasante, el cual es usado cuando se tienen películas delgadas y no se desea que el haz de rayos X sea difractado tanto por la película como por el sustrato; para ello se fija la posición de la fuente de rayos X a un ángulo determinado ( $<5^\circ$ ) respecto a la horizontal y solo el detector se mueve haciendo el barrido de ángulos  $2\theta$ . En los dos modos mencionados los planos cristalinos que difractan al cumplir la Ley de Bragg son aquellos paralelos a superficie. Si se desea conocer los planos perpendiculares a la superficie que difractan, puede emplearse la técnica en el modo *in-plane*, en la cual la fuente de rayos X se fija en una posición y el detector rota en torno a la vertical pero sobre el plano perpendicular al de incidencia. Ver geometrías en la Figura 15.



**Figura 15.** Modos de medición de DRX: (a)  $\theta$ - $2\theta$ , (b) ángulo de incidencia rasante, (c) *in-plane*.

#### 2.2.4.2. Espectrofotometría Raman

La técnica de espectrofotometría Raman no es destructiva y permite la identificación de fases y la obtención de información acerca de enlaces químicos entre átomos en un material. Esta técnica usa radiación electromagnética dentro del intervalo de luz visible proveniente de un



láser, y se hace incidir sobre el material. Cuando la luz interactúa con la materia es dispersada elástica e inelásticamente.

La espectrofotometría Raman mide la diferencia entre la frecuencia de la luz dispersada inelásticamente y la luz incidente. Los cambios de energía detectados son aquellos requeridos para causar el movimiento de los núcleos. Si solo ocurriera la polarización de la nube electrónica, ocurriría una dispersión elástica, denominada como dispersión Rayleigh. Sin embargo, cuando el movimiento nuclear es inducido durante el proceso de dispersión hay transferencia de energía desde el fotón incidente a la materia o viceversa. En estos casos el proceso es inelástico, y la diferencia de energía entre el fotón incidente y el dispersado es una unidad de energía vibracional. Este proceso se llama dispersión Raman, y es un proceso débil en el que uno de  $10^6$ - $10^8$  fotones es dispersado inelásticamente, por esta razón se requiere que la fuente de luz tenga una alta densidad de energía [82]. Dentro de la dispersión Raman hay dos clasificaciones: la dispersión Stokes, ocurre cuando los átomos absorben energía del fotón y son excitados desde un nivel basal de energía vibracional a otro de mayor energía; y la dispersión Anti-Stokes, por energía térmica hay átomos que pueden encontrarse en un estado vibracional excitado, entonces la dispersión se produce por la transición del estado excitado al estado basal mediante la transferencia de energía hacia el fotón dispersado.

Un equipo de espectrofotometría Raman se compone básicamente de una fuente de luz monocromática en el intervalo de luz visible (láser), el portamuestra y el detector de la luz dispersada. También, puede adicionarse un microscopio óptico para realizar estudios localizados en el material. El resultado de la medición se llama espectro Raman y es en un gráfico de intensidad de la luz dispersada en función del corrimiento de la frecuencia. Cuando el corrimiento es igual a cero, la señal corresponde a la dispersión Rayleigh, las señales a los lados del cero serán las atribuidas a las dispersiones Raman. En los cristales los modos vibracionales permitidos son muy restringidos, por esta razón el espectro Raman será como una huella digital para cada material, lo que facilita la identificación de fases.

#### *2.2.4.3. Espectrofotometría de Infrarrojo con transformada de Fourier.*

Es un método no destructivo de medición de frecuencias de vibración de los enlaces químicos entre átomos de un gas, líquido o sólido. Es muy comúnmente utilizado porque es un método relativamente económico que permite identificar materiales o especies químicas. En esta técnica

una radiación infrarroja (IR) proveniente de una fuente de amplio espectro IR incide sobre una muestra, y la luz es reflejada desde su superficie o transmitida. Las longitudes de onda a las cuales ocurre absorción son identificadas por la medición del cambio en la intensidad de la luz después de ser reflejada o transmitida como función de la longitud de onda. Las longitudes de onda absorbidas representan excitaciones de vibraciones de los enlaces químicos y son específicas de cada tipo de enlace y del grupo de átomos involucrados en la vibración.

El método de transformada de Fourier ha mejorado el tiempo de adquisición de datos, la resolución, sensibilidad y precisión en la cuantificación. La regla de selección de las vibraciones que aplican en esta técnica se relaciona al cambio de momento dipolar, no de la polarizabilidad como en el caso de la espectrofotometría Raman; por eso ambas técnicas son complementarias. El principio físico de la técnica de IR se basa en la absorción de la luz y no en la dispersión como en el caso de la espectroscopía Raman, pero la información obtenida es muy similar porque el proceso de pérdida o ganancia de intensidad de la luz es debido al acoplamiento de los procesos vibracionales con la radiación IR incidente. El intervalo de longitudes de onda o frecuencias medido es usualmente entre 2.5 y 500  $\mu\text{m}$  o de 4000 – 200  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [78]. La medición realizada es la relación entre la intensidad del haz antes y después de la interacción con la muestra para cada frecuencia, de manera que se obtiene un espectro. La identificación del material puede hacerse tomando como referencia bases de datos existentes y extensas.

Los espectrofotómetros pueden contener aditamentos como un cristal de reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés *attenuated total reflection*) el cual por tener un índice de refracción diferente al del aire causa que la luz sea reflejada varias veces desde la parte de atrás, propagándose en otra dirección antes de llegar al detector. La calidad de la interfase cristal-muestra es crítica para que la cuantificación de los resultados sea más fácil [78].

### 2.2.5. Propiedades Ópticas

#### 2.2.5.1. *Clasificación de los sólidos según su estructura electrónica*

Esta sección se sale del contexto de técnicas de caracterización, pero se considera relevante incluirla en este capítulo porque es necesario la explicación de ciertos conceptos para la comprensión de las técnicas de caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas empleadas para la evaluación de los materiales bajo estudio en este proyecto.

Los materiales sólidos pueden clasificarse tomando en cuenta diversos criterios tales como: tipo de enlaces atómicos, simetría en su estructura cristalina, fuerzas interatómicas, conductividad eléctrica, entre otros. La conductividad eléctrica  $\sigma$  permite clasificar a los materiales sólidos en conductores, semiconductores o aislantes. Los conductores tienen la mayor conductividad, la cual se encuentra en el intervalo de  $10^4$  a  $10^6$   $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  o S/cm a temperatura ambiente; un siemens (S) es igual a un  $\Omega^{-1}$ , siendo el  $\Omega$  la unidad de la resistencia al paso de la corriente eléctrica. En orden ascendente, a los conductores les siguen los semiconductores, los cuales tienen una  $\sigma$  a temperatura ambiente entre  $10^4$  y  $10^{-10}$  S/cm, y luego están los aislantes o dieléctricos con conductividades menores de  $10^{-10}$  S/m [83, 84]. Esta escala es arbitraria, pero ha sido aceptada por varios años.

La teoría clásica de electrones libres de Drude, y mejorada por Lorentz, no logra explicar estos intervalos tan amplios de conductividad eléctrica para los materiales sólidos, especialmente en los materiales no metálicos. La teoría que lo logra explicar se denomina Teoría de Bandas y se deriva del análisis cuántico de los niveles de energía de los electrones dentro de un cristal. La energía de un electrón puede conocerse resolviendo la ecuación de onda de Schrödinger, la cual en estado estacionario (independiente del tiempo) es definida como  $\mathbf{H}\Psi = E\Psi$ , donde  $\mathbf{H}$  es el operador Hamiltoniano que contiene términos de la energía cinética y la energía potencial del electrón,  $\Psi$  es la ecuación de onda del electrón y  $E$  es la energía del electrón. Esta ecuación tiene una solución sencilla cuando se considera un electrón, pero cuando se toma en cuenta a un conjunto de electrones dentro de un cristal se complica bastante su resolución. Para lograr solucionar este problema se realizan muchas simplificaciones, tales como: suponer que los núcleos están en reposo por la gran diferencia de masa entre electrones y núcleos (aproximación de Born – Oppenheimer), solo se consideran a los electrones de valencia y los electrones en orbitales más internos junto con el núcleo forman un residuo atómico o ion en reposo (aproximación de valencia), la atracción hacia cada núcleo representa la barrera de potencial que los electrones deben pasar para poder moverse a lo largo del sólido [83]. Esto último implica resolver un problema de muchos pozos de potencial.

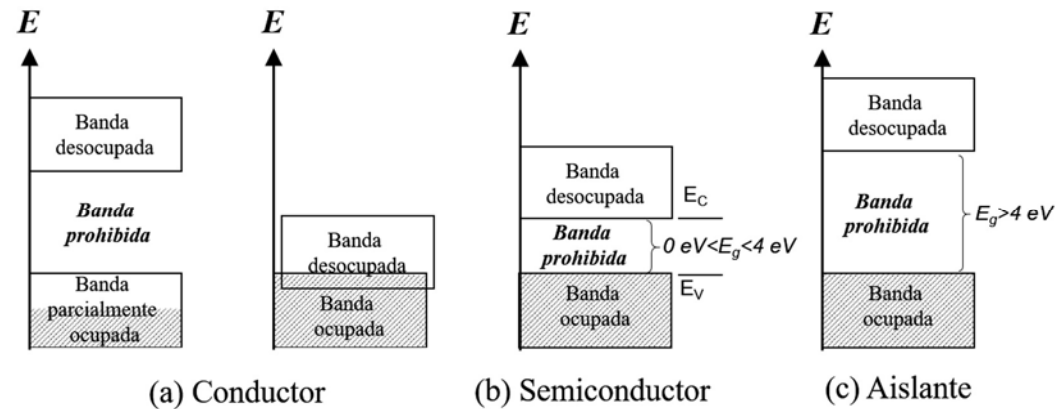
Así que F. Bloch [83] propuso un teorema que consiste en que la energía potencial de los electrones para considerar dentro del  $\mathbf{H}$  es periódica porque el arreglo de átomos en un cristal es periódico, y si el potencial es periódico entonces la solución de la ecuación de onda también

debe serlo y tendría la forma  $\Psi(x) = U(x)e^{ikx}$ , donde  $U(x)$  es una función periódica en la dirección  $x$  con igual período que la red cristalina,  $i$  es  $\sqrt{-1}$ , y  $\mathbf{k}$  es el vector de onda, cuya magnitud se denomina número de onda matemáticamente definida como  $2\pi/\lambda$  y físicamente significa el número de longitudes de ondas que caben en el segmento  $2\pi$ . Sustituyendo esta solución de ecuación de onda en la ecuación de Schrödinger, desarrollando el cálculo que esto implica con la consideración de condiciones de frontera para la distribución del potencial periódico (modelo de Kronig-Penney) y resolviendo el sistema de ecuaciones para encontrar las incógnitas se obtiene la siguiente expresión  $P(\text{sen}(\alpha a)/\alpha a) + \cos(\alpha a) = \cos(\mathbf{k}a)$ , donde  $P$  es la medida del área eficaz de cada barrera que representa a cada núcleo y es un parámetro que representa el grado de ligadura del electrón en el pozo de potencial,  $\alpha$  es  $(2\pi/h)\sqrt{2mE}$  con  $h$  como constante de Plank y  $m$  como masa del electrón, y  $a$  es el espaciado interatómico. La función  $\cos(\mathbf{k}a)$  tiene como valor mínimo y máximo  $-1$  y  $1$ , respectivamente. Cuando se grafica el primer término de la expresión en función de  $\alpha a$  se obtiene una curva continua cuasi-sinusoidal con límites superiores e inferiores fuera del rango  $(-1,1)$ ; entonces los valores permitidos de  $\alpha a$  son aquellos donde  $P(\text{sen}(\alpha a)/\alpha a) + \cos(\alpha a)$  tenga valores dentro de los límites indicados [85]. El ancho de los intervalos permitidos dependerá de  $P$ . Como  $\alpha$  es función de  $E$ , entonces la energía del electrón en el cristal no puede tener cualquier valor, hay bandas de energía permitidas y bandas prohibidas. Hay alternancia entre las bandas permitidas y prohibidas, y el ancho de las bandas permitidas aumenta con la energía si  $P$  es un valor constante.

Después de describir brevemente la resolución de la ecuación de Schrödinger para encontrar el espectro de energía de los electrones en un cristal se concluye que los materiales sólidos cristalinos tienen una estructura electrónica, que sigue la Teoría de Bandas. Dependiendo de la ocupación de las bandas de energía permitidas y la separación entre éstas, los sólidos pueden clasificarse como conductores, semiconductores y aislantes.

La última banda permitida ocupada se denomina banda de valencia (BV) y a la primera banda permitida desocupada se le llama banda de conducción (BC), considerando la energía en orden creciente. Si la BV es parcialmente ocupada o se solapan la BV y BC, como se muestra en la Figura 16 (a), se dice que el material es un conductor. Si hay separación o una brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) entre la BV y BC los materiales se clasifican como semiconductores con  $0 \text{ eV} < E_g < 4 \text{ eV}$ , y como aislantes si  $E_g > 4 \text{ eV}$  (ver Figura 16 (b) y (c)), aunque estos límites son

arbitrarios. En la literatura es común la delimitación arbitraria del ancho de brecha de los semiconductores entre 0 y 3 eV [83, 86], pero hay materiales con brecha mayor a 3 eV que son considerados semiconductores, como por ejemplo el  $\text{TiO}_2$  con una  $E_g$  de alrededor de 3.25 eV o los óxidos conductores transparentes [87]; entonces, ha surgido la clasificación de los semiconductores según el ancho de brecha: brecha cero, estrecha ( $0 \text{ eV} < E_g \leq 3.26 \text{ eV}$ ) o amplia ( $3.26 \text{ eV} < E_g \leq 4 \text{ eV}$ ) [86], siendo 3.26 eV el límite entre el intervalo visible y UV. La banda de valencia representa los estados permitidos donde se encuentran los electrones de valencia, los más externos y que podrán moverse y generar una corriente eléctrica al ser excitados y promovidos hasta la banda de conducción. La excitación puede ser térmica o por absorción de radiación electromagnética con energía mayor o igual que la  $E_g$ . En la figura también se señala el límite superior de la BV denotado como  $E_V$  y el límite inferior de la BC denotado como  $E_C$ .



**Figura 16.** Esquema de espectros energéticos de electores en un cristal y clasificación de los sólidos cristalinos según la ocupación y separación entre bandas permitidas.  $E_C$  es el límite inferior de la BC,  $E_V$  es el límite superior de la BV y  $E_g$  es el ancho de brecha prohibida.

La teoría de bandas complementa la explicación de la relación de la conductividad con la temperatura. La conductividad electrónica de los conductores decrece con el aumento de la temperatura porque las vibraciones de la red obstaculizan el movimiento de los electrones, mientras que la conductividad de los semiconductores y aislantes es favorecida con el incremento de la temperatura porque el calor les da energía a los electrones para pasar de la BV a la BC.

Hay otra energía que se considera en los materiales, y es la energía de Fermi ( $E_F$ ) la cual matemáticamente es definida como la energía cuando la distribución Fermi-Dirac es igual a 1/2 [85], o como la energía a la cual la probabilidad de que un estado electrónico sea ocupado es

igual a 0.5. Generalmente, se entiende en los conductores como la energía del último nivel ocupado; pero en los otros tipos de materiales esto no aplica, de hecho en semiconductores, aun siendo de  $E_g$  igual o cercana a 0 eV, y aislantes la energía de Fermi se ubica dentro de la brecha de energía prohibida donde no hay estados ocupados por ningún portador de carga eléctrica, y su posición estará determinada por las impurezas que tengan los materiales.

Por otro lado, en los semiconductores y aislantes puede haber conductividad por dos tipos de portadores de carga: los electrones ( $e^-$ ) promovidos a la BC y por los huecos ( $h^+$ ) que quedan en la BV. Esto significa que cuando un fotón con suficiente energía excita a un electrón de la BV a la BC se produce un par electrón-hueco ( $e^-_{BC} - h^+_{BV}$ ), pero estos dos portadores podrían recombinarse. Los huecos se suponen con igual carga que el electrón pero de signo positivo. Ambos tipos de portadores responderán ante un campo eléctrico. En un semiconductor intrínseco, sin impurezas, el número de electrones debe ser igual al número de huecos y la  $E_F$  se ubica en medio de la  $E_g$ . Pero si este contiene impurezas habrá un exceso de uno de los tipos de portadores, ya sean de carga positiva o negativa, y esto desplaza la  $E_F$  hacia la BV si la mayoría de portadores son huecos o hacia la BC si la mayoría son electrones, y esto es debido a la creación de estados localizados permitidos dentro de la brecha prohibida al haber desigualdad entre el número de portadores positivos y negativos. Si los portadores mayoritarios son huecos el semiconductor se define del tipo p y los estados localizados son creados por encima de  $E_V$ , y si son electrones son denominados del tipo n y los estados localizados se crean por debajo de  $E_C$  [83]. Los estados localizados también pueden ser originados por impurezas no deseadas o deseadas (dopado); también, pueden ser producto de defectos puntuales, por desorden como ocurre en los semiconductores amorfos y por la alteración en la periodicidad en la superficie y frontera de cristal [83]. Estos estados estrechan el ancho de la brecha de energía prohibida.

Hasta ahora las bandas de energía se han descrito como planas, pero en realidad no lo son. Si se retoma la expresión que involucra a  $P$ ,  $\alpha$ ,  $a$  y  $\mathbf{k}$ , y  $P$  se hace tender a cero se obtiene que  $\alpha = \mathbf{k}$  y por lo tanto se obtiene la expresión de la energía del electrón libre la cual mostraría que la  $E$  es proporcional a  $\mathbf{k}^2$ . Entonces, la energía de un electrón libre como función de  $\mathbf{k}$  es continua y en forma parabólica. En un electrón ligado a un núcleo y en un electrón en un cristal, la curva de  $E(\mathbf{k})$  sigue teniendo la forma parabólica como el caso del electrón libre pero tiene discontinuidades en ciertos valores de  $\mathbf{k}$  [85], esas discontinuidades serán las bandas de energía prohibida. En esta descripción se ha considerado que el espectro es idealmente unidimensional,

pero en la realidad los materiales son tridimensionales así que la estructura de bandas es más compleja, puede haber superposición de bandas permitidas en diferentes direcciones cristalinas porque la energía potencial dependerá de ésta y por lo tanto no será igual en todas las direcciones; la superposición de bandas es imposible en el caso unidimensional. La forma parabólica de las bandas, energía en función de  $\mathbf{k}$ , en los materiales sólidos cristalinos implica que existan máximos y mínimos. La transición de mínima energía ( $E_g$ ) o transición fundamental siempre ocurrirá entre el máximo de la BV y el mínimo de la BC; si éstos están en el mismo  $\mathbf{k}$  entonces será una transición directa, de lo contrario el electrón requerirá de la asistencia de un fonón para cambiar su momento y en consecuencia de  $\mathbf{k}$  para que pueda ocurrir la transición fundamental que en este caso se le clasificaría como indirecta.

La estructura de bandas solo está definida en sólidos cristalinos; no obstante, existe otro concepto que aplica tanto para sólidos cristalinos como amorfos y este es la densidad de estados (DOS). La densidad de estados es el número de estados de energía permitidos que hay en el intervalo unitario de energía por unidad de volumen del cristal, por lo tanto en la brecha de energía prohibida la DOS es igual a 0. Cuando no hay estados localizados los bordes de las curvas de la DOS alrededor del límite de absorción, conocido como borde de absorción, y del inicio de los estados correspondientes a la banda de conducción tiene un crecimiento muy abrupto, pero cuando hay estados localizados hay unas “colas” que hacen que el crecimiento de la curva en los límites sea suave. Una vez más esto implica que se estrecha el ancho de la brecha prohibida.

#### *2.2.5.2. Espectrofotometría de transmisión y reflexión en el intervalo UV-Visible*

Esta técnica, no destructiva, se utiliza para determinar las propiedades ópticas: índice de reflexión complejo, función dieléctrica y coeficiente de absorción en función de la longitud de onda, y sobre la base de esta información estimar el ancho de brecha de energía prohibida en aquellos materiales semiconductores o aislantes cuya brecha esté dentro del intervalo de energía usado en la medición. Para la determinación de las propiedades mencionadas se realiza la medición de la transmitancia y/o reflexión en función de la longitud de onda en las regiones del infrarrojo (IR) cercano, visible y ultravioleta (UV), típicamente en el intervalo de longitudes de onda de 300 – 2000 nm.

El principio físico de la técnica se basa en los fenómenos que ocurren durante la interacción luz – materia, los cuales son clasificados en forma general como reflexión, propagación y transmisión, los tres fenómenos se esquematizan en la Figura 17. Estos fenómenos son cuantificados mediante diversos coeficientes que son funciones de la energía de la luz. Siempre que la luz viaja a través de medios ópticos con diferentes propiedades habrá reflexión en la interfase, de forma que la cantidad de luz transmitida está relacionada con la reflectividad en las superficies de la interfase entre medios y con la manera en que la luz se propaga a través del medio.



**Figura 17.** Fenómenos ocurridos durante la propagación de la luz por un medio óptico [88].

Cuando la luz se propaga a través de un medio pueden ocurrir otros fenómenos como lo son la refracción, la absorción, la luminiscencia y la dispersión.

La refracción causa la reducción de la velocidad de propagación de las ondas de luz cuando se propaga a través de un medio, también cambia su longitud de onda ( $\lambda$ ) para mantener constante su frecuencia ( $\nu$ ) y consecuentemente su energía; la refracción no afecta la intensidad de la luz [88]. La reducción de la velocidad de propagación origina el cambio de ángulo del haz incidente ( $\varphi_0$ ) al pasar por la interfase, el nuevo ángulo se denomina ángulo de refracción ( $\varphi_1$ ). Matemáticamente es expresado por la Ecuación (1), conocida como la Ley de Snell.

$$\frac{\text{sen}\varphi_1}{\text{sen}\varphi_0} = \frac{n_0}{n_1} = n \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde,  $n$  es el índice de refracción del sistema,  $n_0$  es el del medio donde inicialmente viaja la luz, y  $n_1$  es el del medio que atraviesa. Otra forma de expresar el índice de refracción es como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío, denotada como  $c$  ( $\sim 3 \times 10^8$  m/s), entre la velocidad de la luz al propagarse en el medio óptico. El índice  $n$  es función de la longitud de onda de la luz incidente [85]. Y la velocidad de la luz en el vacío es el producto  $\lambda \times \nu$ .

El otro fenómeno que se mencionó que puede ocurrir durante la propagación de la luz es la absorción, la cual desde el punto de vista clásico se explica como la resonancia entre la luz y la



frecuencia de oscilación de los electrones ligados al núcleo de los átomos en el medio, o desde el punto de vista cuántico cuando la energía de la luz es suficiente para originar la transición de un electrón de una banda de energía permitida a otra. En este caso la intensidad de la luz es atenuada, y la luz transmitida es aquella que no fue absorbida. El coeficiente de absorción  $\alpha$  es la cantidad que permite medir este fenómeno, otra cantidad es el coeficiente de extinción  $k$ , el cual es directamente proporcional a  $\alpha$ .

La deducción matemática de los coeficientes  $n$  y  $k$  y su relación entre sí y con la función dieléctrica es desarrollada a continuación. A partir de la consideración de que la ecuación de onda para una onda electromagnética unidimensional cuyo campo eléctrico ( $\hat{E}$ ) oscila en la dirección  $x$ , y se propaga en dirección  $z$ , es como se presenta en la Ecuación (2).

$$c^2 \frac{\partial^2 \hat{E}_x}{\partial z^2} = \varepsilon \frac{\partial^2 \hat{E}_x}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \frac{\partial \hat{E}_x}{\partial t} \quad \text{Ecuación (2)}$$

donde,  $\hat{E}_x$  es la componente en  $x$  del campo eléctrico,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica,  $t$  es el tiempo,  $\sigma$  es la conductividad (en corriente alterna), y  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el espacio vacío ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ ). La solución a esta ecuación es comúnmente:

$$\hat{E}_x = \hat{E}_0 \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{zn}{c} \right) \right] \quad \text{Ecuación (3)}$$

donde  $\hat{E}_0$  es el máximo valor (amplitud) del campo eléctrico,  $i$  es  $\sqrt{-1}$ , y  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi\nu$ ). Al derivar esta ecuación respecto al tiempo y a la coordenada  $z$ , y sustituyendo los resultados en la Ecuación (2), se obtiene una nueva expresión del índice de refracción, (Ecuación (4)):

$$\hat{n}^2 = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon - i \frac{\sigma}{2\pi \varepsilon_0 \nu} \quad \text{Ecuación (4)}$$

La Ecuación (4) formula que el índice de refracción es un número complejo. Esta característica de  $\hat{n}$  se interpreta como una expresión de los fenómenos de refracción y absorción, este último fenómeno es debido a la conductividad del material según la Ecuación (4). A partir de aquí se hará referencia al índice de reflexión complejo  $\hat{n}$ . Como todo número complejo,  $\hat{n}$  consta de una parte real y una parte imaginaria, expresado como  $\hat{n} = n - ik$ , donde la parte real es el índice de refracción y la parte imaginaria denotada como  $k$  es el coeficiente de extinción representante de la absorción. El coeficiente  $k$  también es función de la longitud de onda.

Si se calcula el cuadrado de  $\hat{n}$ , y el resultado se iguala con la Ecuación (4) se obtiene la siguiente expresión:

$$\hat{n}^2 = n^2 - k^2 - 2nk = \varepsilon - i \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0\nu} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Por otro lado, la función dieléctrica es un número complejo  $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$  y es igual a  $\hat{n}^2$ ; entonces igualando las partes reales e imaginarias  $\hat{\varepsilon}$  de  $\hat{n}^2$ , se obtiene la relación entre las constantes dieléctricas real  $\varepsilon_1$  y compleja  $\varepsilon_2$  con las propiedades ópticas  $n$  y  $k$ .

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{Ecuación (6)}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0\nu} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Retomando el fenómeno de transmisión de la luz, se mencionó que la luz tendrá un cambio en su intensidad. La intensidad de la luz es una observable, porque es el cuadrado del campo eléctrico de la onda electromagnética y puede ser fácilmente medida con dispositivos sensibles a la luz. La ecuación más sencilla que expresa matemáticamente la relación entre las intensidades de la luz incidente y transmitida es conocida como la Ley de Beer-Lambert, Ecuación (8):

$$I = \hat{E}^2 = I_0 \exp\left(-\frac{2\omega k}{c}d\right) \quad \text{Ecuación (8)}$$

donde,  $I$  es la intensidad de la luz después de ser transmitida,  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente,  $\omega$  es la frecuencia angular ( igual al producto  $2\pi\nu$ ) y  $d$  es la distancia recorrida por la luz. Si la luz es transmitida a través de una película delgada y su intensidad es diferente de cero, entonces  $d$  es el espesor de la película delgada. El cociente  $I/I_0$  se denomina como transmitancia ( $T$ ).

Otra cantidad denominada longitud de penetración ( $W$ ) es la distancia para la cual la relación  $T$  sea igual a  $e^{-1}=0.37$ , es decir, es la distancia recorrida por la luz cuando su intensidad alcanza el 37% de su valor original. Matemáticamente, se expresa igualando el argumento de la función exponencial de la Ecuación (8) a la unidad, entonces la  $W$  se define con la Ecuación (9).

$$d = W = \frac{c}{2\omega k} = \frac{\lambda\nu}{4\pi\nu k} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad \text{Ecuación (9)}$$

El inverso de la  $W$  se denomina como coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), cuyas unidades son  $\text{cm}^{-1}$ , y se define matemáticamente como se indica en la Ecuación (10). Como puede observarse  $\alpha$  es función de la longitud de onda, y es directamente proporcional a  $k$ .

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Ecuación (10)}$$

Sustituyendo la Ecuación (10) en la Ecuación (8), y despejando  $\alpha$ , se obtiene su relación con T sin la corrección con la reflectancia, la cual se presenta en la Ecuación (11).

$$\alpha = -\frac{1}{d(\text{cm})} \ln T \quad \text{Ecuación (11)}$$

A partir de la ley de Beer-Lambert puede conocerse el coeficiente  $\alpha$  con la transmitancia y el espesor del material bajo estudio. Si se tiene una película delgada,  $d$  correspondería al espesor de ésta.

Al conocer  $\alpha$  puede conocerse el valor de la brecha óptica del material en el caso de ser un semiconductor o aislante, y si el material es cristalino puede determinarse si la brecha es directa o indirecta. Para ello se supone que las bandas de valencia y conducción son parabólicas y que dentro el espectro de  $\alpha$  está incluido el borde de absorción [88], es decir, región de la transición fundamental; la dependencia de  $\alpha$  y la energía está dada por la Ecuación (12):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^j \quad \text{Ecuación (12)}$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente (E), A es el parámetro característico independiente de la energía del fotón,  $E_g$  es el ancho de brecha de energía prohibida, y  $j$  es el índice que caracteriza el proceso de absorción óptica y teóricamente es igual a  $\frac{1}{2}$  o 2 para transiciones permitidas directas o indirectas, respectivamente [89]. Si se grafica  $(\alpha h\nu)^{1/j}$  en función de la energía (E) se obtendría una curva que tiene una parte lineal; la  $E_g$  se determina proyectando la región lineal de la curva hasta el eje de las abscisas, y en el punto de corte (E,0) se lee el valor estimado de la brecha óptica. Esta forma de determinar la brecha óptica es válida si la reflectancia es despreciable. Para estimar las otras propiedades existen diversos modelos matemáticos reportados para diferentes materiales que relacionan la T con el índice n y espesor del material, uno de los más conocidos es el de Swanepoel [90] para películas de silicio amorfo. Existe otro método para estimar la  $E_g$  en semiconductores denominado  $E_{04}$ , el cual consiste en leer el valor de energía correspondiente al  $\alpha$  con valor de  $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [91], y puede considerarse que cuando el coeficiente de absorción alcanza este valor se está en el borde de absorción.

La determinación del coeficiente de absorción  $\alpha$  a partir de la Ley de Beer-Lambert podría ser una buena aproximación si la reflectancia del material es despreciable, menor al 10% [92].

En el caso de que no sea despreciable, pueden usarse ecuaciones más complejas que consideren la transmitancia y la reflectancia para determinar el coeficiente de absorción. Otra forma de proceder es emplear programas computacionales que usen algoritmos para ajustar modelos paramétricos, basados sobre la teoría de óptica clásica o cuántica, a los espectros experimentales y así determinar las propiedades ópticas del material bajo estudio. En este proyecto las propiedades ópticas determinadas a partir de esta técnica se estimaron mediante el modelado matemático con programas.

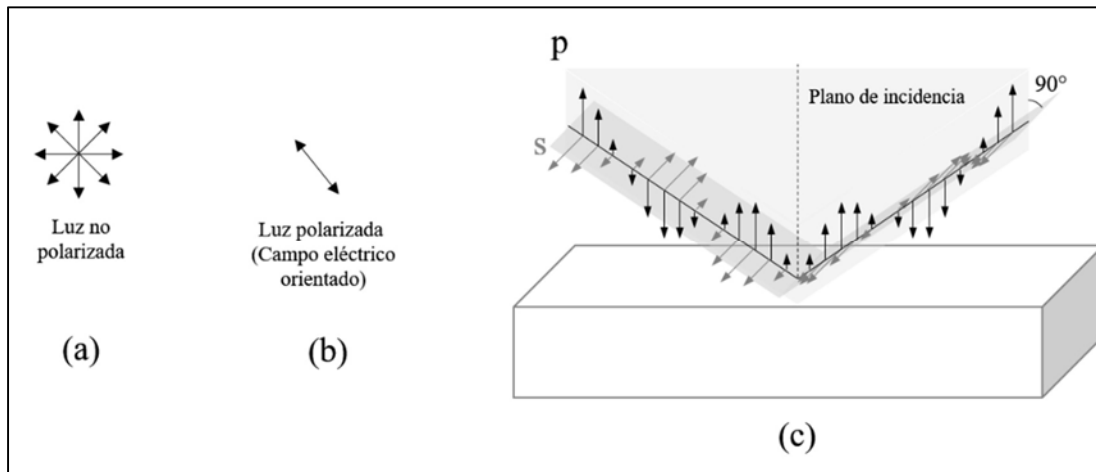
Los equipos empleados para aplicar esta técnica son llamados espectrofotómetros, para que midan transmitancia y reflectancia especular o difusa debe tener un componente óptico llamado esfera integradora, la cual tiene una cavidad hueca y esférica cubierta de un material blanco, esta también tiene agujeros para que los haces de luz de referencia e incidente puedan entrar y los haces reflejados puedan salir. Este dispositivo permite la dispersión uniforme de la luz de manera que permite detectar toda la luz reflejada a partir de una muestra sin importar el ángulo de desviación que tome el haz reflejado por dispersión debida a alta rugosidad u otras imperfecciones de la muestra. En el caso de películas delgadas uniformes y lisas la reflexión medida es especular.

### *2.2.5.3. Elipsometría Espectroscópica*

La elipsometría espectroscópica es una técnica no destructiva utilizada para la determinación de propiedades ópticas de un material: índice de refracción, coeficiente de extinción, funciones dieléctricas, brecha óptica, energías de transiciones interbandas; y también, permite estimar el espesor de una película y la rugosidad de la superficie de una película o un sólido [78]. Se basa en la medición del cambio del estado de polarización de la luz al ser reflejada, o transmitida, desde la superficie de la muestra en estudio. Si el modo de medición será por reflexión las muestras deben ser poco rugosas para evitar la reflexión dispersa y despolarización de la luz. En el caso de tener una película delgada, ésta deberá estar preferiblemente sobre un substrato reflectante y de propiedades ópticas conocidas, y deberá tener un espesor de cinco veces la longitud de penetración del material. Esta técnica es sensible a espesores hasta de una monocapa atómica, y solo funciona si la luz cambia de estado de polarización sin ser despolarizada.

Como se mencionó anteriormente, esta técnica mide directamente el cambio del estado de polarización de la luz por lo cual a continuación se explicará este fenómeno. Las ondas

electromagnéticas están compuestas por campos eléctricos y magnéticos oscilantes y perpendiculares entre sí, éstos a su vez son perpendiculares a la dirección de propagación de la onda. Cuando el campo eléctrico de la luz está orientado aleatoriamente en el tiempo se dice que la luz no está polarizada, pero si se orienta predeciblemente en el tiempo, ya sea a lo largo de una línea perpendicular a la dirección de propagación o rotando alrededor del eje de propagación a una frecuencia determinada, entonces la luz estará polarizada (ver Figura 18 (a), (b)). Hay varios tipos de polarización de la luz: lineal, circular y elíptica, y cualquiera de ellos puede expresarse como la superposición de dos ondas linealmente polarizadas ortogonales entre sí. Entonces, el campo eléctrico podría desglosarse en dos componentes, una de ellas será paralela al plano de incidencia de la luz denotada como “p”, y la otra será perpendicular al mencionado plano, y se denota como “s” (ver Figura 18 (c)).



**Figura 18.** Esquemas de vista en dirección de propagación de una onda electromagnética con campo eléctrico (a) orientado aleatoriamente, luz no polarizada y (b) campo eléctrico orientado, luz polarizada. (c) Esquema de direcciones de las componentes del campo eléctrico resultante de la superposición de ondas linealmente polarizadas ortogonales entre sí.

La diferencia de fase entre las componentes del campo eléctrico y la relación de sus amplitudes definirá el tipo de polarización de la luz. Cuando las componentes p y s tienen una diferencia de fase de  $0$  o  $\pi$  radianes entre sí sin restricción alguna en sus amplitudes, el estado de polarización es lineal. Si la diferencia de fase es  $\pm\pi/2$  rad. y las amplitudes de ambas componentes son iguales la polarización será circular. La polarización elíptica es el estado de polarización más general, pues no hay restricción ni en la diferencia de fase ni en la relación de amplitudes; por esta razón esta técnica recibe el nombre de elipsometría, porque el cambio de polarización que tendrá la luz incidente puede ser cualquiera.

Conociendo el concepto de polarización de la luz se procede a describir el principio físico y proceso de la técnica. La medición directa que se realiza por elipsometría espectroscópica es el cambio de estado de polarización de la luz, definido por el cambio de la amplitud,  $\Psi$ , y de fase,  $\Delta$ , ambos denominados ángulos elipsométricos. Una fuente de luz de amplio espectro de longitudes de onda emite un haz de luz que pasa a través de un colimador y de un polarizador que le induce un estado de polarización conocido, incide sobre la muestra a un ángulo determinado y es reflejado por la interfase ambiente – muestra; si se tiene una película delgada también habrá transmisión de la luz a través de la película y reflexión desde la interfase película – sustrato. El estado de polarización conocido de la luz incidente cambiará de acuerdo a las propiedades ópticas del material o de la película, y las diferencias de amplitud y fase, o nuevo estado de polarización, serán determinadas por el polarizador-analizador. La luz pasa por un monocromador, y la señal para cada longitud de onda será procesada analógica y digitalmente, y se obtendrá un espectro del cambio de la diferencia de amplitud y fase o de funciones matemáticas de los ángulos elipsométricos.

La cantidad de polarización elíptica inducida depende de varios factores: propiedades ópticas del sustrato, propiedades ópticas y espesor de la película delgada. La ecuación que relaciona  $\Psi$  y  $\Delta$ , conocida como la ecuación fundamental de la elipsometría [89] es:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Ecuación (13)}$$

donde  $r_p$  y  $r_s$  son los coeficientes de Fresnel de reflexión paralelo y perpendicular, respectivamente, al plano de incidencia. Estos coeficientes son funciones de los índices de refracción complejos y del ángulo de incidencia y refracción, mencionados en la sección anterior, tanto del sistema ambiente-película como del sistema película-sustrato.

Existen varios tipos de elipsómetros: elipsómetro manual (*null*), elipsómetro con elemento analizador rotatorio, elipsómetro con analizador rotatorio y compensador, elipsómetro con compensador rotatorio y elipsómetro con modulación de fase [89]. Las principales diferencias son el intervalo de los parámetros medidos ( $\Psi$  y  $\Delta$ ), longitud de onda de haz incidente, el tiempo de medición, configuraciones para mediciones y elementos ópticos adicionales. Los elipsómetros espectroscópicos operan en un intervalo UV-Visible-IR (200 – 1700 nm, equivalente a 0.73 – 6.21 eV). Para efectos del presente trabajo, el equipo utilizado fue un

elipsómetro con modulación de fase, por lo tanto el siguiente desarrollo será referente a este tipo de equipo.

En el elipsómetro con modulación de fase, la luz reflejada pasa por un modulador fotoelástico (componente óptico que cambia su índice de refracción al aplicársele un esfuerzo monoaxial, material birrefringente) que induce un cambio modulado en la fase, por lo tanto la elipticidad de la polarización variará periódicamente en el tiempo. El modulador produce un retardo óptico periódico, expresado por la Ecuación (14):

$$\delta(t) = \delta_0 + A_m \text{sen}(\omega_m t) \quad \text{Ecuación (14)}$$

donde  $A_m$  es la amplitud modulada,  $\omega_m$  es la frecuencia angular de modulación  $2\pi\nu$ , con  $\nu = 50$  kHz, y  $\delta_0$  es el corrimiento de fase. Adicionalmente, el modulador permite una alta rapidez de adquisición de datos. Luego, la luz pasa por un polarizador-analizador y el proceso continúa como se describió anteriormente, hasta que la información es digitalizada.

Sin embargo, cuando el elipsómetro tiene el modulador de fase la intensidad de la luz reflejada, para cada longitud de onda, es medida en función del tiempo; la señal obtenida es compleja y contiene un número infinito de armónicos, aunque su frecuencia es  $\omega_m$ . Al aplicar una transformada de Fourier a la señal medida puede obtenerse una expresión teórica para la intensidad de luz monocromática emergente de un conjunto de elementos ópticos, y toma la forma general [89]:

$$I(\lambda, t) = I[I_0 + I_s \text{sen}(\delta_0 + A_m \text{sen}(\omega_m t)) + I_c \cos(\delta_0 + A_m \text{sen}(\omega_m t))] \quad \text{Ecuación (15)}$$

donde  $I$  es la constante de normalización,  $I_0$ ,  $I_s$  e  $I_c$  son los primeros armónicos de la transformada de Fourier, y que además son funciones de los ángulos del polarizador (P), modulador (M) y Analizador (A) respecto al plano de incidencia y a los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ . Las señales de los armónicos de primer y segundo orden de la transformada de Fourier,  $I_s$  e  $I_c$  respectivamente, son grabadas por el equipo. Para la configuración de  $M=0^\circ$  y  $A=+45^\circ$ , los términos  $I_0$ ,  $I_s$  e  $I_c$  se expresan como:  $I_0 = 1$ ,

$$I_s = \text{sen}2\Psi \text{sen}\Delta \quad \text{Ecuación (16)}$$

$$I_c = \text{sen}2\Psi \cos\Delta \quad \text{Ecuación (17)}$$

La obtención de las propiedades ópticas no es por medición directa. Se recuerda que los datos que se miden directamente con un elipsómetro son los cambios de amplitud y de fase de

la luz polarizada o funciones de estos ángulos elipsométricos, como los son  $I_s$  e  $I_c$ . Se requiere el procesamiento de los datos medidos para estimar las propiedades ópticas de los materiales bajo estudio. El procesamiento de datos se realiza mediante ajustes de modelos teóricos de las relaciones de dispersión a los datos experimentales [89] y con el uso de un programa que realice iteraciones, siguiendo algoritmos, para ajustar los modelos teóricos o paramétricos. Se debe procurar que los valores de los parámetros introducidos en los cálculos tengan sentido físico de acuerdo al tipo de material y se deben hacer aproximaciones concernientes a la naturaleza de la interacción de la luz con la superficie, como por ejemplo simular la rugosidad. El resultado del ajuste es la estimación del espesor y de las propiedades ópticas de la película.

Las funciones  $I_s$  e  $I_c$  son apropiadas para determinar las propiedades ópticas y espesor de la película a partir de éstas, porque por ser funciones armónicas son continuas. La continuidad facilita el ajuste matemático, en comparación con los parámetros ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) que podrían resultar funciones discontinuas. La calidad del ajuste es indicada por una figura de mérito denotada como  $\chi^2$ , la cual debe ser lo más cercana posible a cero, siempre y cuando los parámetros ( $n$ ,  $k$ ,  $E_g$ , espesor de películas, entre otros) ajustados tengan sentido. Está definida matemáticamente por la Ecuación (18):

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - M_p} \sum_{i=1}^N [(I_s^{exp} - I_s^{teor})_i^2 + (I_c^{exp} - I_c^{teor})_i^2] \quad \text{Ecuación (18)}$$

donde,  $(I_s^{teor}, I_c^{teor})$ , son los pares calculados,  $(I_s^{exp}, I_c^{exp})$  son los pares medidos, y  $N$  es el número de datos, y  $M_p$  es el número de parámetros en el modelo.

## 2.2.6. Propiedades Eléctricas

### 2.2.6.1. *Método de dos puntas con corriente continua*

Esta técnica es usada para determinar la resistencia eléctrica, y consecuentemente la resistividad de un material semiconductor o aislante que puede estar en volumen o como una película delgada. Se entiende como resistencia eléctrica la resistencia que pone un material al paso de la corriente eléctrica. A su vez hay dos tipo de resistividades comúnmente reportadas; la resistividad superficial, como su nombre lo indicia es la resistencia que pone el material en su superficie al paso de la corriente eléctrica y sus unidades son ohm/cuadrado ( $\Omega/\square$ ); y la resistividad volumétrica, que es la oposición del material al paso de corriente eléctrica a través



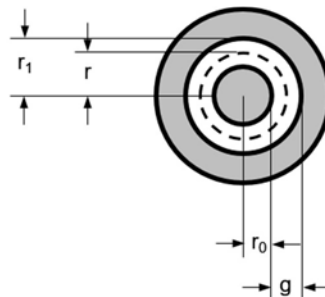
de el mismo, y tiene como unidades  $\Omega \cdot \text{cm}$ . El tipo de resistividad determinada, ya sea superficial o volumétrica, dependerá de la configuración geométrica del material y los contactos eléctricos. Como la resistividad es el inverso de la conductividad eléctrica, entonces con esta técnica también puede determinarse esta última propiedad. Esta técnica puede aplicarse durante el calentamiento de la muestra y así determinar el cambio en la resistividad con la temperatura, y la energía de activación para el proceso de conducción.

En el caso de películas delgadas no conductoras depositadas sobre sustratos no conductores, se depositan electrodos metálicos en la superficie de la película como contactos eléctricos. A través de estos electrodos se aplica un voltaje en corriente continua, y se mide la corriente eléctrica que fluye a través de la superficie del material delimitada por los electrodos. Si el comportamiento del material es óhmico, es decir, se cumple la ley de Ohm

$$V = R \cdot I \quad \text{Ecuación (19)}$$

donde  $V$  es el voltaje,  $R$  es la resistencia e  $I$  es la corriente eléctrica, entonces la resistencia de la superficie del material será el inverso de la pendiente de la recta de un gráfico de la corriente medida en función del voltaje aplicado. Si la dimensión de la superficie medida es fija, la medición será independiente del espesor de la película. Se debe tener en cuenta que la resistencia calculada  $R_T$  no es la resistencia neta del material medido, es la sumatoria de la resistencia del material  $R_m$ , las resistencias de las dos puntas  $R_p$ , las resistencias de contacto  $R_c$  y la resistencia de propagación  $R_{sp}$ . Matemáticamente, se expresa como:  $R_T = 2R_p + 2R_c + R_m$ .

El cálculo de la resistividad superficial dependerá de la configuración geométrica de los electrodos o contactos sobre la muestra. En el presente proyecto la configuración de electrodos fue circular concéntrica, y se esquematiza en la Figura 19.



**Figura 19.** Configuración circular concéntrica electrodos que puede utilizarse para mediciones eléctricas que permitan la determinación de la resistividad superficial.

A continuación se muestra la deducción de la ecuación para la determinación de la resistividad superficial con electrodos circulares concéntricos. Suponiendo que la corriente  $I_{sup}$  fluye solo por la superficie del material, la densidad de corriente superficial  $J_{sup}$  será expresada por la Ecuación (20),

$$J_{sup} = \frac{I_{sup}}{2\pi r} \quad \text{Ecuación (20)}$$

donde  $r$  es un radio variable. Por otra parte la densidad de corriente también es definida matemáticamente (Ecuación (21)) como:

$$J_{sup} = \sigma_{sup} \vec{E} = \frac{\vec{E}}{\rho_{sup}} \quad \text{Ecuación (21)}$$

donde  $\sigma_{sup}$  y  $\rho_{sup}$  son la conductividad y resistividad superficiales, respectivamente, entendiéndose que la resistividad es el inverso de la conductividad, y  $\vec{E}$  es el campo eléctrico. La Ecuación (21) es una de las expresiones de la Ley de Ohm. Al despejar el campo eléctrico y sustituir la Ecuación (20) en la Ecuación (21) queda la Ecuación (22).

$$\vec{E} = \frac{\rho_{sup} I_{sup}}{2\pi r} \quad \text{Ecuación (22)}$$

Luego, para determinar el potencial eléctrico  $V_D$  en todo el espacio  $g$ , que se muestra en la Figura 19, se integra el campo eléctrico en todo el radio variable  $r$ . Entonces, se integraría la Ecuación (22) de  $r_0$  a  $r_1$ , es decir en el espacio  $g$ , y así se obtiene la expresión de  $V_D$ , ver la Ecuación (23):

$$V_{r_0, r_1} = V_D = \int_{r_0}^{r_1} \vec{E} \, dr = \int_{r_0}^{r_1} \frac{\rho_{sup} I_{sup}}{2\pi r} \, dr = \frac{\rho_{sup} I_{sup}}{2\pi} \int_{r_0}^{r_1} \frac{1}{r} \, dr = \frac{\rho_{sup} I_{sup}}{2\pi} [\ln r_1 - \ln r_0]$$

$$V_D = \frac{\rho_{sup} I_{sup}}{2\pi} \ln \left( \frac{r_1}{r_0} \right) \quad \text{Ecuación (23)}$$

Luego, por la Ley de Ohm pueden relacionarse el potencial eléctrico o voltaje aplicado entre los electrodos (espacio  $g$ ), la corriente superficial que se genera en respuesta al voltaje aplicado y la resistencia superficial  $R_{sup}$  del material:

$$V_D = R_{sup} I_{sup} \Rightarrow R_{sup} = \frac{V_D}{I_{sup}} \quad \text{Ecuación (24)}$$

Al sustituir la ecuación de  $V_D$  en la expresión de  $R_{sup}$  (Ecuación (24)), y al despejar la  $\rho_{sup}$  se obtiene la expresión matemática de la resistividad superficial (Ecuación (25)) en función de la resistencia superficial y la geometría de los electrodos (radios involucrados). La  $R_{sup}$  se halla a partir del recíproco de la pendiente de la recta de corriente superficial medida en función del voltaje aplicado a través de las puntas y electrodos.

$$\rho_{sup} = \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{r_1}{r_0}\right)} R_{sup} = \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{r_0 + g}{r_0}\right)} R_{sup} \quad \text{Ecuación (25)}$$

Si  $g \ll r_0$ , por series de Taylor  $\ln\left(1 + \frac{g}{r_0}\right)$  se aproxima a  $\frac{g}{r_0}$ , y la Ecuación (25) puede expresarse como sigue:

$$\rho_{sup} = \frac{2\pi r_0}{g} R_{sup} \quad \text{Ecuación (26)}$$

En la literatura hay varios reportes [93-95] en los que miden la respuesta eléctrica de películas delgadas de forma superficial y luego estiman la resistividad volumétrica ( $\rho$ ) del material multiplicando los valores de resistividad superficial por el espesor de las películas ( $d$ ) como se muestra en la Ecuación (27), y pueden comparar los valores entre sí, siempre y cuando los espesores sean del mismo orden de magnitud y el substrato tenga una resistividad muy alta que se garantice que la corriente eléctrica solo fluya por el material de las películas. En este proyecto se aplicó esta consideración para estimar la resistividad volumétrica de las películas.

$$\rho = \rho_{sup} \times d \quad \text{Ecuación (27)}$$

En párrafos anteriores se mencionó que la conductividad de cada material puede calcularse determinando el inverso del valor de la resistividad. También, en secciones anteriores se comentó que la conductividad en semiconductores, conductores iónicos y hasta aislantes es favorecida con el incremento de la temperatura, porque el calor es usado como energía para el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción, o para la migración de iones. Si se realizan mediciones eléctricas en función de la temperatura puede determinarse la energía de activación,  $E_a$ , para que haya conducción eléctrica, ya sea electrónica y/o iónica [83]. En los materiales cuya conductividad eléctrica se favorece con la temperatura siguen la relación del tipo Arrhenius, dada por la Ecuación (28):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{\kappa T}\right) \quad \text{Ecuación (28)}$$

donde  $\sigma(T)$  es la conductividad en función de la temperatura,  $\sigma_0$  es un parámetro intrínseco del material,  $\kappa$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

Entonces, para calcular la  $E_a$  se realiza una gráfica del tipo Arrhenius, en la cual se trazaría la curva correspondiente al logaritmo de la conductividad en función del inverso de la temperatura, de manera que si resulta una recta su pendiente estará relacionada con la energía de activación de acuerdo a la Ecuación (28).

#### 2.2.6.2. Espectroscopia de Impedancias

La espectroscopia de impedancia es una técnica muy versátil para caracterizar las propiedades eléctricas de cualquier material y su interface. La base de esta técnica es el análisis de la respuesta ante una señal de excitación eléctrica y periódica, generalmente se mide la impedancia que es la resistencia a la corriente eléctrica alterna. Este análisis suministra información acerca de la conductividad, resistividad, funciones dieléctricas y su cambio dinámico debido a los fenómenos de adsorción, transferencia y movimiento de carga en cualquier tipo de material sólido o líquido, y el material puede ser iónico, semiconductor, mezcla electrónico+iónico, e inclusive aislante (dieléctrico) [96, 97]. Comúnmente se usa un potencióstato para hacer espectroscopia de impedancias, y debe tener como aditamento un módulo de análisis de respuesta a la frecuencia (FRA, por sus siglas en inglés *frequency response analyzer*).

Existen otras cantidades relacionadas a la impedancia que suelen ser utilizadas para el análisis de los procesos de polarización que puedan ocurrir. Estas cantidades son denominadas como inmitancias a nivel general, y son las siguientes: la admitancia denotada como  $Y$  y que es el inverso de la impedancia  $Z$ , el módulo eléctrico complejo denotado como  $M$ , y la función dieléctrica compleja  $\epsilon$  que es el inverso del  $M$ . Todas estas cantidades son números complejos. Las relaciones entre éstas se muestran en la Tabla 7. El término  $C_o$  es la capacitancia geométrica, la cual en un capacitor de placas paralelas es expresada matemáticamente como  $C_o = \epsilon_0 A_o / l$ , donde  $A_o$  es el área del electrodo y  $l$  es la separación entre las placas (electrodos). Una configuración geométrica de electrodo-material-electrodo para la medición del tipo capacitor de placas paralelas facilita el cálculo de todas las inmitancias; sin embargo, hay veces en que esta

configuración no se usa, como en el caso de películas delgadas con electrodos superficiales, y en consecuencia no puede realizarse el cálculo de las inmitancias cuya determinación incluya la  $C_o$ .

**Tabla 7.** Relaciones entre las immitancias,  $\mu=i\omega C_c$  [96].

	<b>M</b>	<b>Z</b>	<b>Y</b>	<b><math>\epsilon</math></b>
<b>M</b>	M	$\mu Z$	$\mu Y^{-1}$	$\epsilon^{-1}$
<b>Z</b>	$\mu^{-1}M$	Z	$Y^{-1}$	$\mu^{-1}\epsilon^{-1}$
<b>Y</b>	$\mu M^{-1}$	$Z^{-1}$	Y	$\mu\epsilon$
<b><math>\epsilon</math></b>	$M^{-1}$	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	$\epsilon$

Al evaluar la respuesta dieléctrica de un material, hay una cantidad que representa la pérdida dieléctrica denotada como  $\tan \delta$ , también conocido como factor de disipación, y está dado por los cocientes de las partes reales o imaginarias de las inmitancias:  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' = M''/M' = -Z'/Z'' = Y'/Y''$ .

Cuando se aplica un campo eléctrico oscilante ocurren procesos localizados y no localizados dependientes de la frecuencia [97]. Los procesos localizados o microscópicos son asociados a la polarización dipolar que origina la inducción de dipolos u oscilación de dipolos intrínsecos en el material, los cuales al retirar el campo eléctrico externo regresan a su estado basal y esto se conoce como relajación de Debye. Los procesos no localizados se relacionan al movimiento de portadores de carga o conducción ya sean iones o electrones, los cuales son relativamente libres para moverse a lo largo de trayectorias extendidas entre los electrodos y producen una polarización “gigante” [98].

Cabe destacar que el movimiento de los iones, ya sean intrínsecos de la red cristalina como es el caso de los sólidos iónicos o extrínsecos originados por impurezas en caso de sólidos covalentes, ocurre como respuesta a un campo eléctrico y también es activado térmicamente, porque para que los iones se muevan se requiere la formación de defectos en la red (vacancias) lograda por excitación térmica [98]. Los iones irán “saltando” para ocupar lugares vacantes, y esto promueve su flujo a través de un material, generando una corriente iónica. Jonscher [98] señala que la conducción iónica ordinaria cumple una dependencia con la temperatura del tipo Arrhenius, y la energía de activación está ligada a la energía de formación de los defectos en la red. Si el material contiene naturalmente una densidad de vacancias significativa la energía para

el movimiento de los iones será menor. El autor también menciona que la conductividad de los materiales conductores iónicos es mayor que  $10^{-5}$  S/cm.

Los procesos localizados y no localizados tienen asociado un tiempo de relajación, o también denominado constante de tiempo,  $\tau$ , cuyo significado físico dependerá del fenómeno que ocurre. Podría ser interpretado como el tiempo que tardan los dipolos en regresar a su estado original para los procesos localizados o polarización dipolar de Debye, o como el tiempo en que tardan los portadores en reacomodarse en un sitio vacante cercano en el proceso de conducción [99, 100]. El tiempo de relajación de conducción puede considerarse como el inverso de la frecuencia de salto de los portadores de carga en el proceso de conducción.

Para estimar la impedancia se aplica un estímulo eléctrico (voltaje o corriente alterna conocida), generalmente con baja amplitud para facilitar la observación no invasiva de cualquier muestra sin ninguna influencia en el estado electroquímico de los elementos que conforman el material; y la corriente o voltaje de respuesta es medido. Generalmente, se aplica voltaje y se mide corriente. En el caso de materiales sólidos y películas delgadas que se desean evaluar fuera de una celda electroquímica con medio acuoso, se cubren dos regiones con un mismo material conductor que tendrán el rol de electrodos mientras que el material a caracterizar sería el electrolito. La configuración geométrica puede ser asemejando un capacitor de placas paralelas para medir la respuesta en sección transversal o puede ser para realizar mediciones superficiales con los electrodos en una misma superficie. La interfase electrodo-electrolito en celdas electrolíticas de estado sólido es más compleja que en celdas donde el electrolito es líquido; además, si el electrolito sólido es policristalino las fronteras de cristal tendrán una respuesta de polarización que se unirá a la del interior de los cristales. Hay muchos factores que influirán en el comportamiento ante el potencial de excitación en este tipo de sistemas, los cuales son: microestructura y portadores de carga en el electrolito, y la naturaleza de los electrodos.

Asumiendo que el estímulo eléctrico es un potencial de excitación aplicado con comportamiento sinusoidal,  $E_t = E_m \text{sen}(\omega t)$ , la respuesta será una señal de corriente alterna de comportamiento también sinusoidal,  $I_t = I_m \text{sen}(\omega t + \phi)$ , con una frecuencia igual a la del potencial pero en desfase  $\phi$ . El potencial aplicado tendrá varias frecuencias  $f$ , así que se obtiene un espectro de respuestas a la señal de excitación. La frecuencia angular  $\omega = 2\pi f$ , es de uso común en esta técnica. La frecuencia puede ser desde  $10^{-3}$  hasta  $10^9$  Hz. La variación de la frecuencia

permite evaluar diferentes mecanismos de transporte de cargas en los materiales, ya sea por conducción electrónica (en todas las frecuencias) y/o por conducción iónica (a bajas frecuencias) en caso de que el material sea catalogado como un electrolito sólido, es decir, un conductor iónico. En un sólido homogéneo e isotrópico, la conductividad eléctrica es la suma de las contribuciones de origen electrónico e iónico.

Al aplicar un voltaje y generar en respuesta una corriente, puede calcularse la impedancia mediante una expresión análoga a la ley de Ohm:  $Z = E_t/I_t$ , donde  $E_t$  es el potencial aplicado e  $I_t$  es la corriente medida, en este caso se reemplaza la resistencia por la impedancia, la cual es un número complejo y se representa en coordenadas rectangulares como  $Z = Z_{re} + iZ_{im}$ , donde  $i = \sqrt{-1}$ . Con la relación de Euler, la impedancia puede representarse como un número complejo con coordenadas polares:  $Z = Z_0 e^{i\phi} = Z_0(\cos \phi + i \sin \phi)$ . La parte real de la impedancia compleja es llamada impedancia eléctrica efectiva o resistencia, y la parte imaginaria es denominada impedancia eléctrica reactiva o reactancia. Con estas relaciones matemáticas el equipo de medición calcula la impedancia para cada frecuencia, así se obtiene el espectro de impedancias.




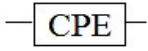
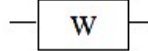
Los datos obtenidos pueden representarse de dos formas: 1) como gráficos en el plano complejo o polares, es decir, la parte imaginaria en función de la parte real, el cual se conoce como gráfico de Nyquist; 2) como espectros donde la parte real o imaginaria de la cantidad compleja se grafica en función de la frecuencia  $f$ . Existe otra forma de representar los datos obtenidos por espectroscopía de impedancias, y esta es mediante un gráfico en escala logarítmica del módulo de impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\phi$  (entre  $-90$  y  $0^\circ$ ) en función de la frecuencia  $f$ , y se denomina gráfico de Bode.

Los gráficos de Nyquist tienen una forma que dependerá del proceso de transferencia de carga, e inclusive de transferencia de masa. Cuando hay pérdidas dieléctricas esta gráfica tiene forma de semicírculo que intersecta con el eje de las abscisas. La dispersión de la función dieléctrica con la frecuencia es el resultado del desfase entre el vector de desplazamiento eléctrico y el de campo eléctrico, que originan un cambio en el vector de polarización del material dieléctrico. El desfase es debido a: resistividad dieléctrica que está en fase con el campo eléctrico, los efectos de relajación de los dipolos permanentes que fueron orientados por el

campo aplicado, y por el efecto de resonancia a altas frecuencias a las cuales hay polarización atómica y electrónica [96].

Para entender la respuesta obtenida, y determinar los procesos que ocurren cuando se aplica el potencial alterno, se simula el sistema como circuitos eléctricos equivalentes, con el uso de elementos eléctricos: resistencias, que constituyen la parte real de la impedancia desde el punto de vista eléctrico, y desde el punto de vista del sistema representan los caminos de conducción de cargas ya sea a través de los cristales o fronteras de grano; inductores y capacitores, estos se asocian a la parte imaginaria de la impedancia, y representan las regiones de polarización de la carga espacial y los procesos de adsorción y electro-cristalización en el electrodo [101]. Estos elementos se combinan de manera tal que reproduzcan el espectro de impedancias medido. Existen otros elementos de circuito que representan otros procesos, por ejemplo la heterogeneidad del material bajo estudio y consecuentemente el comportamiento de un capacitor no ideal es representado por un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés *constant phase element*). Hay elementos que representan el proceso de difusión de especies denominados Warbug. Cada elemento eléctrico tiene un símbolo y una impedancia asociada, lo cual es resumido en la Tabla 8. Cuando el comportamiento es capacitivo el desfase  $\phi$  es  $-90^\circ$  y cuando es resistivo  $\phi$  es  $0^\circ$ .

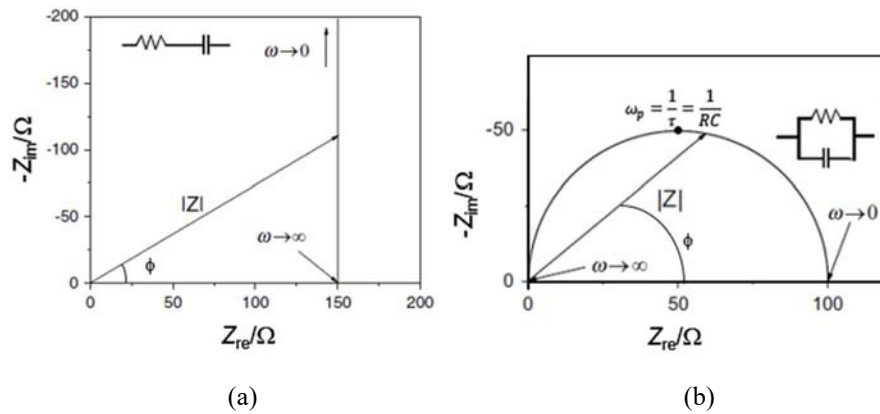
**Tabla 8.** Notación, símbolos e impedancias de elementos de circuito comúnmente usados.

Elemento	Notación	Símbolo	Expresión de impedancia
Resistencia	R		R
Capacitor	C		$\frac{1}{i\omega C}$
Inductor	L		$i\omega L$
Elemento de fase constante	Q (CPE)		$\frac{1}{Y(i\omega)^\phi}, \phi < 1$
Warbug infinito	W		$\frac{1}{Y\sqrt{i\omega}}$

Si los elementos R y C se combinan en serie en un circuito simple el gráfico de Nyquist es una línea recta paralela al eje de las ordenadas  $-Z_{im}$  como se muestra en la Figura 20 (a). El gráfico de Nyquist se ve como un semicírculo perfecto como se muestra en la Figura 20 (b), si R y C se combinan en paralelo en un circuito simple. En este segundo gráfico el punto de  $-Z_{im}$  máxima en el semicírculo se asocia a la constante de tiempo  $\tau$ , mencionada en párrafos



anteriores, la cual es igual al producto de R multiplicado por C. El producto entre  $\tau$  y la frecuencia angular en ese punto ( $\omega_p$ ) debe ser igual a 1.



**Figura 20.** Gráficos de Nyquist resultantes de circuitos RC simples en (a) serie y (b) en paralelo.

El semicírculo puede verse un poco distorsionado cuando el comportamiento no es de capacitor ideal, entonces se ajusta con una R y un CPE en paralelo. Si se usa un CPE, puede determinarse el valor de la capacitancia C del material con la Ecuación (29) usada por Gerstl et al. [93]:

$$C = R^{\frac{1}{\varphi}-1} Y^{\frac{1}{\varphi}} \quad \text{Ecuación (29)}$$

donde  $\varphi$  es el coeficiente del CPE.

Si se ve una línea recta con pendiente de 1 entonces hay transferencia de masa. También puede ocurrir que hay asimetrías o hay más de un semicírculo, en esos casos los circuitos no son simples, sino que contienen más de un elemento o más de un arreglo en paralelo, y por lo tanto son muchos procesos los involucrados. Al igual que otras técnicas complejas, se usa un programa con algoritmos para hacer iteraciones hasta encontrar el mejor ajuste entre los datos experimentales y los parámetros que son calculados teóricamente desde los circuitos equivalentes.

Las representaciones espectrales también proveen información de los procesos que ocurren en el material y permiten corroborar datos obtenidos a partir del procesamiento de los gráficos de Nyquist o de Bode con los circuitos eléctricos equivalentes. Se ha observado experimentalmente que en este tipo de gráficos la parte real de la cantidad compleja varía con

la frecuencia monótonicamente, mientras que la parte imaginaria podría mostrar un valor máximo, al cual  $\omega\tau=1$  [97, 102]. La frecuencia a la que se posiciona el máximo de la parte imaginaria de la cantidad graficada se asocia a la constante de tiempo  $\tau$ , porque  $\tau$  es el inverso de la frecuencia angular  $\omega$ , y que dependiendo del proceso será el tiempo de relajación de Debye o tiempo de relajación de conducción ligado a la frecuencia de salto de los portadores de carga. De esta forma puede corroborarse el  $\tau$  determinado a partir de los datos obtenidos en la representación de Nyquist y un circuito equivalente, utilizando datos experimentales directos.

### 2.2.7. Potencial de banda plana: Método de Mott-Schottky

El método de Mott-Schottky se aplica a semiconductores y permite conocer el valor del potencial de banda plana ( $V_{bp}$ ) de un semiconductor, que equivale al mínimo de la banda de conducción (BC). Al conocer el  $V_{bp}$  y teniendo como dato el ancho de brecha de energía prohibida del semiconductor, se determina también el potencial al que se ubica el máximo de la banda de valencia (BV). Ambos potenciales asociados a la BC y la BV pueden ser ubicados respecto a los potenciales de reducción-oxidación (redox) del agua o de formación de radicales hidroxilo  $\bullet OH$  y aniones radicales superóxido  $O_2^{\bullet -}$ ; y dependiendo de la ubicación puede predecirse si el material podría funcionar como fotocatalizador para generación de  $H_2$  o para degradación de moléculas orgánicas (colorantes, medicamentos, entre otros) en solución acuosa, respectivamente. Se considera que el proceso de fotodegradación es completo cuando se logra obtener como productos finales  $CO_2 + H_2O$ , y esto se conoce como mineralización.

Los potenciales redox del agua son  $E(H^+/H_2)|_{pH=0}=0$  V para la reducción:  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ , y  $E(O_2/H_2O)|_{pH=0}=1.23$  V para la oxidación:  $2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$ , estos valores tienen como referencia el electrodo normal de hidrógeno (ENH) y son a  $pH = 0$ . Estos potenciales varían respecto al  $pH$  siguiendo la ecuación de Nernst para el agua, la cual expresa matemáticamente la dependencia con el  $pH$  de la forma:  $E(pH) = E_{pH=0} - [0.059(V/pH) \times pH]$ .

El potencial de la reacción de formación de radicales hidroxilo,  $\bullet OH$ :  $H_2O + h_{BV}^+ \rightarrow \bullet OH + H^+$ , es  $E(OH/\bullet OH) = 2.72$  V a  $pH=0$  [103], y el de la reacción de formación de los aniones radicales superóxidos de oxígeno  $O_2^{\bullet -}$ :  $O_2 + e_{BC}^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$ , es  $E(O_2/O_2^{\bullet -}) = -0.33$  V, en una atmósfera con  $10^5$  Pa de  $O_2$ , valor independiente del  $pH$  [103]. Ambas reacciones evitan la recombinación del par  $e_{BC}^- - h_{BV}^+$  [104] formado por la promoción de un electrón de la BV a la BC al absorber la energía de un fotón con energía mayor o igual a

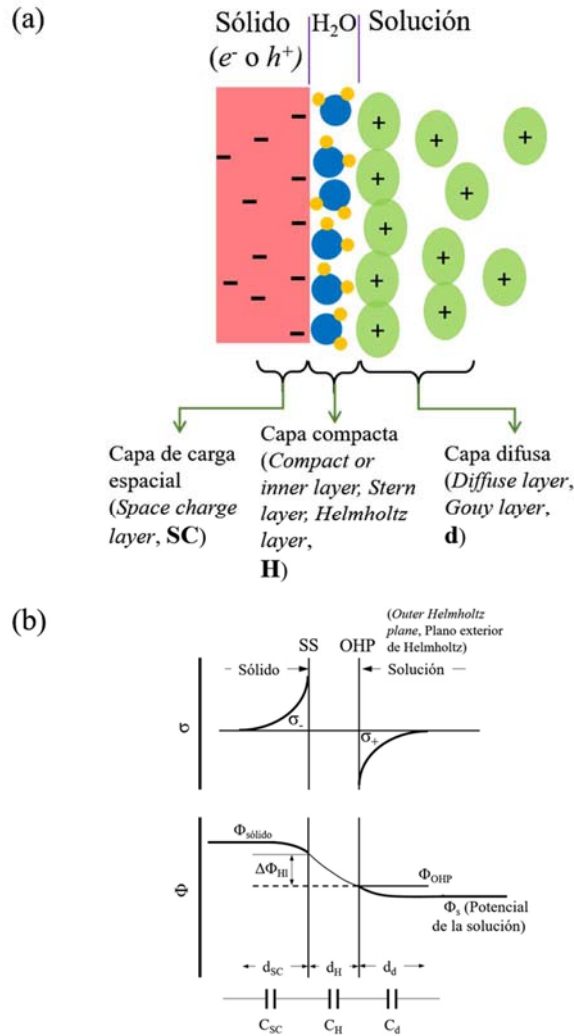
la  $E_g$ . Los radicales  $\bullet OH$  son los que reaccionan con la molécula orgánica para romperla y degradarla, y los aniones radicales  $O_2^{\bullet -}$  reaccionan con el agua para formar  $H_2O_2$  que se descompondrá en dos radicales  $\bullet OH$ .

Para que ocurra la fotólisis del agua o la degradación de moléculas orgánicas se requiere que hayan sobrepotenciales respecto a las reacciones redox del agua o para la formación de los radicales mencionados. Esto significa que la banda de conducción se tendría que ubicar en potenciales más negativos que el potencial de reducción del agua  $E(H^+/H_2)$  o del potencial  $E(O_2/O_2^{\bullet -})$ , y la banda de valencia a potenciales mayores a los potenciales  $E(O_2/H_2O)$  y  $E(OH^-/\bullet OH)$ , bajo estas condiciones el par electrón-hueco ( $e^-_{BC} - h^+_{BV}$ ) participará eficientemente en las reacciones. Además, el sobrepotencial para ambas reacciones no puede ser muy grande para que el proceso sea eficiente [105].

Para que haya sobrepotenciales en la fotólisis del agua se requiere que los semiconductores tengan el ancho de brecha mayor a 1.23 eV, y se sugiere que debe estar entre 1.5 y 2.5 eV para que funcione absorbiendo luz solar y que su uso sea una alternativa rentable para la generación del  $H_2$ , combustible para generación energía limpia. Para la fotodegradación de moléculas orgánicas el semiconductor debería tener una brecha mayor a 2.88 eV, de forma que pueda existir un sobrepotencial respecto a las reacciones de formación de radicales  $\bullet OH$  y  $O_2^{\bullet -}$ , en todo el intervalo de pH. Se preferiría que el fotocatalizador para este último proceso sea un semiconductor con  $E_g$  dentro del intervalo de luz visible, pero hay materiales como el  $TiO_2$  que son buenos fotocatalizadores bajo radiación UV.

Antes de explicar el método y la ecuación que permite el cálculo de la posición de la BC, se describirá brevemente el proceso que ocurre cuando un semiconductor es sumergido en un electrolito líquido. Cuando un sólido se sumerge a una solución acuosa que funciona como electrolito se originan interfases en las cuales hay una distribución de carga y de potencial eléctrico. Esa distribución de cargas opuestas causa que se formen dobles capas eléctricas tanto en el sólido como en el electrolito, las cuales son denominadas como capa de carga espacial y capa difusa, respectivamente. También, se forma una doble capa adicional entre el sólido y la solución, la cual es denominada capa compacta o de Helmholtz. Todas estas capas se esquematizan en la Figura 21. Cada doble capa eléctrica puede ser representada como un capacitor de placas paralelas, cuya capacitancia  $C$  se expresa matemáticamente como  $C =$

$(\epsilon\epsilon_0A)/l$ , donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica relativa del material,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $A$  es el área de las placas y  $l$  la separación entre placas. Si se desea determinar la capacitancia equivalente  $C_e$  se consideran las tres capas como capacitores conectados en serie (Figura 21 (b)) y el recíproco de la  $C_e$  será la suma de los inversos de las tres capacitancias. Así que la  $C_e$  será dominada por la capacitancia individual de menor valor, y esta será la correspondiente a la capa que tenga el mayor espesor.



**Figura 21.** (a) Esquema de las capas formadas al sumergir un sólido en un electrolito. (b) la distribución de carga  $\sigma$  y potencial eléctrico  $\Phi$  en cada capa.

El espesor de la capa de Helmholtz es prácticamente constante (3 a 5 nm), por lo tanto la capacitancia también lo será. Si el sólido es metal el espesor de la capa de carga espacial será de una monocapa atómica porque la carga estaría en la superficie, pero si es un semiconductor

el espesor de la capa será entre 100 y 1000 nm dependiendo de la densidad de portadores. El espesor de la capa difusa dependerá de la concentración de la solución y será entre 10 y 100 nm para soluciones diluidas, para soluciones concentradas será de una monocapa molecular [106]. En este proyecto los materiales a evaluar son semiconductores o aislantes, así que la capacitancia del sistema será dominada por la capacitancia de la capa de carga espacial, es decir, la del sólido o película delgada en este caso. Ésta es la capacitancia que interesa para determinar el potencial de banda plana por el método de Mott-Schottky.

Por otro lado, en la sección 2.2.5.1 se describió que los semiconductores tienen bandas de energía permitida y prohibida, y también que tienen un valor de energía de Fermi; las bandas dependen del potencial  $\Phi$  del semiconductor. Las soluciones electrolíticas también tienen niveles de energía virtuales de donadores para la reducción y de aceptores para la oxidación, tanto donadores como aceptores están en solución, y también tiene un nivel de Fermi de óxido-reducción o redox. Cuando el semiconductor y el electrolito entran en contacto las energías de Fermi tanto del semiconductor como de la solución se igualan para establecer un equilibrio, en realidad la  $E_F$  del semiconductor se ajusta a la del electrolito [107]. Para alcanzar el equilibrio tiene que haber una transferencia de carga entre el semiconductor y el electrolito, y esto causa que las bandas del semiconductor se “doblen”, lo que se conoce como depleción, en la zona adyacente a la interfase. Cuando se aplica un potencial artificial con un potencióstato tal que las bandas del electrolito vuelvan a ser planas, entonces el semiconductor está en su potencial de banda plana  $V_{bp}$  [108].

Tras hacer un cálculo matemático considerando la distribución de Boltzmann para un semiconductor y la ecuación de Poisson, que relaciona el potencial con la distribución de carga, se deriva la Ecuación (30) que define el método de Mott-Scottky.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_q} \left( V - V_{bp} - \frac{\kappa T}{e} \right) \quad \text{Ecuación (30)}$$

donde  $C_{SC}$  es la capacitancia de la región de carga espacial,  $e$  es la carga elemental,  $N_q$  es la densidad de portadores (donadores en semiconductores del tipo n y aceptores en semiconductores del tipo p),  $V$  es el potencial aplicado.

El método se lleva a cabo haciendo un barrido de voltajes de poca amplitud, para no originar procesos redox, en CA a una frecuencia específica para cada barrido; los voltajes son aplicados

al material bajo estudio, el cual estará dentro de una celda electroquímica con un contraelectrodo y un electrodo de referencia. El equipo de medición detectará la respuesta eléctrica en corriente CA y de allí determina la impedancia y cambio de fase, y de esos parámetros determina el comportamiento capacitivo del sistema [107], así el programa del equipo podrá mostrar las curvas de  $1/C^2$  en función del voltaje para cada frecuencia de CA, y el potencial de banda plana se determinará como el valor en el cual interseca la extrapolación de la región lineal de la curva con el eje horizontal [108]. Lo ideal es que para varias frecuencias el valor de la intersección sea el mismo, es decir encontrar los valores de frecuencia a los cuales el potencial de banda plana no tenga dispersión.

## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

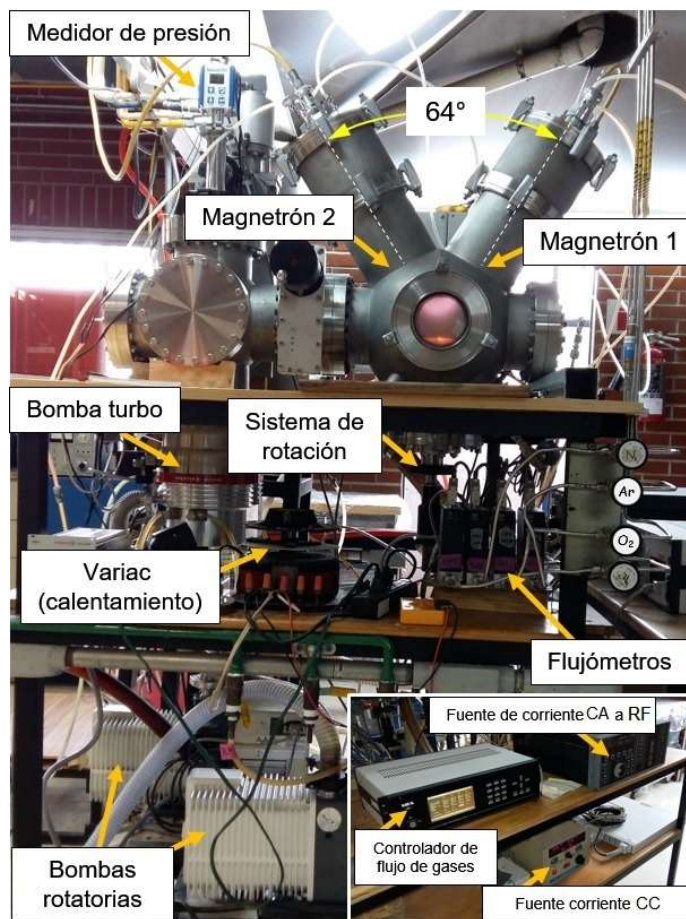
### 3.1. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Las películas de los óxidos ternarios de bismuto y niobio fueron preparadas mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón con erosión simultánea de dos blancos, o co-depósito.

Los depósitos se realizaron sobre tres tipos de sustratos: láminas de silicio (100) de dimensiones:  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , vidrio común de  $1 \times 2.5 \text{ cm}^2$  y vidrio borosilicato Corning® 7059 de dimensiones  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ . Los sustratos fueron lavados secuencialmente con acetona, isopropanol y agua deionizada, sometidos a ultrasonido durante 20 min en cada solvente. Los sustratos de vidrios llevaron un paso previo de lavado con una solución de Extran® neutro de 5% en volumen durante 20 min. En cada depósito uno de los sustratos fue seleccionado para hacer el escalón que permitiese la medición del espesor de las películas resultantes. Limpios los sustratos, se adhirieron con cinta de carbono sobre un portasustratos con un sistema de calentamiento por irradiación proveniente de focos de 120 V y 1000 W; la temperatura que alcanzó la superficie de ambos tipos de sustratos fue previamente calibrada a presión de  $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  mediante la relación entre el voltaje aplicado a los focos, regulado a través de un Variac de voltaje, y la medición de temperatura de la superficie de los sustratos realizada con un termopar tipo K.

Se utilizó un equipo de co-depósito que contiene dos magnetrones para la erosión simultánea de dos blancos, dispuestos geoméricamente con un ángulo entre sí de  $64^\circ$ , como se muestra en la Figura 22; la distancia diagonal entre blancos y sustratos es de 11 cm. La polarización de los imanes fue configurada de forma que los plasmas formados en ambos blancos convergieran. Los blancos usados, cuyos diámetros son 2", fueron de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (99.9% de pureza, Plasmaterials) y Nb metálico (99.95% de pureza, Plasmaterials). El equipo de co-depósito tiene un sistema de vacío conformado por dos bombas mecánicas rotatorias, una para hacer vacío primario y la otra como respaldo de la bomba para lograr alto vacío que fue una bomba tipo turbo. La presión base fue de alrededor de  $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . La potencia aplicada a los blancos fue suministrada por dos fuentes eléctricas, una que provee corriente alterna a radiofrecuencia, (RF = 13.56 MHz) conectada al magnetrón que contuvo el blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y la otra que entrega corriente continua conectada al magnetrón con el blanco de Nb. El tipo de corriente usada para

cada blanco fue conforme al tipo de material, como se describió en la sección 2.1.2. La independencia de las fuentes eléctricas entre sí permitió variar las potencias aplicadas a los blancos para hacer un barrido de composiciones y determinar las fases obtenidas en las películas. La potencia aplicada al blanco de óxido de bismuto fue fija y de un valor de 30 W por dos razones: la primera es que a esa potencia no se corría el riesgo de la fractura del blanco cerámico por diferencia de coeficientes de expansión térmica durante el depósito y expansión del gas absorbido dentro de éste, y la segunda es que a esa densidad de potencia se logró obtener una fase conocida del óxido de bismuto, reportada en trabajos previos [27], de manera que al agregar niobio se observó el efecto de la adición y variación de concentración de este segundo metal. Los valores de potencia aplicada al blanco metálico fueron: 20, 30, 50, 70, 100 y 150 W; en algunos resultados se hará referencia a las muestras de acuerdo a la potencia aplicada al blanco de Nb, y se denotarán como Nb  $X$  W, donde  $X$  representa el valor de potencia.



**Figura 22.** Equipo de co-depósito por pulverización catódica con uso de magnetrones.



Además, los depósitos fueron realizados bajo una atmósfera reactiva con mezcla de Ar y O<sub>2</sub>; la razón para usar una atmósfera reactiva es la compensación de la composición de los óxidos, en trabajos previos cuando se realizaron depósitos sin agregar oxígeno las películas presentaron bismuto metálico, probablemente por el rompimiento de los enlaces Bi-O y el desalojo de átomos de oxígeno provenientes del blanco por el sistema de vacío. Las relaciones entre gases fueron desde el punto de vista de flujo volumétrico, medido en unidades de centímetros cúbicos estándares por minuto, sccm (por sus siglas en inglés *standard cubic centimeter per minute*). Inicialmente, se probó una relación de flujos volumétricos de Ar:O<sub>2</sub> de 18 sccm : 2 sccm la cual fue usada en trabajos previos para depositar otros óxidos ternarios con Bi [109]; pero las películas resultantes lucían metálicas inclusive después de ser recocidas a 400 °C, por esta razón se decidió aumentar la cantidad de oxígeno inyectado a la cámara pero conservando la suma total de flujo volumétrico de 20 sccm. La relación Ar:O<sub>2</sub> usada para el resto de los depósitos fue 16 sccm : 4 sccm. La presión de trabajo para todos los depósitos fue de 0.7 Pa.

El sistema de calentamiento del portasubstratos permitió establecer la temperatura de precalentamiento de los substratos (T<sub>s</sub>) en 150, 200 y 250 °C, las cuales fueron mantenidas durante 30 min antes del inicio de cada depósito. El postrasubstratos también tiene un sistema de rotación marca MDC con un motor que permitió que los substratos rotaran a 10 rpm y así garantizar la homogeneidad composicional en las películas.

Se realizó una primera serie de películas preliminares que se denominó como Serie 1 (S1), en esta se varió la potencia aplicada al blanco de Nb y la T<sub>s</sub> a 150, 200 y 250°C, los substratos utilizados para esta serie fueron Si (100) y vidrio común. Las T<sub>s</sub> estuvieron limitadas por el sistema de calentamiento disponible. Esta primera serie se utilizó para identificar las fases obtenidas y medir los espectros de transmitancia de las películas después de depósito. Luego, se realizó una segunda serie de depósitos, denominada Serie 2 (S2) bajo iguales condiciones de potencia y atmósfera, pero a una sola T<sub>s</sub> = 150°C para comprobar la reproducibilidad de las fases obtenidas en la Serie 1; también, se incluye el depósito de una película sin Bi depositada aplicando 150 W al blanco de Nb. Las películas de la Serie 2 fueron depositadas sobre Si (100) y vidrio borosilicato. Las propiedades ópticas y eléctricas fueron estimadas solo para algunas de las películas de la Serie 2.

### 3.1.1. Tratamientos térmicos

La aplicación de recocidos posteriores a los depósitos fue necesario para cristalizar las películas depositadas a potencias aplicadas al blanco de Nb mayores a 50 W, en ambas series de películas. Los tratamientos térmicos (TT) fueron realizados a 600 °C por 2 h en aire estático, en un horno tubular marca MTI Corporation modelo GSL 1600X con rampa de calentamiento programable, en este caso se usó de 10 °C/min, y el enfriamiento fue con el horno, lo que implica que el tipo de tratamiento fue de recocido. La temperatura de tratamiento fue decidida de acuerdo a los resultados de DRX in-situ durante calentamiento, cuyo procedimiento se explica en la siguiente sección. De la Serie 1 se recocieron solo las películas depositadas sobre Si (100), porque el vidrio común se reblandece a 600°C. De la Serie 2 si se recocieron las películas crecidas tanto sobre Si (100) como sobre el vidrio borosilicato Corning® 7059.

## 3.2. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DEPOSITADAS

El espesor de las películas depositadas sobre el sustrato seleccionado para hacer el escalón se midió con un perfilómetro mecánico marca Veeco modelo Dektak 150.

La determinación del estado de oxidación de los metales bismuto y niobio en las películas se realizó a través del análisis químico superficial por la técnica de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) usando un espectrómetro marca Physical Electronics, Scanning XPS microprobe PHI 5000 VersaProbe II, el cual cuenta con un sistema de ultra alto vacío, un detector y analizador de 16 canales, fuente de rayos X de Al K $\alpha$  ( $h\nu= 1486.6$  eV) a 25 W, con una presión de  $4 \times 10^{-8}$  Pa. El espectro XPS se obtuvo a 45° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante  $E_0 = 117.40$  eV para obtener la composición elemental con el espectro de baja resolución y  $E_0 = 11.75$  eV para espectros de alta resolución. Mediante esta técnica también se determinó la composición de las películas, por lo cual se realizaron dos mediciones una de alta resolución sin erosionar para obtener la posición del pico de C1s para la corrección de la posición de picos, y la otra de alta y baja resolución para cada elemento fue después de una erosión con Ar $^+$  con energía de 1 kV durante 4 min, con densidad de carga del haz de 55.6 nA/mm $^2$ , y los datos fueron analizados con el software MultiPack© versión 9.6.0.15.

La morfología de la superficie y sección transversal de las películas depositadas sobre silicio se observó utilizando un microscopio óptico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés *Field Emission – Scanning Electron Microscope*) marca JEOL modelo 7600F, y con voltaje de aceleración de 10 kV y en modo de electrones secundarios. Los aumentos fueron de 25,000; 50,000 y 100,000X. El equipo de microscopía tiene acoplado un detector de rayos X marca Oxford INCA-X-CAT para el análisis por EDS y así determinar por otra técnica la composición de las películas.

La identificación de las fases presentes de los diferentes óxidos simples y bimetálicos en las películas fue realizada mediante DRX con un difractómetro marca Rigaku modelo Ultima IV, longitud de onda Cu-K $\alpha$  1.5406 Å, con un paso de 0.02° y velocidad de barrido de 1°/min, con configuración de haz paralelo y en el modo Bragg-Brentano, o también conocido como  $\theta$ -2 $\theta$ . Las fichas utilizadas para la identificación de fases fueron de la ICDD (*International Centre of Diffraction Data*) JCPDS 00-52-1007 ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 00-033-0210 (Bi<sub>1.7</sub>Nb<sub>0.3</sub>O<sub>3.3</sub>, usada para las soluciones sólidas con estructura tipo II), 01-089-5564 (Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>), 01-082-0348 ( $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub>), 01-071-1518 ( $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>), 00-016-0325 (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Para la identificación de la fase Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> se usó la comparación de distancias interplanares reportadas por Tahara et al. [38] y el patrón de DRX teórico calculado a partir de sus datos plasmados en la ficha de la base de datos de estructuras cristalinas ICSD #245707.

También, se evaluó la estabilidad estructural y térmica in-situ de algunas películas mediante DRX de alta temperatura usando el mismo equipo pero con el aditamento de temperatura marca Anton Parr y controlador programable de temperatura PTC-30 marca Rigaku. Las mediciones se hicieron en el intervalo de 200 – 700 °C cada 100 °C, y a 50 °C antes y después del tratamiento. El enfriamiento después de la medición a la máxima temperatura fue sin una tasa de enfriamiento programada, es decir, el propio de la cámara de calentamiento.

A partir de los patrones de difracción y con el uso del software PDXL2® se determinó la proporción de fases en caso de existir mezcla de éstas y el tamaño de dominio cristalino mediante el método de razón de intensidades de referencia (RIR) y el método de Halder-Wagner [110], respectivamente. El método de Halder-Wagner a diferencia de otros métodos (p. ej. ecuación de Scherrer) para la estimación del tamaño de dominio cristalino, considera la deformación que podría tener la red cristalina y varios picos a la vez.

Para verificar la identificación de las fases obtenidas y la homogeneidad de las películas, las películas analizadas por DRX también fueron evaluadas a través de espectroscopía Raman, utilizando el equipo de microRaman marca En-Spectra R532, con un láser de longitud de onda 532 nm y objetivo de aumento 40X, en un intervalo de corrimiento Raman de 125 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . También, se midieron los modos vibracionales activos en un intervalo del espectro infrarrojo mediante la espectroscopía FT-IR usando un espectrómetro marca Thermo Scientific Nicolet 6700 equipado con el aditamento de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés *attenuated total reflectance*); los espectros fueron medidos entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  con resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros fueron comparados con los reportados para las diferentes fases en la literatura, en el caso de no estar reportado en la literatura se procedió a hacer el cálculo teórico de algunos de éstos con la colaboración de la Dra. Ana María Martínez Velázquez del Instituto de Investigaciones en Materiales; los detalles acerca de los cálculos son mostrados en el Apéndice A.

Las propiedades ópticas de las películas cristalinas con composición correspondiente a un único óxido ternario de Bi y Nb: índice de refracción, coeficiente de extinción, coeficiente de absorción, brecha óptica, y el espesor de las películas fueron estimados a partir de las mediciones de los espectros de transmitancia y reflectancia especular de las muestras depositadas sobre vidrio Corning® 7059. Las películas crecidas sobre vidrio común de la Serie 1 fueron medidas en transmitancia con el espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV-2600 con el módulo de esfera de integración en el intervalo 220 – 1400 nm, pero de estas mediciones solo se compararon las transmitancias. Los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de la Serie 2, películas sobre vidrio Corning® 7059 fueron medidos en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Facultad de Ciencias de la Universidad de Picardía Julio Verne en Amiens-Francia, usando un espectrómetro UV-Visible Jasco V670 con esfera de integración, el ángulo de incidencia para las mediciones de reflexión especular fue 8°, el intervalo de longitudes de onda fue entre 300 y 2000 nm, con un paso de 1 nm. La configuración geométrica del equipo permitió medir ambos tipos de espectro en la misma región para cada muestra, las dimensiones de la sección transversal del haz de luz fueron 2.5 mm  $\times$  10 mm; además, el material usado para tomar la línea base para la transmitancia fue el aire, y para la reflectancia fue el espejo del equipo.

Para determinar las propiedades ópticas se realizaron ajustes de modelos paramétricos de dispersión sobre los espectros de transmitancia y reflectancia experimentales; para ello se usó el programa CODE® y se plantearon modelos geométricos como el mostrado en la Figura 23, en el cual se establece el material y espesor de sustrato y las diferentes capas de material de película o material de película + porosidad sobre el sustrato para simular gradiente de porosidad y rugosidad. Estas últimas características fueron simuladas aplicando la aproximación de medio efectivo de Bruggeman [111]. Para mejorar los resultados de la simulación se consideró variación de espesor en algunas películas. Los ajustes se realizaron con la colaboración del Prof. Dr. Andreas Zeinert de la Universidad de Picardía Julio Verne.



**Figura 23.** Esquema de capas utilizadas para el ajuste de los datos obtenidos por espectrofotometría UV-Visible.

Uno de los modelos paramétricos usados fue el modelo de Tauc-Lorentz propuesto por Jellison y Modine [112] para semiconductores amorfos, que ha funcionado para materiales poli y nanocristalinos [113, 114], y que une la propuesta de Lorentz de considerar el comportamiento de los electrones ligados a los núcleos como un oscilador armónico, y la determinación de la densidad de estados de Tauc para determinar el término imaginario de la constante dieléctrica ( $\varepsilon_i$ ). Este modelo es expresado matemáticamente por la Ecuación (31) y la Ecuación (32),

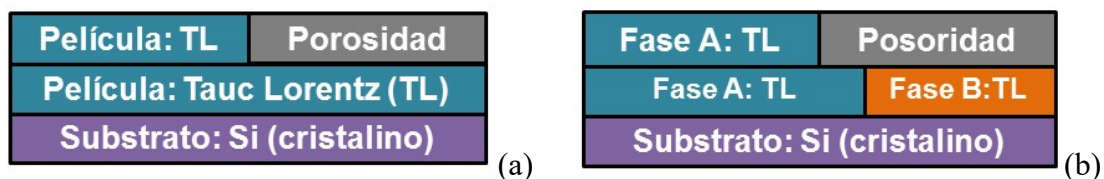
$$\varepsilon_i(E) = \begin{cases} \sum_n \frac{1}{E} \frac{A_n E_{0n} C_n (E - E_{TL})^2}{[(E^2 - E_{0n}^2) + C_n^2 E^2]}, & E > E_{TL} \\ 0, & E \leq E_{TL} \end{cases} \quad \text{Ecuación (31)}$$

$$\varepsilon_r(E) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad \text{Ecuación (32)}$$

donde,  $n$  es el número entero de osciladores,  $\varepsilon_r$  es la parte real y es determinada a partir de  $\varepsilon_i$  usando la integración de Kramers-Kronig,  $E$  es la energía del fotón;  $A$  es el factor relacionado a la amplitud del pico de absorción, depende la densidad de la película, generalmente su valor está

entre 10 y 200 eV;  $C$  es el término que define el ancho del pico de absorción, es un coeficiente de amortiguamiento relacionado al ancho de la altura media (FWHM, por sus siglas en inglés *full width at half maximum*) del pico, y puede ser relacionado al grado de desorden en el material, su valor es generalmente de 0 – 10 eV;  $E_{TL}$  es la brecha óptica considerada en este modelo como la energía a la cual el coeficiente de extinción  $k$  se hace diferente de 0;  $E_0$  es la energía en el centro del pico de absorción, que corresponde a la energía de la máxima probabilidad de transición, siempre es mayor que  $E_{TL}$ ;  $\epsilon_\infty$  es la constante dieléctrica a altas frecuencias;  $P$  es la parte principal de la integral de Cauchy.  $E$ ,  $A$ ,  $E_0$ ,  $C$  y  $E_{TL}$  tienen como unidad eV. También, se usaron osciladores armónicos y del tipo Kim [115], este último es planteado para semiconductores y toma una mezcla de comportamiento gaussiano y lorentziano de los picos.

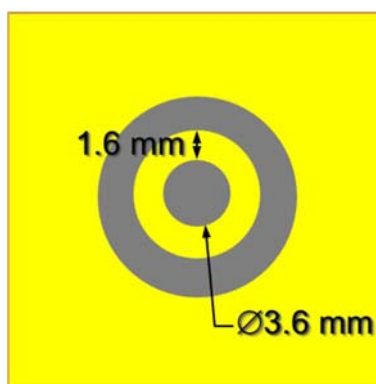
Además, se utilizó la técnica de elipsometría espectroscópica para estimar las propiedades ópticas y espesor de las películas depositadas sobre silicio; se midieron las funciones de los cambios de fase y amplitud ( $I_s$ ,  $I_c$ ) de la luz polarizada reflejada, con el elipsómetro de fase modulada marca Horiba Jobin Yvon, en el intervalo espectral 1.5 a 5 eV con un paso de 0.015 eV y a un ángulo de incidencia de  $70^\circ$ . Con esta técnica también se hacen ajustes de modelos de las relaciones de dispersión a los datos experimentales para la estimación de las propiedades ópticas. El programa utilizado es el DeltaPsi® y el modelo de dispersión de Tauc-Lorentz también fue usado con dos osciladores. Igual que la técnica anterior considera un modelo geométrico para el ajuste, el cual constó de tres capas: Si/Película/Película + Porosidad, esta última capa simula la rugosidad de las películas y en la cual se fijó 50% del volumen ocupado por la película y el otro 50% por aire. En la Figura 24 se muestran los esquemas de las capas usadas en el modelo en el caso de (a) una fase y de (b) mezcla de fases, este último aplicado a las películas que mostraron mezcla de fases. Las proporciones volumétricas fueron parámetros de ajuste, junto con el resto de parámetros involucrados en las ecuaciones 31 y 32.



**Figura 24.** Esquema de capas utilizadas para el ajuste de los datos obtenidos por elipsometría espectroscópica para las películas que presentaron (a) una fase o (b) mezcla de fases.

La estimación del ancho de banda de energía prohibida de las películas cristalinas fue realizada a partir de la lectura de la energía del punto de intersección con el eje de las abscisas (energía del fotón) de la proyección de la parte lineal de la curva de la raíz cuadrada del coeficiente de absorción multiplicado por la energía de los fotones,  $(\alpha E)^{1/2}$ . El gráfico de  $(\alpha E)^{1/2}$  expresa la consideración de que la transición fundamental es indirecta. También, se graficó  $(\alpha E)^2$  que representa la transición directa, pero al comparar los valores de energía de ancho de banda prohibida con los espectros de transmitancia se observó que a los valores de  $E_g$  determinados la transmitancia era menor al 20% para todos los casos.

Las propiedades eléctricas de las películas cristalinas, con composición correspondiente a un único óxido ternario, fueron medidas en función de la temperatura y en ambos tipos de corriente, CC y CA, usando el método de dos puntas. Los contactos eléctricos fueron de platino y de configuración circular concéntrica como se muestra en la Figura 25; éstos se depositaron por pulverización catódica sobre las películas cuyos substratos eran de vidrio Corning® 7059 de dimensiones  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ . El depósito de los electrodos se llevó a cabo usando un equipo de pulverización catódica con magnetrón marca Cressington modelo 108 Auto, y se utilizó un blanco de Pt de diámetro 2", los depósitos fueron realizados a presión de 6 Pa en atmósfera de Ar, aplicando una corriente de 40 mA durante 10 min; el espesor de los contactos fue de alrededor de 50 nm.



**Figura 25.** Configuración de electrodos para las mediciones eléctricas en CC y CA por el método de dos puntas.

Las mediciones de resistencia superficial en CC fueron hechas en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada en la Universidad de Picardie Julio Verne. Se utilizó un electrómetro marca Keithley modelo 6517A y las muestras fueron colocadas sobre una placa cerámica

perteneciente a una cámara de calentamiento controlado y programable marca Linkam modelo TMS94.

Las puntas de tungsteno estaban en micro-posicionadores en contacto eléctrico con el electrómetro. El voltaje aplicado fue entre -2 a 2 V, con resolución de 0.2 V, y las temperaturas de medición fueron a temperatura ambiente ( $\sim 21$  °C) y desde 50 hasta 500 °C cada 25 °C. Se determinó la resistividad superficial con la Ecuación (25) (sección 2.2.6.1), y al multiplicar por el espesor de la película se estimó la resistividad volumétrica y consecuentemente la conductividad.

La evaluación de la conductividad eléctrica en CA, que involucra tanto la contribución electrónica como la iónica, fue realizada por la técnica de espectroscopía de impedancia, aplicando un voltaje con cambio de polaridad mediante un potenciostato marca Gamry Instruments Inc. modelo Reference 600, y utilizando igual configuración de electrodos que en las mediciones en CC y dos puntas de tungsteno para la aplicación de voltaje y lectura de la corriente de respuesta. Para obtener mediciones precisas en ese potenciostato se requiere que el producto del módulo de la impedancia por la frecuencia, a la que es medida, sea menor que  $10^9$   $\Omega$  Hz. Esta limitación fue considerada en el análisis de las mediciones. El contacto eléctrico entre los electrodos sobre las películas y el potenciostato se realizó mediante una estación de pruebas eléctricas marca Signatone Serie H100, la cual está complementada por un microscopio óptico. El contacto con las muestras se hizo a través de dos puntas o agujas de tungsteno de radio 0.25 mm colocadas en micro-posicionadores, estos son usados junto con el microscopio para lograr mayor precisión en la ubicación de las puntas sobre los electrodos. A su vez, las muestras fueron colocadas sobre un sistema de calentamiento incorporado a la estación de pruebas y conformado por una resistencia eléctrica, un Variac de voltaje y un controlador de temperatura marca LOVE® Controls Corp. Serie 1600. La amplitud del voltaje aplicado fue de 1 V, el voltaje de corriente directa fue el voltaje de circuito abierto que leía el equipo al cabo de 1 min de conexión, el intervalo de frecuencias fue desde 100 hasta  $10^6$  Hz, la resolución fue de 10 puntos por cada década, y las mediciones se realizaron en aire y a diferentes temperaturas: ambiente ( $\sim 21$  °C) y desde 100 a 350 °C cada 50 °C. Se esperó a que transcurrieran 15 min después de alcanzar cada temperatura establecida para iniciar la medición. Los datos fueron procesados en el programa Gamry Echem Analyst® versión 5.61 de Gamry Instruments Inc.,



mediante el ajuste de los parámetros de un circuito eléctrico equivalente que constó de una resistencia con un CPE en paralelo.

Para la determinación del potencial de banda plana se aplicó el método de Mott-Schottky, para ello se depositaron películas aplicando 20, 30, 50, 70 y 100 W al blanco de Nb sobre vidrios de dimensiones  $2.5 \times 1.25 \text{ cm}^2$  y recubiertos con  $\text{SnO}_2$  dopado con F, dejando un escalón de  $1 \times 1.25 \text{ cm}^2$  para poder hacer el contacto con los cables del potencióstato, el cual fue el mismo que se usó para las mediciones de espectroscopía de impedancia. Las películas fueron sumergidas en una celda electroquímica de tres electrodos con solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentración 0.5M (pH= 6.5) previamente burbujeada con  $\text{N}_2$  durante 30 min, el electrodo de referencia utilizado fue Calomel saturado, ECS, cuyo potencial versus el electrodo normal de hidrógeno, ENH, es +0.244 V, y como contraelectrodo se usó un alambre de Pt. El intervalo de voltaje para las mediciones fue de -0.4 a 0.8 V, y las frecuencias usadas fueron 100, 200, 300, 400 y 500 Hz. El programa de Gamry Echem Analyst® proporcionó directamente las curvas de  $1/C^2$  en función del voltaje para cada frecuencia, se suponiendo un arreglo de circuito equivalente de R y C en paralelo. Se extrapoló la región lineal de las curvas para determinar el potencial de banda plana ( $V_{bp}$ ) como la intersección del eje de las abscisas, y este valor fue corregido al ENH restando 0.244 V. Con los anchos de brecha de energía prohibida se determinó la posición del máximo de las BV, para cada muestra. Estos datos fueron ubicados en un diagrama respecto a los potenciales redox del agua y de las reacciones de formación de los radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{O}_2^{\bullet-}$  a pH =6.5. No se corrigieron a pH=0 porque no se realizaron mediciones de  $V_{bp}$  a diferentes pH, de forma que no se puede decir que el material tiene un comportamiento que cumpla la ecuación de Nernst.

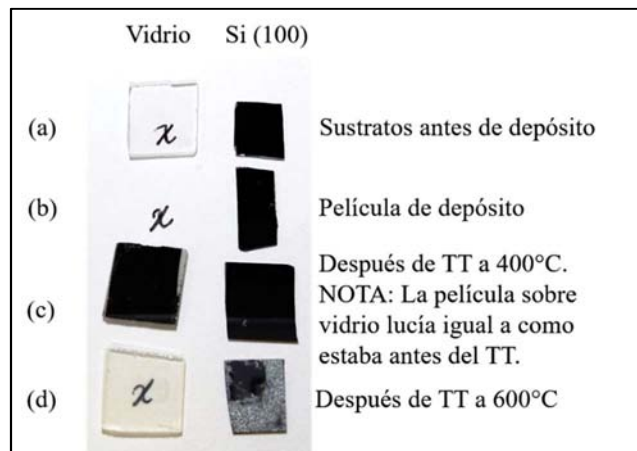
## CAPÍTULO 4. RESULTADOS

### 4.1. IDENTIFICACIÓN DE FASES OBTENIDAS EN PELÍCULAS PRELIMINARES

#### 4.1.1. Películas crecidas en atmósfera con 10% en volumen de O<sub>2</sub>

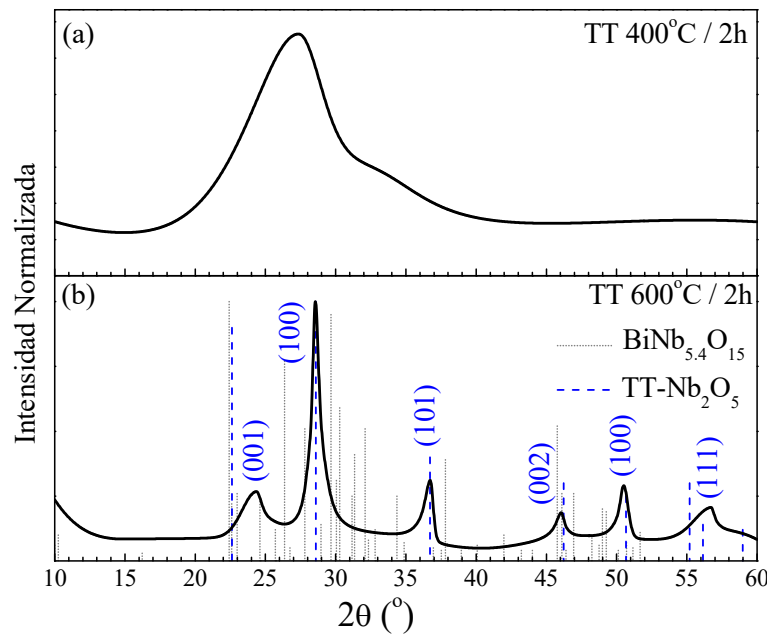
Sobre la base de las condiciones de depósito y tratamiento térmico utilizadas para la obtención de películas delgadas de BiVO<sub>4</sub> en fase monoclinica previamente depositadas por el grupo PlasNaMat del IIM-UNAM [109], crecidas utilizando el mismo equipo usado para este proyecto, se depositaron películas de Bi<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>z</sub> aplicando al blanco de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> una potencia de 30 W a RF y al blanco de Nb 150 W en CC, bajo una atmósfera reactiva de Ar:O<sub>2</sub> con relación de flujo volumétrico de gases de 18 sccm : 2 sccm. Los sustratos usados fueron Si (100) y vidrio Corning® 7059 sin precalentamiento previo al depósito, y el tiempo de depósito fue 30 min. Las películas crecidas fueron recocidas a 400 °C durante 2 horas, al igual que las del óxido ternario de bismuto y vanadio [109], para verificar si con esas condiciones de depósito y de recocido se obtenía algún óxido ternario de Bi y Nb conocido y cristalino.

Las películas cualitativamente lucieron metálicas después del depósito y del tratamiento térmico a 400 °C durante 2 horas, como se muestra en la Figura 26 (b,c). Las películas recocidas fueron caracterizadas por DRX (Figura 27 (a)), cuyo patrón mostró que la película fue amorfa desde el depósito y tampoco cristalizó con el tratamiento térmico a 400 °C.



**Figura 26.** Películas de Bi<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>O<sub>z</sub> aplicando 30 W a RF al blanco de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 150 W en CC al blanco de Nb bajo una atmósfera reactiva con relación de flujo volumétrico de Ar:O<sub>2</sub>=18sccm:2sccm.

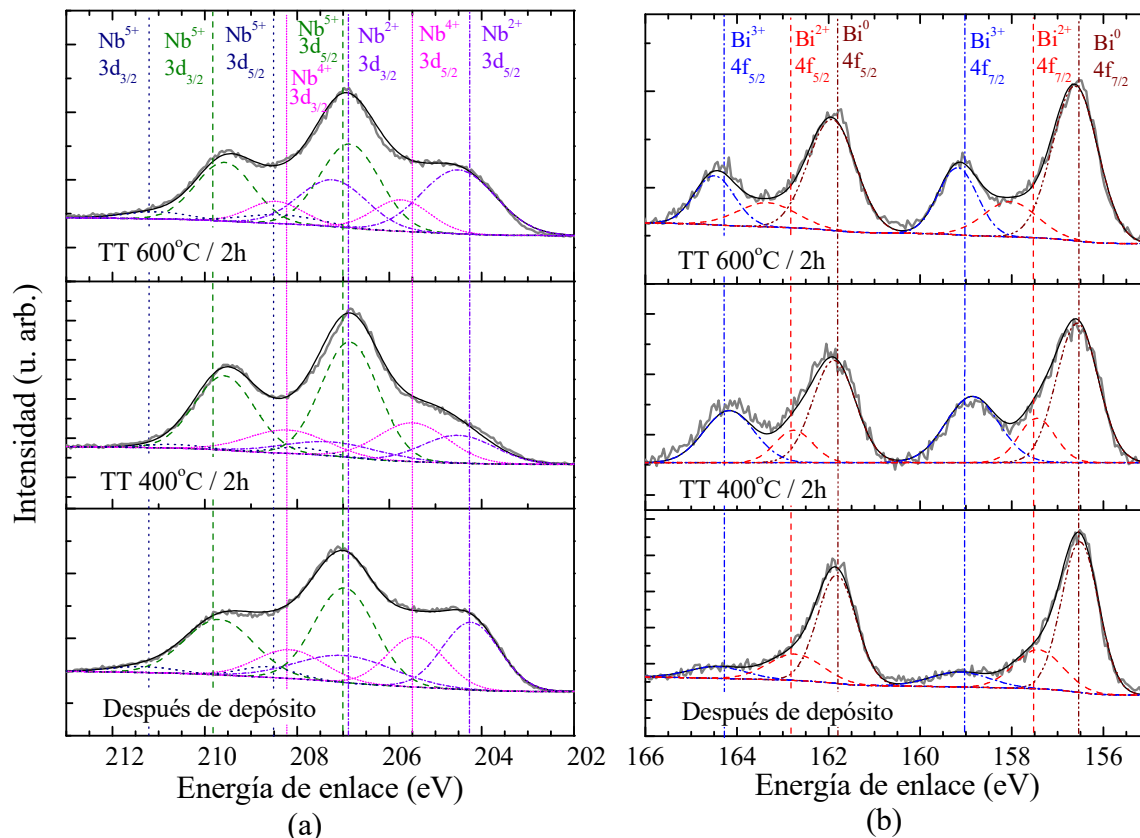
Por lo tanto se decidió recocer otras películas del mismo depósito a 600 °C durante 2 horas y se observó cualitativamente que la película sobre vidrio se hizo transparente, pero la película sobre silicio se delaminó (ver Figura 26 (d)), aunque el patrón de DRX muestra que las películas si cristalizaron a 600 °C en una mezcla de  $TT-Nb_2O_5$  y un óxido ternario rico en Nb (Figura 27 (b)). Las fichas ICDD JCPDS utilizadas para la identificación fueron 00-026-0317 ( $TT-Nb_2O_5$ ) y 00-048-0986 ( $BiNb_{5.4}O_{15}$ ). Este último compuesto tiene 25.23% atómico de Nb. La indexación se realizó atribuyendo los picos a la fase  $TT-Nb_2O_5$ .



**Figura 27.** Patrones de DRX de películas de  $Bi_xNb_yO_z$  depositadas sobre silicio, aplicando 30 W a RF al blanco de  $Bi_2O_3$  y 150 W en CC al blanco de Nb, bajo una atmósfera reactiva con 10% en volumen de  $O_2$ , y recocidas a (a) 400 °C y (b) 600 °C por 2 h.

En la Figura 28 se presentan los espectros de alta resolución del (a) Bi y (b) Nb medidos por XPS de las películas después de depósito y después de los tratamientos térmicos en aire durante 2 h a 400 y 600 °C, con limpieza previa mediante la erosión con un haz de iones de  $Ar^+$ . Puede observarse que tanto el Nb como el Bi tuvieron más de un estado de oxidación desde depósito y después de los recocidos, en el caso del niobio en las tres películas está oxidado ( $2^+$ ,  $4^+$  y  $5^+$ ), pero un porcentaje predominante de Bi está metálico, al menos en la superficie de las películas. Sobre la base de estas observaciones, se decidió aumentar el porcentaje volumétrico de oxígeno en la atmósfera de depósito a 20%, para garantizar que el bismuto y el niobio estuvieran oxidados predominantemente bajo los estados de oxidación de las fases más conocidas de los

óxidos de Bi y Nb ( $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$ , respectivamente) desde el depósito, y así lograr sintetizar primeramente las fases pertenecientes al sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .



**Figura 28.** Espectros XPS de alta resolución en la región de energía de enlace del (a) Nb 3d y (b) Bi 4f de las películas sobre Si (100) después del depósito bajo una atmósfera reactiva con relación de flujo volumétrico de  $\text{Ar}:\text{O}_2=18\text{sccm}:2\text{sccm}$ , y después de los recocidos a 400 y 600 °C durante 2 h.

#### 4.1.2. Películas de la Serie 1

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización estructural, morfológica y composicional de las películas de óxido de bismuto y óxidos ternarios de Bi y Nb, depositadas con diferentes potencias aplicadas al blanco de Nb: 20, 30, 50, 70, 100 y 150 W, diferentes temperaturas de precalentamiento de sustrato  $T_s$ : 150, 200 y 250 °C, y todas bajo una atmósfera reactiva con 20% en volumen de  $\text{O}_2$  ( $\text{Ar}:\text{O}_2 = 16 \text{ sccm} : 4 \text{ sccm}$ ). También, se incluyen los espesores de las películas medidos por perfilometría mecánica y los espectros de transmitancia.

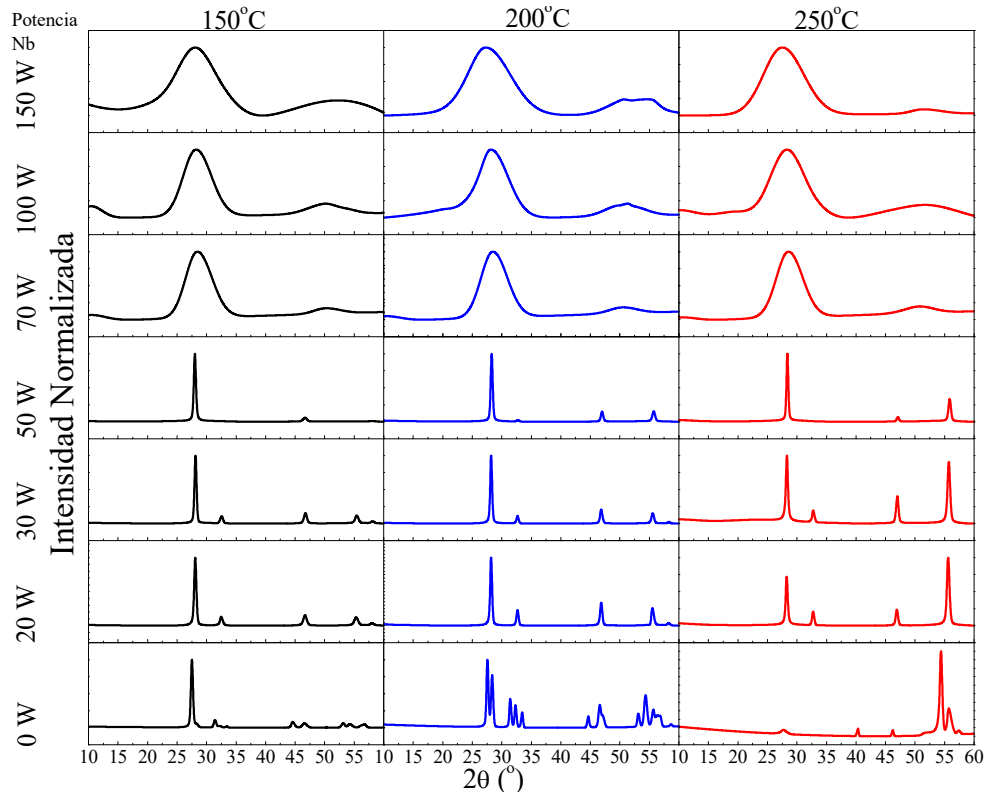
##### 4.1.2.1. Estructura cristalina

Los resultados de la caracterización estructural que se mostrarán a continuación fueron obtenidos mediante la técnica de DRX con ángulo de incidencia rasante de 1°, debido a que las

películas medidas se encontraban sobre silicio y cuando se probó hacer la medición en el modo  $\theta$ - $2\theta$  picos correspondientes a difracciones aberrantes del Si aparecían en los patrones y dificultaban la identificación. Todas las películas fueron evaluadas, tanto inmediatamente después de depósito como aquellas que fueron tratadas térmicamente.

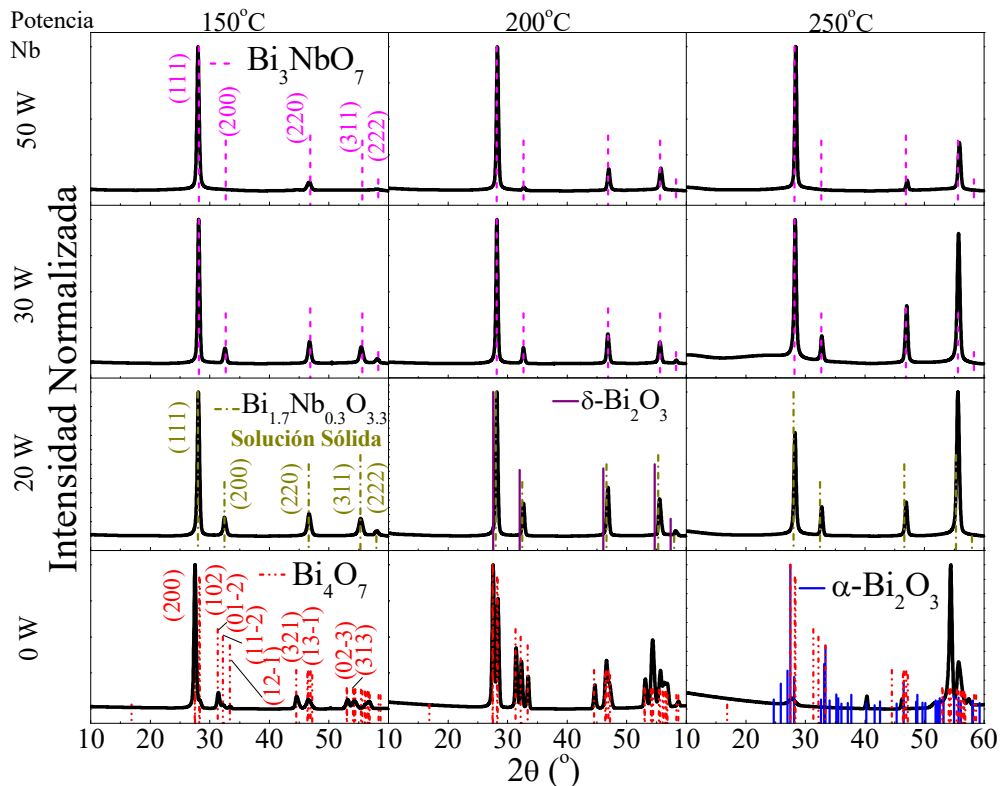
#### 4.1.2.1.1. Después de depósito

En la Figura 29 se presentan los patrones de DRX de las películas de la Serie 1 crecidas sobre Si (100) después de depósito a diferentes potencias aplicadas al blanco de Nb y  $T_s$ . Las películas de óxido de bismuto se denotan como 0 W. Puede observarse que las películas crecieron cristalinas cuando la potencia aplicada al blanco de Nb fue hasta 50 W, a mayores valores de potencia las películas crecieron amorfas aun cuando la  $T_s$  fue incrementada. No se depositaron películas a mayores temperaturas de precalentamiento por limitaciones del equipo. Además, puede observarse que la temperatura no causó cambios significativos en la estructura cristalina para cada potencia aplicada al blanco de Nb; puede verse que cambiaron las intensidades de algunos picos, pero no aparecieron patrones de difracción diferentes que revelaran otra red o estructura cristalina.



**Figura 29.** Patrones de DRX de las películas de la Serie 1 crecidas sobre Si (100) después de depositadas. 0 W = Sin Nb.

En la Figura 30 se detalla la identificación de las fases presentes en las películas que crecieron cristalinamente. Puede observarse que en los depósitos sin Nb, el óxido de bismuto creció sobre el silicio como el óxido  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ , la cual se obtiene cuando la  $T_s$  es mayor a  $150^\circ\text{C}$  y tiempo de depósito de 10 min según lo reportado por Gomez et al. [27]. No obstante, en este trabajo de investigación aunque la  $T_s$  fue  $150^\circ\text{C}$  el tiempo de depósito fue 30 min, lo que implica que durante el depósito hubo calentamiento debido al plasma por el largo tiempo de exposición lo que causó la aparición de la fase identificada como  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  (ficha COD 9009777).



**Figura 30.** Patrones de DRX de películas crecidas cristalinamente de la Serie 1. Las líneas verticales representan los patrones extraídos de la base de datos del ICDD. 0 W = Sin Nb.

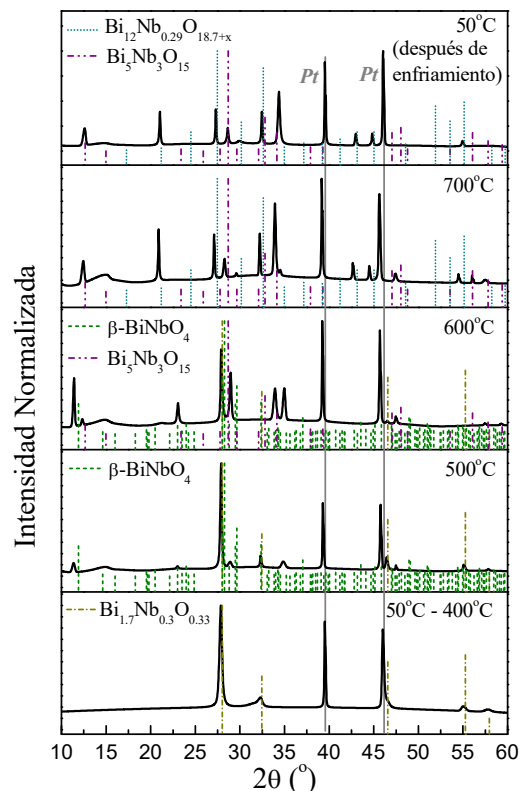
Por otro lado, se observa que al agregar Nb al óxido de bismuto, sin importar que no tenga la estequiometría  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , la estructura cristalina de las películas es basada sobre la estructura tipo fluorita defectuosa de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , cuyo patrón de referencia se muestra con el difractograma de la película S1 Nb 20W 200  $^\circ\text{C}$  de la Figura 30. Todas estas películas pueden indexarse con una estructura tipo fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). Esto también podría interpretarse como la estabilización de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  al adicionar niobio, como lo reportaron Roth y Waring [34].

Los patrones de DRX de polvos representados con las líneas verticales en la Figura 30, para las películas que contienen Nb, son muy similares entre sí y al de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , y corresponden

al compuesto  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{3.3}$  (5.66% atómico de Nb,  $\text{Nb}/\text{Bi} = 0.18$ ), el cual pertenece al intervalo de soluciones con estructura cristalina tipo II y cuya ficha es JCPDS 00-033-0210, y el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  con estructura tipo II (JCPDS 01-089-5564). La asignación de las fases con estructura fcc o tipo II para cada grupo de películas se refuerza con los resultados de la evaluación de la composición de las mismas que presentarán en secciones posteriores; por la similitud entre los patrones de DRX y el pequeño corrimiento hacia ángulos  $2\theta$  mayores debido a la distorsión de la red al aumentar la cantidad de Nb, éstos no son suficientes para lograr establecer cuáles son las fases presentes en las películas.

#### 4.1.2.1.2. Evaluación in-situ de la evolución estructural con la temperatura

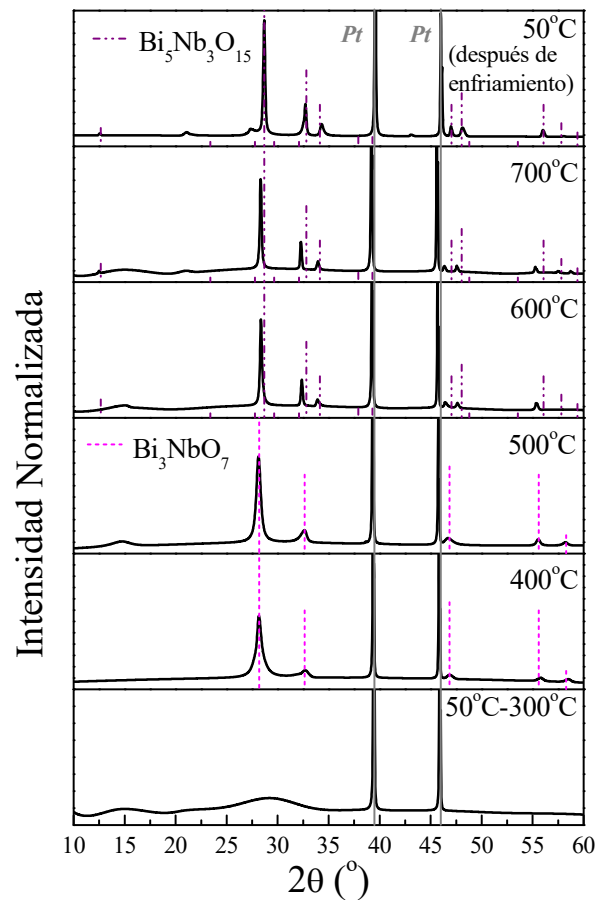
Con la finalidad de evaluar la estabilidad estructural de las películas de  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  crecidas cristalinas y conocer la temperatura adecuada para cristalizar las películas amorfas, se procedió caracterizar las películas utilizando DRX de alta temperatura, descrita en la sección 3.2. En la Figura 31 se muestran los patrones de DRX a alta temperatura de una película de la Serie 1 depositada sobre Si (100), aplicando 20 W al blanco de Nb y  $T_s=150^\circ\text{C}$ . Se evaluó a  $50^\circ\text{C}$  después del enfriamiento para comparar con la medición inicial.



**Figura 31.** Patrones de DRX a alta temperatura de película de S1 Nb 20W,  $T_s = 150^{\circ}\text{C}$ .

Puede observarse en la Figura 31 que la estructura cristalina de esta solución sólida es estable hasta 400 °C, a mayores temperaturas ocurren transformaciones de fases con cambios composicionales y estructurales. En esta figura y las siguientes que corresponden a la evaluación de DRX a alta temperatura se indican con líneas verticales continuas los picos de difracción adjudicados al platino, material del portamuestra. También, se observan corrimientos de los picos respecto a las posiciones reportadas en las bases de datos debidos al cambio de parámetro de red de los materiales al ser sometidos a altas temperaturas.

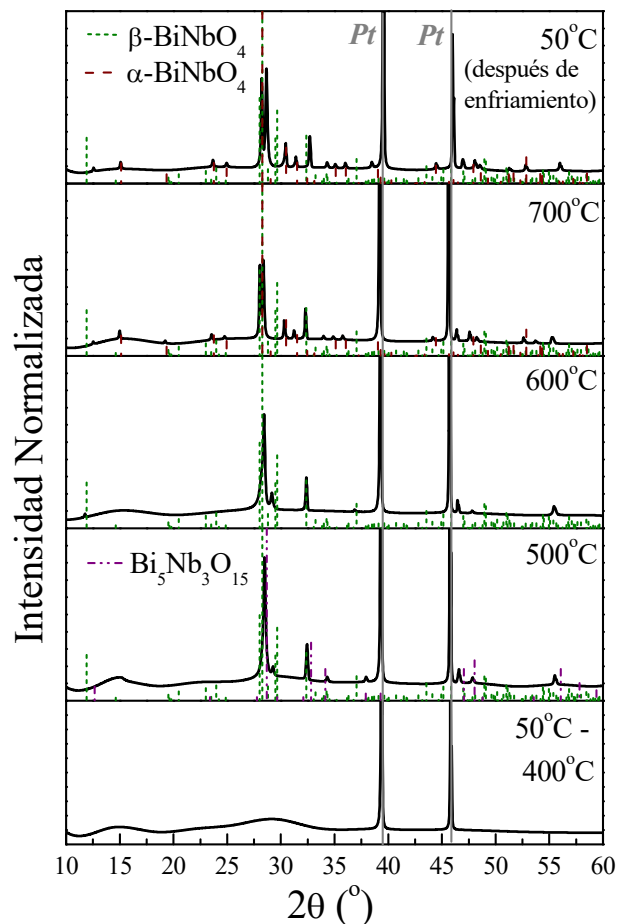
En la Figura 32 se observan los patrones DRX desde 50°C hasta 700°C, y después de enfriamiento, de una película de la Serie 1 depositada a 70W aplicados al blanco de Nb y 150 °C, se observa que la película cristaliza a 400 °C en la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  aparentemente, pero a 600°C tiene una segunda transformación irreversible en el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , porque el compuesto se mantiene a mayores temperaturas y después de enfriamiento.



**Figura 32.** Patrones de DRX a alta temperatura de película crecida sobre Si (100) de la Serie 1, depositada a 70 W (Nb) y  $T_s = 150^\circ\text{C}$ .



Igualmente, se realizó este tipo de evaluación a una película crecida aplicando 100 W al blanco de Niobio y precalentando los substratos a 150°C. La evolución estructural se muestra en la Figura 33, en la cual se observa que la película cristalizó a 500 °C en los niobatos  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\beta\text{-BiNbO}_4$ , pero a 600 °C estaba presente el niobato triclinico y se mantuvo después de enfriamiento en coexistencia con el polimorfo  $\alpha\text{-BiNbO}_4$ .



**Figura 33.** Patrones de DRX a alta temperatura de película crecida sobre Si (100) de la Serie 1, depositada a 70 W (Nb) y  $T_s = 150^\circ\text{C}$ .

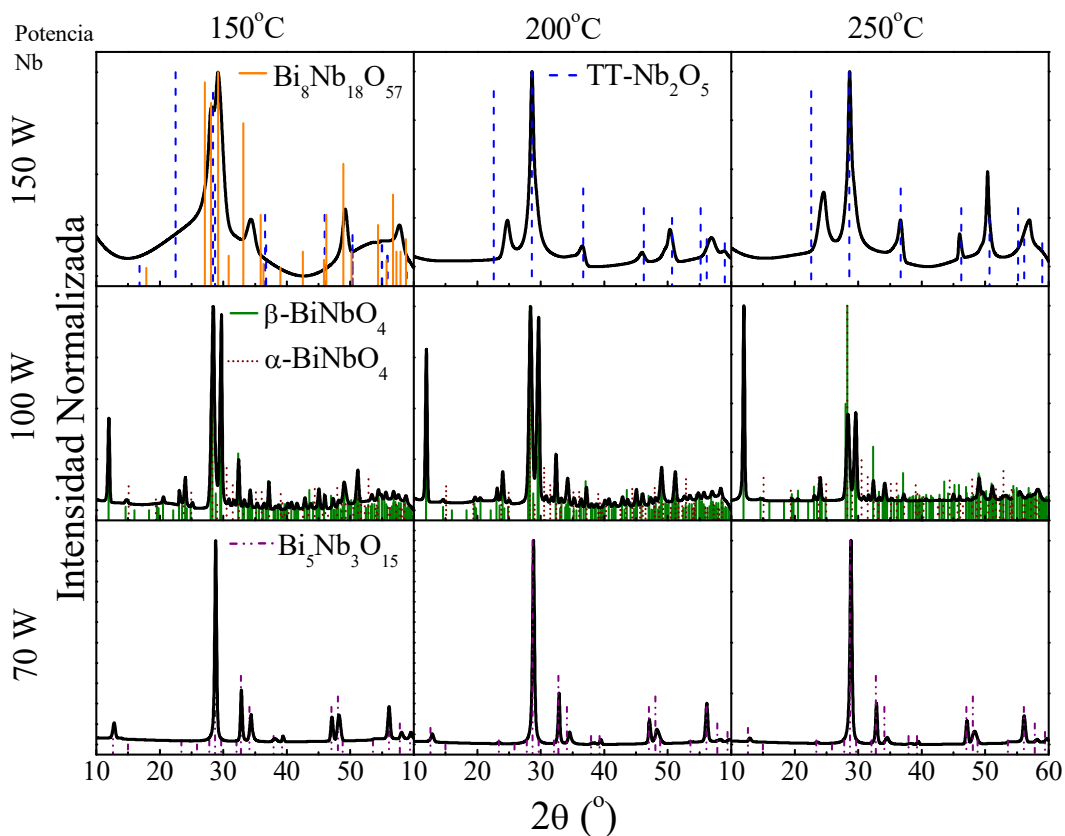
Sobre la base de estos resultados se decidió hacer los recocidos a 600 °C por 2 h y en aire, para cristalizar las películas crecidas amorfas y así también obtener otras fases diferentes a las obtenidas directamente desde el depósito, como por ejemplo lo es el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .

#### 4.1.2.1.3. Después de recocido

En la Figura 34 se muestra la identificación de los compuestos presentes en las películas de la Serie 1 cristalizadas por recocido posterior a los depósitos, es decir, de las películas depositadas aplicando potencia al blanco de Nb de 70 a 150 W, y precalentando los substratos

a 150, 200 y 250 °C. En las películas Nb 70 W TT a las diferentes  $T_s$  se identificó como fase presente el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ . En la película Nb 100 W TT se identificó la mezcla de los dos polimorfos del niobato  $\text{BiNbO}_4$ , siendo el predominante el de red triclínica ( $\beta\text{-BiNbO}_4$ ); esta mezcla se observó independientemente de la  $T_s$ . Las fases identificadas en las películas depositadas aplicando 150 W al blanco de Nb variaron con la  $T_s$ , cuando la  $T_s=150^\circ\text{C}$  se identificaron las fases  $\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{57}$  (ICDD JCPDS 00-016-0325) y el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en su polimorfo pseudo-hexagonal o monoclinico denotado como TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; no obstante, cuando la  $T_s$  fue mayor solo se identificó la fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Puede observarse que la temperatura de precalentamiento de sustrato no tiene un efecto significativo sobre la determinación de las fases presentes en las películas cristalizadas por recocido en cada potencia aplicada al blanco de Nb. Esta observación también se indicó para las películas crecidas cristalinas.

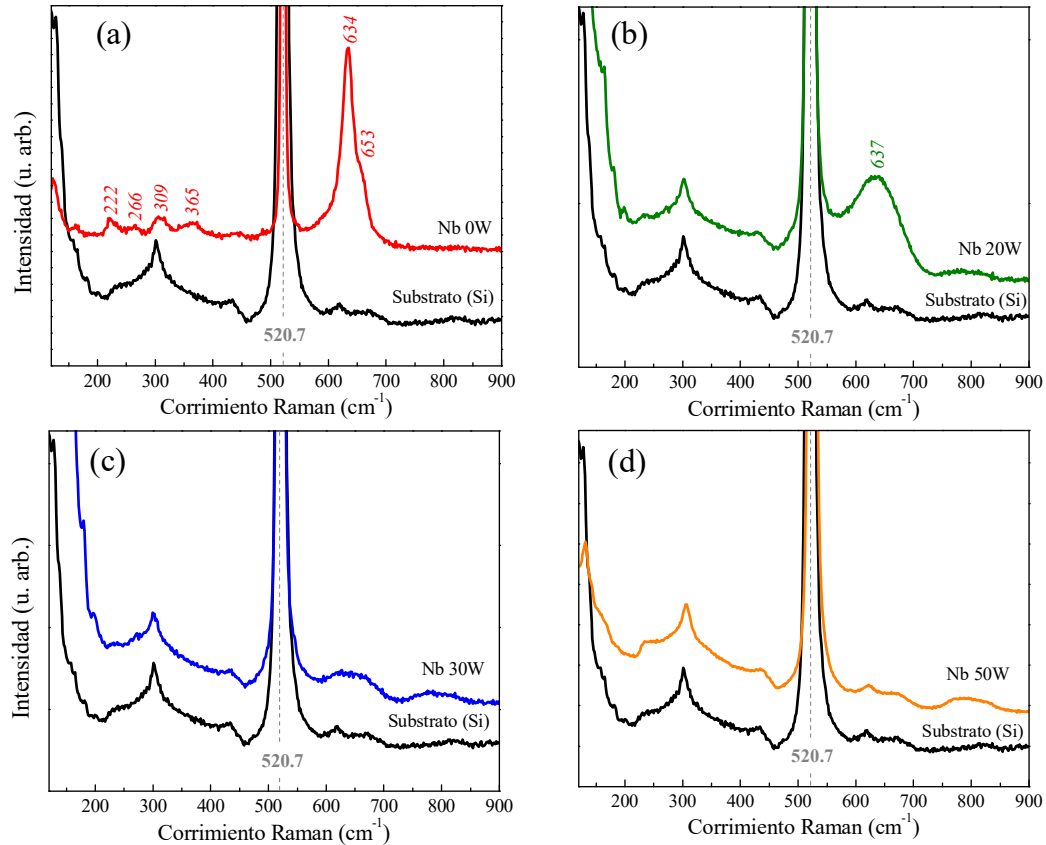


**Figura 34.** Patrones de DRX de películas de la Serie 1 crecidas amorfas, a potencias aplicadas al blanco de Nb entre 70 y 150 W, después del recocido a 600 °C por 2 h en aire.

De la identificación de fases realizada en las películas cristalinas, sea desde el depósito o después de un tratamiento térmico, puede decirse que por medio de la técnica de co-depósito por pulverización catódica usando dos blancos con fuentes de energía independientes se lograron sintetizar casi todas las fases reportadas pertenecientes al sistema pseudobinario de  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; y el parámetro de depósito principal que influyó sobre las fases obtenidas fue la potencia aplicada al blanco de Nb. Considerando estos resultados se decidió evaluar la estructura por espectrofotometría Raman, la morfología superficial y la composición solo de las películas depositadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , la menor temperatura de precalentamiento; y también, hacer una nueva serie de depósitos (Serie 2) a las mismas potencias aplicadas al blanco de Nb pero precalentando solo a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

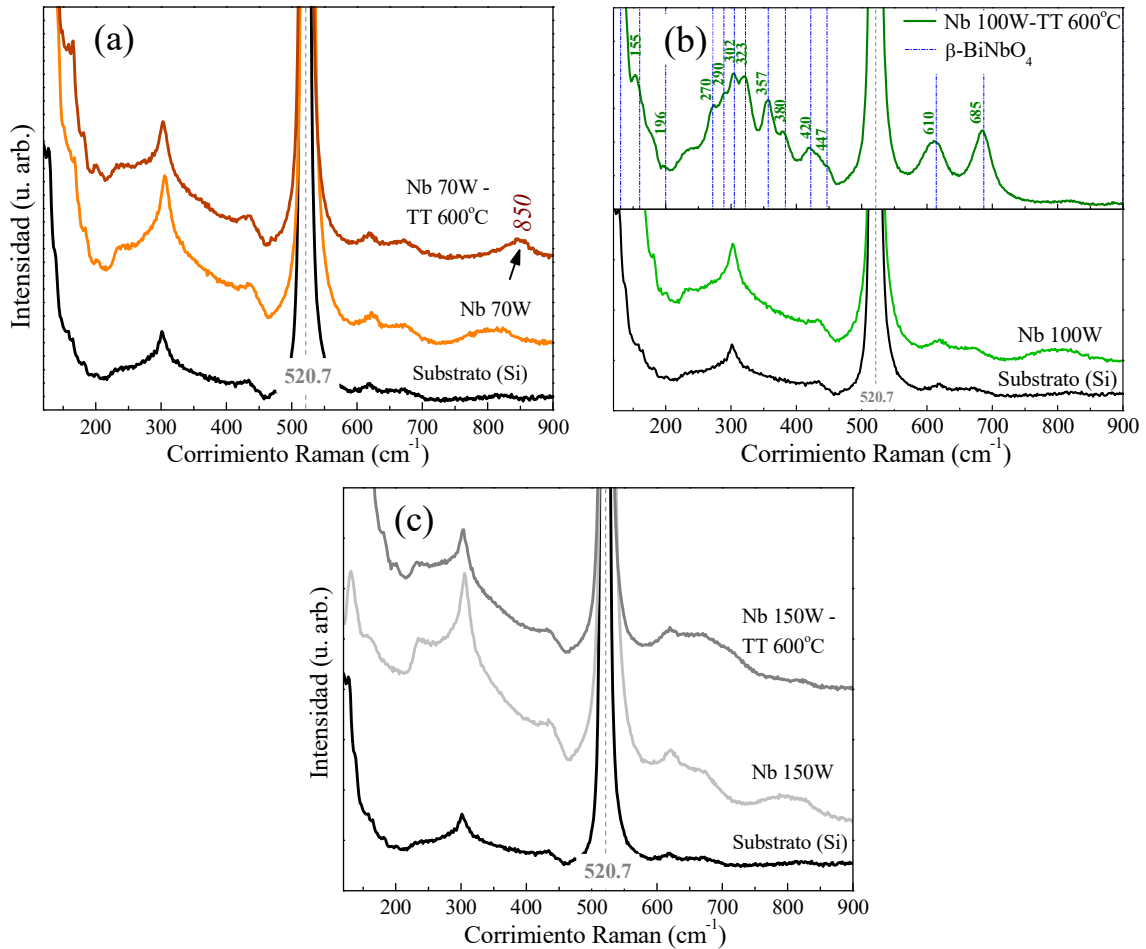
#### 4.1.2.1.4. Espectroscopía microRaman de películas de Serie 1 depositadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$

Con el objetivo de verificar la identificación y homogeneidad estructural de las películas cristalinas de la Serie 1, se midieron por espectrofotometría Raman las películas cristalinas, ya sea después de depósito o de tratamiento térmico, de la Serie 1 depositadas usando  $T_s = 150^\circ\text{C}$ . En la Figura 35 se muestran los espectros Raman de las películas cristalinas desde depósito de la Serie 1 depositadas a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . El espectro de la película de óxido de niobio (Nb 0 W) muestra una banda intensa asimétrica alrededor de  $634\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede que sea característica del óxido  $\text{Bi}_4\text{O}_7$ , ver Figura 35 (a), pues es la fase identificada de los resultados de DRX; sin embargo, el espectro Raman para este óxido no ha sido reportado aun. En la Figura 35 (b) se muestra el espectro Raman de la película depositada aplicando 20W el cual presenta una señal ancha alrededor de  $637\text{ cm}^{-1}$ , una señal similar ubicada alrededor de  $610\text{-}618\text{ cm}^{-1}$  ha sido asociada a la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [28, 116]; posiblemente esta semejanza sea debida a que la fase identificada en esta película, solución sólida de estructura fcc o tipo II, está basada sobre la estructura tipo fluorita con deficiencia aniónica de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Respecto a los espectros de las películas crecidas aplicando 30 y 50 W al blanco de Nb (Figura 35 (c) y (d)), no se observa ninguna diferencia significativa respecto a espectro del substrato, y tampoco se ha sido reportado el espectro Raman del niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  para su comparación.



**Figura 35.** Espectros Raman de las películas cristalinas desde depósito de la Serie 1 crecidas (a) sin Nb (0 W), y aplicando (b) 20 W, (c) 30 W, (d) 50 W al blanco de Nb y a  $T_s = 150$  °C.

En la Figura 36 se muestran los espectros Raman medidos antes y después del tratamiento térmico (TT) o recocido, a 600 °C durante 2 h, correspondientes a las películas sobre silicio de la Serie 1 que crecieron amorfas. En la Figura 36 (a) se indica con la flecha negra una señal ancha alrededor de  $850\text{ cm}^{-1}$  en el espectro distinta al espectro del sustrato y de la película amorfa; no obstante, en la literatura no se ha reportado el espectro Raman para el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  identificado en esa muestra por DRX y por lo tanto no puede usarse para identificar la misma fase por espectrofotometría Raman por comparación con la literatura, tendría que hacerse un cálculo teórico. En la Figura 36 (b) puede observarse un cambio significativo entre el espectro de la película depositada aplicando 100 W al blanco de Nb antes y después del tratamiento térmico; se muestra la identificación de la fase triclinica  $\beta\text{-BiNbO}_4$  al comparar con las posiciones reportadas en la literatura por Zhai et al. [54], lo cual concuerda con los resultados de DRX. Respecto a la película depositada aplicando 150 W al blanco de Nb no se observó cambio entre los espectros medidos antes y después de recocido (Figura 36 (c)).

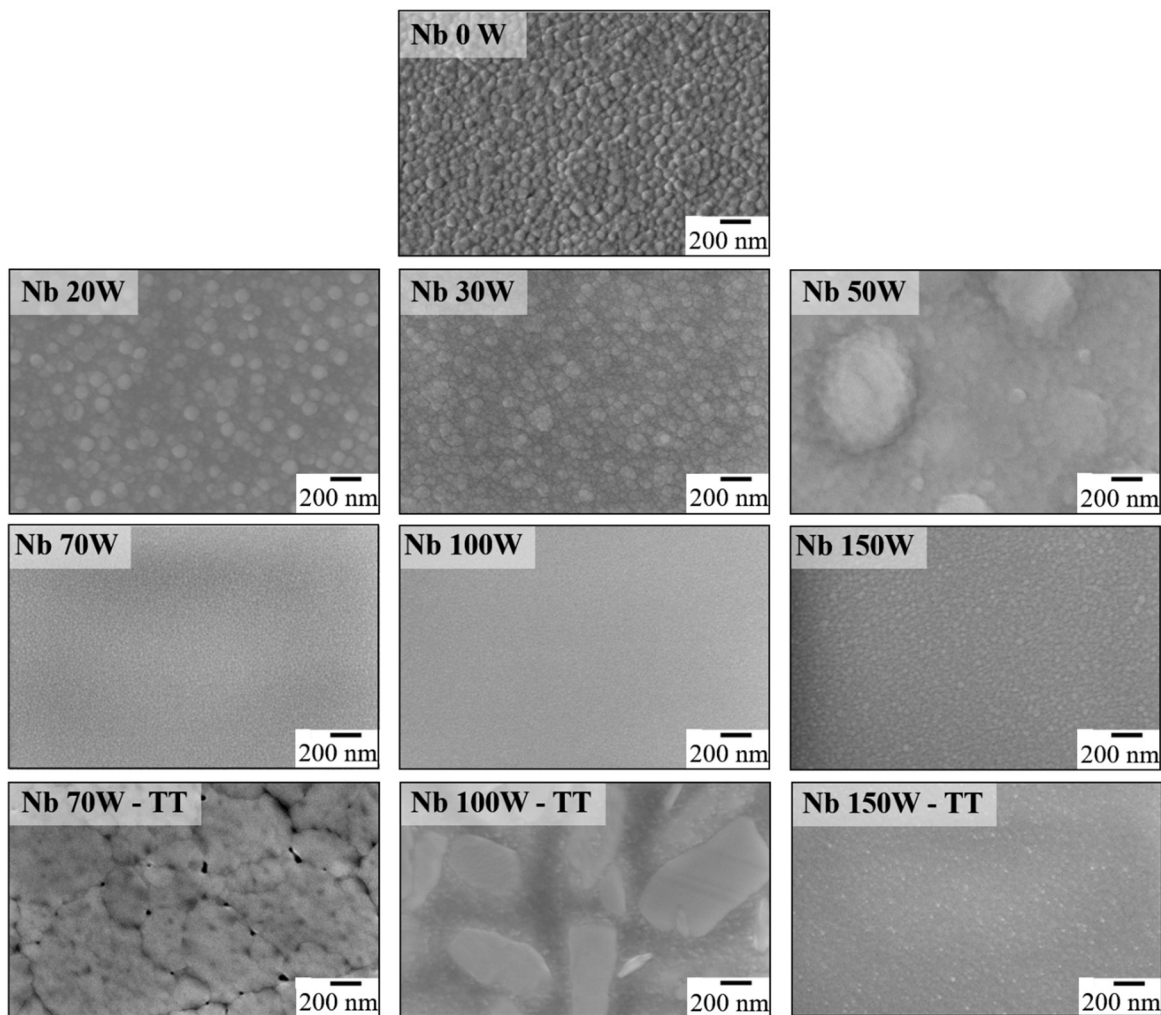


**Figura 36.** Espectros Raman antes y después del recocido a 600 °C por 2 h de las películas de la Serie 1 crecidas amorfas aplicando (a) 70W, (b) 100W y (c) 150 W al blanco de Nb y  $T_s = 150$  °C. En (b) se logra identificar la fase triclinica  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> como fase presente en la película Nb 100W después de recocido.

#### 4.1.2.2. Morfología

En la Figura 37 se muestra la morfología superficial de las películas de la Serie 1 crecidas sobre silicio precalentado a 150 °C, obtenidas con un MEB con el detector de electrones secundarios. Puede observarse la morfología superficial de una película de óxido de bismuto sin Nb (Nb 0 W) preparada por pulverización catódica, la cual se caracteriza por ser uniforme y presentar gránulos en la superficie. La morfología superficial de las películas de óxidos de Bi y Nb que crecieron cristalinas directamente del depósito (Nb 20 – 50 W) tienen una morfología semejante a la película de óxido de bismuto, excepto en la muestra depositada a 50 W aplicados al Nb en cuya superficie se ven cúmulos de los mencionados gránulos.

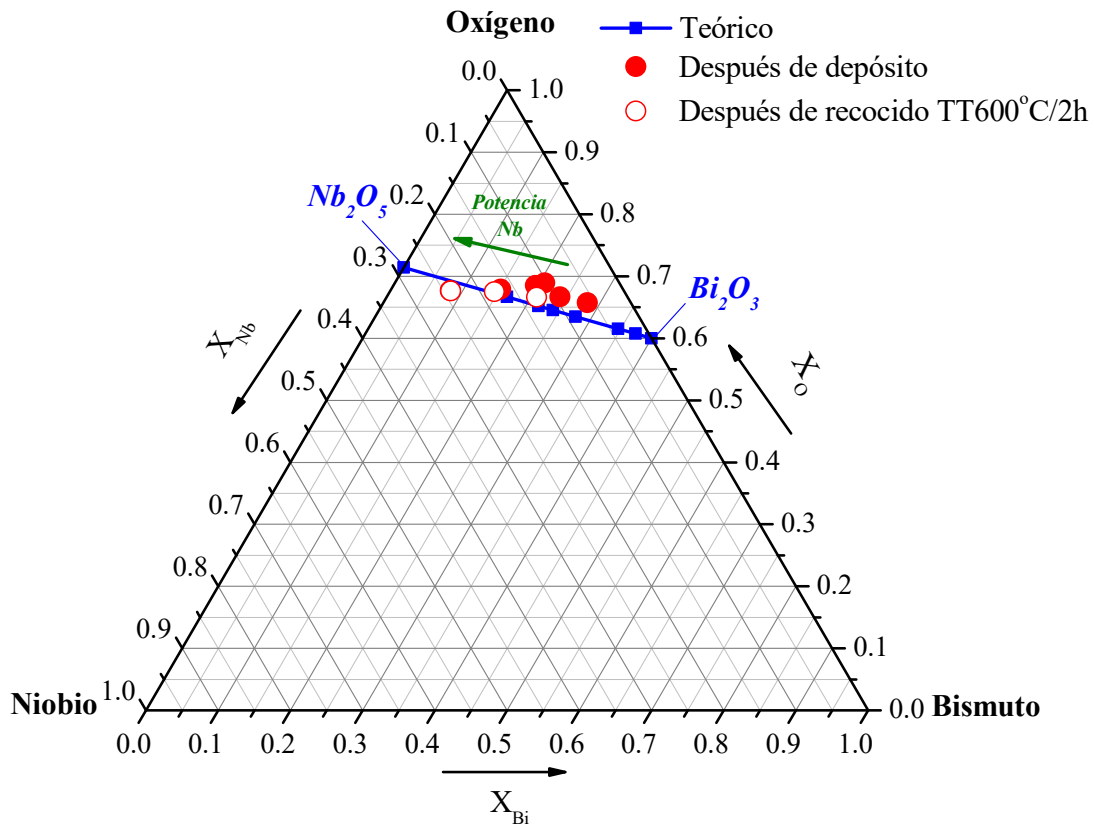
Respecto a las películas que crecieron amorfas (Nb 70 – 150 W), su morfología luce diferente, se ven uniformes y sin ninguna característica particular quizá por ser amorfas. No obstante, luego del tratamiento térmico la morfología cambia significativamente en las películas crecidas aplicando 70 y 100 W al blanco de Nb, debido a la cristalización de las fases  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  como películas. La limitación del volumen, la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de los materiales de las películas y del sustrato, y la contracción del material de las películas al ocurrir el ordenamiento atómico para la cristalización son posibles causas que originan defectos, p. ej. poros.



**Figura 37.** Micrografías obtenidas por MEB de la superficie de las películas de la Serie 1 depositadas aplicando diferentes potencias al blanco de Nb,  $T_s=150$  °C. También se incluyen las micrografías de las películas recocidas a 600 °C por 2 h.

#### 4.1.2.3. Composición

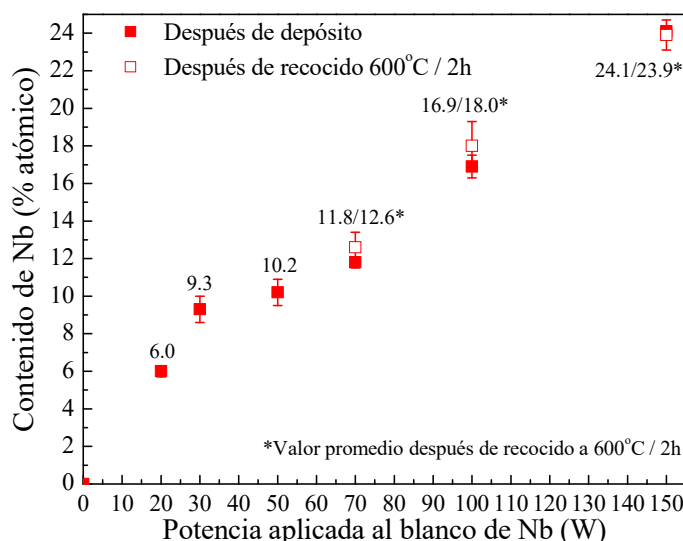
En la Figura 38 se comparan las composiciones de las películas de la Serie 1 después de depósito y recocido con las composiciones teóricas de los intervalos de las diferentes estructuras clasificadas por Zhou et al. [35] dentro del sistema pseudobinario de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Considerando los errores de la cuantificación del oxígeno por la técnica de EDS, puede decirse que los compuestos de las películas pertenecen al sistema pseudobinario. Esto refuerza la identificación de las fases dentro del grupo de óxidos ternarios de bismuto y niobio descritos en la sección 1.3.



**Figura 38.** Diagrama ternario del sistema Bi-Nb-O con composiciones teóricas (cuadros unidos por líneas) del sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  y de las películas de la Serie 1 después de depósito (círculos rellenos) y recocido (círculos vacíos).

En la Figura 39 se muestra una gráfica del porcentaje atómico de Nb en función de la potencia aplicada al blanco de Nb. La medición del porcentaje atómico se realizó mediante EDS y solo de las películas depositadas sobre Si (100) a 150 °C; las películas recocidas fueron medidas antes y después del tratamiento térmico. El contenido de Nb es directamente proporcional a la potencia aplicada al blanco metálico, lo cual se esperaba porque al aumentar la potencia se

aumenta la densidad del plasma y se arranca más material del blanco. La tendencia de incremento es casi lineal, esto significa que puede lograrse un control sobre la composición durante la síntesis de óxidos ternarios usando de la técnica de co-depósito dual por pulverización catódica.



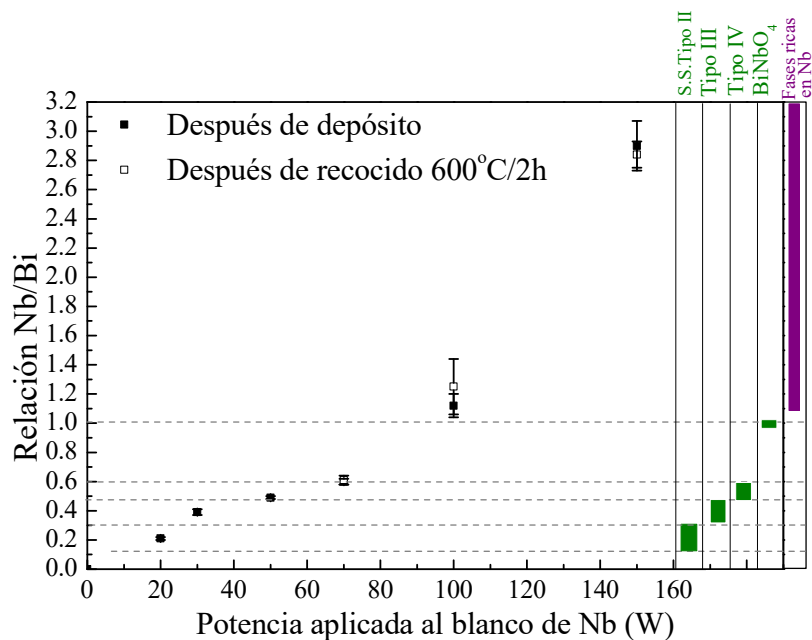
**Figura 39.** Contenido de Nb en función de la potencia aplicada al blanco de Nb de las películas de la Serie 1 depositadas a  $T_s = 150$  °C, como crecidas (símbolos rellenos) y después de recocido (símbolos vacíos).

Otra observación relevante es que en el caso de las películas crecidas amorfas la composición casi no varió entre las películas antes y después del tratamiento térmico. Esto significa que la composición fue alcanzada desde el depósito y que el recocido solo tuvo como función la cristalización de las películas, y no como en el caso de otros trabajos en los cuales la composición de las películas de óxido ternario de Bi y Nb [23] y de Bi y V [117] fue modificada significativamente al ser sometidas a altas temperaturas debido a la alta volatilidad de Bi respecto a los otros metales.

La relación entre los elementos metálicos Nb/Bi se muestra en la Figura 40 como función de la potencia aplicada al blanco de Nb. En esta figura se incluyen los intervalos de Nb/Bi reportados para cada tipo de estructura, basados sobre la Tabla 1. Puede observarse que la diferencia entre las relaciones Nb/Bi de las películas crecidas amorfas y recocidas es máximo del 12% respecto al valor antes del recocido. Estos datos refuerzan la identificación hecha en la sección 4.1.2.1.1. Según esta gráfica la película S1 Nb 20 W tiene una solución sólida con estructura del tipo II (fcc); las películas S1 Nb 30 W y Nb 50 W deberían tener estructura del



tipo III (tetragonal), pero se debe recordar que uno de los compuestos representativos de este tipo de estructura es el  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , el cual puede tener estructura tipo II o tipo III y esta última es estable a altas temperaturas, por esta razón al relacionar los patrones de DRX de una fase de red fcc y las relaciones Nb/Bi de 0.39 y 0.49, respectivamente, se identifican ambas fases como el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . La fase en la que cristalizó la película S1 Nb 70 W después de recocido fue identificada como la  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , la cual es representativa de la estructura tipo IV ortorrómbica, y coincide con la relación Nb/Bi estimada. La relación Nb/Bi de la película S1 Nb 100 W es casi 1, lo cual concuerda con la identificación del niobato  $\text{BiNbO}_4$ ; y la película S1 Nb 150 W tiene una relación Nb/Bi mayor a 1 lo que implica que la(s) fase(s) que tenga es(son) rica(s) en Nb y tiene mucha influencia del pentóxido de niobio en sus propiedades.



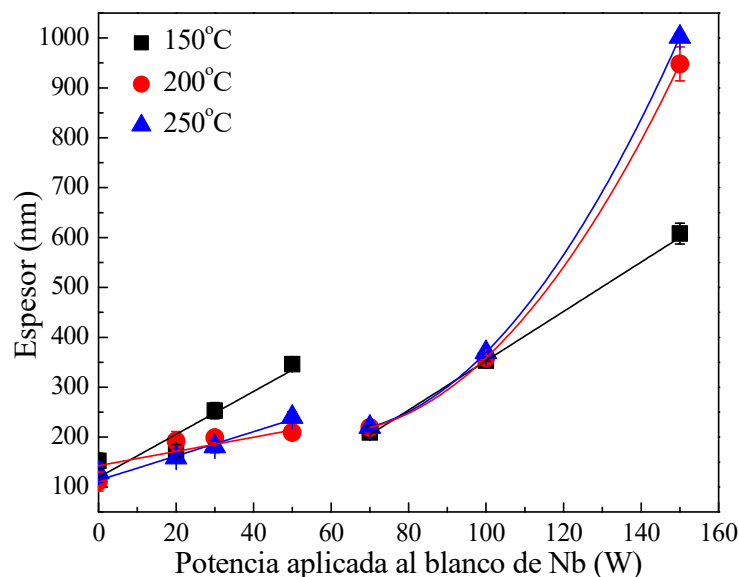
**Figura 40.** Relación Nb/Bi como función de la potencia aplicada al blanco de Nb de las películas de la Serie 1 depositadas a  $T_s = 150^\circ\text{C}$ , después del depósito y del recocido.

#### 4.1.2.4. Espesores

Las tasas de depósito fueron calculadas para cada óxido por separado. Como se aplicó un valor fijo de potencia al blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , la tasa de depósito para este fue de 6 nm/min. En el caso del blanco de Nb, a éste se le aplicaron diferentes valores de potencia, se fijó el tiempo de depósito a 30 min y la atmósfera de  $\text{Ar}:\text{O}_2$  a 16 sccm:4 sccm. La constante de proporcionalidad lineal entre la tasa de depósito y la potencia aplicada al blanco de Nb en atmósfera reactiva fue

0.06 nm/min·W; por ejemplo si se aplicaron 70 W entonces la tasa de depósito fue de 70 veces 0.06, lo que resulta aproximadamente 4 nm/min.

En la Figura 41 se muestran los espesores de las películas de la Serie 1 depositadas a diferentes potencias aplicadas al blanco de Nb y temperaturas de precalentamiento de los substratos. Puede observarse que el espesor tiende a aumentar con la potencia aplicada al blanco de Nb, lo cual es de esperarse porque se agrega más material. Sin embargo, aunque la tendencia general del espesor es creciente, hay una “caída” en los valores cuando la potencia aplicada al blanco de Nb es 70 W y luego vuelve a aumentar, probablemente es debido a que a partir de esta potencia las películas crecen amorfas. A su vez, puede observarse que la diferencia entre los espesores de las películas crecidas a 50 y 70 W disminuye a medida que incrementa la  $T_s$ . Por otro lado, obsérvese que cuando la temperatura de precalentamiento fue menor, la tendencia de incremento del espesor es lineal antes y después de 70 W; sin embargo, cuando la  $T_s$  fue mayor no hay una tendencia lineal de los espesores de las películas depositadas aplicando potencias mayores o igual que 70 W, y el incremento es más abrupto.



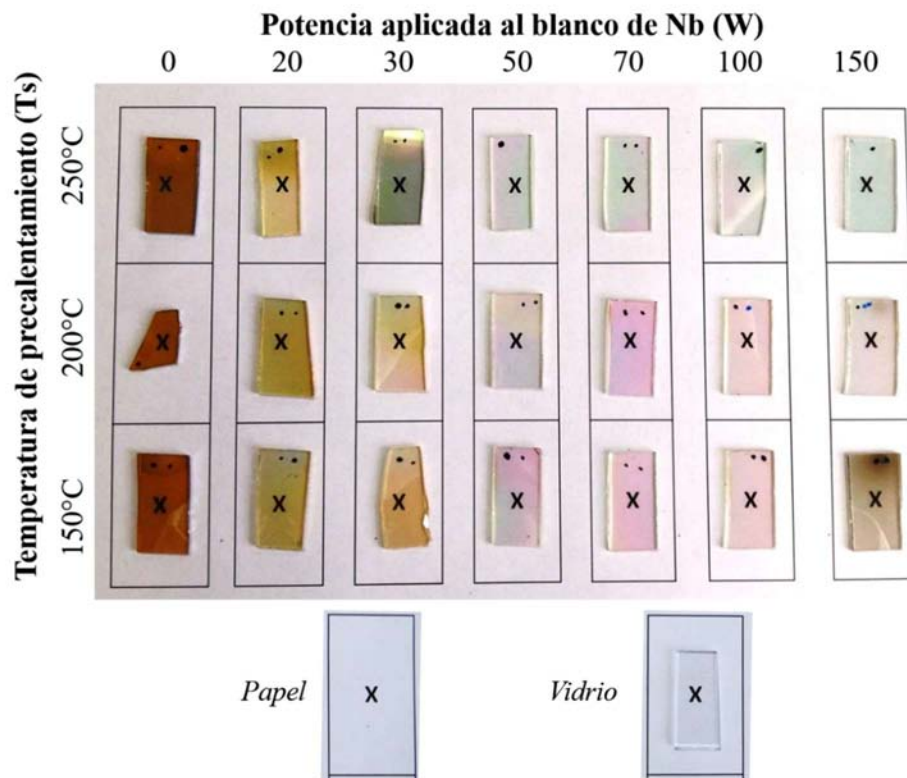
**Figura 41.** Espesores de las películas de la Serie 1 como depositadas.

#### 4.1.2.5. Espectros de Transmitancia en intervalo UV-Visible

Antes de presentar los espectros de transmitancia medidos en el intervalo de luz UV-Visible, se muestra una fotografía de las películas de esta Serie 1 después de depósito crecidas sobre vidrio común en la Figura 42. También, se incluye la imagen del vidrio y del papel con “X”

impresas sobre el cual se ubicaron las películas para tomar la fotografía. Se destaca que ninguna de las películas es totalmente opaca a la luz visible, pues puede observarse la “X” impresa en el papel. Además, se observa el efecto de la adición del Nb fue más significativo que el cambio de  $T_s$  sobre el cambio de color de las películas.

Adicionalmente, puede decirse que las películas sin Nb y aquellas crecidas con potencias aplicadas al blanco de Nb de 20 y 30 W se ven de color marrón-anaranjado, esto indica que son materiales semiconductores con valor de brecha de energía prohibida dentro del intervalo de la luz visible; además, se aclaran a medida que aumenta la potencia. A mayores potencias las películas se hacen casi transparentes a la luz visible.

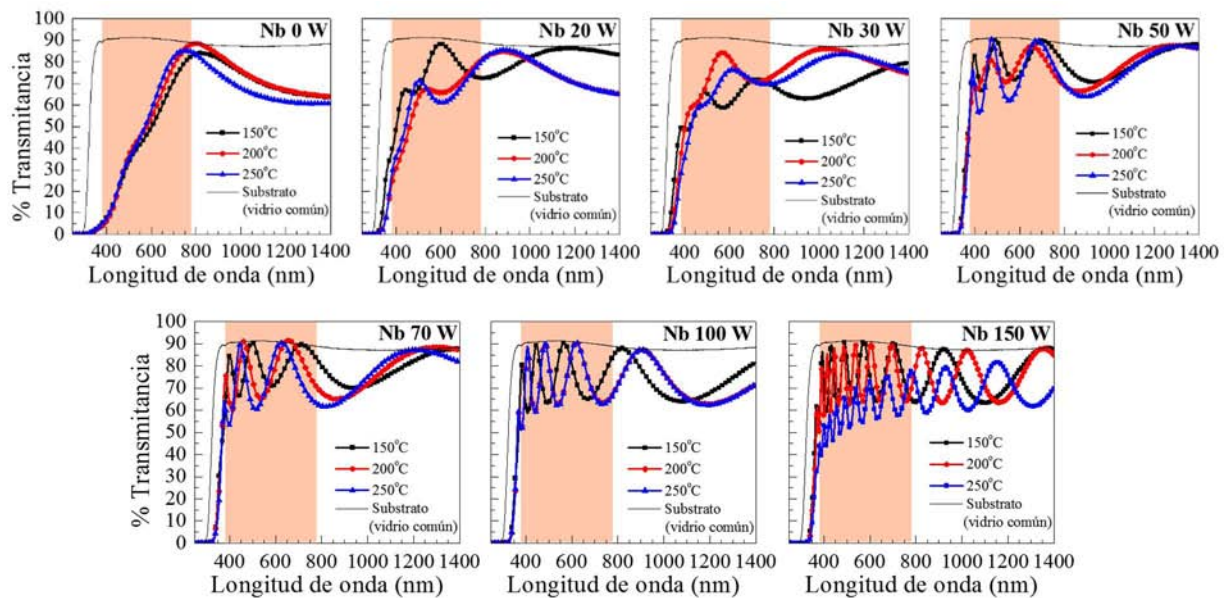


**Figura 42.** Fotografía de películas después de depósito de la Serie 1 depositadas a  $T_s = 150, 200$  y  $250^\circ\text{C}$ , donde se observa cualitativamente el cambio de color de las películas como efecto de la adición del Nb.

En la Figura 43 se exponen los espectros de transmitancia de las películas después de depósito crecidas sobre vidrio común agrupados de acuerdo a la potencia aplicada, porque los espectros deben ser comparados entre películas con espesor similar. Estos espectros fueron medidos considerando el aire como material de transmitancia de 100%. Se debe recordar que por la Ley de Beer-Lambert (Ecuación (8)) el valor de transmitancia depende del espesor de la película;

entonces, si para un mismo material la transmitancia cambia al variar el espesor de la película, esta observable no es comparable entre películas de diferentes materiales y espesores. Puede observarse que la caída de la transmitancia es casi a la misma longitud de onda para cada grupo de películas según la potencia aplicada al blanco de Nb, esto se interpreta como que el valor del ancho de brecha de energía prohibida no varía significativamente entre películas de un mismo grupo; esto era de esperarse porque la  $T_s$  no fue el parámetro principal que definió las fases presentes en las películas como se indicó en secciones anteriores.

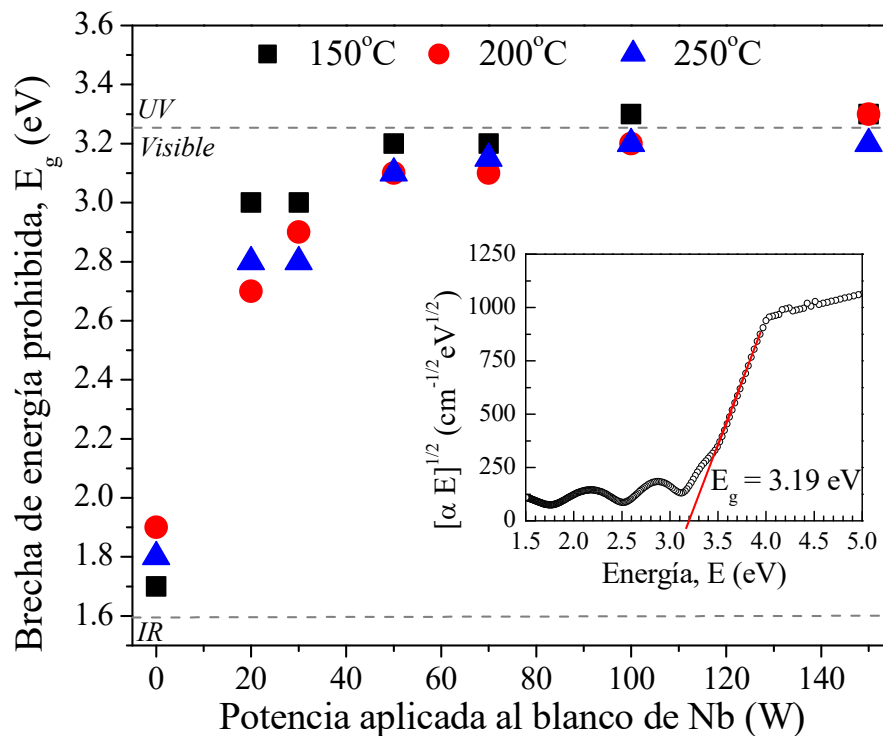
En los espectros se incluye el correspondiente al vidrio usado como substratos para las películas de la Serie 1, con la finalidad de mostrar el máximo valor de transmitancia que podían tener las películas y demostrar que los materiales de todas las películas absorben totalmente la luz a mayores longitudes de onda, o menores energías, que el vidrio. También, se indica con una franja de color el intervalo de longitudes de onda correspondiente a la luz visible (380 – 780 nm), para hacer notar que en la mayoría de las películas cristalinas desde depósito (Nb 0 – 30 W) la transmitancia alcanza al 50% dentro del intervalo visible; el resto de películas transmiten más luz en este intervalo (>70%).



**Figura 43.** Espectros de Transmitancia de las películas después de depósito de la Serie 1 depositadas a  $T_s = 150, 200$  y  $250^\circ\text{C}$ ; se incluye el espectro del substrato utilizado (vidrio común). La franja indica el intervalo de luz visible.

Se realizó el cálculo de los valores aproximados de la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) de los materiales de las películas después de depósito, es decir, que algunos son cristalinos y otros son

amorfos. Se dice que los valores son aproximados porque se despreció la reflectancia para el cálculo. En la Figura 44 se muestran los valores de  $E_g$  como función de la potencia aplicada al blanco de Nb; los límites del intervalo de luz visible se indican con líneas discontinuas. Para obtener los valores de  $E_g$  se calcularon los coeficientes de absorción  $\alpha$  mediante la Ecuación (11), considerando los espesores medidos por perfilometría; y luego, para el caso de las películas cristalinas (Nb 0 – 50 W) se graficó  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  y  $(\alpha h\nu)^2$  en función de la energía del fotón. Los valores de  $E_g$  estimados suponiendo la transición fundamental como indirecta fueron más congruentes con la observación cualitativa, el color de las películas que indican absorción dentro del intervalo de luz visible; entonces, podría decirse que tienen brecha indirecta. En el caso de las amorfas el gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en función de la energía corresponde al método de Tauc para determinar la  $E_g$  de semiconductores amorfos [118]. En el recuadro dentro de la Figura 44 se muestra un ejemplo de la estimación del  $E_g$ .



**Figura 44.** Valores estimados de la  $E_g$  de las películas de la Serie 1 después de depósito en función de la potencia aplicada al blanco de Nb. Las líneas discontinuas indican los límites del intervalo de energías de la luz visible. En el recuadro interno se muestra un ejemplo de la estimación del  $E_g$ .

Adicionalmente, en la Figura 44 se observa que los valores de  $E_g$  de las películas depositadas aplicando potencias al blanco de Nb de 0 a 30 W se encuentran dentro del intervalo de la luz

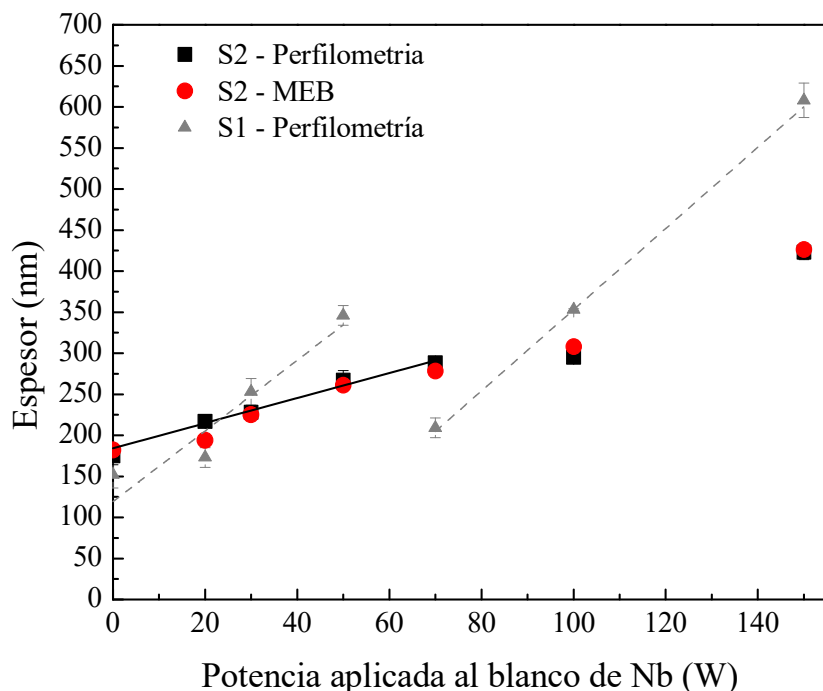
visible, mientras que el resto de muestras tienen valores de  $E_g$  en el límite entre el intervalo visible y el UV. Estos valores de  $E_g$  justifican cuantitativamente el color de las muestras (Figura 42).

## 4.2. COMPROBACIÓN DE REPRODUCIBILIDAD (SERIE 2)

En esta sección se muestran los resultados correspondientes a la caracterización de espesores, morfología, composición y estructura de las películas de la Serie 2 (S2) después de depósito y de recocido en el caso de las películas que lo requirieron. La finalidad de esta serie de depósitos fue la comprobación de reproducibilidad de las fases obtenidas en la Serie 1 usando como  $T_s = 150$  °C y un estudio detallado de las fases presentes. Las películas fueron depositadas sobre silicio y piezas de vidrio borosilicato Corning 7059® de dimensiones  $2 \times 2$  cm<sup>2</sup> para la realización de mediciones ópticas y mediciones eléctricas, las cuales serán expuestas detalladamente en secciones posteriores de acuerdo a las fases identificadas.

### 4.2.1. Espesores

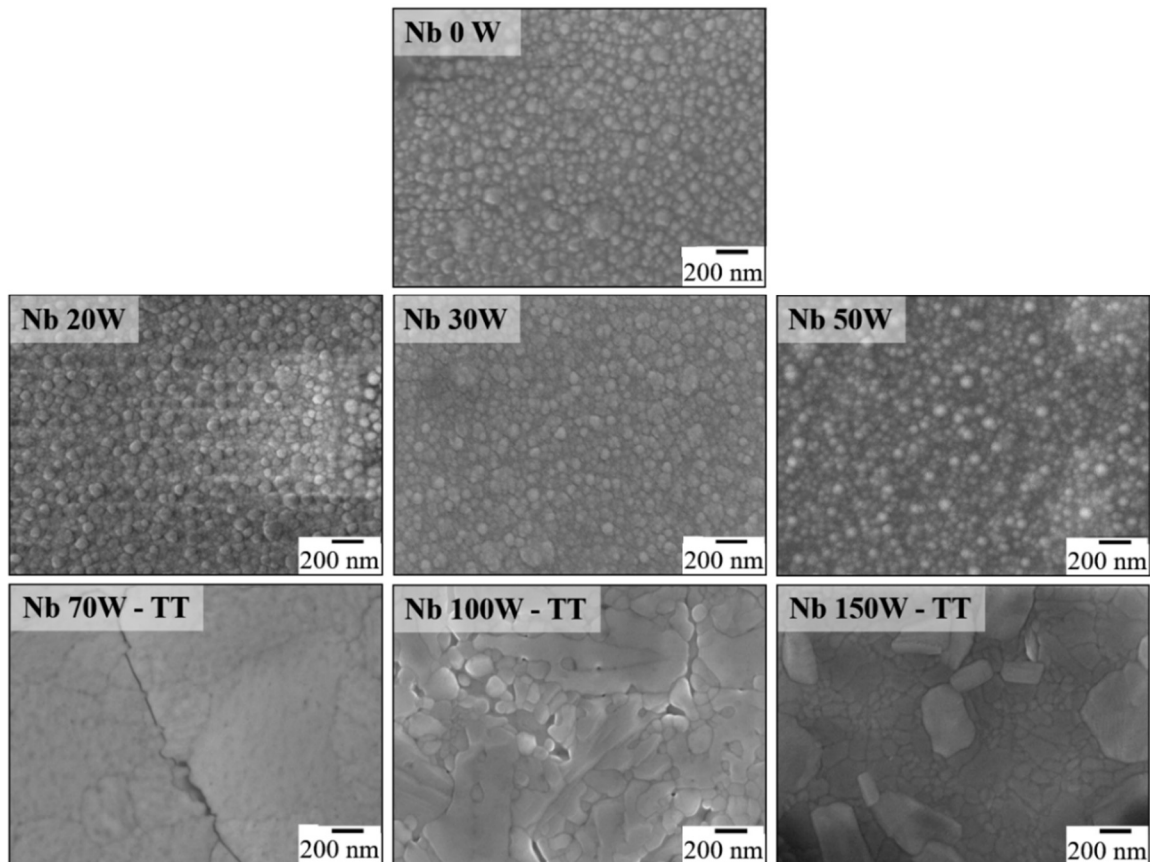
Los espesores de las películas de la Serie 2 sobre vidrio fueron medidos por perfilometría mecánica, y sobre Si se midieron con un MEB mediante la observación de la sección transversal de las películas. En la Figura 45 puede observarse que el espesor incrementó casi linealmente con la potencia aplicada al blanco de Nb. En esta serie de películas la linealidad se cumple hasta 70 W. Los valores medidos por ambas técnicas son similares, lo que indica que aunque haya una pequeña diferencia entre los espesores de los substratos (Si = 0.5 mm y vidrio = 0.8 mm) la cantidad de material depositado es independiente del substrato. Estos valores de espesores fueron considerados para la estimación de las propiedades ópticas. En la Figura 45 se incluyen los espesores de las películas de la S1 depositadas bajo iguales condiciones que las de la S2, es decir,  $T_s = 150$  °C. Puede observarse que las pendientes de las rectas que describen el crecimiento lineal del espesor con la potencia son mayores en la S1. La diferencia en las pendientes del crecimiento de los espesores con la potencia podría relacionarse a la cantidad de material depositado, a mayor pendiente más material fue adicionado al aumentar la potencia y esto podría tener implicaciones en la composición de las películas de ambas series.



**Figura 45.** Espesores de películas de la Serie 2 medidos por perfilometría mecánica y por MEB a partir de la observación de la sección transversal. Se incluyen los espesores de las películas de la S1 depositadas a 150 °C.

#### 4.2.2. Morfología

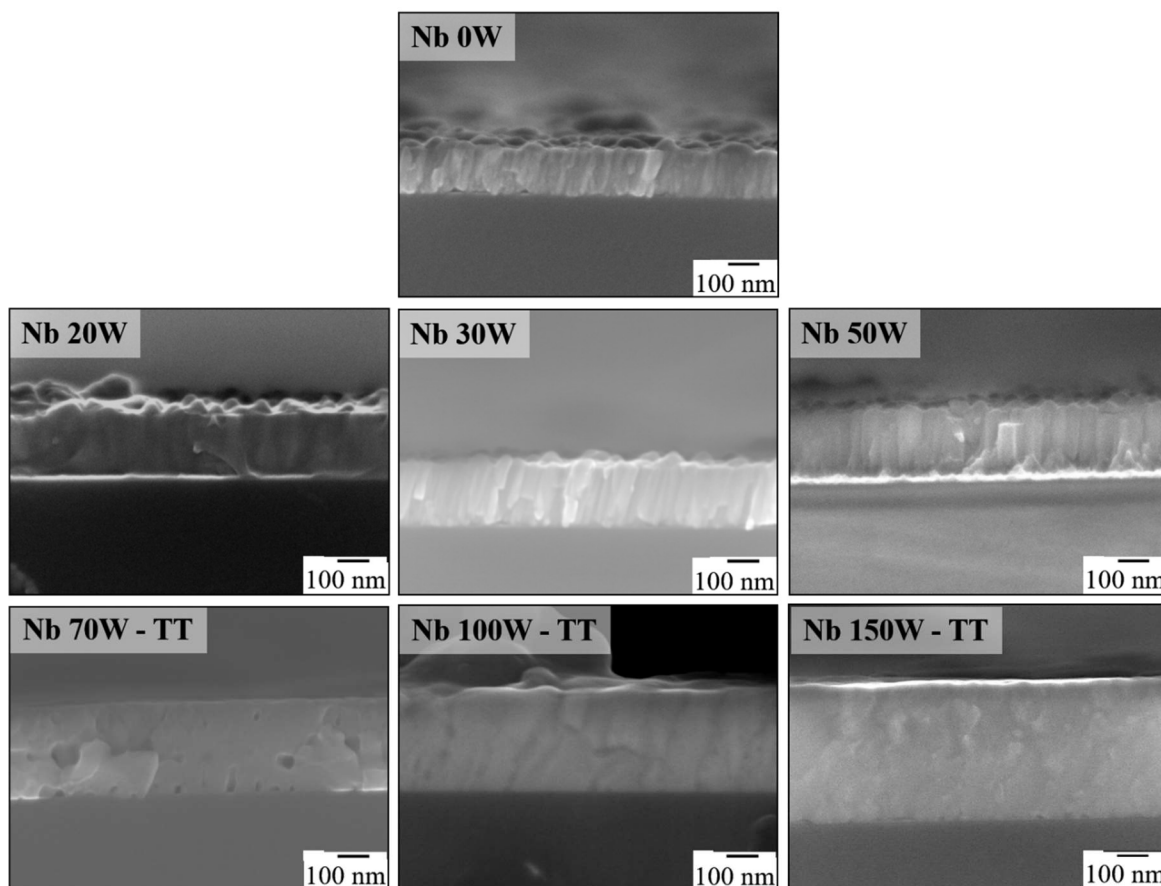
La morfología superficial de las películas cristalinas de la Serie 2 se muestra en la Figura 46, la cual se conforma por micrografías tomadas con un MEB y obtenidas en el modo de electrones secundarios. Las películas cristalinas desde depósito presentan una morfología similar a las de las películas de la Serie 1 depositadas en iguales condiciones, todas presentan gránulos característicos de las películas de óxido de bismuto preparadas por pulverización catódica. Las películas cristalizadas después de recocido tienen diferente morfología respecto a las cristalizadas desde el depósito. En la micrografía correspondiente a la película S2 Nb 70 W TT se observan grietas similares a las que se presentan en la micrografía de la película de iguales condiciones de la Serie 1. La película S2 Nb 100 W TT cristalizó formando granos de diferentes tamaños en toda la superficie, no solo cristales aislados como en el caso de la Serie 1. Respecto a la película S2 Nb 150 W TT se observa la formación de cristales que no hubo en la película crecida a iguales condiciones de la Serie 1.



**Figura 46.** Micrografías tomadas con un MEB de la superficie de las películas cristalinas de la Serie 2 desde el depósito (Nb 0, 20, 30, 50 W) y después de recocido a 600 °C por 2 h (Nb 70, 100 y 150 W).

Para conocer si las películas eran compactas, el tipo de crecimiento de sus cristales, la presencia de defectos durante el depósito y/o recocido se procedió a la observación de la sección transversal de las mismas con el MEB. También se midieron los espesores de las películas. En la Figura 47 se muestran las micrografías de las películas cristalinas de la Serie 2 depositadas sobre silicio. Puede verse que las películas que tenían aparentes gránulos superficiales (Nb 0 a 50 W) en realidad crecieron columnarmente, y esos gránulos son los extremos de los cristales columnares; además, podría decirse que las películas son compactas. En las películas recocidas se observa que la cristalización pudo haber sido equiaxial durante el tratamiento térmico y el reacomodo atómico origino defectos tales como porosidad y grietas dentro de las películas e inclusive sobre la superficie como se observa en las micrografías de la superficie algunas de éstas.



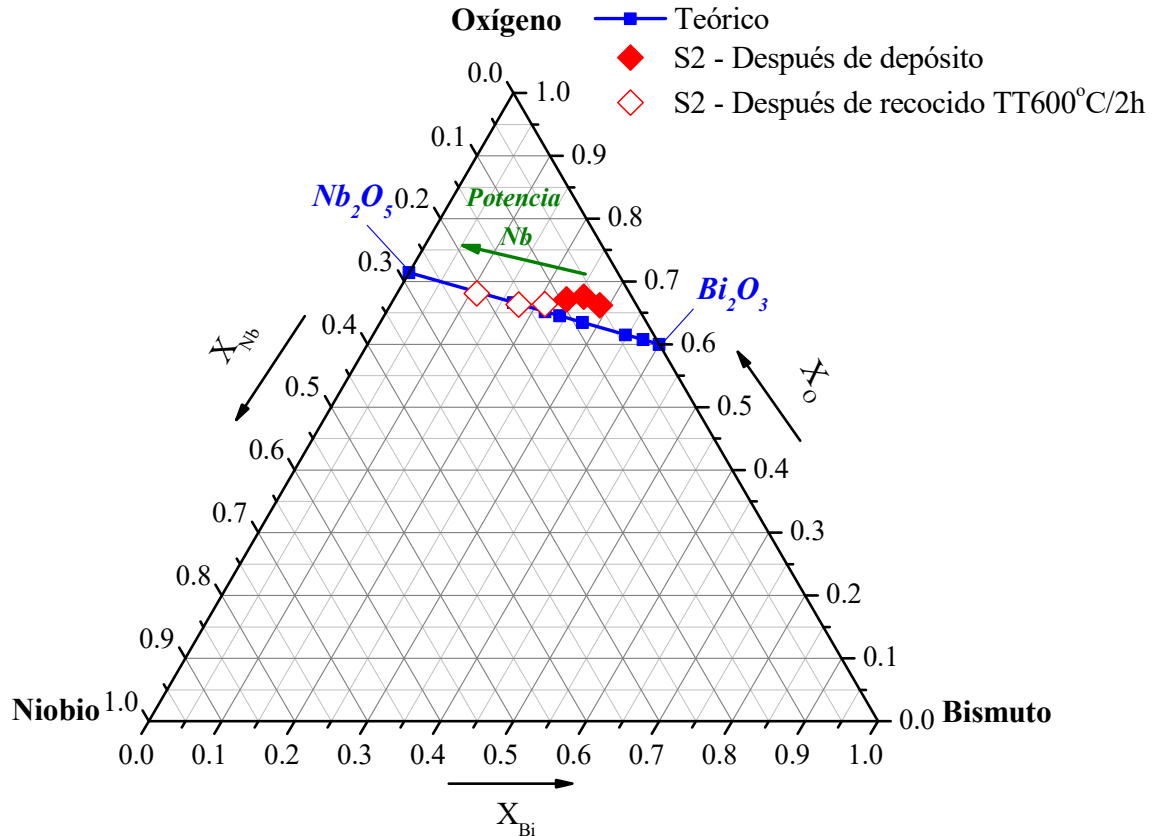


**Figura 47.** Micrografías obtenidas con un MEB de la sección transversal de las películas cristalinas sobre Si (100) de la Serie 2.

#### 4.2.3. Composición

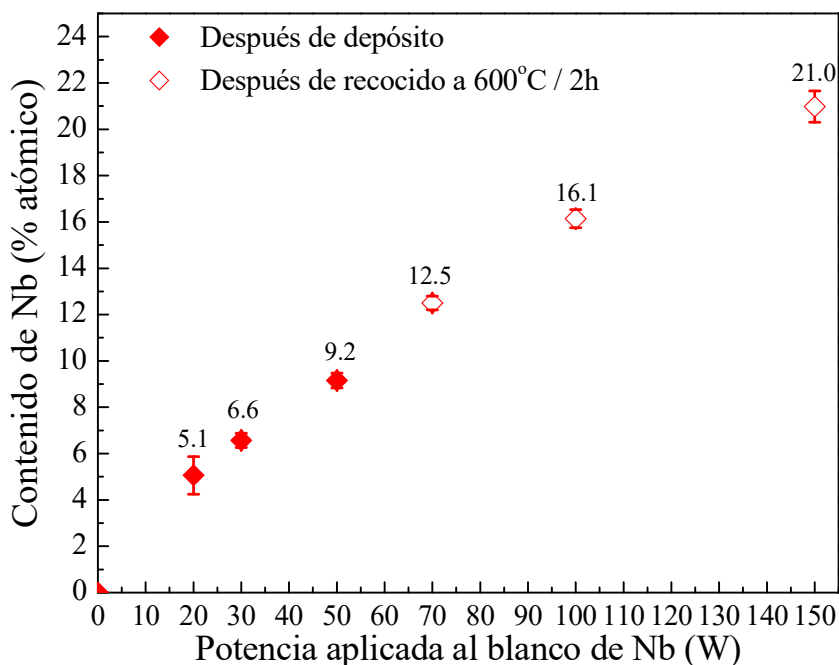
##### 4.2.3.1. *Por EDS*

En la Figura 48 se muestran las composiciones de las películas cristalinas de la Serie 2 sobre un diagrama ternario del sistema Bi-Nb-O que contiene la línea de composiciones que representa al sistema pseudobinario de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Puede decirse que las películas de esta serie contienen fases pertenecientes al sistema pseudobinario, al igual que en la Serie 1, considerando el error de la técnica de EDS en la cuantificación del oxígeno. Entonces, para la identificación de fases se consideró principalmente a los óxidos ternarios descritos en la sección 1.3, que a su vez están dentro de la clasificación de estructuras propuesta por Zhou et al. [35]. No se incluyen los valores de las películas depositadas a las mayores potencias de Nb antes del recocido porque se vio en la evaluación de la Serie 1 que la composición es definida desde el depósito y no por el tratamiento térmico posterior.



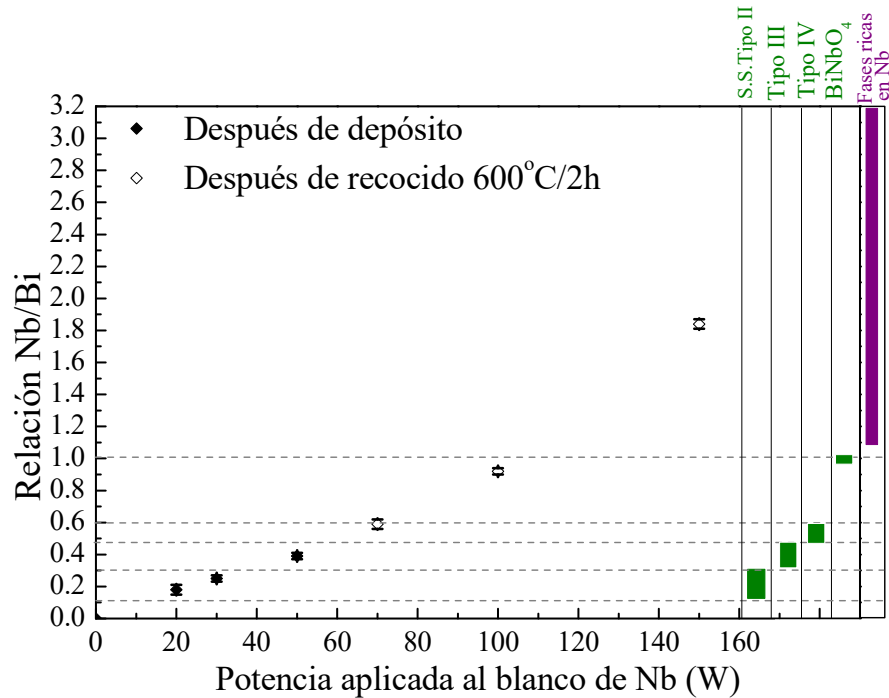
**Figura 48.** Diagrama de fases ternario del sistema Bi-Nb-O donde se presenta la composición determinada por EDS de las películas cristalinas de la Serie 2.

A continuación, en la Figura 49 se muestra una gráfica del contenido de Nb en porcentaje atómico, estimado a través del análisis de EDS, como función de la potencia aplicada al blanco de Nb. Una tendencia de proporción lineal es apreciada al igual que en la Serie 1. La linealidad de la relación entre el contenido de Nb y la potencia aplicada al blanco metálico significa que el control de la composición de los óxidos ternarios es factible, y a su vez esto permite la síntesis de fases del sistema Bi-Nb-O de composición específica por la técnica de depósito usada, sin la necesidad de fabricar blancos de diferentes composiciones.



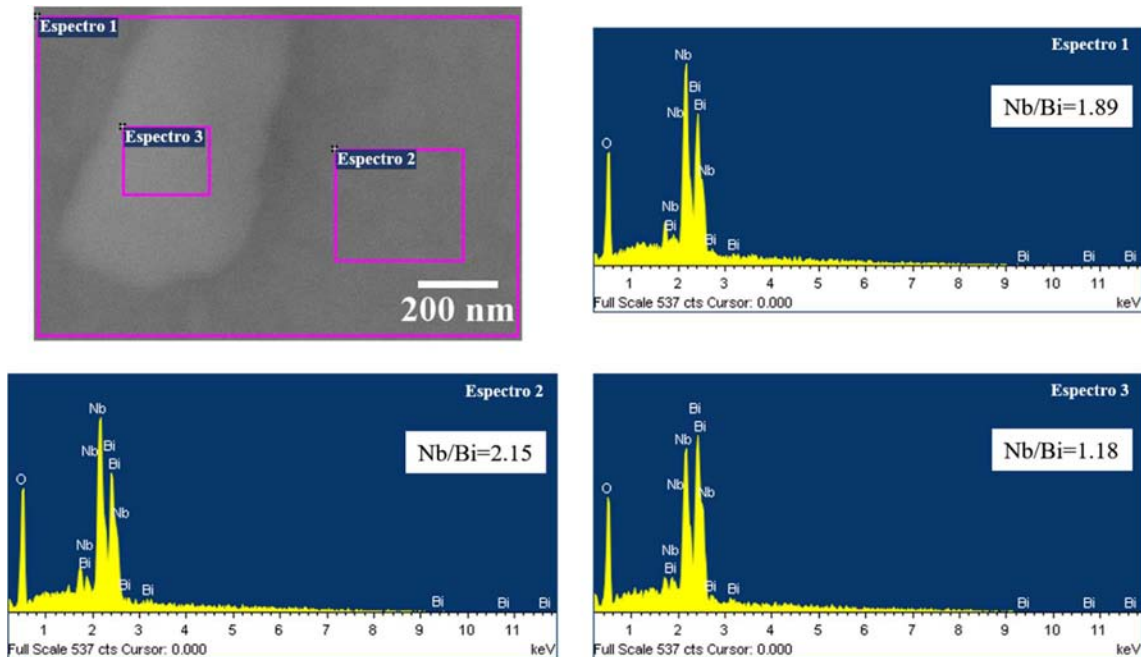
**Figura 49.** Concentración de Nb en función de la potencia aplicada al blanco de Nb de las películas cristalinas de la Serie 2 después de depósito y recocido. Se indican explícitamente los valores de contenido de Nb.

En la Figura 50 se muestra una gráfica de la relación Nb/Bi de las películas cristalinas de la Serie 2, desde el depósito o por recocido, en función de la potencia aplicada al blanco metálico. Además, se señalan con líneas discontinuas los intervalos de composición de los tipos de estructuras reportados por Zhou et al. [35]. Según las relaciones Nb/Bi calculadas las fases obtenidas en las películas de la Serie 2 son: soluciones sólidas con estructura del tipo II con diferente contenido de Nb en las películas S2 Nb 20 y 30 W, fase con estructura del tipo III que podría ser el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  en la película S2 Nb 50 W, fase con estructura tipo IV y la composición coincide con el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  en la película Nb 70 W TT, probable niobato  $\text{BiNbO}_4$  en la película Nb 100 W TT, y alguna fase rica en Nb en la película Nb 150 W TT. Aunque esta información se asemeje a los datos obtenidos en la Serie 1, la identificación será corroborada y corregida en secciones posteriores con los resultados de DRX.



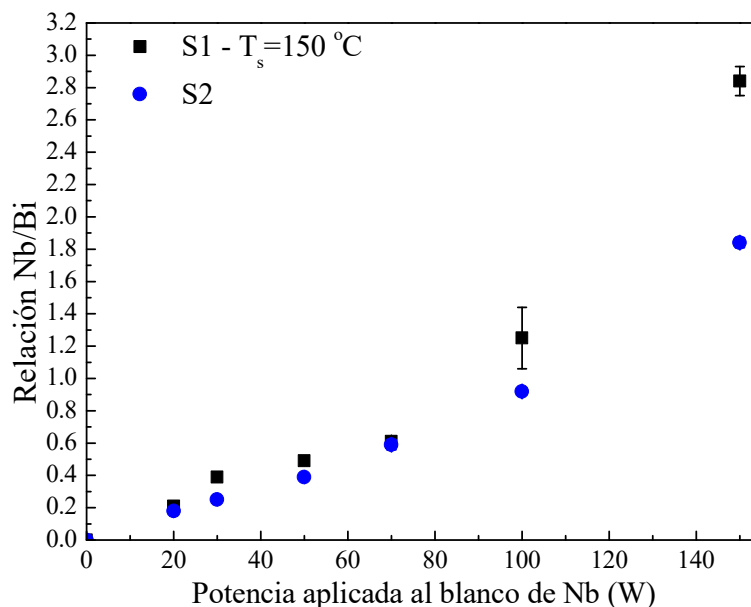
**Figura 50.** Relación Nb/Bi de las películas cristalinas de la Serie 2, ya sea por después de depósito o recocido.

Por otro lado, cuando se realizaron las mediciones mediante EDS se tomaron espectros generales y localizados en diferentes zonas para verificar la homogeneidad composicional de las películas. En casi todas las películas fue evidente la homogeneidad de las mismas, excepto en la película S2 Nb 150 W TT, en la cual se distinguieron cristales de dimensiones micrométricas sobre la superficie (Figura 46) que resultaron tener diferente composición que el resto del material, tuvieron una relación Nb/Bi = 1.18 mientras que el resto tuvo una relación Nb/Bi alrededor de 2.15. En la Figura 51 se muestran dos espectros medidos en diferentes zonas (base: espectro 2, y cristal: espectro 3) y otro espectro general donde se incluyen ambas zonas (espectro 1); en ambos espectros localizados se indica la relación Nb/Bi. También, se muestra una micrografía obtenida con el detector de electrones retrodispersados, en la cual se señalan las zonas medidas y puede observarse el contraste de color entre el cristal y la base. El cristal luce más claro lo que indica que es más rico en el elemento con mayor número atómico (Bi), y por consiguiente tiene una mayor relación Nb/Bi, respecto al resto de material o base.



**Figura 51.** Espectros obtenidos por EDS para cuantificación de Bi, Nb y O de la película S2 Nb 150 W TT medidos en diferentes zonas señaladas en la micrografía tomada por MEB en modo de electrones retrodispersados. Se observa heterogeneidad en la composición.

En la Figura 52 se grafican los valores de la razón Nb/Bi en función de la potencia aplicada al blanco de Nb de las películas cristalinas de la Serie 1 (S1), depositadas a  $T_s=150$  °C, y Serie 2 (S2) para su comparación. Para todos los valores de potencia aplicada al blanco metálico se observa que en la S2 la relación Nb/Bi tuvo un decremento respecto a la S1, que podría explicarse por el desgaste del blanco de Nb que afecta la tasa de depósito de este material. La mayor diferencia se observa entre las películas depositadas a 30, 100 y 150 W; respecto a los valores de las películas de la S1 los déficits porcentuales son de 36, 25 y 35%, respectivamente. La disminución de la relación Nb/Bi en las películas de la S2 también podría asociarse al decrecimiento del espesor de las películas respecto a la S1, como se mostró en la Figura 45, siendo esto una consecuencia del cambio en la tasa de depósito del blanco de Nb específicamente.



**Figura 52.** Gráfico comparativo de la relación Nb/Bi de las películas cristalinas de las Series 1 (S1) y 2 (S2) en función de la potencia aplicada al blanco de Nb.

#### 4.2.3.2. Por XPS

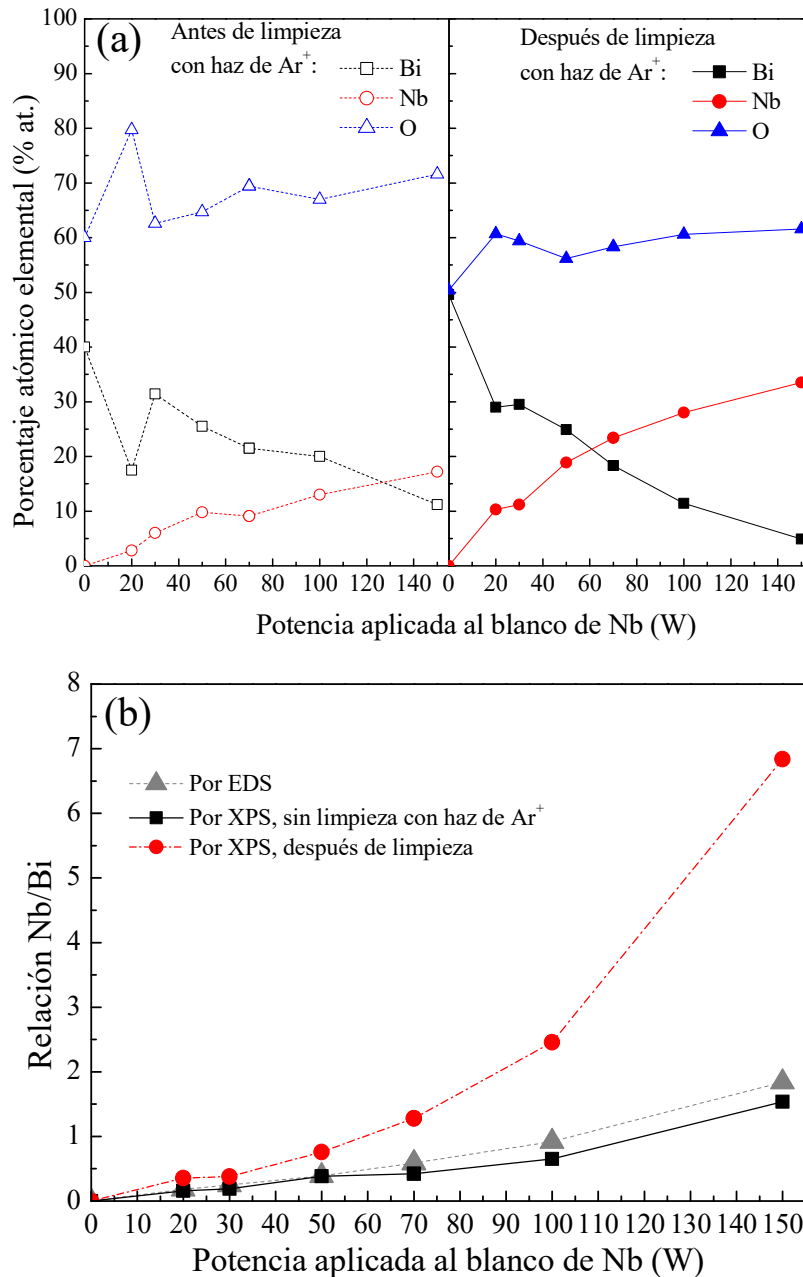
En la Figura 53 se muestra (a) la composición elemental en porcentaje atómico y (b) la relación Nb/Bi como función de la potencia aplicada al blanco de Nb; ambos grupos de datos fueron determinados a partir de las mediciones de las películas cristalinas de la Serie 2, tanto después del depósito como del tratamiento térmico, mediante XPS. La cuantificación del porcentaje atómico de los elementos Bi, Nb y O se realizó a partir de los espectros de baja resolución, analizados mediante el programa MultiPak® versión 9.6.0.15.; y conociendo los porcentajes atómicos de Bi y Nb se calculó el cociente Nb/Bi. Los cálculos fueron realizados con los espectros correspondientes a las películas antes y después de una limpieza con haz de iones de  $\text{Ar}^+$  durante 4 min.

En la Figura 53 (a) puede observarse que el porcentaje de oxígeno disminuyó en un promedio de 14% para todas las potencias después de la limpieza con  $\text{Ar}^+$ , probablemente debido a la remoción preferencial del oxígeno u otros elementos livianos consecuencia de la limpieza con el haz de iones de  $\text{Ar}^+$ , lo cual ha sido mencionado por algunos autores [119, 120]; también, la disminución de O puede deberse a la desorción de los contaminantes que contienen oxígeno (p. ej. solventes,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.) por el bombardeo de  $\text{Ar}^+$ . No obstante, la remoción preferencial del oxígeno del material de la muestra origina la reducción del metal al cual estuvo enlazado en

la superficie, y puede distinguirse como otro estado de oxidación en los espectros de alta resolución medidos por XPS, tal como lo demuestran Silversmit et al. [121] para el óxido de vanadio III ( $V_2O_3$ ). También se observa una disminución del contenido de Bi e incremento del Nb. Para comprobar si los cambios en el contenido de ambos metales fueron debidos a la pérdida de oxígeno se determinó la relación Nb/Bi para cada potencia aplicada al blanco de Nb (Figura 53 (b)).

En la Figura 53 (b) se incluyen los valores de la relación Nb/Bi determinados a partir del análisis de los resultados de EDS para su comparación, aunque se debe tener en cuenta que la composición determinada por la técnica de XPS es superficial, la profundidad de material analizado es de 10 nm aproximadamente, mientras que con EDS la composición determinada pertenece a un volumen de material considerablemente mayor. Al igual que por la técnica de EDS, se observa una tendencia de incremento de la relación de Nb/Bi, y consecuentemente hay un decremento del contenido de Bi, con el aumento de la potencia aplicada al blanco metálico independientemente de que se haya llevado a cabo o no la limpieza superficial con  $Ar^+$ . Además, puede notarse que la relación Nb/Bi es más del doble después de la limpieza respecto al estado original de las películas. Estos valores se alejan de la cantidad de Nb/Bi que se espera para cada película de acuerdo a la potencia aplicada al blanco de Nb, considerando los resultados estructurales y composicionales de la Serie 1 y la similitud entre los resultados de EDS de ambas series de películas. Los valores de Nb/Bi antes de la limpieza son muy cercanos a los determinados por EDS.

El incremento significativo de la relación Nb/Bi después de la limpieza con  $Ar^+$  implica que la cantidad de Bi superficial fue disminuida también, no fue un efecto de proporcionalidad a la pérdida de oxígeno, y es probable que el decremento de Bi sea causado por el rompimiento de enlaces Bi-O debido al bombardeo de iones, lo cual ha sido reportado para óxidos metálicos, como por ejemplo el  $V_2O_3$ , por Hryha et al. [120], si ocurre este rompimiento de enlaces y el Bi queda en su estado metálico habrá pérdida de este metal porque es muy volátil aun estando oxidado [23], y su reducción y volatilización se verá favorecida bajo la presión de vacío (atmósfera reducida en oxígeno [2]) a la que se realiza la limpieza y medición por XPS y la alta temperatura por el calentamiento localizado por la incidencia de los iones. Entonces, pareciera que el proceso de limpieza con el haz de iones causa una descomposición de los óxidos ternarios de Bi y Nb presentes en las películas dando lugar a la pérdida de oxígeno y bismuto.



**Figura 53.** (a) Contenido de Bi, Nb y O en porcentaje atómico y (b) la relación Nb/Bi de las películas cristalinas de la Serie 2, de acuerdo a las mediciones de XPS antes y después de limpieza superficial con haz de iones de  $\text{Ar}^+$ . Se incluyen los datos de Nb/Bi obtenidos por EDS.

En la Figura 54 se muestran los espectros de alta resolución en la región de las energías de enlace características para el Bi en el orbital 4f de las películas cristalinas de la Serie 2, después de 4 min de erosión con  $\text{Ar}^+$ . El espectro de la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sin Nb (S2 Nb 0W), se considera como la referencia para identificar el ambiente químico que correspondería al estado de oxidación  $\text{Bi}^{3+}$ . Como la superficie de las películas fue erosionada con  $\text{Ar}^+$  y se removió el

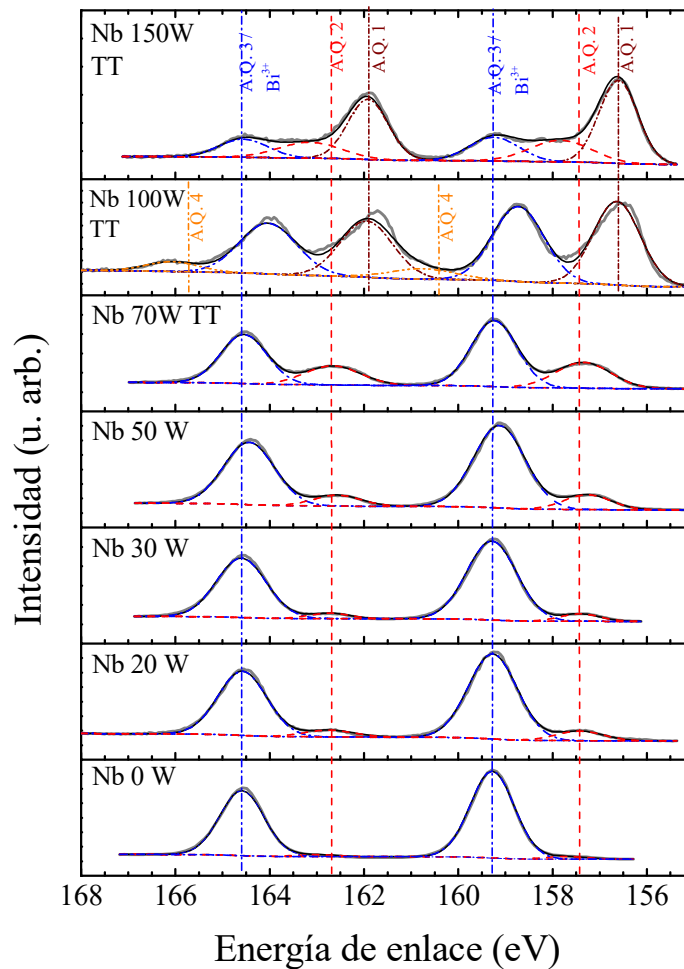


C, la señal de este elemento, usualmente tomado como referencia, no se pudo usar para hacer la corrección de la posición de los picos; consecuentemente, no se indica con precisión la posición absoluta de los picos de los elementos evaluados. En el caso del Bi la separación entre dobletes es 5.3 eV para todos los ambientes químicos, lo cual coincide con lo indicado en la base de datos en línea del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés *National Laboratory of Standards and Technology*) [122].

Además, en la Figura 54 puede observarse que el Bi en las películas crecidas aplicando al blanco de Nb potencias entre 20 y 70 W tiene dos ambientes químicos (A.Q.), siendo el más dominante aquel donde el Bi tiene mayor energía de enlace, atribuido al estado de oxidación  $\text{Bi}^{3+}$ . En las películas depositadas a mayores potencias, 100 y 150 W, el espectro se hace más complejo, y pueden distinguirse tres ambientes químicos. No se identifican los estados de oxidación asociados a los diferentes ambientes químicos porque no hay certeza de que se deban a la valencia del elemento en los enlaces, por ejemplo  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$  o  $\text{Bi}^0$ , o si el Bi tiene igual valencia pero diferentes distribuciones de carga. Entre los óxidos ternarios de bismuto y niobio descritos en la sección 1.3, los niobatos de bismuto más ricos en Nb tienen estructuras cristalinas complejas donde el Bi está enlazado con oxígeno en grupos del tipo  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , y también en grupos atómicos que contienen Nb y O, esto puede originar diferentes distribuciones de carga electrónica y ambientes químicos para el Bi. En el caso de los óxidos con estructura del tipo fluorita, cuando el  $\text{Nb}^{5+}$  sustituye al  $\text{Bi}^{3+}$  en la subcelda catiónica hay distorsión en la coordinación de los cationes  $\text{Bi}^{3+}$  porque el  $\text{Nb}^{5+}$  tiende a coordinarse con 6 oxígenos, esto a su vez causa que el plano aniónico se aleje del  $\text{Bi}^{3+}$  en las adyacencias de la sustitución mientras que otras zonas conservaran la estructura de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  [5]; como la sustitución no es ordenada esto causaría diferentes ambientes químicos sobre el  $\text{Bi}^{3+}$ .

Como se mencionó en párrafos anteriores, se ha reportado que algunos metales de transición multivalentes que son parte de un óxido pueden presentar cambios en su estado de oxidación cuando una muestra que lo contenga se erosiona con  $\text{Ar}^+$  como método de limpieza, debido a la remoción preferencial del oxígeno en la superficie [120], e inclusive el cambio en el estado de oxidación dependerá del tiempo de erosión al que se someta el material [121]. Entonces, dado que el contenido de oxígeno decreció luego de la limpieza, como se vio en la Figura 53 (a), se deduce que parte del Bi de la superficie quedó reducido ya sea en estado de oxidación  $\text{Bi}^{2+}$  o

$\text{Bi}^0$ , porque sus enlaces quedaron sin saturarse y por eso podrían verse al menos dos ambientes químicos, suponiendo que el de menor energía de enlace corresponda al del Bi reducido.



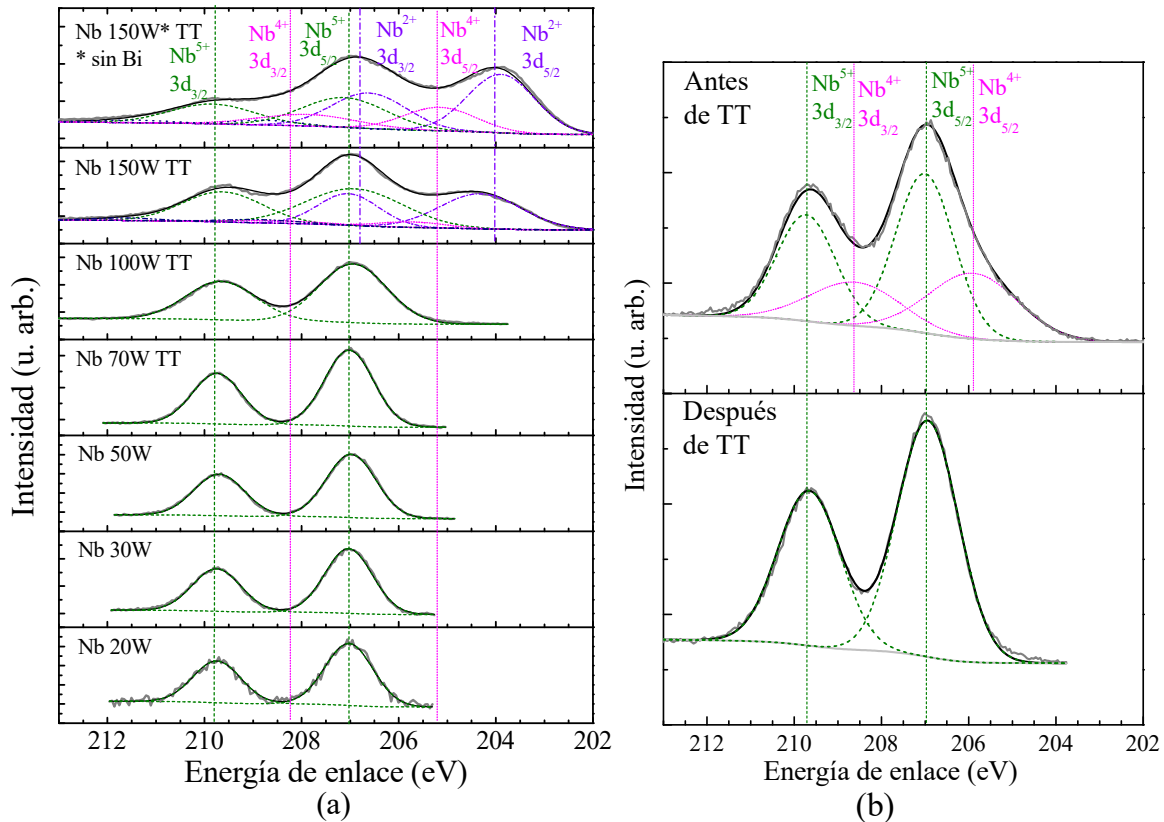
**Figura 54.** Espectros XPS de alta resolución del Bi en su orbital 4f de las películas cristalinas de la Serie 2, desde el depósito y después de recocido (TT), después de 4 min de erosión con  $\text{Ar}^+$ . Se observa la presencia de diferentes ambientes químicos (A.Q.)

Otra posible explicación a la presencia de picos adjudicados a ambientes químicos con menor energía de enlace es la competencia entre el Bi y Nb para enlazarse con el oxígeno al formar la película y durante la cristalización. De acuerdo con las bases de datos de propiedades termodinámicas, la energía libre de Gibbs de formación en condiciones estándares de presión y temperatura del pentóxido de niobio sólido es  $\Delta_f G_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^\circ = -1766.0 \text{ kJ/mol}$  [123], la cual es menor respecto a la energía de formación de trióxido de bismuto,  $\Delta_f G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^\circ = -493.7 \text{ kJ/mol}$  [123]; entonces, es posible que al haber un exceso de Nb, este metal se enlaza más fácil y rápidamente con el oxígeno, dejando al Bi con déficit de O para formar enlaces.

En la Figura 55 (a) se muestran los espectros XPS de alta resolución correspondientes al Nb en la región del orbital 3d. Se observa la presencia de un solo ambiente químico en las películas depositadas entre 20 y 100 W, identificado como Nb en estado de oxidación  $\text{Nb}^{5+}$ , por ser la valencia del Nb en el óxido más estable. Por ser el único estado presente en las películas mencionadas se consideró como referencia para la corrección de la posición de los picos tanto del Nb como del Bi y O. Dentro de este grupo de películas hay dos que fueron recocidas, aparentemente el tratamiento térmico benefició la oxidación completa del Nb en su estado más estable; esto se comprobó con los espectros de alta resolución del Nb, en la región de energía de su orbital 3d, de las películas Nb 100 W antes y después del recocido, ambos espectros se muestran en la Figura 55 (b). En esta segunda figura puede observarse que el niobio no fue oxidado completamente en su estado  $\text{Nb}^{5+}$  desde el depósito, pero durante el recocido logró ser oxidado en su totalidad. En el caso de la película depositada a 70 W, aun cuando creció amorfa como la película Nb 100W, el Nb se oxidó completamente en su estado  $\text{Nb}^{5+}$  durante el depósito (no se muestra el espectro de la muestra antes del recocido). A diferencia del Bi, no se observó un segundo estado de oxidación del niobio, sino hasta la potencia aplicada al blanco de Nb de 150 W; se cree que la mayoría de O removido por el bombardeo de  $\text{Ar}^+$  estaba enlazado con el Bi, porque los enlaces de Bi-O son más débiles que los de Nb-O debido a que la energía de disociación del enlace Bi-O (343 kJ/mol) es menor a la del enlace Nb-O (753 kJ/mol) [124] y quizá esta es la explicación de la sensibilidad del Bi a ser afectado por la limpieza realizada.

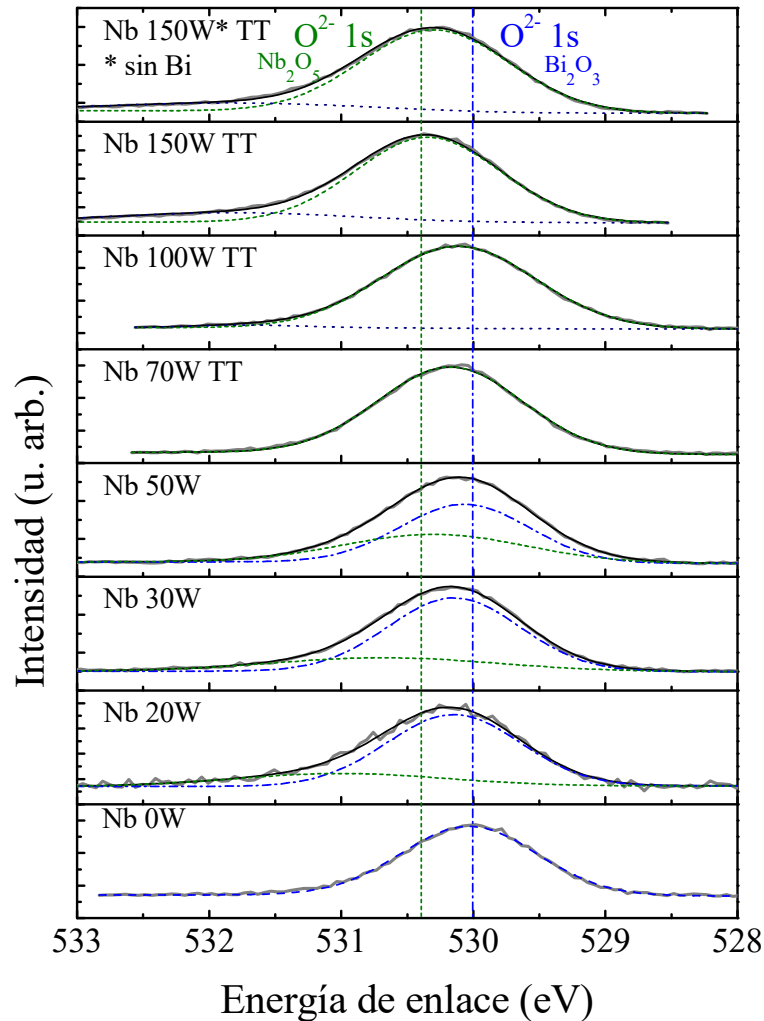
A los mayores valores de potencia aplicada al blanco metálico (150 W), otros ambientes químicos son visibles, podrían ser estados de oxidación  $\text{Nb}^{4+}$  y  $\text{Nb}^{2+}$ , su presencia probablemente es debida a la insuficiencia de oxígeno para formar enlaces con el Nb en su mayor estado de oxidación, y quizá esta sea otra razón por la cual el ambiente químico de Bi que gana predominio en estas películas es el de menor energía de enlace; entonces, podrían haber muchos enlaces no saturados tanto en Nb como en Bi. Adicionalmente, puede observarse que en el espectro de la película S2 Nb 150W TT hay picos de poca intensidad a mayores energías de enlace que no se identifican, pero que podrían ser asignados al estado de oxidación  $\text{Nb}^{5+}$  que quizá existe en otro ambiente químico, podrían haber dos fases con el mismo estado de oxidación. Igual comportamiento se pudo observar en las películas depositadas a 150W sin aplicar potencia al blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , después del recocido en aire a 600 °C ésta no presentó

únicamente el estado de oxidación  $\text{Nb}^{5+}$ , es probable que haya fases no estequiométricas coexistentes.



**Figura 55.** (a) Espectros XPS de alta resolución del Nb en su orbital 3d de las películas cristalinas de la Serie 2, desde el depósito y después de recocido (TT). (b) Espectros XPS de alta resolución de la película Nb 100 W antes y después del recocido.

En la Figura 56 se presentan los espectros de alta resolución del oxígeno en la región del orbital 1s. Se ha reportado que el pico característico del O1s cuando se enlaza con  $\text{Bi}^{3+}$  se ubica alrededor de 530 eV, mientras que cuando se enlaza con el  $\text{Nb}^{5+}$  para formar el pentóxido el pico característico se ubica en 530.3 eV. Aunque las posiciones son muy cercanas puede observarse un corrimiento del pico hacia mayores energías, esto podría indicar el dominio de los enlaces entre el Nb-O sobre los enlaces de Bi-O que se hace mayor con el aumento de la potencia aplicada al blanco de Nb y por consiguiente con la concentración de Nb.



**Figura 56.** Espectros XPS de alta resolución del O en su orbital 1s de las películas cristalinas de la Serie 2, desde el depósito y después de recocido (TT).

En la Tabla 9 se exponen los porcentajes de los diferentes ambientes químicos y estados de oxidación de Bi y Nb en las películas cristalinas de la Serie 2, calculados a partir del área bajo las curvas de los picos en los espectros de alta resolución medidos después de la limpieza con el haz de  $\text{Ar}^+$ . Puede observarse que el  $\text{Bi}^{3+}$  pierde dominio a nivel superficial sobre los otros ambientes químicos de menor energía de enlace, después de la limpieza con el haz de iones; mientras que el  $\text{Nb}^{5+}$  es el único estado de oxidación excepto en las películas Nb 150 W TT con y sin Bi, donde coexiste con otros estados de oxidación.

**Tabla 9.** Porcentajes de ambientes químicos (A.Q.) y estados de oxidación para Bi y Nb, respectivamente, en las películas cristalinas de la Serie 2 extraídos de los espectros XPS de alta resolución medidos después de 4 min de erosión con Ar<sup>+</sup>.

Potencia aplicada al blanco de Nb (W)	%Bi				%Nb <sup>5+</sup>	%Nb <sup>4+</sup>	%Nb <sup>2+</sup>
	A.Q. 4	A.Q. 3 (Bi <sup>3+</sup> )	A.Q. 2	A.Q. 1			
0		97.3	2.7				
20		90.0	10.0		100		
30		93.2	6.8		100		
50		86.0	14.0		100		
70 TT		68.1	31.9		100		
100 TT	8.0	45.4		46.5	100		
150 TT		20.5	23.2	56.3	54.2	5.2	40.6
150* TT					33.4	20.1	46.6

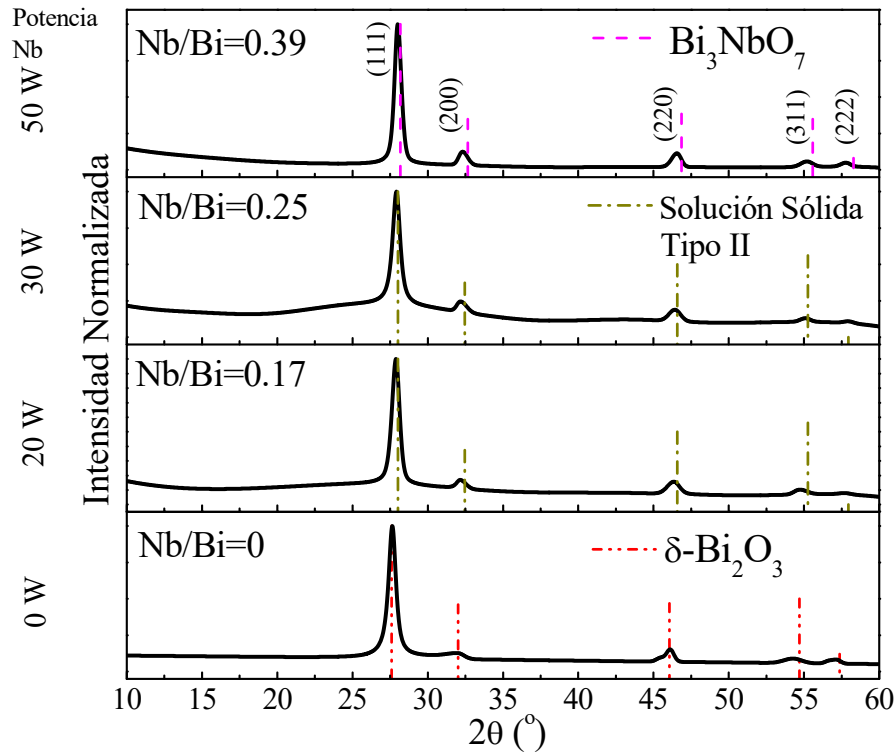
\*Sin Bi

#### 4.2.4. Estructura

##### 4.2.4.1. Por DRX

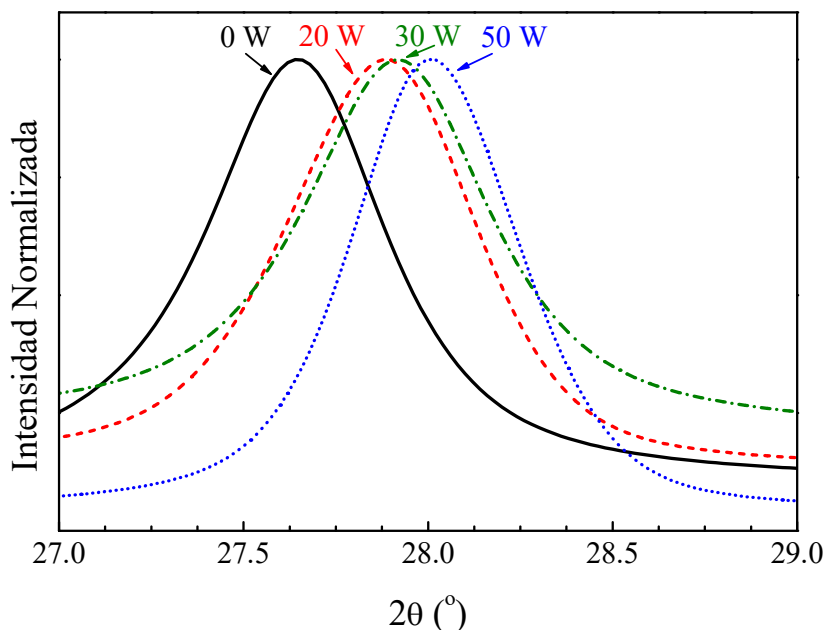
Nuevamente, se observó que las películas crecieron cristalinas cuando la potencia aplicada al blanco de Nb fue máximo de 50 W, por encima de este valor las películas crecieron amorfas. En esta serie de depósitos, se midieron por DRX aquellas películas depositadas sobre vidrio Corning® 7059. Las mediciones fueron realizadas en modo  $\theta$ -2 $\theta$  en todas las películas.

En la Figura 57 se presentan los patrones de DRX de las películas de la Serie 2 que crecieron cristalinas. Como puede observarse el material de película depositada sin Nb (Nb 0 W) fue identificado como la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de estructura fcc, esto difiere de la fase Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> identificada en la serie anterior, una posible explicación es la temperatura que alcanzó la superficie del sustrato de vidrio la cual sería menor a la que alcanza el silicio debido a la diferencia de conductividad térmica y espesor entre ambos tipos de sustratos. Por otro lado, se observa que las películas con adición de Nb y que cristalizaron durante el depósito lo hicieron en fases de estructura fcc, basada sobre la estructura de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y considerando los resultados de EDS y XPS son identificadas como soluciones sólidas con estructura tipo II en las películas S2 Nb 20 y 30 W y el niobato Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, que también puede tener estructura fcc, en la película S2 Nb 50 W. La indexación es válida para las cuatro películas.



**Figura 57.** Patrones de DRX de las películas crecidas cristalinamente sobre vidrio Corning® 7059 de la Serie 2, se incluye la identificación de fases y la relación Nb/Bi determinada por EDS.

En la Figura 58 se comparan las posiciones del pico más intenso, correspondiente a la familia de planos  $\{111\}$ , en los patrones de DRX de las cuatro películas crecidas cristalinamente con estructura fcc. Puede observarse un corrimiento hacia mayores ángulos a medida que fue incrementada la potencia aplicada al blanco de Nb. El corrimiento puede ser explicado como una consecuencia de la disminución del parámetro de red, y por ende de la distancia interplanar, por la sustitución de los cationes de  $\text{Bi}^{3+}$  por los de  $\text{Nb}^{5+}$ , cuyo radio iónico es menor que el del catión trivalente ( $r_{\text{Nb}^{5+}}=0.7 \text{ \AA} < r_{\text{Bi}^{3+}}=1.20 \text{ \AA}$ ), y que a su vez causa distorsión de la red.



**Figura 58.** Verificación gráfica del corrimiento del pico correspondiente a la familia de planos  $\{111\}$  de las películas crecidas cristalinamente de la Serie 2, todas tienen estructura fcc.

En la Tabla 10 se presenta un resumen de la información concerniente a las fases identificadas extraída a partir de los patrones de DRX mostrados en la Figura 57: figura de mérito (FOM) que indica cuantitativamente la correspondencia entre los datos experimentales y los reportados en las bases de datos del ICDD, el tamaño de dominio cristalino determinado por el método de Halder-Wagner [110], y los parámetros de red estimados usando el programa PDXL2®-Rigaku.

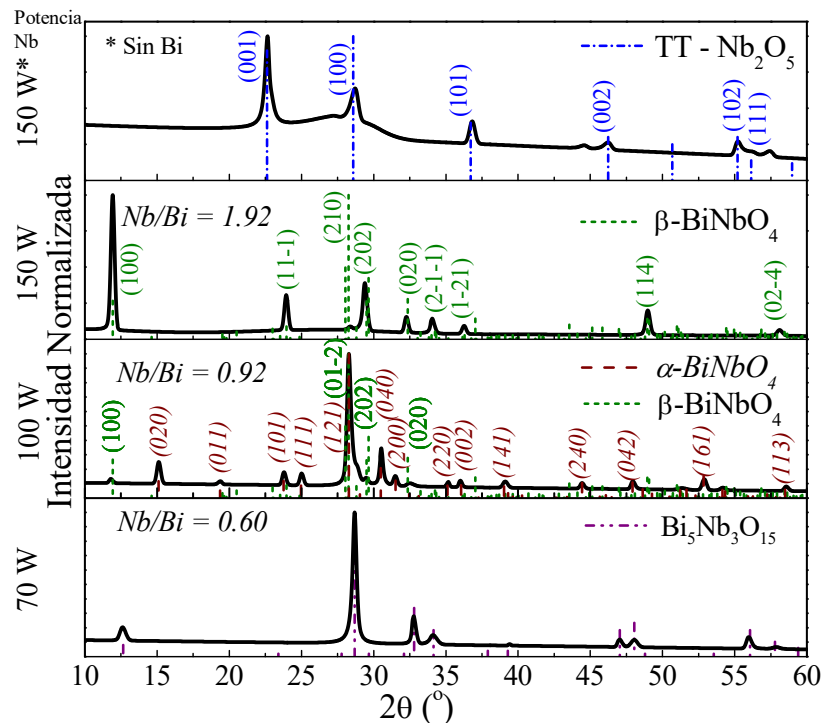
**Tabla 10.** Datos extraídos a partir de los resultados de DRX de las películas crecidas cristalinamente de la Serie 2, todas tienen  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

Potencia aplicada a Nb (W)	Fase identificada	FOM	Tamaño de dominio cristalino por método Halder-Wagner (nm)	Parámetros de red (Å)	Deformación de la red (%)
0	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.685	13	$a=b=c=5.587$	0.2
20	Solución sólida* estructura tipo II	0.951	18	$a=b=c=5.546$	0.37
30	Solución sólida* estructura tipo II	0.842	14	$a=b=c=5.524$	0
50	$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$	0.767	20	$a=b=c=5.516$	0

\*Se usó la ficha ICDD JCPDS 00-033-0210, perteneciente al compuesto  $\text{Bi}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{3.3}$  para la identificación.



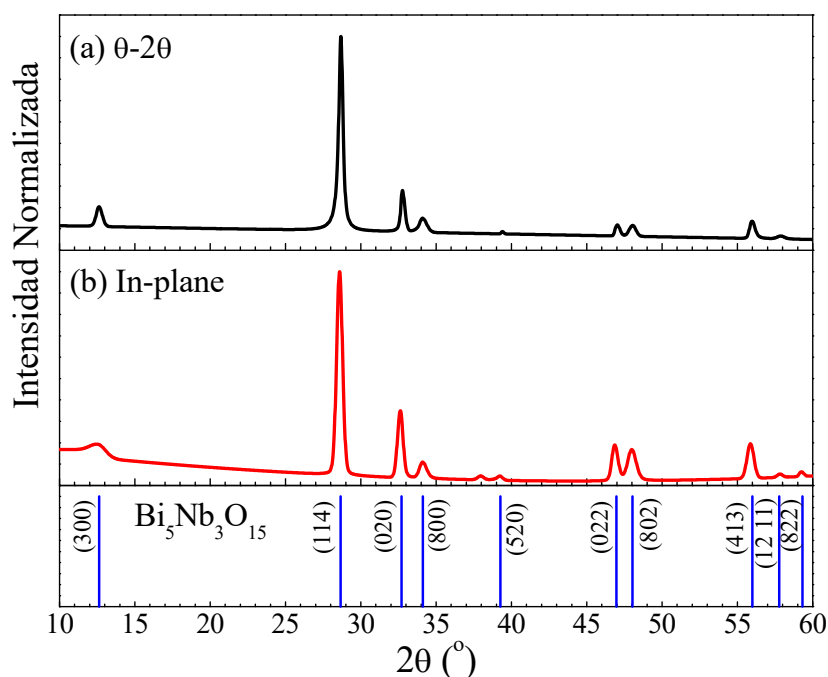
En la Figura 59 se muestran los patrones de DRX correspondientes a las películas de la Serie 2 que fueron recocidas. También, se incluye el patrón correspondiente a una película de óxido de Nb, crecida aplicando 150 W al blanco de Nb con los substratos precalentados a 150°C y en la atmósfera reactiva de Ar:O<sub>2</sub> = 16 sccm: 4 sccm. Esta última película fue depositada con el objetivo de tener en las películas el otro extremo del sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ya que se partió desde el límite Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del sistema pseudobinario, y así tener un barrido de composiciones que incluya los extremos. A continuación, se describe la identificación de fases para estas películas.



**Figura 59.** Patrones de DRX de las películas recocidas de la Serie 2, se incluye la identificación de fases y la relación Nb/Bi determinada por EDS.

En la película S2 Nb 70 W TT se identificó como fase presente el niobato Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, esto coincide con la fase identificada para la serie crecida y recocida a iguales condiciones en la Serie 1. La ficha ICDD JCPDS 00-016-0293 utilizada para la identificación de la fase Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> tiene marca de calidad 0 (cero), esto significa que los datos de difracción se obtuvieron de un material pobremente caracterizado o que se conoce que los datos son de poca precisión. La referencia de esta ficha es el artículo de Roth y Waring [34], quienes como se ha comentado fueron los primeros en estudiar por DRX el sistema pseudobinario de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en el cual no hubo refinamiento alguno que haya permitido determinar con precisión los datos de DRX. Entonces,

para asegurarse de que la identificación es correcta en la muestra S2 Nb 70 W TT, se realizó una medición de la misma muestra en modo *in-plane*, patrón expuesto en la Figura 60 junto con el patrón medido en modo  $\theta$ - $2\theta$ , con la respectiva indexación basada sobre el trabajo de Tahara et al. [38]. Se observa que coincide con el patrón medido en modo  $\theta$ - $2\theta$ , lo que confirma la identificación y que además muestra que no hay orientación preferencial alguna.



**Figura 60.** Comparación de los patrones de DRX de la película S2 Nb 70 W TT sobre vidrio Corning® 7059 medidos en modo (a)  $\theta$ - $2\theta$  y (b) *in-plane*, con la respectiva indexación considerando la red ortorrómbica.

Además, en la Tabla 11 se muestra la comparación de las distancias interplanares calculadas a partir de los datos experimentales y las reportadas por Takenaka et al. [49] y Tahara et al. [38]. Ambos grupos de investigación reportaron las distancias interplanares considerando la red del niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  como ortorrómbica.

Por otro lado, en la película S2 Nb 100 W TT se identificó nuevamente una mezcla de los polimorfos del niobato  $\text{BiNbO}_4$ , pero ahora el polimorfo dominante es el de red ortorrómbica ( $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$ ), mientras que en la Serie 1 fue el  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$ . En esta serie la fase identificada en la película S2 Nb 150 W TT fue el polimorfo  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  aunque no todos los picos correspondientes a este compuesto están presentes en el patrón de DRX (Figura 59).

**Tabla 11.** Distancia interplanar calculada a partir de los datos de DRX de este trabajo, y los trabajos reportados por Tahara et al. [38] y Tanekana et al. [49].

Este trabajo		$d$ (Å) / (hkl) [38]	$d$ (Å) / (hkl) [49]
$\theta$ - $2\theta$	In plane		
6.987	7.070	7.004 / (300)	
3.111	3.122	3.114 / (411)	3.088 / (114)
2.731	2.744	2.737 / (020)	2.730 / (200)
2.627	2.629	2.626 / (800)	2.642 / (202)
2.375	2.370		
2.284	2.296	2.293 / (520)	
1.932	1.939	1.933 / (022)	1.954 / (0 1 -10)
1.894	1.896	1.893 / (802)	1.901 / (221)
1.643	1.646	1.641 / (413)	1.651 / (0 2 -10)
1.591	1.594	1.595 / (12 1 1)	
1.553	1.559	1.557 / (822)	

Al correlacionar los resultados de EDS de la película S2 Nb 150 W TT, donde se observó heterogeneidad de composición y que la relación Nb/Bi en los cristales sobre la superficie era cercana a 1 (Figura 51), con los resultados de DRX podría interpretarse que esos cristales son los que están difractando y que son de la fase  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>, y que probablemente el resto del material rico en Nb es amorfo y no se logra distinguir por DRX. Se debe destacar, que el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es un material que cristaliza cuando se calienta a temperaturas mayores a 400°C, y este puede influenciar sobre la estructura y propiedades de fases basadas sobre este óxido, tal como lo señalaron Roth y Waring [34]. Esta identificación difiere de la realizada en la película S1 Nb 150 W TT depositada a  $T_s = 150$  °C, la cual tiene morfología diferente y que, de acuerdo a los resultados de EDS, tiene homogeneidad en su composición y un contenido mayor de Nb que respalda la presencia de la fase Bi<sub>8</sub>Nb<sub>18</sub>O<sub>57</sub>.

Estos resultados de la caracterización estructural por DRX permiten decir que la reproducibilidad de la obtención de las fases es más difícil cuando el contenido de Nb es mayor a 12.5 % atómico, es decir, cuando el contenido de Nb es tal que se forman el niobato BiNbO<sub>4</sub> o fases ricas en Nb cuyas estructuras son complejas por la influencia de la complejidad estructural del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En la Tabla 12 se muestran los siguientes datos relacionados con las películas recocidas de la Serie 2: las fases identificadas, las figuras de mérito relativas a las fichas ICDD utilizadas

para la identificación y los resultados del cálculo de proporción de fases, tamaño de dominio cristalino y parámetros de red derivados a partir de los patrones de DRX.

**Tabla 12.** Datos extraídos a partir de los resultados de DRX de las películas cristalizadas por recocido de la Serie 2.

Potencia aplicada a Nb (W)	Fase identificada	FOM	Porcentaje de fases (%)	Tamaño de dominio cristalino por método Halder-Wagner (nm)	Parámetros de red
70	Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> <sup>§</sup>	1.226		52	$a=20.94 \text{ \AA}$ , $b=5.31 \text{ \AA}$ , $c=5.46 \text{ \AA}$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
100	$\alpha$ -BiNbO <sub>4</sub>	0.577	76	35	$a=5.663 \text{ \AA}$ , $b=11.711 \text{ \AA}$ , $c=4.974 \text{ \AA}$ ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
	$\beta$ -BiNbO <sub>4</sub>	0.668	24	35	$a=7.62 \text{ \AA}$ , $b=5.55 \text{ \AA}$ , $c=7.92 \text{ \AA}$ ; $\alpha=90.17^\circ$ , $\beta=77.6^\circ$ , $\gamma=87.20^\circ$
150	$\beta$ -BiNbO <sub>4</sub>	1.633		77	$a=7.65 \text{ \AA}$ , $b=5.51 \text{ \AA}$ , $c=7.91 \text{ \AA}$ ; $\alpha=90^\circ$ , $\beta=76.9^\circ$ , $\gamma=86.5^\circ$
150*	TT-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.888		20	$a=3.6 \text{ \AA}$ , $b=3.6 \text{ \AA}$ , $c=3.9 \text{ \AA}$ ; $\alpha=90^\circ$ , $\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$

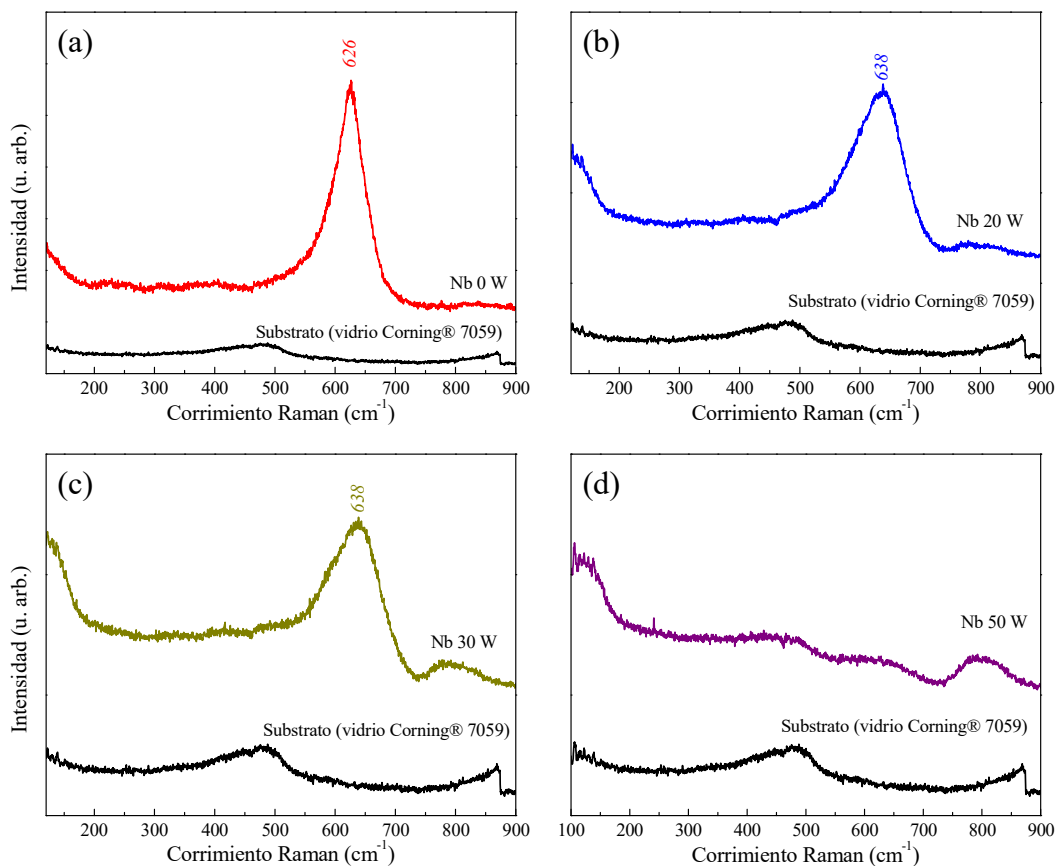
<sup>§</sup> Los datos de parámetros de red y FOM fueron determinados con el uso de la ficha ICDD JCPDS 00-051-1752. La FOM es menor (0.752) usando la ficha ICDD JCPDS 00-016-0293, y el tamaño del dominio cristalino es 35 nm; pero no permite el cálculo de los parámetros de red con el programa PDXL2 ®.

\*Sin Bismuto.

#### 4.2.4.2. Por espectrofotometría Raman

Las películas cristalinas de la Serie 2, desde el depósito o después del recocido, fueron evaluadas mediante espectroscopía microRaman en diferentes zonas de cada muestra. En todas las películas se observó que los espectros adquiridos tuvieron bandas en posiciones similares al comparar entre diferentes zonas de una misma película. En la Figura 61 se muestran los espectros Raman medidos en las películas de la Serie 2 que fueron crecidas cristalinas directamente desde el depósito, el espectro Raman del sustrato (vidrio borosilicato Corning® 7059) también se muestra para comparación. En el espectro de la película de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o S2 Nb 0W, mostrado en la Figura 61 (a), se ve una señal alrededor de 626 cm<sup>-1</sup> similar a lo reportado por Fan et al. [28] para películas con esa fase de óxido de bismuto preparadas por pulverización catódica. En los espectros de las películas (b) S2 Nb 20 y (c) 30 W, en las cuales se identificó por DRX la presencia de soluciones sólidas con estructura basada sobre la de la fase  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa también una señal ancha alrededor de 638 cm<sup>-1</sup>, probablemente relacionada con la

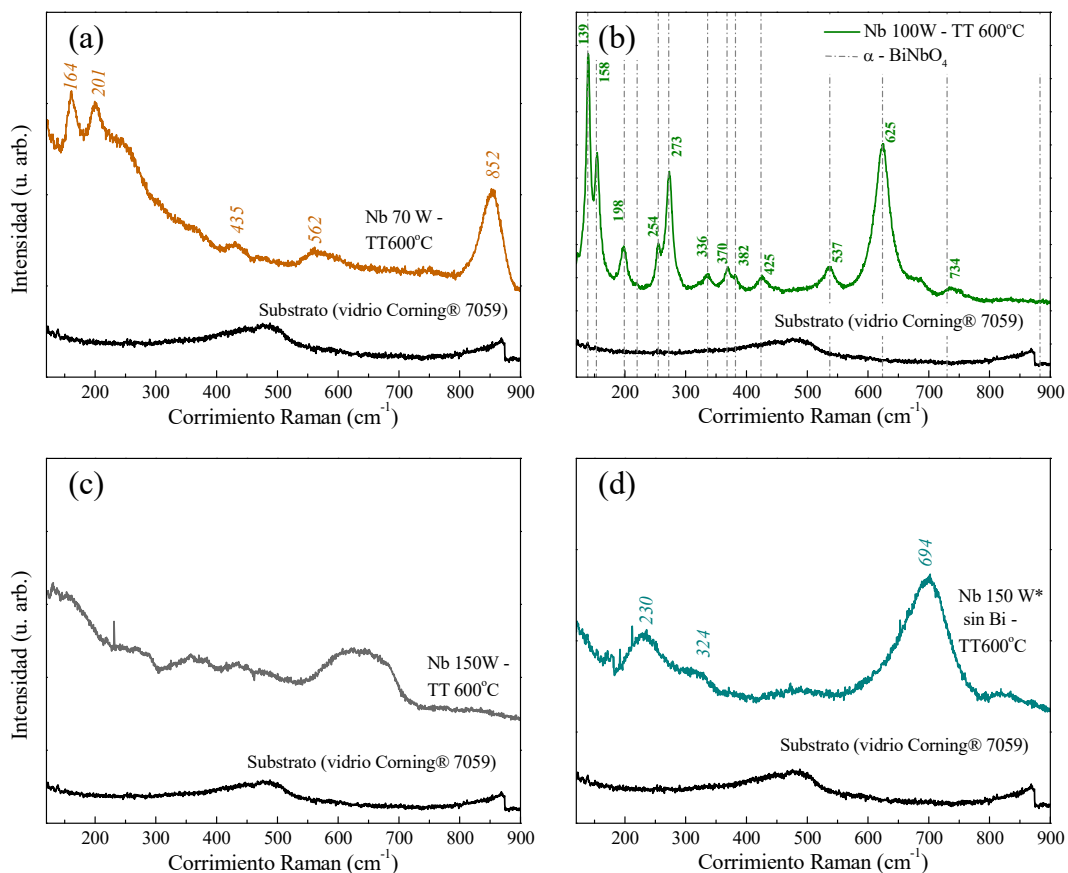
señal que aparece en los espectros de la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; mientras que en el espectro de la película (d) S2 Nb 50 W no se observa alguna señal característica, aun cuando esta tiene una estructura fcc. Estas observaciones respaldan la identificación realizada por DRX, las soluciones sólidas están presentes en las películas depositadas a las dos menores potencias aplicadas al blanco de Nb y la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  está presente en la película depositada a Nb 50 W, porque al igual que en la Serie 1 no hay ninguna señal relacionada a este compuesto.



**Figura 61.** Espectros Raman de las películas crecidas cristalinamente de la Serie 2 (a) sin Nb y aplicando las siguientes potencias al blanco de Nb: (b) 20, (c) 30 y (d) 50 W.

En la Figura 62 (a-d) se muestran los espectros Raman medidos en las películas de la Serie 2 que fueron recocidas, incluyendo el sustrato (vidrio borosilicato) y el espectro de la película de óxido de niobio sin Bi. Los datos de la película (a) S2 Nb 70 W TT no pueden ser comparados con reportes en la literatura, ya que el espectro Raman de la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  no ha sido reportado aun. Sin embargo, se realizaron cálculos teóricos del espectro del niobato con la colaboración de la Dra. Ana María Martínez usando los programas y modelos descritos en el Apéndice A. Los resultados de estos cálculos y la comparación con los datos experimentales serán

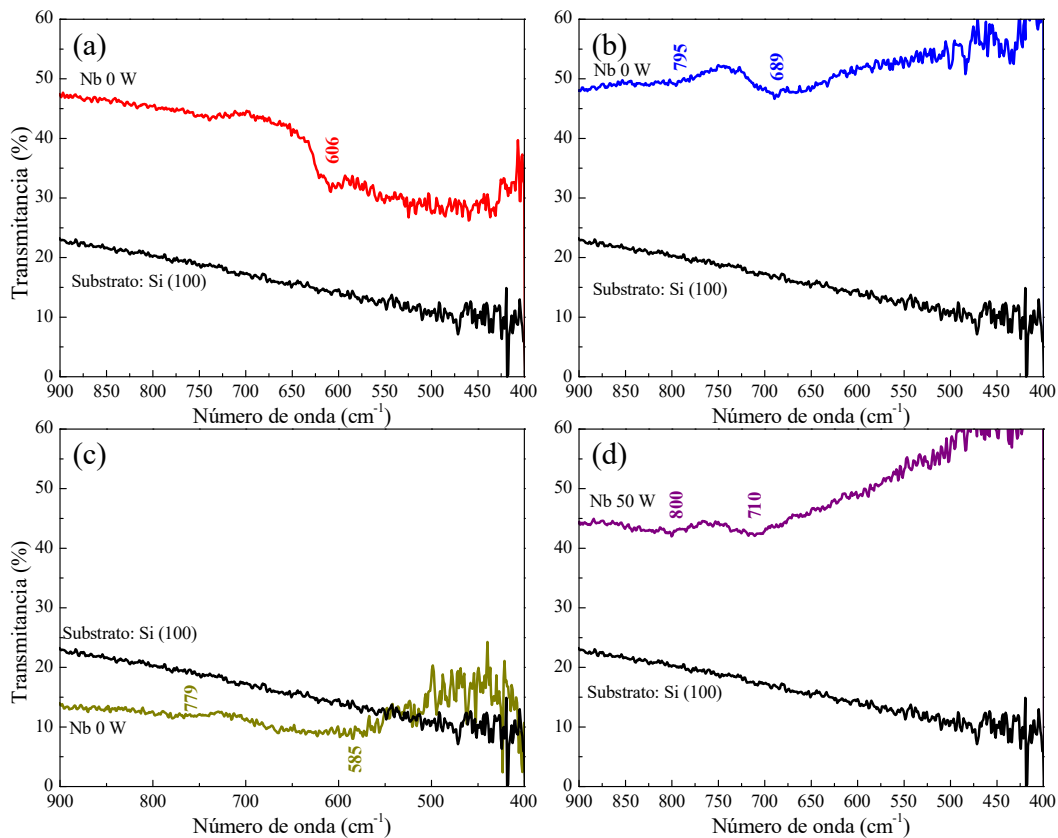
presentados más adelante. El espectro de la película (b) S2 Nb 100 W TT permite la identificación de la fase ortorrómbica  $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub>, lo que concuerda con la identificación por DRX. La comparación del espectro experimental con las posiciones reportadas por Ayyub et al. [125] se muestra en la Figura 62 (b), donde se observa muy buena correspondencia entre los datos experimentales y los reportados, y no hay indicios de la presencia de la fase triclinica. En el espectro de la película (c) Nb 150 W TT se observa una señal fuerte alrededor de 620 cm<sup>-1</sup> con un ancho de altura media aproximado de 200 cm<sup>-1</sup>; aunque por DRX se identificó la fase triclinica  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> en este espectro no se distinguen las bandas de vibración características de esta fase, que se mostraron en la Figura 36 (b). El espectro de la película de óxido de niobio, Figura 62 (d) muestra unas bandas en las posiciones 230, 324 y 694 cm<sup>-1</sup>, las cuales son similares las reportadas por Herval et al. [126] para la fase TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; no hay evidencia de la presencia de otra fase subestequiométrica de óxido de niobio.



**Figura 62.** Espectros Raman de las películas de la Serie 2 cristalizadas después de recocido a 600 °C por 2 h, depositadas aplicando las siguientes potencias al blanco de Nb: (a) 70, (b) 100, (c) 150 W y (d) 150 W\* sin Bi (película de óxidos de niobio).

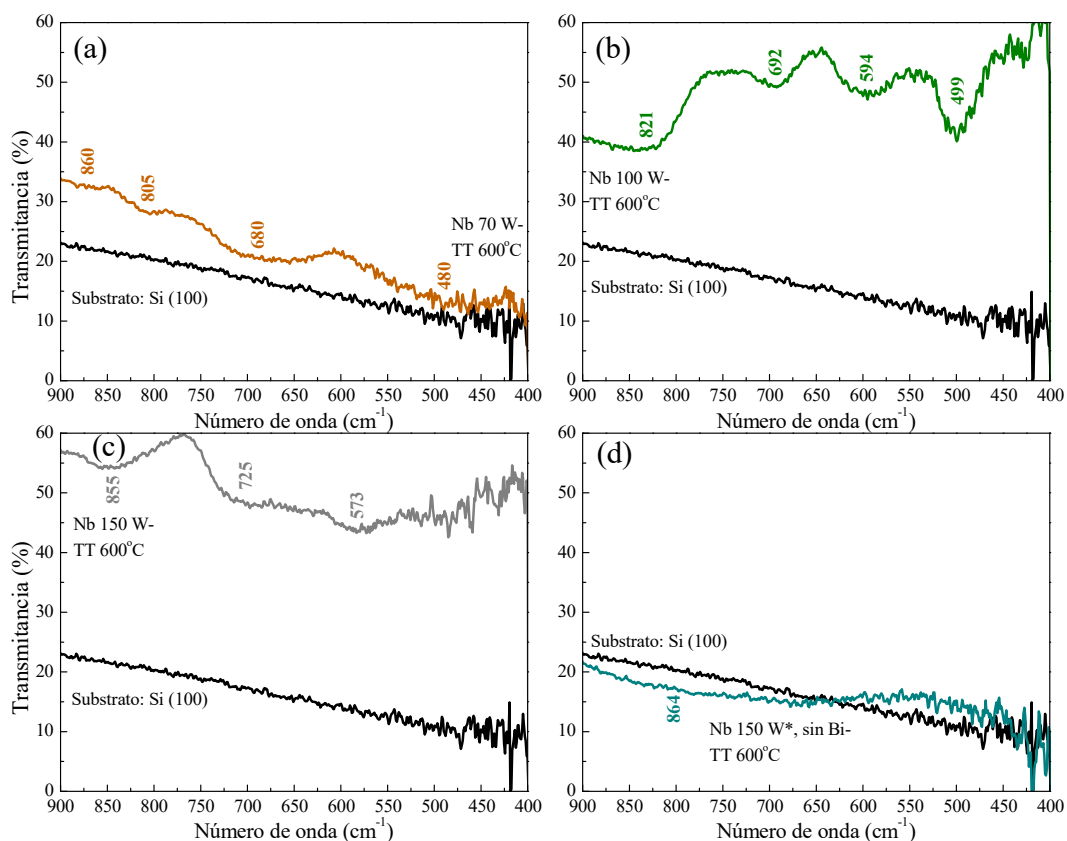
#### 4.2.4.3. Por espectroscopía FTIR con módulo ATR

En la Figura 63 se muestran los espectros adquiridos por espectroscopía FTIR con el módulo de ATR de las películas crecidas cristalinamente de la Serie 2 junto con el espectro del sustrato sobre el cual se crecieron estas películas, Si (100). En cada espectro se señalan las posiciones de los modos vibracionales activos en IR.



**Figura 63.** Espectros FTIR de películas crecidas cristalinamente de la Serie 2 de (a)  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y aplicando al blanco de Nb las potencias: (b) 20, (c) 30 y (d) 50 W.

En la Figura 64 se exhiben los espectros de FTIR de las películas recocidas de la Serie 2, donde se incluye el espectro del Si (100) y el espectro de la película de óxido de niobio sin Bi (Nb 150W\*). Las frecuencias de los modos vibracionales activos en IR son incluidas en los espectros. En estas fases hay modos vibracionales más definidos y sus frecuencias podrían ser nuevos datos que permitan la identificación de las diferentes fases de niobatos de bismuto presentes en estas películas.

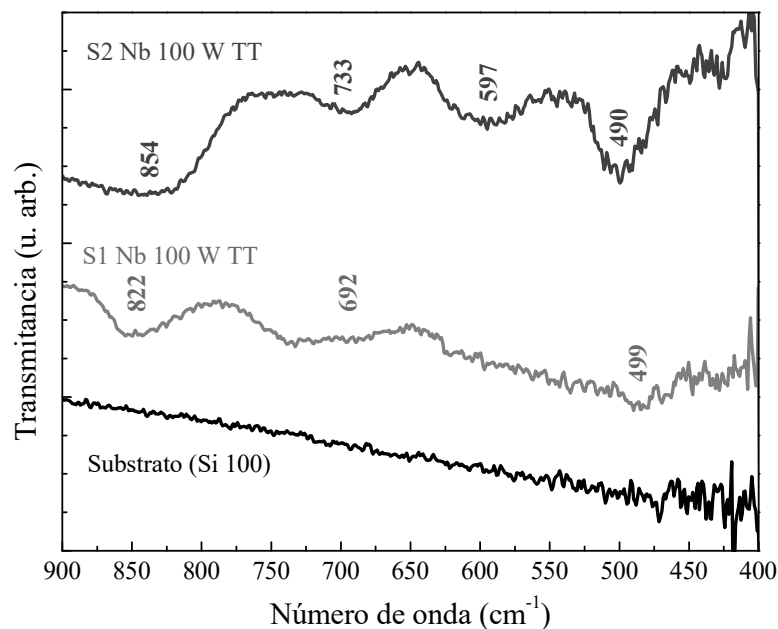


**Figura 64.** Espectros FTIR de películas recocidas de la Serie 2, las cuales fueron crecidas aplicando al blanco de Nb: (a) 70, (b) 100 y (c) 150 W. Se incluyen los espectros del sustrato, Si (100), y (d) la película de óxidos de niobio depositada sin aplicar potencia al blanco de  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 65 se presentan los espectros de IR de las películas de las Series 1 y 2 que fueron crecidas aplicando 100 W al blanco de Nb y que posteriormente fueron recocidas. Las fases predominantes que fueron identificadas en esas películas fueron:  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  (S1) y  $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$  (S2). Al comparar los espectros de ambas fases, estos tienen sus señales posicionadas en frecuencias muy similares, aunque el número de señales es diferente y esto podría permitir la distinción de los polimorfos entre sí. Sin embargo, las frecuencias de las señales no coinciden exactamente con la literatura [125, 127] tanto para la fase  $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$  sintética ni para el mineral bismutocolumbita con igual estructura cristalina. Ayyub et al. [125] reportan las siguientes frecuencias de los modos vibracionales activos en IR de la fase  $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$ : 28, 35, 83, 120, 130, 156, 165, 174, 198, 208, 232, 289, 328, 374, 422, 433, 442, 580, 642, 716  $\text{cm}^{-1}$ , describiendo estas dos últimas como señales fuertes y anchas. En el atlas de los espectros de IR de especies minerales [127] reportan las siguientes frecuencias de modos activos en la bismutocolumbita



( $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub>): 436, 587, 635, 690 y 715 cm<sup>-1</sup>. Las frecuencias de las señales anchas observadas experimentalmente en la película con dominancia de la fase ortorrómbica (S2 Nb 100W TT) son: 490, 597, 733 y 854 cm<sup>-1</sup>, las tres primeras se aproximan a las reportadas, pero la banda en ~854 cm<sup>-1</sup> no es reportada. Al observar el espectro de la película donde la fase triclinica es la dominante (S1 Nb 100W TT), se observa la presencia de una señal en ~822 cm<sup>-1</sup>, es posible que la señal en 854 cm<sup>-1</sup> de la otra película se relacione con esta fase porque en la película S2 Nb 100W TT hay 24% de la fase triclinica. Las diferencias entre los espectros podrían permitir la distinción entre los polimorfos del BiNbO<sub>4</sub>.

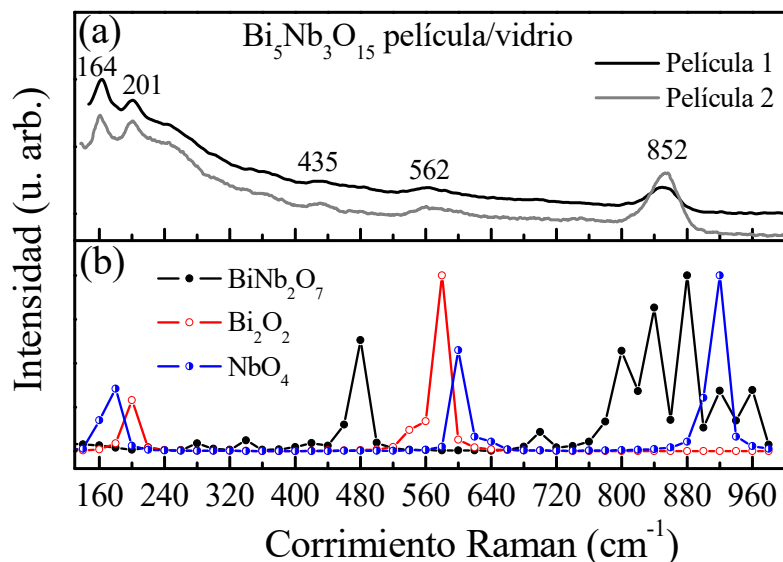


**Figura 65.** Espectro FTIR de las películas de la Serie 1 y 2 (S1 y S2, respectivamente) depositadas a aplicando 100 W al blanco de Nb y posteriormente recocidas.

#### 4.2.4.3.1. Espectros teóricos Raman y de Infrarrojo del Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>

En la Figura 66 se comparan (a) los espectros Raman experimentales de dos películas de diferentes series en las cuales se identificó el niobato Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> con (b) los espectros calculados para cada grupo molecular que conforma las capas de la estructura tipo Aurivillius del Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, los detalles del cálculo se describen en el Apéndice A. Al asumir que el espectro teórico total será la suma de los espectros individuales de cada grupo molecular, puede decirse que hay una buena correspondencia entre las posiciones de las señales entre los espectros experimentales y teóricos; sin embargo, la relación entre intensidades si difiere porque en el

cálculo teórico se asume que los tres grupos moleculares tienen igual contribución al espectro de modos vibracionales. Por otro lado, puede notarse que teóricamente hay muchas señales que podrían contribuir a la banda ubicada en  $852\text{ cm}^{-1}$  y que además la intensidad de las bandas de los modos vibracionales de los grupos  $\text{BiNb}_2\text{O}_7$  y  $\text{NbO}_4$  en esa región son máximas, entonces la designación de cuál grupo molecular contribuye a la banda ubicada en  $852\text{ cm}^{-1}$  es ambigua.



**Figura 66.** Comparación entre (a) los espectros Raman experimentales de dos películas con  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y (b) los espectros Raman teóricos de cada grupo atómico  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NbO}_4$  y  $\text{BiNb}_2\text{O}_7$ . El espectro teórico total puede considerarse como la suma de los espectros individuales.

La comparación de las frecuencias de los modos vibracionales activos en dispersión Raman y en infrarrojo (IR) tanto calculados como observados experimentalmente son presentados en la Tabla 13. Adicionalmente, se incluye el grupo molecular que origina cada modo vibracional, y la diferencia entre las frecuencias experimentales y calculadas. Puede observarse que hay dos frecuencias calculadas, activas en Raman, que discrepan de los valores experimentales en  $31$  y  $39\text{ cm}^{-1}$ , y que son catalogadas como las de peor concordancia y señaladas con el signo “?”; de estas señales una es comparada con la banda ubicada en  $852\text{ cm}^{-1}$  que tiene contribuciones de varios modos, y la otra se ubica en una frecuencia que no se distingue en el espectro experimental entonces es relacionada con la banda ubicada en  $435\text{ cm}^{-1}$ . En IR también hay una frecuencia calculada cuya discrepancia es superior a  $30\text{ cm}^{-1}$ , y ésta señal no se observa en el espectro experimental, así que fue relacionada a la banda de  $860\text{ cm}^{-1}$  (Figura 64). Los

desplazamientos atómicos que originan los modos vibracionales mostrados en la Tabla 13 se muestran en la Figura A.2 del Apéndice A.

**Tabla 13.** Frecuencias (en cm-1) Raman e infrarrojas (IR) principales calculadas con sus correspondientes grupos moleculares  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NbO}_4$ ,  $\text{BiNb}_2\text{O}_7$ . La diferencia entre las frecuencias Raman e IR experimentales y calculadas es incluida.

Modo	Grupo atómico	Calculado		Experimentales		Diferencia entre modos experimentales y calculados	
		Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
1	$\text{NbO}_4$	176	176	163		13	
2	$\text{Bi}_2\text{O}_2$	195		201		6	
3	$\text{BiNb}_2\text{O}_7$	474		435 <sup>?</sup>		39	
4	$\text{Bi}_2\text{O}_2$		492		480		12
5	$\text{Bi}_2\text{O}_2$	575		562		13	
6	$\text{BiNb}_2\text{O}_7$		694		680		14
7	$\text{BiNb}_2\text{O}_7$	803	803		805		2
8	$\text{BiNb}_2\text{O}_7$	844	844	852	860	8	14
9	$\text{BiNb}_2\text{O}_7$	883		852 <sup>?</sup>		31	
10	$\text{NbO}_4$	903	903		860 <sup>?</sup>		43

<sup>?</sup> Indica que no hay buena correspondencia

De estos resultados puede decirse que teóricamente se corroboró que el espectro medido en las muestras S1 y S2 Nb 70 W TT corresponde al niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y que puede ser utilizado para identificar esta fase. Estos resultados fueron publicados en la referencia [128].

#### 4.2.5. Resumen comparativo entre series de películas

Al comparar ambas series de películas, S1 y S2, puede observarse que hubo una buena reproducibilidad estructural y composicional de las fases obtenidas, tanto directamente del depósito como después del recocido, cuando el contenido de niobio fue hasta 12.5 % atómico. Las fases fácilmente reproducibles fueron: soluciones sólidas de Nb en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con estructura del tipo II,  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  con estructura tipo II y  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ . A mayores valores de concentración de Nb la reproducibilidad de las fases obtenidas no se logró, en las películas con relación de Nb/Bi aproximada a 1 se logró obtener el niobato  $\text{BiNbO}_4$  pero con diferente estructura cristalina; y cuando la relación entre metales fue mayor a 1, es decir, cuando la potencia aplicada al blanco de Nb fue 150 W, no fue posible obtener la misma composición ni estructura en las películas de la S1 y S2. Se cree que una posible razón es el desgaste del blanco metálico a medida que se realizaban los depósitos, y que probablemente también causó la disminución de la tasa de

depósito del Nb; otra explicación puede ser la complejidad del sistema pseudobinario de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , el cual contiene tantas fases y compuestos que el déficit o exceso de Nb alrededor de la composición de un niobato hace que fácilmente coexistan el compuesto esperado con otro.

Respecto a los análisis de XPS de las películas cristalinas de la Serie 2, se pudo observar que superficialmente el Bi presenta más de un ambiente químico en casi todas las películas y el espectro se hizo más complejo en las películas más ricas en Nb. La presencia de ambientes químicos adicionales y diferentes al identificado como  $\text{Bi}^{3+}$  es atribuida a diversas razones, siendo la más probable la remoción preferencial del O y la sensibilidad de los enlaces Bi-O a ser disociados por el bombardeo iónico durante la limpieza con  $\text{Ar}^+$  por ser menos fuertes que los enlaces Nb-O. Otras posibles razones son: la competencia entre el Nb y el Bi por enlazarse con el O, las estructuras cristalinas complejas de estos óxidos ternarios podría contener al Bi bajo varios ambientes químicos, o una razón que no se había mencionado es que al ser películas de tamaño de dominio cristalino nanométrico hay un volumen considerable de región de frontera de cristal donde el alto nivel de desorden podría contener muchos iones con enlaces no saturados que se manifestarían en los espectros de alta resolución como otro ambiente químico de menor energía.

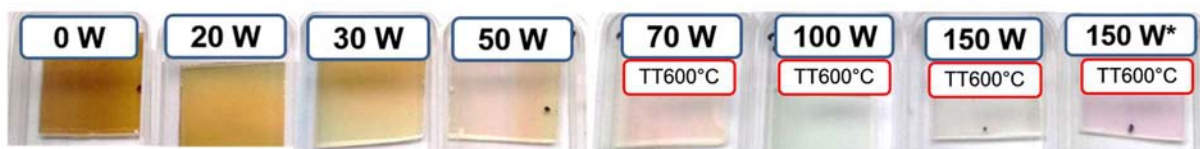
Sin embargo, el Nb presenta un estado de oxidación,  $\text{Nb}^{5+}$ , en casi todas las películas, exceptuando aquellas depositadas aplicando 150 W al blanco de Nb conteniendo o no Bi (Nb 150 W TT y Nb 150W\* TT, respectivamente), por ello se resalta la sensibilidad del Bi a ser afectado por el bombardeo de  $\text{Ar}^+$ . La presencia de los otros estados de oxidación de Nb en las películas Nb 150 W TT y Nb 150W\* TT puede deberse a la remoción preferencial de O ya mencionada o al déficit de O en la atmósfera de depósito. Se deduce esta última explicación porque la correlación entre los datos obtenidos por DRX, espectroscopía Raman con EDS indicó la presencia de fases no estequiométricas o muy ricas en Nb con estado  $\text{Nb}^{5+}$  (otro ambiente químico) que podrían ser amorfas y estar en coexistencia con el  $\text{BiNbO}_4$  en la película S2 Nb 150W TT, o con la fase TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en la película S2 Nb 150W\* TT. Por esta razón, se sugiere aumentar la proporción volumétrica de oxígeno en la atmósfera durante los depósitos para lograr que el  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$  sean los únicos estados de oxidación para los metales en las películas. Cabe resaltar, que los resultados de XPS son superficiales, y que la información obtenida por las otras técnicas de caracterización proviene de la evaluación de un mayor volumen de material.

### 4.3. PROPIEDADES ÓPTICAS

Conociendo las diferentes fases que pudieron sintetizarse y reproducirse como películas delgadas mediante la técnica de co-depósito por pulverización catódica, a partir de esta sección se muestran los resultados de la caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas separadas de acuerdo a la fase cristalina obtenida, debido a que no es adecuada la comparación entre compuestos con diferentes estructuras. Solo se presentan los resultados de la evaluación de aquellas películas donde una única fase fue identificada o con mezcla de niobatos de igual estequiometría; por lo tanto, solo algunas películas de la Serie 2, serie de comprobación de reproducibilidad, fueron evaluadas detalladamente para la determinación de las propiedades ópticas y eléctricas. El orden en que se presentarán las fases será de menor a mayor contenido de Nb.

Las propiedades ópticas fueron determinadas a partir de las mediciones realizadas por dos técnicas: espectrofotometría de transmitancia (T) y reflectancia (R) en el intervalo UV-Visible y elipsometría espectroscópica. Las películas medidas por espectrofotometría estaban sobre vidrio Corning® 7059 y las medidas por elipsometría estaban sobre substrato de Si (100). En ambos casos fue considerado el modelo paramétrico de Tauc-Lorentz [112] con varios osciladores para el cálculo de las diferentes funciones ópticas de dispersión y el valor de la brecha de energía prohibida  $E_g$ , mediante el ajuste de parámetros involucrados en las mencionadas funciones a los espectros experimentales. Las funciones ópticas de dispersión son: índice de refracción  $n$ , coeficiente de extinción  $k$ , parte real e imaginaria de la función dieléctrica  $\epsilon$ , y coeficiente de absorción  $\alpha$ .

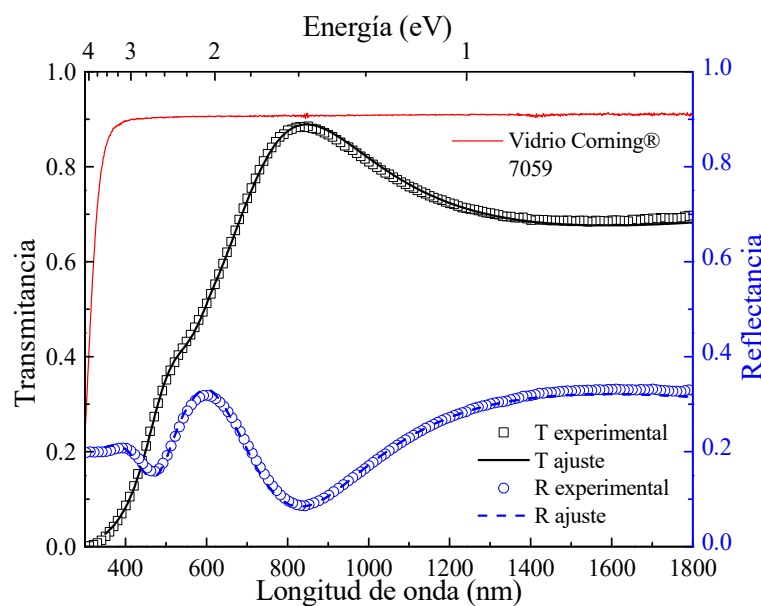
Antes de presentar los datos extraídos de los espectros medidos, en la Figura 67 se muestra la apariencia de las películas cristalinas de la Serie 2 soportadas sobre vidrio Corning® 7059. En esta figura se observa nuevamente un cambio de color a medida que la potencia aplicada al blanco de Nb aumenta.



**Figura 67.** Fotografía de las películas cristalinas de la Serie 2. \*Sin Bi.

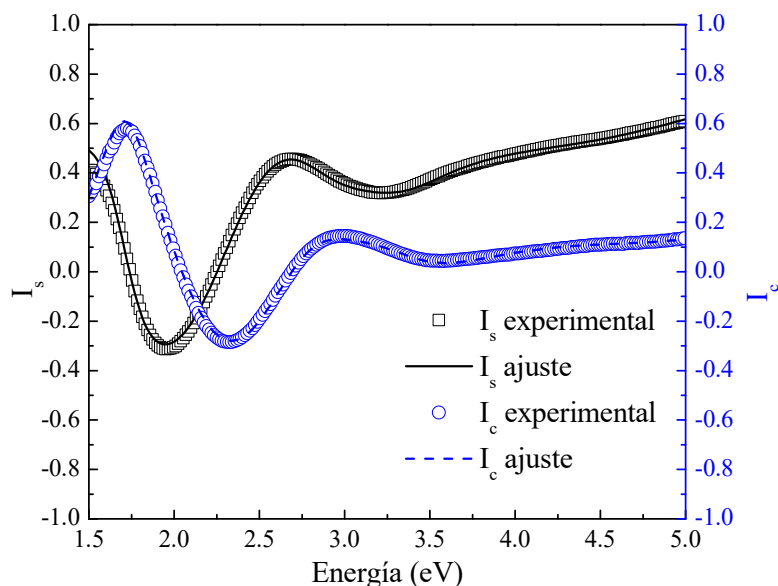
4.3.1.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

A continuación se muestran los resultados de la caracterización de las películas depositadas sin aplicar potencia al blanco de niobio (Nb 0W) sobre vidrio Corning® 7059 y silicio (100) mediante las técnicas de espectrofotometría de T y R en UV-Visible y elipsometría, respectivamente. Los espectros de transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda y de la energía de la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se exponen en la Figura 68. Los espectros son experimentales y teóricos, estos últimos fueron calculados usando el modelo de Tauc-Lorentz con dos osciladores. También, se incluye el espectro de transmitancia del sustrato utilizado.



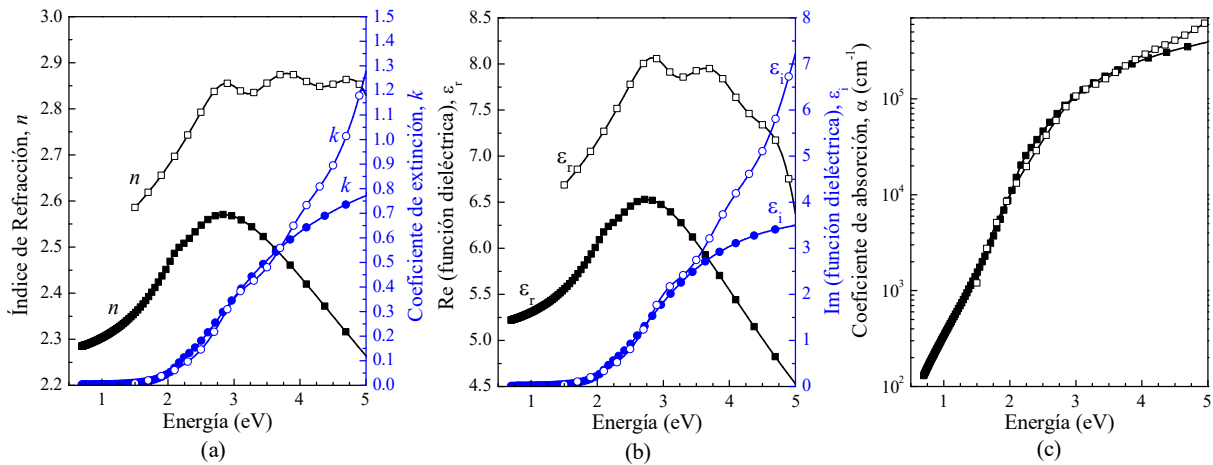
**Figura 68.** Espectros experimentales de transmitancia y reflectancia de la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  de la Serie 2 depositada sobre vidrio Corning® 7059, con sus respectivas curvas resultantes de los ajustes de modelos paramétricos. Se incluye el espectro de T del sustrato.

En la Figura 69 se muestra un ejemplo de los espectros de las funciones trigonométricas de los ángulos elipsométricos,  $I_s$  e  $I_c$ , medidos y calculados usando el modelo de Tauc-Lorentz con tres osciladores; estos pertenecen a la películas de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Estos espectros son de parámetros que no son observables ópticas, como p. ej. la transmitancia y la reflectancia; entonces, no se mostrarán para todas las fases a menos que la figura de mérito  $\chi^2$  tenga un valor considerado alto para la corroboración gráfica del ajuste.



**Figura 69.** Espectros de las funciones elipsométricas  $I_s$  e  $I_c$  experimentales y ajustadas de la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

La Figura 70 muestra los espectros de (a) índice de refracción y coeficiente de extinción, (b) partes real e imaginaria de la función dieléctrica y el coeficiente de absorción calculados por ambas técnicas. Puede observarse en la Figura 70 (a) que el índice de refracción calculado difiere entre las dos técnicas en casi 0.3 para todas las energías; igualmente, el coeficiente de absorción difiere cuando la energía es mayor a 3.5 eV. Los valores de ambas funciones ópticas son mayores cuando se calcularon a partir de los datos medidos por elipsometría, en los intervalos de energía donde difieren. Un comportamiento similar es observado en las partes real e imaginaria de la función dieléctrica, donde la parte real tiene igual tendencia que el índice  $n$  y la parte imaginaria tiene la tendencia del coeficiente  $k$  (Figura 70 (a) y (b)); lo cual es de esperarse porque la función dieléctrica compleja  $\hat{\epsilon}$  es función directa de  $n$  y  $k$ , como se expresa en las Ecuación (6) y (7), por esta razón los espectros de  $\epsilon_r$  y  $\epsilon_i$  ya no serán mostrados para el resto de las fases. Por otro lado, los valores del coeficiente de absorción calculados por ambas técnicas son muy cercanos (Figura 70 (c)).

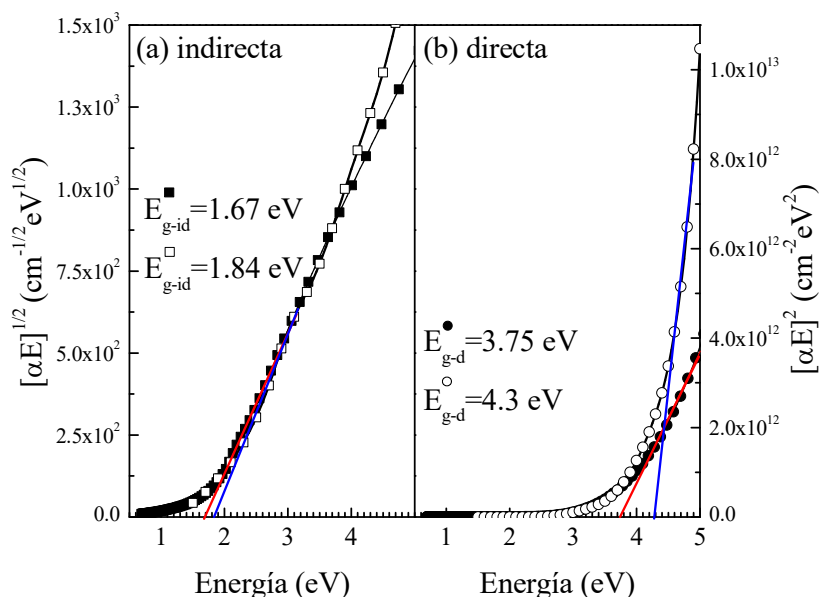


**Figura 70.** Funciones ópticas: (a)  $n$ ,  $k$ , (b)  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_i$  y (c)  $\alpha$  de la película de óxido de bismuto de la Serie 2, extraídos a partir del ajuste del modelo de Tauc-Lorentz con varios osciladores. Simbología: resultados obtenidos a partir de las mediciones de espectrofotometría de T y R (■, ●), y de elipsometría espectroscópica (□, ○).

Por otro lado, en la Figura 71 se muestra la estimación del valor de la brecha de energía prohibida considerando la transición fundamental como (a) indirecta y (b) directa, a partir de los datos recolectados por ambas técnicas. Se indican los valores de  $E_g$  calculados como la energía a la cual el valor de la función de  $\alpha$  extrapolada en su zona lineal es igual a cero; puede verse que los valores de  $E_g$  indirecta son menores que los de  $E_g$  directa. La selección del tipo de transición fundamental adecuado para las películas de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  se realizó leyendo el valor de transmitancia (Figura 68) a las energías de  $E_g$  estimada, tanto indirecta como directa. La transmitancia máxima del conjunto película-substrato es 0.9 y está limitada por el substrato; el valor de la transmitancia entre 1.67 y 1.84 eV (valores de brecha de energía prohibida del tipo indirecta,  $E_{g\text{-id}}$ ) es aproximadamente 0.7, mientras que para valores de energía entre 3.75 y 4.3 eV (considerando la transición fundamental directa,  $E_{g\text{-d}}$ ) la transmitancia es menor que 0.1. El borde de absorción fundamental es la energía a la cual ocurre la transición interbanda fundamental, y en términos de la transmitancia es la energía a la cual esta observable comienza a decaer. Sobre la base de esta definición, el tipo de transición interbanda en la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  es indirecto, porque a los valores de energía de  $E_{g\text{-id}}$  la transmitancia del material es cercana al máximo valor (0.9), es decir, el material inició la absorción. En cambio, a la energía de  $E_{g\text{-d}}$  la transmitancia es menor a 0.1, esto significa que el material absorbió casi toda la luz incidente, y  $E_{g\text{-d}}$  es significativamente mayor que la energía del borde de absorción. Este mismo



criterio fue aplicado para el resto de películas con fases identificadas como únicas y permitió definir el tipo de transición interbanda para cada una de ellas.



**Figura 71.** Determinación del valor de la brecha de energía permitida considerando: (a) transición fundamental indirecta,  $E_{g-id}$ , y (b) transición fundamental directa,  $E_{g-d}$ , de la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a partir de las mediciones realizadas por espectrofotometría de T y R ( $\blacksquare$ ,  $\bullet$ ) y elipsometría espectroscópica ( $\square$ ,  $\circ$ ).

En la Tabla 14 se presentan los valores de los parámetros usados en el modelo de Tauc-Lorentz para el ajuste de los datos medidos por ambas técnicas descritos en la sección 3.2, entre los cuales está el valor de ancho de brecha prohibida de Tauc-Lorentz ( $E_{TL}$ ) el cual supone que este valor es la energía a la cual  $k$  inicia a ser diferente de 0. Adicionalmente, se incluyen los valores de ancho de brechas de energía prohibida determinados por el método  $E_{04}$  (leyendo el valor de la energía a la cual  $\alpha$  es igual a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) y el valor estimado a partir de la consideración de que la transición fundamental es indirecta  $E_g$ . También, se muestra el valor de espesor estimado mediante ambas técnicas y el valor de la figura de mérito.

**Tabla 14.** Datos extraídos del ajuste del modelo paramétrico a los datos experimentales de la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de la Serie 2.

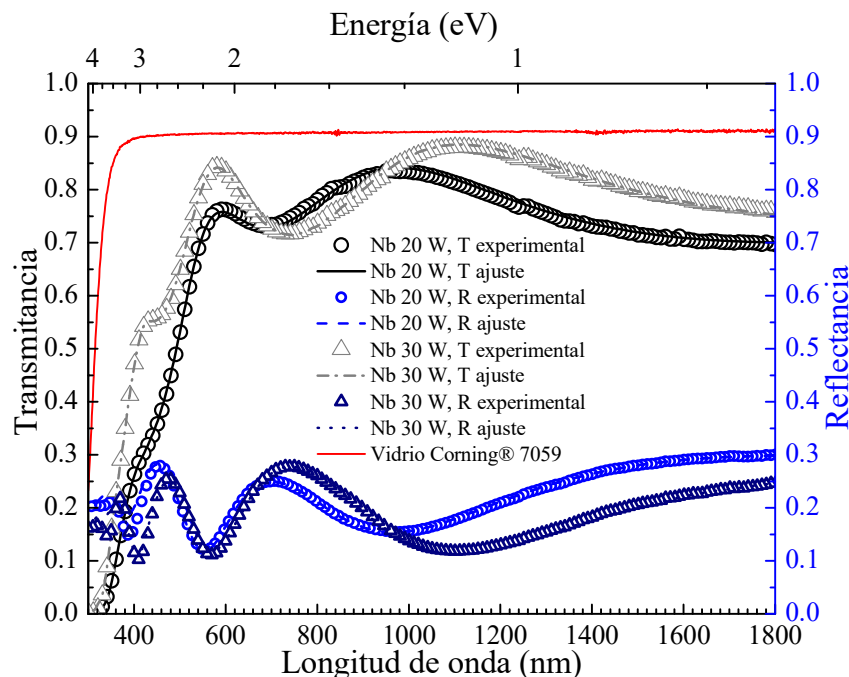
Técnica	Número de Oscilador	$E_0$ (eV)	A (eV)	C (eV)	$E_{TL}$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$\epsilon_\infty$	Espesor (nm)	$\chi^2$
Espectrofotometría de T y R en UV-Vis	1	3.16	0.40	85.93	2.00	2.01	1.67	1.46	177	T (0.0000434); R (0.0000575)
	2	0.21	0.64	0.56						
Elipsometría espectroscópica	1	5.50	22.67	1.78	1.19	2.00	1.84	3.10	155	1.66
	2	4.07	6.72	1.69						
	3	3.03	2.13	0.90						

En el caso de los ajustes de los datos medidos por espectrofotometría, el programa CODE® no da una figura de mérito como parámetro para conocer la calidad del ajuste, sino que arroja un valor denominado desviación, la cual debe tener al menos los últimos tres decimales diferentes de 0 para que el ajuste sea considerado adecuado.

#### 4.3.2. Soluciones sólidas con estructura del tipo II

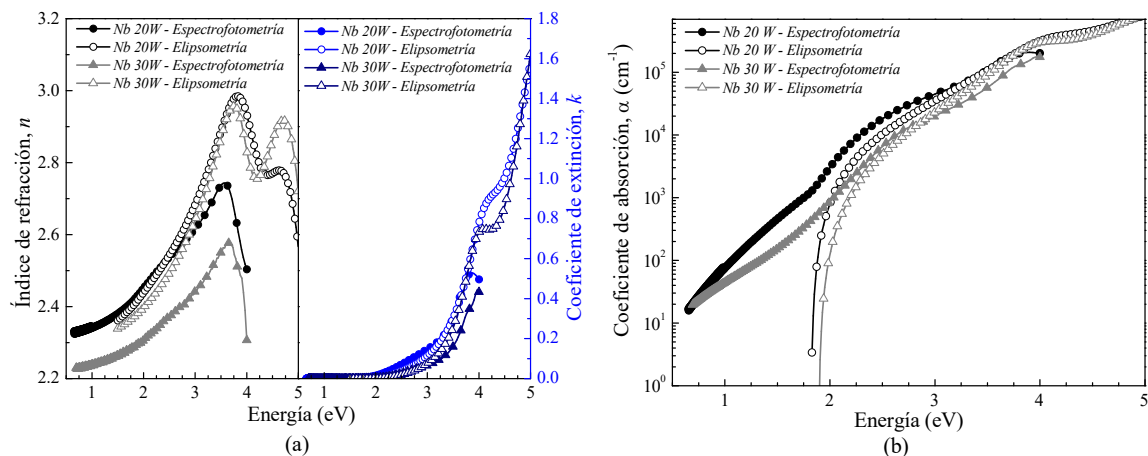
Los resultados de la caracterización de propiedades ópticas obtenidos para las películas con soluciones sólidas, corresponden a aquellas películas de la Serie 2 depositadas aplicando potencias de 20 y 30 W al blanco de Nb; los contenidos de Nb de éstas son 5.1 y 6.6 at. %, respectivamente.

En la Figura 72 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia, experimentales y resultantes del ajuste del modelo paramétrico, de las películas cuya fase presente fue identificada como una solución sólida con estructura del tipo II. Al comparar los espectros de transmitancia de ambas películas puede observarse que la película S2 Nb 20W tiene menor transmitancia que la película depositada a mayor potencia, inclusive siendo la de menor potencia más delgada. No obstante, la transmitancia de la película S2 Nb 20W decae a menor energía respecto a la película S2 Nb 30W.



**Figura 72.** Espectros de transmitancia y reflectancia experimentales con los respectivos ajustes del modelo paramétrico de las películas con solución sólida de estructura tipo II.

La Figura 73 muestra el espectro de: (a) índice de refracción y coeficiente de extinción y (b) el coeficiente de absorción, calculados de las películas S2 Nb 20W y 30 W. Los índices de refracción calculados por ambas técnicas tienden a ser mayores en las películas con menor cantidad de Nb. Además, en los espectros del índice  $n$  se observa el comportamiento anómalo, decrecimiento de sus valores con el aumento de la energía, lo que indica que hay transiciones interbanda después del borde de absorción; en el caso de los espectros calculados por espectrofotometría UV-Visible se nota una transición, entre 3.3 y 3.5 eV, y en el caso de los calculados por elipsometría se notan dos transiciones, la primera alrededor de 3.8 eV y la segunda en 4.6 eV. Respecto al coeficiente de extinción puede decirse que el correspondiente a la película Nb 20W se hace diferente de cero a menor energía respecto al espectro de la película Nb 30W, independientemente de la técnica utilizada, lo que significa que la película con menor cantidad de Nb inicia la absorción de radiación a menores energías y se esperaría que la brecha de energía prohibida sea menos ancha. Esta perspectiva se corrobora al observar los coeficientes de absorción absolutos calculados para las mencionadas películas, independientemente de la técnica utilizada, la absorción inicia a menores energías cuando el contenido de Nb es menor.

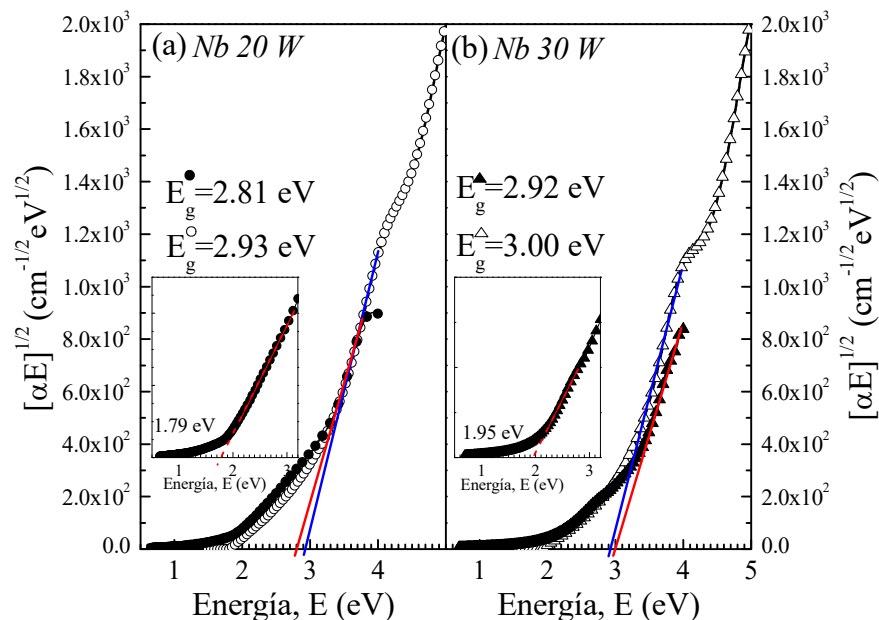


**Figura 73.** Espectros de (a) índice de refracción y coeficiente de extinción, (b) coeficiente de absorción de las películas con soluciones sólidas con estructura del tipo II, determinados mediante espectrofotometría de T y R en UV-Visible y por elipsometría espectroscópica.

Aunque por ambas técnicas se nota la tendencia de menores valores de brechas de energía prohibida con menores concentraciones de Nb, puede observarse una diferencia en la pendiente de las curvas de  $\alpha$  cuando este coeficiente es menor a  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ . El crecimiento del valor de  $\alpha$  calculado por elipsometría es más abrupto comparado con los espectros obtenidos por la otra técnica. La principal razón de este comportamiento es la sensibilidad de cada técnica, la

espectrofotometría de transmitancia y reflectancia en el intervalo UV-Visible es más sensible a las pequeñas absorciones respecto a la elipsometría, esas absorciones son debidas a los defectos que originan estados localizados dentro de la región de la brecha de energías.

En la Figura 74 se muestra la estimación gráfica del valor de ancho de brecha de energía prohibida de ambas películas usando las dos técnicas, y considerando que la transición fundamental es indirecta; los valores calculados a partir de los datos de elipsometría son 2.93 y 3.00 eV respectivos a las películas de 20 y 30W, los cuales son incluidos en la figura. No se muestra el cálculo de la brecha directa, porque al leer el valor de la transmitancia a esas energías ésta resulta ser muy baja. Hay incertidumbre de cuál región lineal escoger en las curvas de los resultados provenientes de las mediciones de espectrofotometría de T y R. Los valores de  $E_g$  determinados de la región lineal de mayor energía ( $E_{g-20W}=2.81$  y  $E_{g-30W}=2.92$  eV) son muy cercanos a los determinados por elipsometría; en los recuadros insertados se detallan las regiones lineales a menores energías, de las que se estimarían otros valores de brecha menores (1.79 eV para 20W y 1.95 eV para 30W) y que son muy cercanos a los valores de  $E_{TL}$  que supone el modelo de Tauc-Lorentz.



**Figura 74.** Determinación del valor de la brecha de energía prohibida de las películas con soluciones sólidas de estructura tipo II aplicando (a) 20 W y (b) 30W al blanco de Nb, a partir de los resultados obtenidos por espectrofotometría de T y R en UV-Visible ( $\bullet, \blacktriangle$ ) y elipsometría espectroscópica ( $\circ, \triangle$ ), considerando transición fundamental indirecta. En los recuadros internos puede observarse otro valor de  $E_g$  en la región lineal de menor energía.

Al leer los valores de T (Figura 72) a 3 eV, la transmitancia resulta ser de aproximadamente 0.3 y 0.55 para las películas Nb 20W y 30W respectivamente; esto significa que esas energías son mayores a la energía del borde de absorción, a la cual inicia la absorción de fotones como se comentó en secciones anteriores. Sin embargo, a los valores de 1.79 y 1.95 eV determinados en la región lineal de menor energía, la T casi no disminuye respecto al mayor valor de T que muestran estas películas. Entonces, se decidió que el mejor valor para comparar a todas las fases es el  $E_{04}$ . Además, puede observarse que en el espectro de  $[\alpha E]^{1/2}$  extraído de los datos de elipsometría no se ve la región lineal de menores energías, y las curvas para ambas películas casi se traslapan con las obtenidas a partir de los resultados de espectrofotometría; quizá esa segunda región lineal no se percibe por falta de sensibilidad de la técnica de elipsometría a absorciones muy bajas.

En la Tabla 15 se resumen los valores de parámetros usados de los ajustes del modelo paramétrico y los valores de brechas de energía prohibida determinados por el modelo de Tauc-Lorentz, por el método  $E_{04}$  y considerando la transición como indirecta.

**Tabla 15.** Datos extraídos del ajuste del modelo paramétrico a los datos experimentales de las películas con soluciones sólidas con estructura del tipo II de la Serie 2.

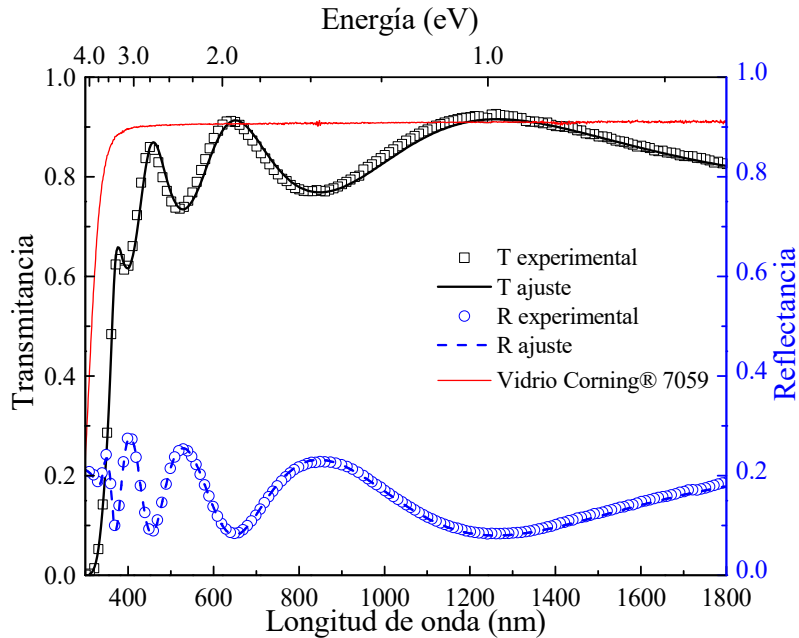
Potencia Nb (W)	Técnica	Número de Oscilador	$E_0$ (eV)	$A$ (eV)	$C$ (eV)	$E_{TL}$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$\epsilon_\infty$	Espesor (nm)	$\chi^2$
20	Espectrofotometría de T y R en UV-Vis	1	10.93	0.13	11.63	1.80	2.25	2.81	1.0	234*	T (0.0000048); R (0.0000533)
		2	3.07	0.89	1.61						
		3	3.81	1.63	0.54						
	Elipsometría espectroscópica	1	2.21	16.53	14.15	1.82	2.49	2.93	2.16	207	1.47
		2	5.09	22.86	1.29						
		3	4.05	9.09	0.92						
30	Espectrofotometría de T y R en UV-Vis	1	2.79	0.04	0.51	2.88	2.63	2.92	2.13	267**	T (0.0000133); R (0.0000572)
		2	6.55	0.25	0.01	4.92					
		3	2.90	0.65	0.83						
	Elipsometría espectroscópica	1	2.61	0.08	9.46	1.89	2.71	3.00	3.01	220	4.32
		2	5.09	26.55	1.21						
		3	3.94	7.17	0.72						

\*Se consideró variación espesor que resultó 17 nm, y gradiente de porosidad cuya ecuación ajustada fue: Fracción volumétrica de aire =  $0.19+0.06X^2-0.61X^3$ , donde X es la fracción del espesor de la capa con la mezcla de película + porosidad (aire). Ver Figura 23.

\*\* Se consideró gradiente de porosidad cuya ecuación ajustada fue: Fracción volumétrica de aire =  $0.12+0.0019X$ .

4.3.3.  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ 

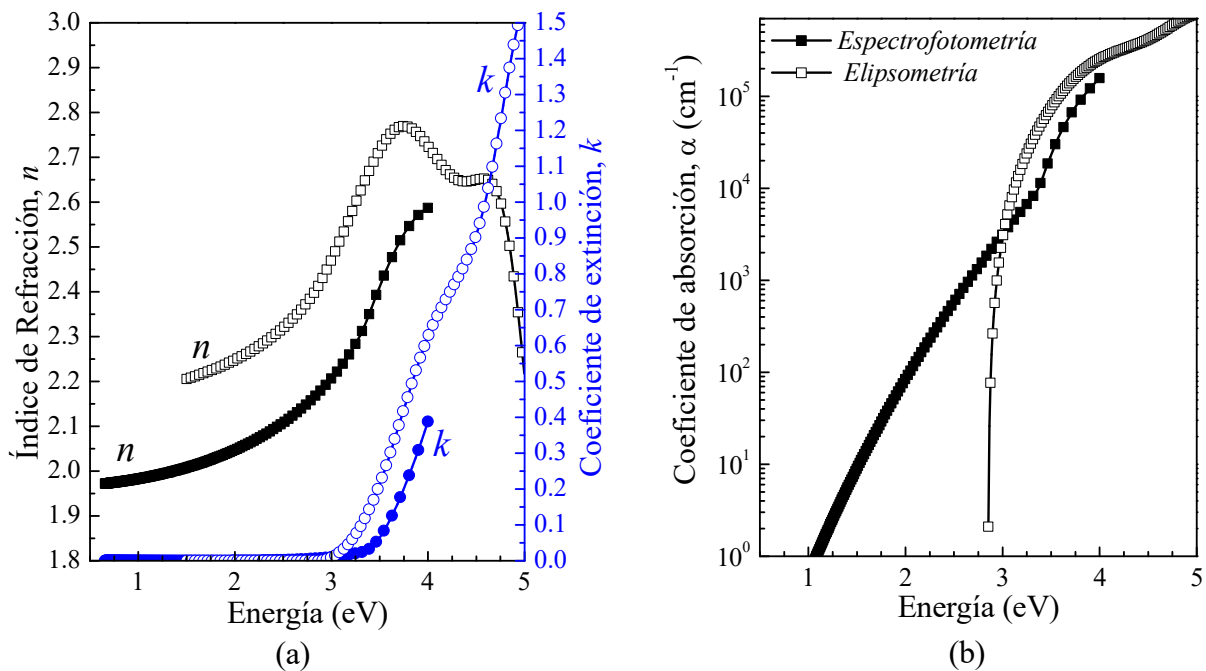
En la Figura 75 se muestran los espectros de T y R de la película con la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (S2 Nb 50W), tanto experimentales como resultantes del ajuste del modelo paramétrico.



**Figura 75.** Espectros de transmitancia y reflectancia experimentales y ajustados de la película de la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .

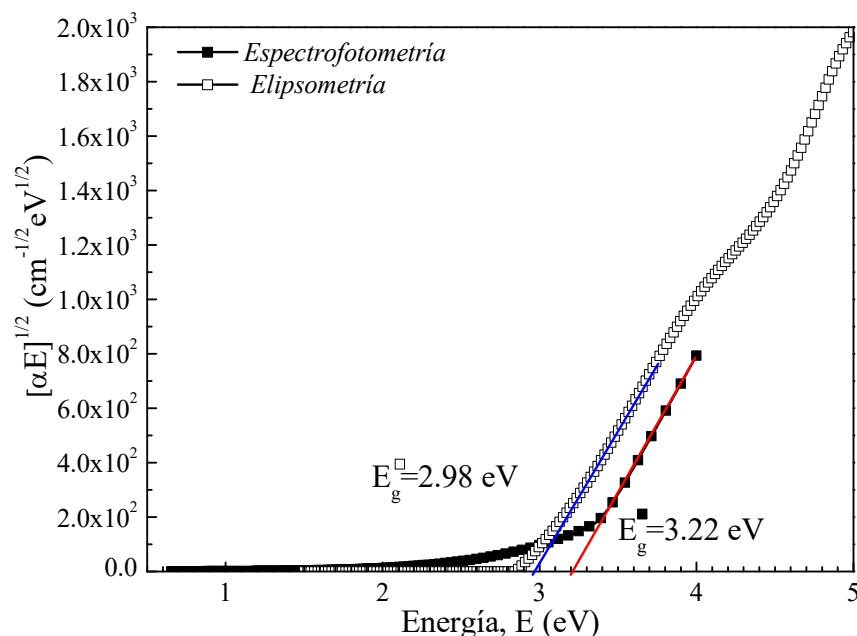
En la Figura 76 se presentan los espectros de (a) las componentes del índice de refracción complejo  $n$  y  $k$ , y (b) el coeficiente de absorción, estimados a partir del ajuste a los datos experimentales medidos de la película con la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Al igual que en las fases anteriormente expuestas, los valores de  $n$  calculados por elipsometría son mayores a los calculados por espectrofotometría; no obstante, se observa que en ambos espectros el comportamiento anómalo indica una transición interbanda entre 3.5 y 3.8 eV, y por elipsometría se observa una segunda transición a 4.5 eV. Kang et al. [48] reportan espectros de  $n$  y  $k$  de una película de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  preparada por PLD, los cuales fueron determinados a partir de mediciones de elipsometría y usando el modelo de Tauc-Lorentz para sus ajustes; los valores reportados de  $n$  están entre 2.5 y 3.4 (máximo valor) dentro del intervalo 1 – 5 eV, y son mayores a los determinados en el presente trabajo, quizá porque esa fase fue obtenida calentando los substratos a 500 °C lo cual podría haber permitido mayor movilidad de los átomos y en consecuencia una película más densa. En su espectro de  $n$  también se observan dos transiciones interbanda a 3.7 y 4.5 eV aproximadamente, energías de transición que coinciden con las del presente trabajo.

Según los espectros de  $k$  y  $\alpha$  el borde de absorción está a menor energía cuando se determina por elipsometría comparado con el calculado por la otra técnica. Adicionalmente, puede observarse que aparentemente las absorciones pequeñas no pueden ser detectadas en la técnica de elipsometría, porque el coeficiente  $\alpha$  decae rápidamente en la dirección de las menores energías cuando alcanza un valor de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 76.** Espectros del (a) índice de refracción y coeficiente de extinción, y (b) coeficiente de absorción de la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  en película delgada determinados a partir de los resultados de las técnicas de espectrofotometría de T y R en UV-Visible (■, ●) y elipsometría espectroscópica (□, ○).

La estimación gráfica de los valores de ancho de brecha de energía prohibida, considerando que la transición fundamental es indirecta,  $E_g$  de la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  como película delgada a partir de los datos obtenidos por ambas técnicas ópticas se muestra en la Figura 77. Los valores de  $E_g$  determinados por ambas técnicas difieren en 0.24 eV, siendo el menor valor (2.98 eV) aquel determinado por elipsometría. Estos valores son cercanos a los valores de brecha reportados para la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  tanto en polvos o nanoestructuras (entre 2.43 y 2.89 eV) presentados en la Tabla 4 de la sección 1.3.3.2 y al valor estimado por Kang et al. [48] (3.07 eV) para esta fase obtenida como película delgada.



**Figura 77.** Estimación del valor de la brecha de energía prohibida de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  como película delgada a partir del coeficiente de absorción determinado, y considerando la transición fundamental como indirecta.

Para esta fase, los valores de brecha estimados a partir de la suposición de que la transición fundamental es indirecta son muy similares a los valores de brecha del método de Tauc-Lorentz,  $E_{\text{TL}}$ , y  $E_{04}$ , e independientemente de la técnica. Esto puede observarse al comparar los tres valores expuestos en la Tabla 16, en la cual también se presentan los valores de los parámetros usados en el ajuste.

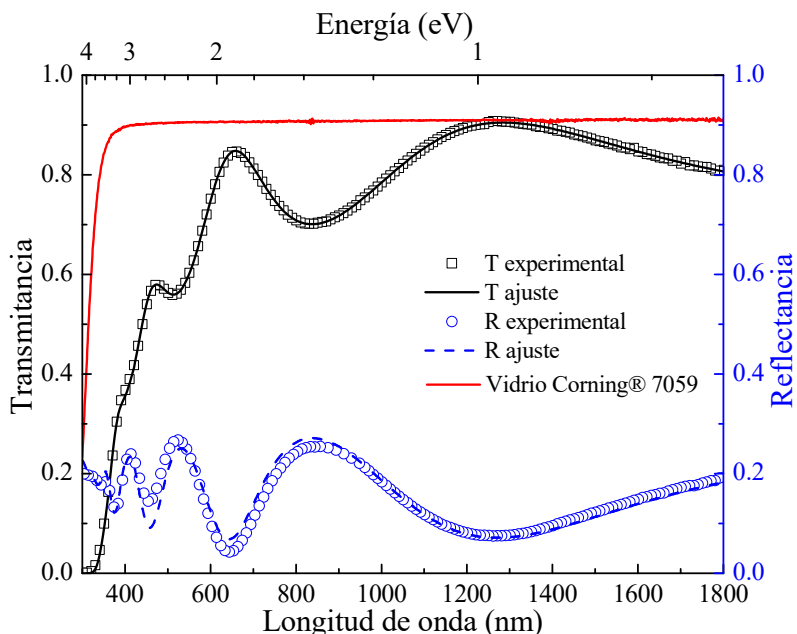
**Tabla 16.** Datos extraídos del ajuste del modelo paramétrico a los datos experimentales de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  como película delgada.

Técnica	Número de Oscilador	$E_0$ (eV)	$A$ (eV)	$C$ (eV)	$E_{\text{TL}}$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$\epsilon_\infty$	Espesor (nm)	$\chi^2$
Espectrofotometría de T y R en UV-Vis	1	3.80	0.16	3.81	3.33	3.37	3.22	1.61	319	T (0.0000078); R (0.0000169)
	2	4.73	2.97	1.41						
Elipsometría espectroscópica	1	5.73	4.03	8.11	2.85	3.12	2.98	2.85	269	6.56
	2	3.901	54.99	1.49						
	3	4.92	23.10	0.84						



4.3.4.  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ 

En la Figura 78 se muestran los espectros experimentales y ajustados de la transmitancia y la reflectancia de la película del niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  (S2 Nb 70W TT).

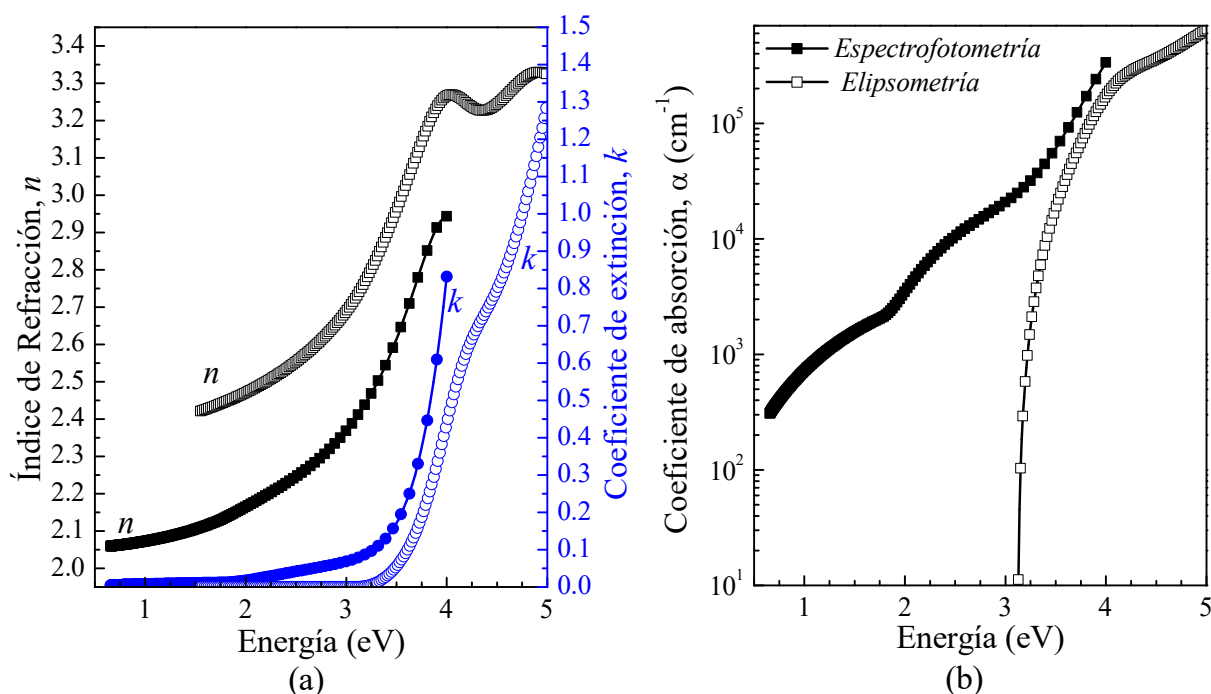


**Figura 78.** Espectros de transmitancia y reflectancia experimentales y ajustados de la película de la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ .

En la Figura 79 se muestran los espectros de (a) índice de refracción y coeficiente de extinción, y (b) coeficiente de absorción de la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  en película delgada, calculados a partir del ajuste del modelo paramétrico de Tauc-Lorentz a los datos experimentales medidos por espectrofotometría de T y R en UV-Visible y por elipsometría espectroscópica. Es de importancia señalar que esta película fue sometida a un recocido a 600 °C por 2 horas, posteriormente al depósito, para cristalizar el material y obtener el niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ . Esto implica que hay presencia de defectos adicionales a los inherentes a un material, como lo son los defectos puntuales, originados por el reordenamiento de átomos para la cristalización, la diferencia de los coeficientes de expansión térmica del material de la película y el substrato. Estos defectos pueden causar que haya absorción a menores energías por la creación de estados permitidos localizados dentro de la brecha de energía prohibida.

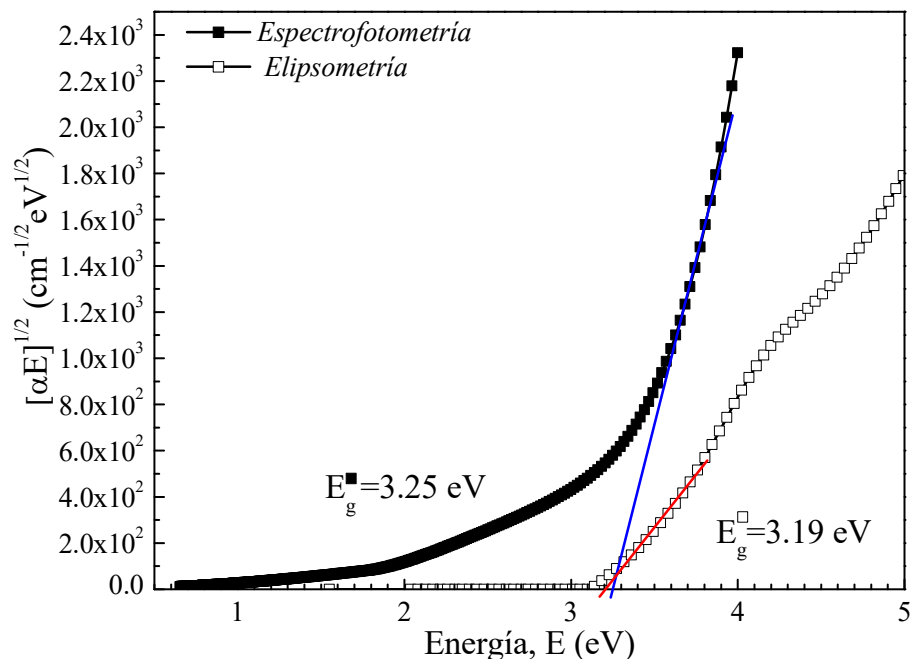
El espectro del índice  $n$  muestra mayores valores cuando se calcula con elipsometría comparado con el calculado a partir de los resultados de espectrofotometría de T y R, también

muestran un comportamiento anómalo alrededor de 4 eV. El espectro del coeficiente  $k$  calculado a partir de espectrofotometría se hace diferente de cero a menores energías comparado con el calculado mediante elipsometría. Igualmente, se ve una diferencia significativa entre los espectros de  $\alpha$  obtenidos por ambas técnicas. Aunque el crecimiento del valor de  $\alpha$  con la energía es lento cuando es determinado por espectrofotometría, el  $\alpha(E)$  obtenido mediante la técnica de elipsometría aumenta rápidamente como en las fases anteriores; eso confirma la diferencia de sensibilidad entre ambas técnicas.



**Figura 79.** Espectros de (a) índice de refracción y coeficiente de extinción, y (b) coeficiente de absorción de la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  como película delgada, determinados a partir de los resultados de las técnicas espectrofotometría de T y R en UV-Visible (■, ●) y elipsometría espectroscópica (□, ○).

La Figura 80 muestra la estimación gráfica del valor de brecha  $E_g$  de la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  como película delgada a partir de los datos medidos por ambas técnicas, y considerando la transición fundamental como indirecta. Aunque los espectros de  $\alpha$  y  $[\alpha E]^{1/2}$  luzca muy diferentes entre ambas técnicas, los valores estimados de  $E_g$  son muy similares, 3.25 (espectrofotometría) y 3.19 eV (elipsometría). Estos valores son muy similares a los reportados para esta fase en polvos los cuales están entre 2.90 y 3.25 eV, ver Tabla 5 de la sección 1.3.4.2.



**Figura 80.** Cálculo del valor de la brecha de energía prohibida del  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  como película delgada considerando la transición fundamental como indirecta.

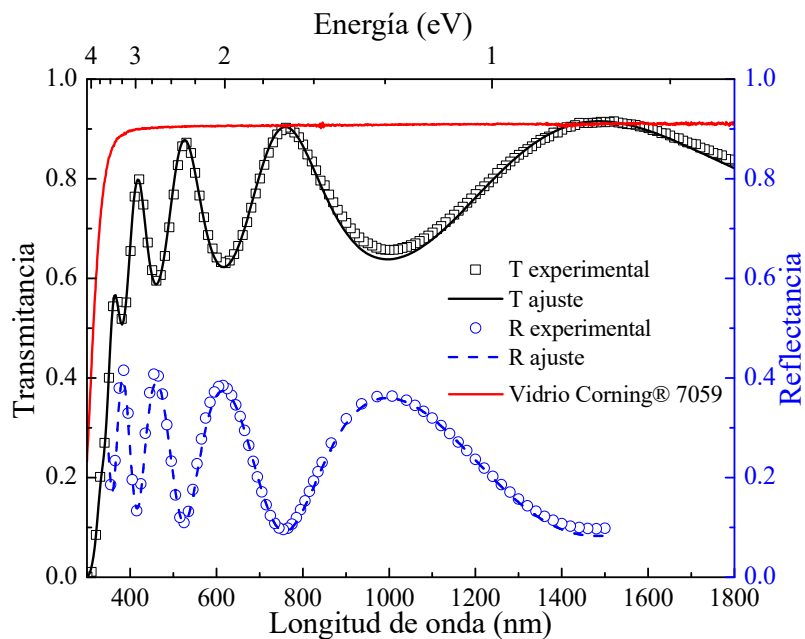
Los valores usados para el ajuste del modelo paramétrico a los datos experimentales medidos por ambas técnicas y los valores de brecha calculados por el método de transición fundamental indirecta  $E_g$  y el  $E_{04}$  se muestran en la Tabla 17. Puede observarse que los valores de brecha estimados por los tres métodos son similares cuando la técnica de medición fue la elipsometría.

**Tabla 17.** Datos extraídos del ajuste del modelo paramétrico a los datos experimentales de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  como película delgada.

Técnica	Número de Oscilador	$E_0$ (eV)	$A$ (eV)	$C$ (eV)	$E_{TL}$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$\epsilon_\infty$	Espesor (nm)	$\chi^2$
Espectrofotometría de T y R en UV-Vis	1	4.79	0.05	18.41	1.78	2.47	3.25	2.22	312	T (0.0000089); R (0.0002084)
	2	4.38	5.39	0.82						
	3	4.60	1.36	8.72						
Elipsometría espectroscópica	1	4.10	32.25	0.85	3.11	3.41	3.19	1.87	248	2.34
	2	5.43	119.53	2.02						

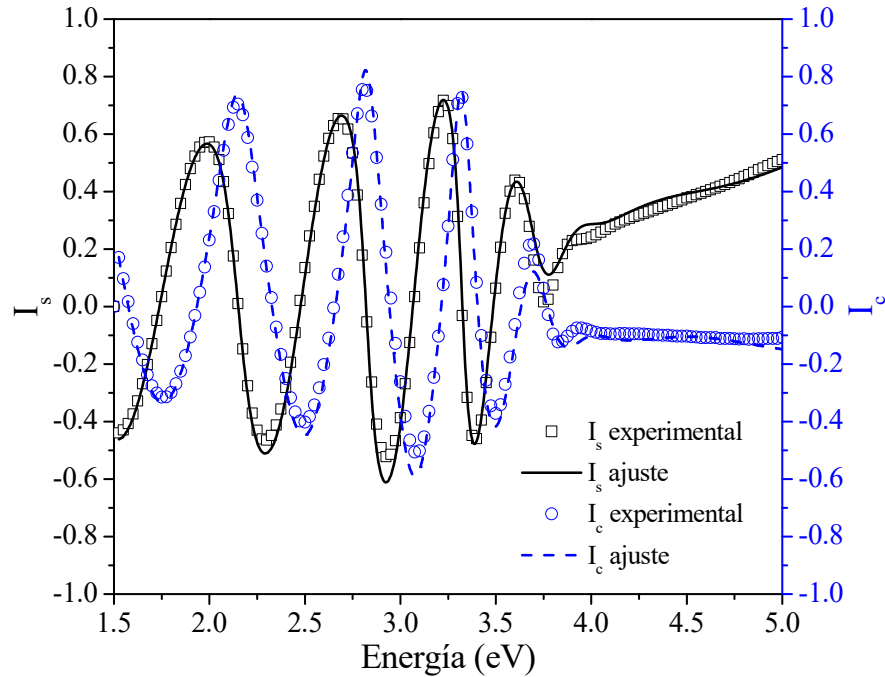
4.3.5.  $\text{BiNbO}_4$ 

En la Figura 81 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia experimentales y ajustados de la película que contiene la fase ortorrómbica  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  como predominante (76 %) sobre el otro polimorfo triclínico  $\beta\text{-BiNbO}_4$ . En el modelo geométrico aplicado para los ajustes de los datos experimentales obtenidos por ambas técnicas la película fue considerada como monofásica, y no con mezcla de fases, porque la naturaleza tan similar de ambos polimorfos dificulta la distinción de sus propiedades ópticas. Usualmente, las propiedades de mezcla de fases son calculadas cuando los materiales tienen una diferencia significativa cualitativamente y entre sus  $E_g$  [129], o de diferente comportamiento eléctrico (conductores o semiconductores/aislantes) [130]. Se intentó aplicar el modelo geométrico con dos fases pero los parámetros obtenidos no tenían sentido físico.



**Figura 81.** Espectros de transmitancia y reflectancia experimentales y ajustados con el uso del modelo de Tauc-Lorentz de la película que contiene la fase  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  como predominante.

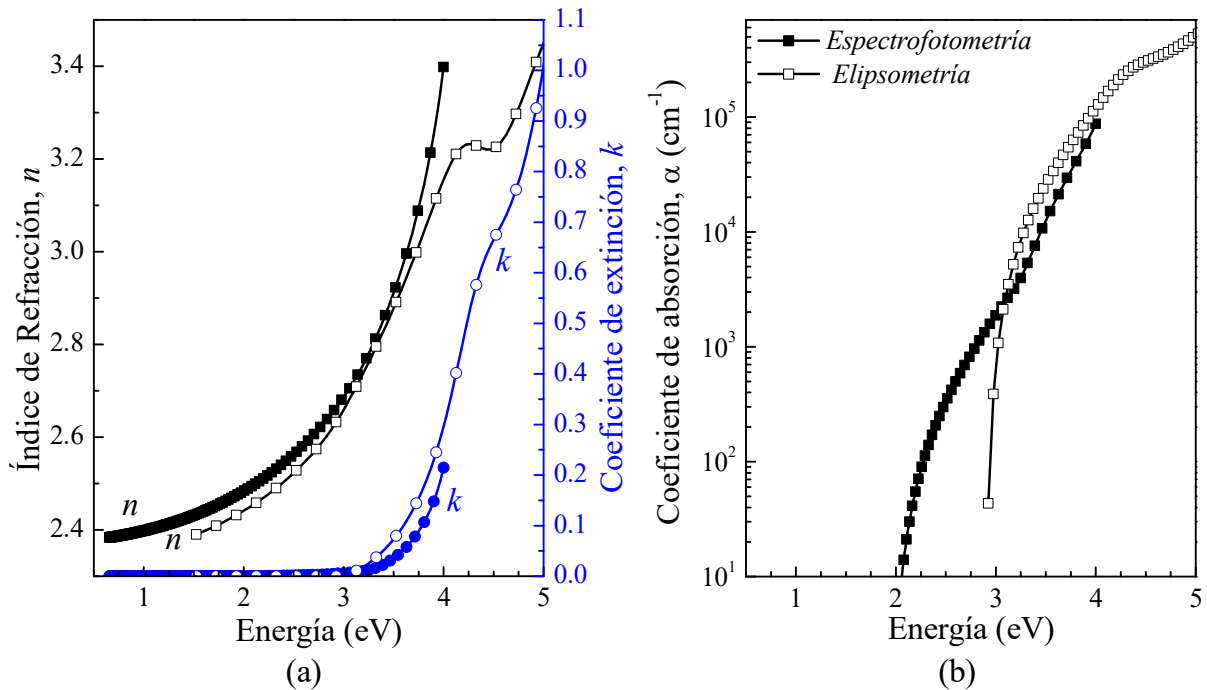
En la Figura 82 se muestra el ajuste de las funciones  $I_s$  e  $I_c$  para esta película, porque la figura de mérito  $\chi^2$  del ajuste de los datos de elipsometría de esta película es la más alta comparada con el resto de las fases estudiadas. Gráficamente puede observarse que hay una buena correspondencia entre los datos experimentales y el ajuste teórico del modelo de Tauc-Lorentz.



**Figura 82.** Espectros de las funciones  $I_s$  e  $I_c$  experimentales y ajustados con una figura de mérito de 13.2 de la película que contiene  $\alpha$ - +  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  medida por elipsometría.

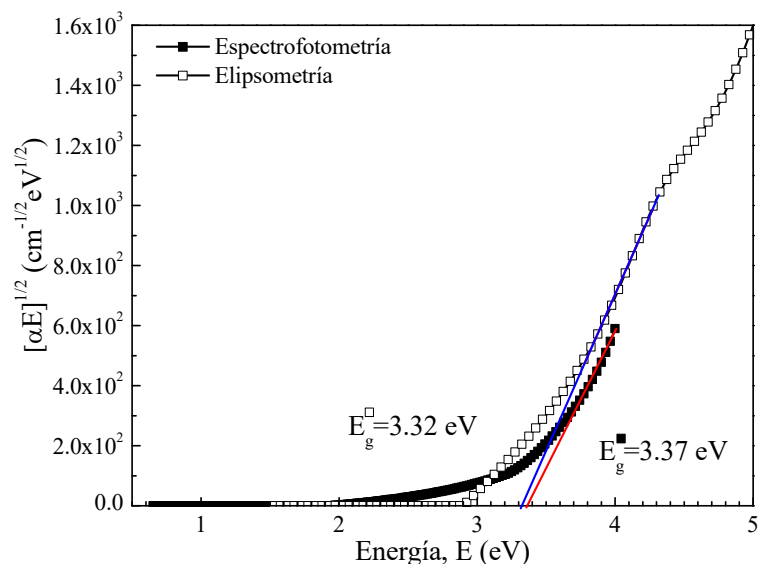
En la Figura 83 se presentan los espectros de (a) la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo y (b) del coeficiente de absorción absoluto, calculado a partir de los datos medidos por espectrofotometría y elipsometría, y que son pertenecientes a la mezcla de polimorfos de  $\text{BiNbO}_4$ . En esta película los espectros determinados por ambas técnicas ópticas coinciden tanto para  $n$  y  $k$  hasta valores de energía de 3.5 eV, por encima de este valor los espectros calculados de los datos de elipsometría muestran una transición interbanda alrededor de 4 eV que no es evidente en los espectros determinados por espectrofotometría. El intervalo de los valores de  $n$  para esta mezcla de fases es entre 2.4 y 3.4, el cual es muy cercano al reportado por Kang et al. [48] para la fase  $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$  en película delgada depositada por PLD. Estos autores calcularon el espectro del índice  $n$  a partir de mediciones elipsométricas entre 1 y 6.5 eV, el cual toma valores entre 2.0 y 3.5, y tiene comportamientos anómalos que indica dos transiciones interbandas alrededor de 4 y 5 eV, similar a lo determinado en el presente trabajo. Las energías de las transiciones también son muy cercanas a las calculadas teóricamente por Litimein et al. [62] (alrededor de 5 eV); sin embargo, los valores de  $n$  reportados son menores, para el intervalo de energía comparable a este trabajo, están entre 2.25 y 3.

Además, podría decirse que los espectros del coeficiente de absorción son muy similares cuando la energía es mayor a 3 eV, por debajo de este valor de energía el coeficiente  $\alpha$  estimado por elipsometría decrece abruptamente, mientras que el determinado por espectrofotometría lo hace lentamente como se ha observado en las otras fases de los óxidos de Bi y Nb.



**Figura 83.** Espectros de (a) índice de refracción y coeficiente de extinción y de (b) coeficiente de absorción de la película que contiene  $\alpha$ - +  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>, estimados a partir de las mediciones realizadas por espectrofotometría de T y R en UV-Visible (■, ●) y elipsometría espectroscópica (□, ○).

La estimación gráfica del ancho de brecha prohibida a partir de los datos medidos por ambas técnicas ópticas y considerando la transición fundamental como indirecta se muestra en la Figura 84. Ambos valores son muy parecidos entre sí y a los valores reportados para la fase ortorrómbica  $\alpha$ -BiNbO<sub>4</sub> como película delgada por Kang et al. [48] (3.07 – 3.36 eV) y por los calculados teóricamente por Litimein et al. [62] para ambas fases, 3.73 eV y 3.15 eV para las fases  $\alpha$ - y  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>, respectivamente. Sin embargo, los valores de  $E_g$  son mayores a los reportados para la mezcla de los polimorfos del compuesto BiNbO<sub>4</sub> en polvo, los cuales están entre 2.88 y 2.93 eV [18, 60].



**Figura 84.** Estimación del valor de la brecha de energía prohibida de la película que contiene  $\alpha$ - y  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub>, considerando que la transición fundamental es indirecta.

En la Tabla 18 se exponen los valores ajustados para cada parámetro involucrado en el modelo de Tauc-Lorentz, los espesores estimados, la figura de mérito y los valores de los anchos de brecha de energía prohibida determinada por los tres métodos: Tauc-Lorentz,  $E_{04}$  y transición fundamental indirecta. Todos estos datos fueron determinados a partir de las mediciones hechas por espectrofotometría de T y R y por elipsometría espectroscópica.

**Tabla 18.** Datos extraídos del ajuste del modelo paramétrico de Tauc-Lorentz a los datos experimentales de la película que contiene BiNbO<sub>4</sub>.

Técnica	Número de Oscilador	$E_0$ (eV)	$A$ (eV)	$C$ (eV)	$E_{TL}$ (eV)	$E_{04}$ (eV)	$E_g$ (eV)	$\epsilon_\infty$	Espesor (nm)	$\chi^2$
Espectrofotometría de T y R en UV-Vis	1	4.37	0.04	0.20	1.95	3.45	3.21	1.00	310	T (0.0001043); R (0.0000995)
	2	7.51	0.14	2.75	3.21					
Elipsometría espectroscópica	1	4.32	13.17	0.80	2.9	3.28	3.32	1.75	321	13.2
	2	3.64	25.13	5.17						
	3	5.71	86.99	1.56						

#### 4.3.6. Resumen de las propiedades ópticas de los niobatos de bismuto en película delgada

Las propiedades ópticas más relevantes obtenidas por ambas técnicas para las películas de la Serie 2 con fases bien definidas se resumen a continuación en la Tabla 19. Los valores de ancho de brecha de energía prohibida a considerar para comparación entre muestras fueron los determinados por el método de  $E_{04}$ .

**Tabla 19.** Resumen de propiedades ópticas más relevantes estimadas para los diferentes niobatos en películas delgadas.

Fase(s)	Espectrofotometría de T&R en UV-Visible			Elipsometría espectroscópica		
	$E_{04}$ (eV)	$n @ 2eV$	$k @ 2eV$	$E_{04}$ (eV)	$n @ 2eV$	$k @ 2eV$
$\delta$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.01	2.46	0.048	2.00	2.68	0.049
Solución sólida II 5.1 at.% Nb	2.25	2.45	0.015	2.49	2.44	0.004
Solución sólida II 6.6 at.% Nb	2.63	2.31	0.004	2.71	2.40	0.001
Bi <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	3.37	2.04	0.000	3.12	2.25	0.000
Bi <sub>5</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>15</sub>	2.47	2.16	0.017	3.41	2.47	0.000
$\alpha$ -BiNbO <sub>4</sub> (76%) + $\beta$ -BiNbO <sub>4</sub> (24%)	3.45	2.48	0.000	3.28	2.44	0.000

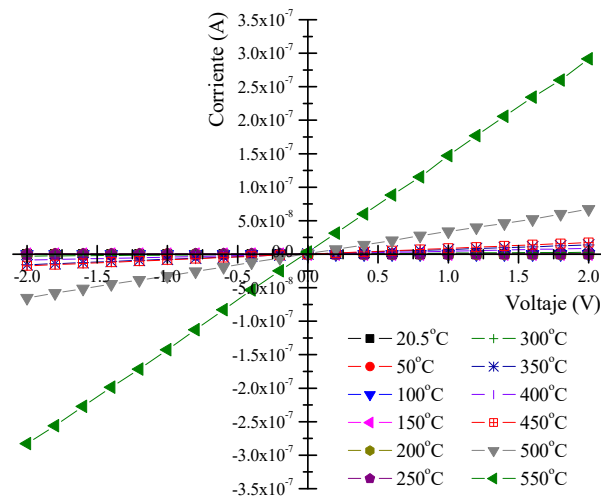
#### 4.4. PROPIEDADES ELÉCTRICAS

##### 4.4.1. $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A continuación se presentarán los resultados obtenidos a partir de las mediciones eléctricas tanto en corriente continua como en corriente alterna realizadas a la película de óxido de bismuto.

##### 4.4.1.1. Conducción electrónica (mediciones en CC)

En la Figura 85 se muestran los datos de la medición directa de las corrientes eléctricas en el material al aplicar voltajes entre -2 a 2 eV y a temperaturas entre 20.5 y 550 °C. Mediante la ley de Ohm (Ecuación (19)), se calculó el valor de la resistencia superficial del material para cada temperatura como el inverso de la pendiente de las curvas de corriente versus voltaje.

**Figura 85.** Mediciones de corriente eléctrica en función del voltaje a diferentes temperaturas de la película de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la Serie 2.

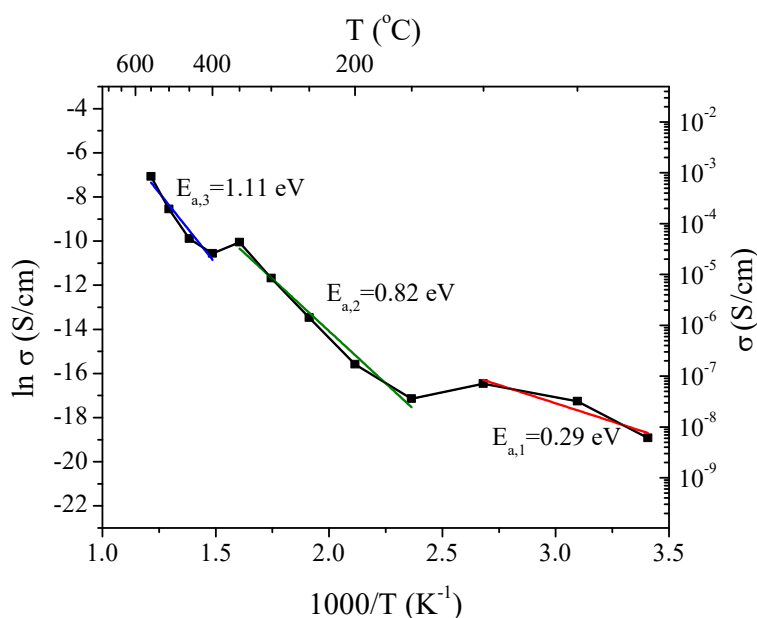


Conociendo los valores de las resistencias superficiales y considerando la configuración geométrica de los electrodos de Pt, se calcularon los valores de resistividad superficial de la película medidos a diferentes temperaturas (Ecuación (26)) y los valores de resistividad multiplicando por el espesor de la película medido por perfilometría, usando la Ecuación (27). Luego, los valores de la conductividad  $\sigma$  fueron determinados calculando el inverso de la resistividad; siguiendo la relación tipo Arrhenius, entre la  $\sigma$  y la temperatura absoluta, se graficó el logaritmo natural de la conductividad ( $\ln \sigma$ ) en función del inverso de la temperatura con el fin de estimar las energías de activación ( $E_a$ ) para la conducción eléctrica, con unidades de eV y a partir de la pendiente de la curva resultante. Se supone que la mayor contribución en la conducción eléctrica será del tipo electrónica y no iónica, debido a que durante las mediciones en CC el material tiende a polarizarse como respuesta al campo eléctrico aplicado, algo que se evita con las mediciones en CA, y en consecuencia se dificulta el flujo de los iones respecto al de los electrones, inclusive cuando haya energía térmica que active la movilidad iónica.

La curva con los valores de conductividad resultantes para la película de  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se muestra en la Figura 86. Puede apreciarse que la conductividad tendió a aumentar con la temperatura lo cual es el comportamiento típico para un semiconductor, porque la temperatura favorece la promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción para que se establezca el flujo de estos portadores de carga. Además, en esta figura puede observarse que hay tres regiones, las cuales no son atribuidas a cambios en los mecanismos de transporte electrónico sino a cambios de fase cristalina que tiene la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  durante el calentamiento.

Estudios previos acerca de la estabilidad estructural en función de la temperatura de las películas de  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  depositadas por pulverización catódica [131] demostraron que la fase delta en película delgada fue estable hasta 210 °C, a mayor temperatura se transforma en la fase tetragonal  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Cuando la temperatura fue 395°C ocurrió una segunda transformación a las fases  $\gamma$ - y  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , siendo la primera de éstas la fase mayoritaria. Por otro lado, según Harwig y Gerards [26] la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tiene la mayor conductividad, no especifican cuál contribución iónica o electrónica, seguida por las fases  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y la fase de menor conductividad es la  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; entonces, las energías de activación para la conducción electrónica en orden creciente para estos cuatro polimorfos del óxido de bismuto debería ser  $E_{a,\delta} < E_{a,\beta}$ ,  $E_{a,\gamma} < E_{a,\alpha}$ .

Lo observado en la Figura 86 casi coincide con las temperaturas de transformación de fases, la tendencia de la conductividad y energías de activación reportadas; se dice que “casi” coincide porque el máximo de conductividad que hay en la región de menores temperaturas está por debajo de la temperatura de transformación de la fase  $\delta$ - en  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , entonces no hay la certeza de que el cambio de pendiente a 100 °C sea debido a la transformación de fases. Suponiendo que los datos de conductividad en el intervalo de  $E_{a,1}$  sean correspondientes a la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , puede decirse que la conductividad en esta fase es favorecida porque la energía de activación resultó ser la de menor valor, 0.29 eV; en los intervalos de mayores temperaturas la conductividad aumenta como producto del incremento de temperatura que promueve el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción, pero las energías de activación para el proceso de conducción electrónica se hace mayor en los intervalos donde dominan las fases  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $E_{a,2}$ ) y  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $E_{a,3}$ ), las cuales son 0.82 y 1.11 eV respectivamente.



**Figura 86.** Gráfico tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CC de la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de la Serie 2. Las discontinuidades indican los cambios de fase de experimental la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  al aumentar la temperatura. Se incluyen las energías de activación.

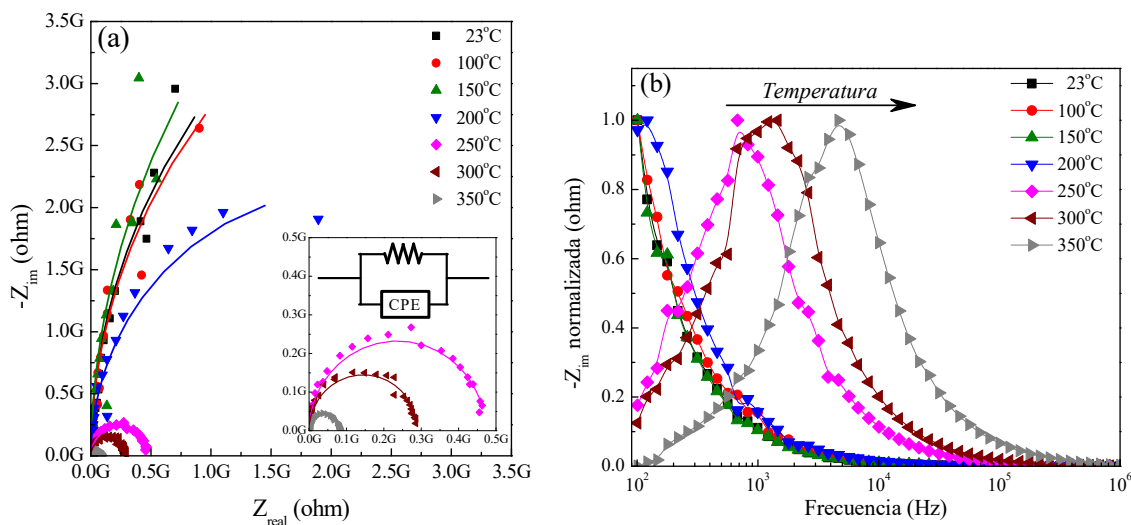
#### 4.4.1.2. Conductividad electrónica + iónica (mediciones en CA)

En la Figura 87 (a) se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos de mediciones realizadas a diferentes temperaturas de la película de  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Puede observarse que la resistencia de la película disminuye con el aumento de la temperatura, porque el semicírculo reduce su radio con

el incremento de la temperatura. Este comportamiento es típico de un semiconductor. En el recuadro interno se muestra una ampliación de los diagramas obtenidos de las mediciones a 250, 300 y 350 °C. También, se expone el esquema del circuito eléctrico equivalente propuesto para la determinación de las propiedades eléctricas de la película, el cual consta de una resistencia y un elemento de fase constante (CPE) en paralelo. Aunque el semicírculo no se ve achatado, sino que tiene un mayor radio de curvatura en el centro, esto indica que el material y su interfase con los electrodos no son homogéneos, y por esta razón no se usó un capacitor sino un CPE. Generalmente, cuando se mide la respuesta de un material sólido policristalino con tamaño de grano del orden de micras en corriente alterna se distinguen dos semicírculos, uno que representa el interior de los cristales hacia las menores  $Z_{re}$  y el otro que representa los bordes de grano hacia los mayores valores de  $Z_{re}$  [132], y están bien definidos por la diferencia entre los tiempos de relajación durante el proceso de conducción en ambas regiones [133]. En el caso de películas delgadas se ha reportado la aparición de un solo semicírculo que pasa por el origen, es decir, por el punto  $Z_{re}, Z_{im} (0,0)$  [134-136], y se dice que es debido a la indistinción entre las resistencias del interior del cristal y de las fronteras de grano porque la capacitancia extraviada por los cables y el substrato es menor a  $10^{-11}$  F [137] y porque los tiempos de relajación en ambas regiones son comparables. También se ha observado la presencia de un solo semicírculo en las mediciones de pastillas de cerámicos con tamaño de dominio cristalino nanométrico (20-70 nm) [133], estas dimensiones son similares a las que generalmente tienen los cristales en películas delgadas.

Este trabajo no difiere de la literatura, se tiene películas delgadas nanocrystalinas, por esta razón el circuito equivalente propuesto contiene una sola resistencia y un solo CPE, ambos en paralelo, para determinar los parámetros de los elementos eléctricos que describiría el semicírculo único parcial o completo. En este semicírculo se traslapa el efecto de la resistencia del interior del cristal, de la frontera de grano y la interfase electrodo/película; sin embargo, algunos autores han reportado que en muestras nanocrystalinas la conducción es dominada por el transporte de portadores a través de las fronteras de grano [134, 138], independientemente de que sean películas delgadas o pastillas. Este mecanismo de transporte se debe a que la fracción volumétrica de fronteras de grano es comparable o inclusive mayor que la ocupada por el interior de los granos cuando estos son de tamaño nanométrico [133]. También se plantea que hay una mayor difusión de los portadores de carga (vacancias de oxígeno) a lo largo de las fronteras de grano que en el grano mismo debido a su menor densidad [133]. La figura de mérito de los

ajustes en esta película está entre 0.0093 y 0.0372, y el coeficiente  $\phi$  del CPE (definida en la Tabla 8) está entre 0.989 y 0.999. Los errores residuales para todas las temperaturas son muy cercanos a cero a casi todas las frecuencias, hay una desviación mayor a las mayores frecuencias.



**Figura 87.** (a) Diagramas Nyquist medidos a diferentes temperaturas de la muestra película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , los símbolos son los datos experimentales y las líneas son los ajustes; y (b) gráfico del negativo de la parte imaginaria normalizada de la impedancia de la película de óxido de bismuto, medida a diferentes temperaturas, en función de la frecuencia.

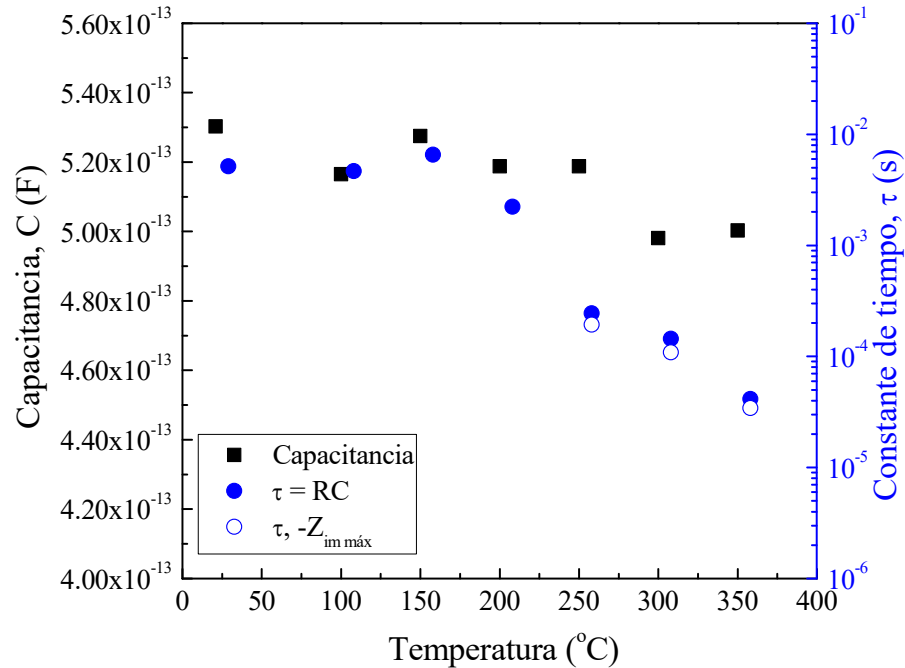
En la Figura 87 (b) se presenta un gráfico del negativo de la parte imaginaria de la impedancia normalizada medida en la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a diferentes temperaturas en función de la frecuencia. La frecuencia a la cual  $-Z_{im}$  alcanza el máximo se interpreta como aquella a la que ocurren los saltos de los portadores de carga, que en la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  habría una contribución mayoritaria de iones por el 25% de vacancias en su celda unitaria [26], y estos migrarían hacia posiciones atómicas disponibles estableciéndose una corriente iónica; y el valor máximo de  $|Z_{im}|$  representa la mitad de la resistencia del elemento resistivo dominante [132], que en esta película no puede distinguirse si es el interior o la frontera de grano. Dentro del intervalo de frecuencias de medición se observaron máximos a temperaturas mayores a 200 °C para la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , y esto coincide con las temperaturas a las cuales los diagramas de Nyquist son semicírculos completos, en el intervalo de frecuencias en que se realizaron las mediciones. Los máximos de  $-Z_{im}$  indican que sí hubo un proceso de conducción eléctrica, la cual se cree que fue iónica, el cual es activado térmicamente porque hubo un corrimiento de la posición de los máximos hacia frecuencias mayores a medida que la temperatura de medición aumentó. La frecuencia de salto es inversamente proporcional a la constante de tiempo de relajación, así que se esperaría que la

$\tau$  disminuya con el aumento de la temperatura. Es posible que a menores temperaturas también haya conductividad iónica pero la frecuencia de salto es menor a 100 Hz.

En la Figura 88 se muestran los valores de capacitancia y la constante de tiempo en función de la temperatura. La capacitancia y la  $\tau$  fueron determinados a partir de los parámetros asignados a cada elemento del circuito equivalente ajustado a los datos experimentales, la capacitancia se determinó con la Ecuación (29) y  $\tau$  como el producto RC. También se muestran las constantes de tiempo determinadas como el inverso de la frecuencia angular donde  $-Z_{im}$  se hace máxima ( $-Z_{im \text{ máx}}$ ). Este último método se considera como una estimación directa desde los datos experimentales, por esa razón solo se determinó con este método para las temperaturas en las cuales  $-Z_{im}$  mostró un máximo en el espectro.

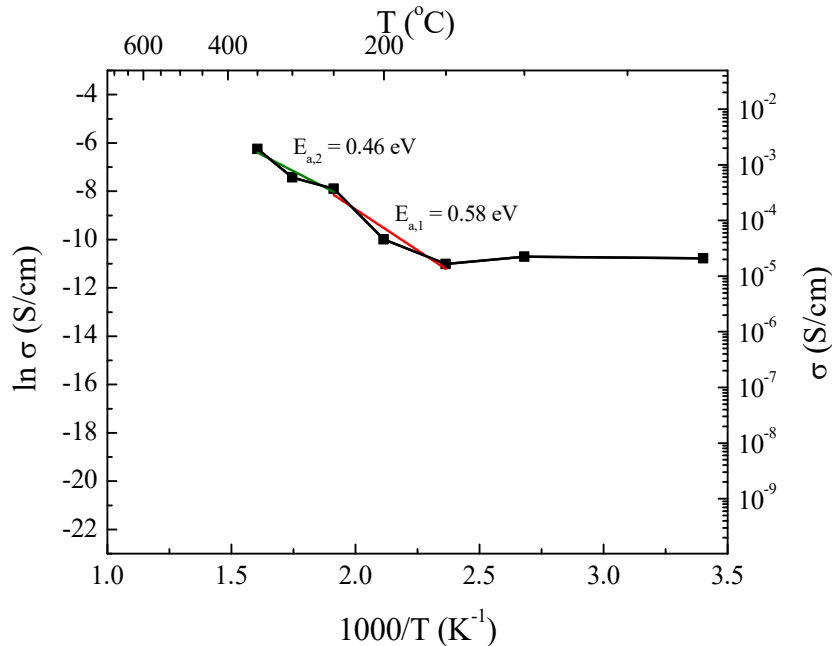
Puede observarse que la capacitancia del material disminuyó en 6%, de 53 a 50 pF, con el incremento de la temperatura, el cambio no es significativo y esto es característico de materiales no ferroeléctricos en los cuales la capacitancia no depende de la temperatura. La capacitancia asociada a las fronteras de grano está dentro del intervalo  $10^{-11}$ - $10^{-8}$  F de acuerdo a Irvine et al. [132] en materiales policristalinos resultado de la sinterización convencional de polvos, entonces es probable que los valores de capacitancia que se determinaron son correspondientes a los del interior del cristal.

Respecto a la constante de tiempo de relajación dieléctrica del material, puede decirse que los valores estimados por ambos métodos son muy semejantes, conservan igual orden de magnitud, esto es indicativo de que los valores de R y C determinados mediante el ajuste de un circuito equivalente son precisos. Las constantes de tiempo son del orden de  $10^{-3}$  s hasta 200 °C, a mayores temperaturas su valor disminuyó uno o dos órdenes de magnitud. Esto puede relacionarse a un cambio de proceso de polarización localizado a no localizado, es decir, a un proceso de conducción o comportamiento resistivo como señala Gerhardt [102]; entonces, puede decirse que a partir de 200 °C la conducción eléctrica es activada. Valores de  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  s son típicos de materiales conductores iónicos cuya respuesta eléctrica es dominada por el proceso de conducción a temperaturas mayores a 300 °C [94, 139].



**Figura 88.** Valores de capacitancia y constante de tiempo de la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , determinada como el producto de RC del circuito equivalente y como el inverso de la frecuencia angular donde  $-Z_{im}$  es máxima, en función de la temperatura.

En la Figura 89 se muestra el gráfico del tipo Arrhenius de la conductividad en CA de la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; se incluyen las energías de activación. La curva se divide en dos tramos considerando los cambios de fase que tiene la película de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  con el aumento de la temperatura mencionados en la sección anterior 4.4.1.1. Además, si se comparan los valores de conductividad superficial determinada en CA con los calculados en CC (Figura 86), puede observarse que para iguales temperaturas la conductividad en CA es mayor en 3 órdenes de magnitud debido a la contribución de la conductividad iónica que no se promueve al aplicar un voltaje en CC. Así se comprueba que el óxido de bismuto es sus fases  $\delta$  y  $\beta$  son conductores iónicos. La energía de activación determinada para el proceso de conducción eléctrica global en el intervalo de temperatura donde la fase  $\delta$  es estable es de 0.58 eV, mientras que la calculada en el intervalo donde la fase  $\beta$  es estable es 0.46 eV; ambos valores son comparables a los determinados por Takahashi et al. [140] para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , el cual es alrededor de 0.4 eV.



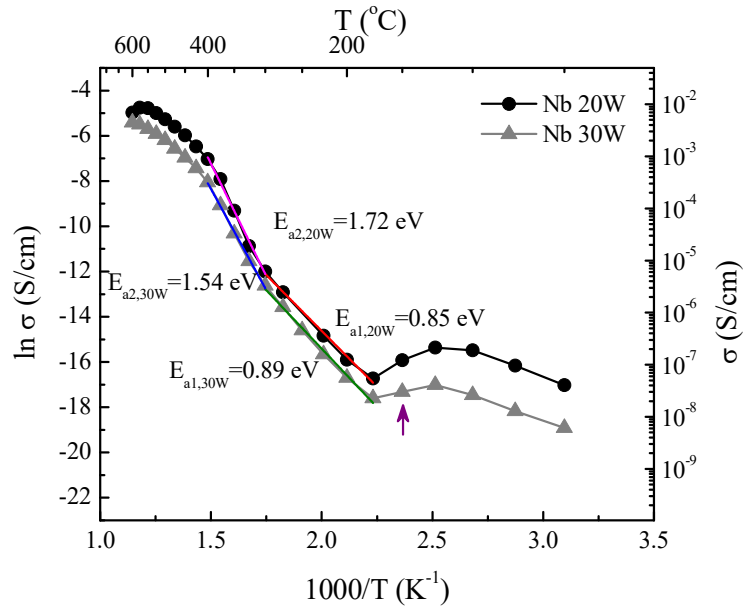
**Figura 89.** Gráfico tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CA de la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Las discontinuidades indican los cambios de fase de experimental la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  al aumentar la temperatura. Se incluyen las energías de activación.

#### 4.4.2. Soluciones sólidas

A continuación se presentan los resultados de las mediciones eléctricas tanto en CC como en CA realizadas a las películas de la Serie 2 con las soluciones sólidas de Nb en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de estructura tipo II, aquellas denotadas como Nb 20W y Nb 30W, con porcentaje de Nb de 5.1 y 6.6 at.%, respectivamente.

##### 4.4.2.1. Conducción electrónica (mediciones en CC)

Siguiendo el procedimiento descrito para la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se determinaron los valores de conductividad superficial de las películas con soluciones sólidas de estructura cristalina tipo II, los cuales se muestran en la Figura 90. La conductividad para todas las temperaturas fue mayor en la película con menor contenido de Nb (Nb 20 W). En ambas películas, desde temperatura ambiente hasta 125 °C se observa un crecimiento de la conductividad con el aumento de la temperatura, pero a 125 °C los valores de conductividad alcanzan un máximo y decaen hasta que la temperatura llega a 175 °C, a partir de la cual la conductividad tiene un crecimiento más rápido con el aumento de la temperatura; también, hay un cambio en la pendiente cuando la temperatura fue 300 °C, y en consecuencia hubo cambio en la energía de activación.



**Figura 90.** Gráfico del tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CC de las películas de soluciones sólidas (Nb 20 y 30W). Se incluyen las energías de activación. La flecha indica la temperatura ( $150^{\circ}\text{C}$ ) a la cual se observó un cambio de color en ambas películas.

Las discontinuidades en las curvas de conductividad de estas películas no pueden atribuirse a cambios de fase cristalina como en el caso de las películas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , porque éstas mantienen la estructura cristalina tipo II (fcc basada en la estructura tipo fluorita) hasta  $400^{\circ}\text{C}$ , según el estudio de DRX in-situ realizado durante calentamiento que se mostró en la Figura 31 de la sección 4.1.2.1.2. Sin embargo, cualitativamente se observó un cambio de color a  $150^{\circ}\text{C}$  (flecha en Figura 90), pero que aparentemente no significó un cambio de fase por el comportamiento de la conductividad en las temperaturas cercanas a este valor.

Hassanien y Akl [95] reportaron la resistividad superficial en función de la temperatura de películas de CdS y  $\text{CdSSe}_x$  aplicando voltaje en CC, ellos observaron cambios en las pendientes de las curvas de resistividad y explicaron estos cambios a través de diferentes mecanismos de conducción que dependen de la temperatura. En el intervalo de mayores temperaturas (en el caso de este trabajo de  $300$  a  $400^{\circ}\text{C}$ ) se describe como el de semiconductores extrínsecos, donde la densidad de portadores de carga es mayor a la de los portadores intrínsecos, la temperatura incrementa el número de portadores y por eso incrementa la conductividad. No obstante, también aumenta las vibraciones de la red y esa interacción con los fonones impide el movimiento de los portadores, de manera que éstos requieren mayor energía para ser activados y por eso incrementa la energía de activación a mayores temperaturas. El intervalo de



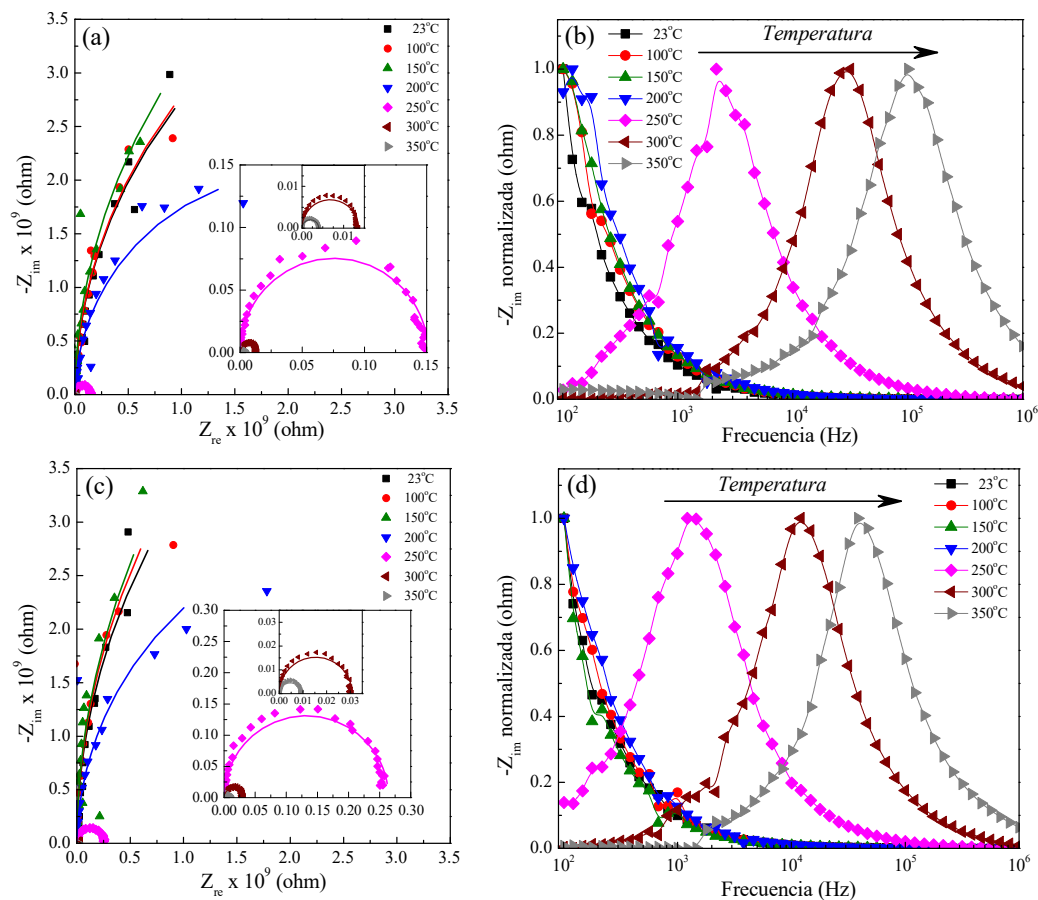
temperaturas intermedias (175 a 300 °C) se describe como el intervalo del semiconductor intrínseco, en el cual la densidad de portadores es igual a la de portadores intrínsecos; en esta región el cambio de la conductividad es explicado como consecuencia de la variación en la movilidad, camino libre medio y concentración de los portadores, la presencia de defectos (en este caso la deficiencia aniónica en la red) y el tamaño nanométrico de los cristales que se traduce en una gran proporción de fronteras de grano, todos afectan la conductividad. La región de menor temperatura ( $T < 175$  °C) se describe como una región de conductividad extrínseca al semiconductor por la presencia de impurezas que son removidas con el aumento de la temperatura hasta su agotamiento; estas impurezas pueden estar dentro del semiconductor o sobre la películas (material orgánico), las que se encuentran dentro son ionizadas mientras que las que están en la superficie pueden ser desorbidas de la superficie. Sobre la base de los mecanismos descritos, se decidió calcular la energía de activación de los intervalos de temperaturas intermedias y altas. A temperaturas mayores a 400 °C ocurren cambios de fase, y estos son la explicación más factible para el cambio en la pendiente de la curva de conductividad.

#### 4.4.2.2. Conductividad electrónica + iónica (mediciones en CA)

En la Figura 91 se muestran los diagramas de Nyquist y espectros de  $-Z_{im}(f)$  normalizada de las películas (a), (b) Nb 20 W y (c), (d) Nb 30W, respectivamente, medidas a diferentes temperaturas. En los diagramas de Nyquist de ambas películas, Figura 91 (a) y (c), puede observarse igual un solo semicírculo parcial o completo, y con la tendencia de reducción del radio de los semicírculos con la temperatura que mostró la película de  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, específicamente a partir de 200 °C; esa disminución se interpreta como la proporcionalidad inversa entre la resistencia de los materiales con la temperatura, comportamiento típico de los semiconductores. Sin embargo, los semicírculos de las películas de soluciones sólidas tienen menor radio, para cada temperatura a partir de 250°C, respecto a los de la película de óxido de bismuto implicando que son menos resistivas. Sobre este argumento puede decirse también que la película S2 Nb 20W es menos resistiva que la película S2 Nb 30W. Adicionalmente, se propuso como circuito equivalente un circuito simple con una resistencia y un CPE en paralelo, porque solo se ve un semicírculo parcial o completo, a cada temperatura de medición, con el punto de mayor frecuencia en el origen. Las figuras de mérito de los ajustes están entre  $1.1 - 3.2 \times 10^{-2}$  y

$8.4 \times 10^{-3} - 3.3 \times 10^{-2}$  para las películas Nb 20W y Nb 30W, respectivamente. Los coeficientes de CPE tuvieron valores de 0.99 a 1 para la película de menor contenido de Nb, y de 0.989 a 0.998 para la película de mayor concentración de niobio.

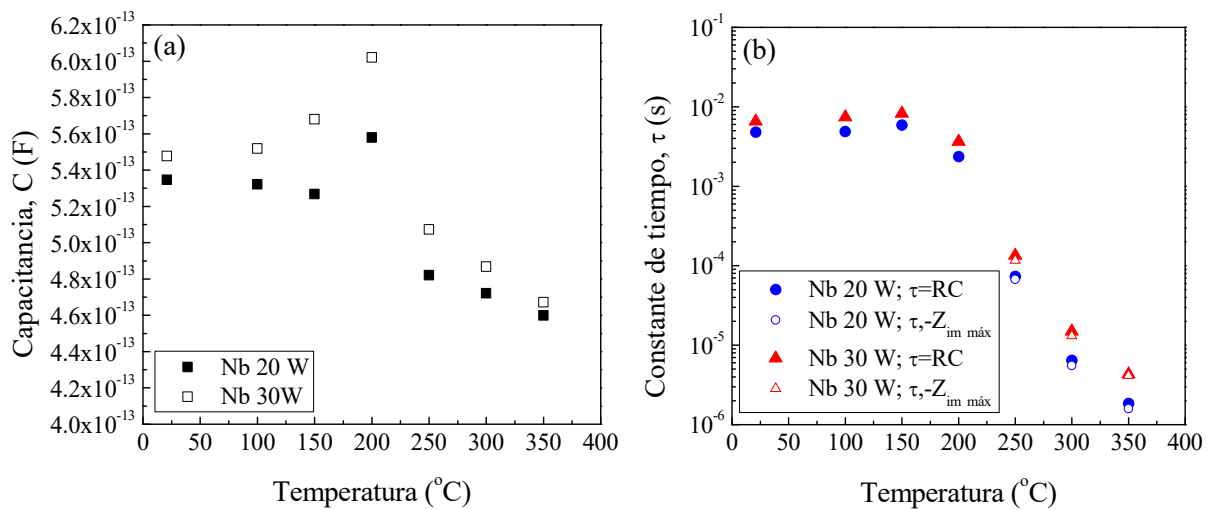
Respecto a los espectros de  $-Z_{im}$ , Figura 91 (b) y (d), puede decirse que estos muestran un máximo solo a temperaturas mayores a 200 °C. Al comparar las frecuencias a las que se ubica el  $-Z_{im \text{ máx}}$ , se observa que las frecuencias son mayores en la película con menor contenido de Nb, esto implica que hay mayor cantidad de saltos de los iones por unidad de tiempo en la película Nb 20W y por ende tiene mayor conductividad iónica.



**Figura 91.** Diagramas de Nyquist y espectros del negativo de la parte imaginaria de la impedancia en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas de las películas con soluciones sólidas: (a), (b) Nb 20 W y (c), (d) 30 W, respectivamente.

Las gráficas de capacitancia y las constantes de tiempo de las películas de soluciones sólidas en función de la temperatura, se muestran en la Figura 92. La tendencia de ambos parámetros es disminuir con el aumento de la temperatura; y en ambos hay una discontinuidad debida a un aumento “localizado” en 200 y 150 °C en la capacitancia y  $\tau$ , respectivamente, posiblemente

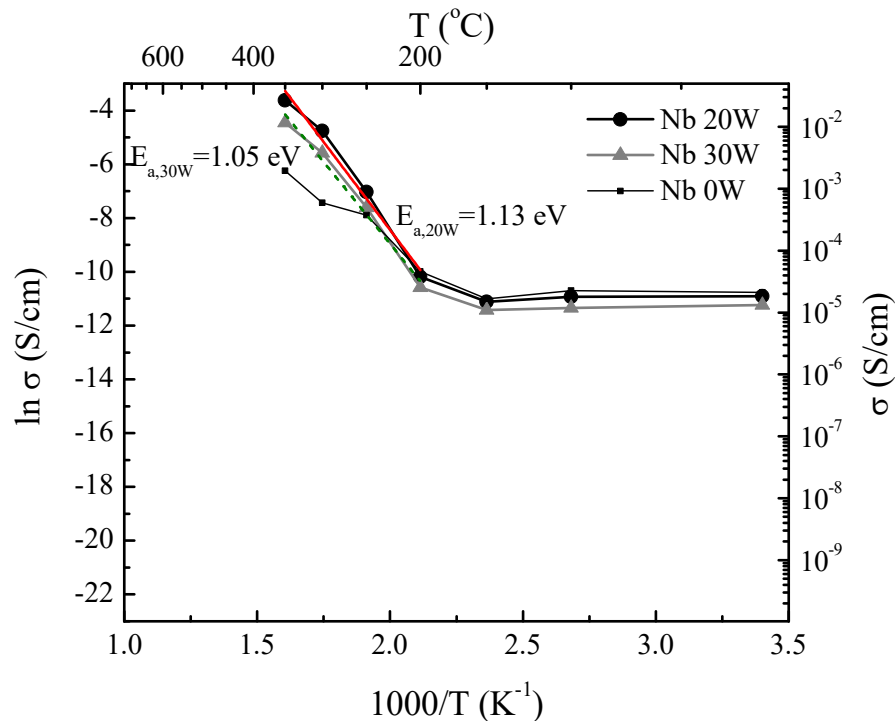
debido a que alrededor de esas temperaturas ocurre el agotamiento de impurezas que afectan estas propiedades. Por otro lado, puede observarse que la capacitancia y la  $\tau$  son menores en la película con menor cantidad de Nb para todas las temperaturas. Los valores de capacitancia son del orden de decenas de pF por lo que se presume que el valor de capacitancia corresponde al interior de los cristales, y la disminución de la capacitancia en ambas películas fue de 15% aproximadamente, esta variación podría considerarse no significativa y el comportamiento sería de un material no ferroeléctrico. En estas películas también puede observarse un cambio significativo en el orden de magnitud de las constantes de tiempo desde  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  s a partir de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que podría interpretarse como la transición de respuesta de polarización localizada a conducción eléctrica, probablemente con una mayor contribución iónica por ser soluciones sólidas conductoras iónicas de Nb en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con estructura cristalina basada en las fluoritas [140]. Los valores de  $\tau$  a temperatura mayor a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  para ambas películas son comparables con los reportados para conductores iónicos [139].



**Figura 92.** Gráficas de la (a) capacitancia y de la (b) constante de tiempo de las películas con soluciones sólidas (Nb 20 W y 30 W) en función de la temperatura. La constante de tiempo fue determinada como el producto de RC del circuito equivalente y como el inverso de la frecuencia angular donde  $-Z_{im}$  es máxima.

En la Figura 93 se muestran las gráficas tipo Arrhenius de las conductividades en CA de las películas con soluciones sólidas. Como se comentó en párrafos anteriores, la mayor conductividad la tiene la película con menor contenido de Nb y esto es debido a que la presencia de mayor número de iones  $\text{Nb}^{5+}$  en la subred catiónica distorsiona más la red cristalina del niobato, tal como lo describe Zhou et al. [35] y Ling et al. [5], y también disminuye la cantidad

de vacancias de  $O^{2-}$  por la compensación de carga para garantizar la neutralidad de la celda unitaria. Takahashi e Iwahara [140] reportaron que cuando se preparan niobatos con concentraciones dentro del intervalo para ser consideradas como soluciones sólidas del tipo II la concentración de Nb óptima fue 5.66 % at. de soluto a la cual la conductividad se hace máxima; a mayores concentraciones la conductividad decae, tal como ocurre con estas películas. Al comparar los valores de conductividad de estas películas con los de la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , resulta que la conductividad de las películas de soluciones sólidas son mayores a  $T > 200$  °C, porque a partir de esta temperatura inicia la transformación de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  a  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; pero entre 150 y 200 °C la conductividad de la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  es ligeramente mayor debido a que a esas temperaturas es estable la fase  $\delta$ . A temperaturas menores que 150°C el comportamiento de las tres es igual por el efecto de las impurezas.



**Figura 93.** Gráficas tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CA de las películas de soluciones sólidas (Nb 20 y 30W). Se incluyen las energías de activación y también la curva de conductividad CA de la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Nb 0W).

Además, los valores de conductividad en CA son mayores a los estimados de las mediciones en CC en dos órdenes de magnitud a 350 °C, lo que significa que hay una contribución de la conducción iónica y en consecuencia estas soluciones sólidas son conductores iónicos también. Los valores de conductividad son del orden de  $10^{-2}$  S/cm alrededor de 500 °C en CC y a 350 °C

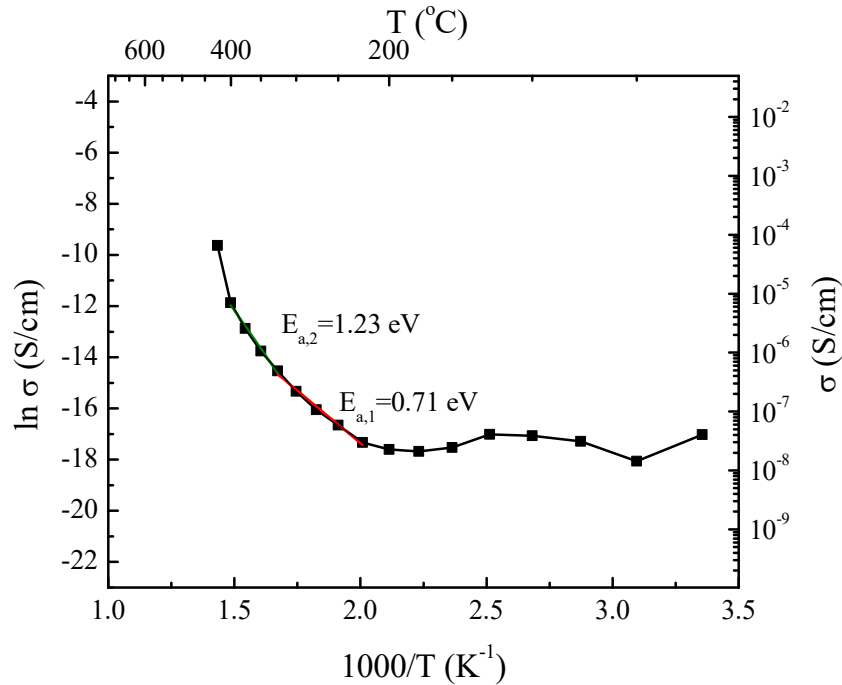
en CA, los cuales son similares a los reportados para soluciones sólidas en volumen (pastillas) que son resumidos en la Tabla 2. Los valores reportados por Yaremchenko et al. [1] y Takahashi e Iwahara [2] son los más altos, del orden de  $10^{-1}$  S/cm para el compuesto con 5.66% Nb y a temperaturas entre 500 y 700 °C; si se proyectan las curvas hasta esas temperaturas los valores de conductividad están en el mismo orden de magnitud. Sin embargo, en la Figura 31 se observó que una película de solución sólida cambió su estructura cristalina al ser calentada a más de 400 °C, lo cual no se conoce si aplica en estas soluciones en volumen.

#### 4.4.3. $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$

A continuación se muestran los resultados extraídos a partir de las mediciones eléctricas en CC y CA realizadas a la película con el niobato de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (Nb 50 W) con estructura cristalina del tipo II.

##### 4.4.3.1. *Conducción electrónica (mediciones en CC)*

En la Figura 94 se muestra la gráfica tipo Arrhenius de la conductividad en CC; puede observarse el aumento de la conductividad con la temperatura, comportamiento típico de los semiconductores. Sin embargo, aunque la fase presente en esta película tiene una estructura del tipo II basada en la estructura tipo fluorita, su conductividad es menor en comparación a la de las soluciones sólidas descritas en la sección anterior, porque la concentración de Nb es mayor y además, este es un compuesto con posiciones atómicas fijas para los cationes de  $\text{Nb}^{5+}$ . En esta curva también se ve el cambio de la pendiente, y se determinó la energía de activación para los intervalos de temperaturas intermedias (225 – 300 °C) y altas (300 – 350 °C), cuyos mecanismos de conducción fueron descritos para las películas de las soluciones sólidas. La energía de activación del intervalo de temperatura intermedia  $E_{a,1}$  es 0.71 eV y la de alta temperatura  $E_{a,2}$  es 1.23 eV, ambos valores son menores a los de las soluciones sólidas pero los valores de conductividad también lo son.



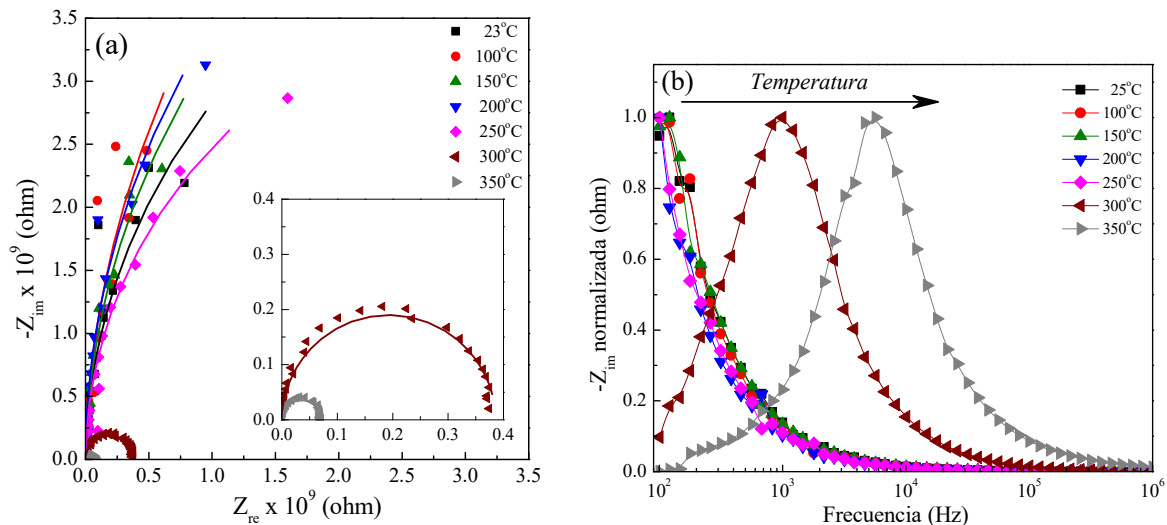
**Figura 94.** Gráfica tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CC de la película de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Se incluyen las energías de activación correspondientes a dos intervalos de temperatura.

#### 4.4.3.2. Conductividad electrónica + iónica (mediciones en CA)

Para la fase  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  en película delgada se obtuvieron diagramas Nyquist que describen arcos y semicírculos como en los materiales que ya se han expuesto. El ajuste se realizó con el circuito equivalente de una resistencia y un CPE en paralelo. Las figuras de mérito de los ajustes resultaron ser entre  $1.2 - 1.8 \times 10^{-2}$ , y los valores de los coeficientes del CPE fueron entre 0.989 - 0.990.

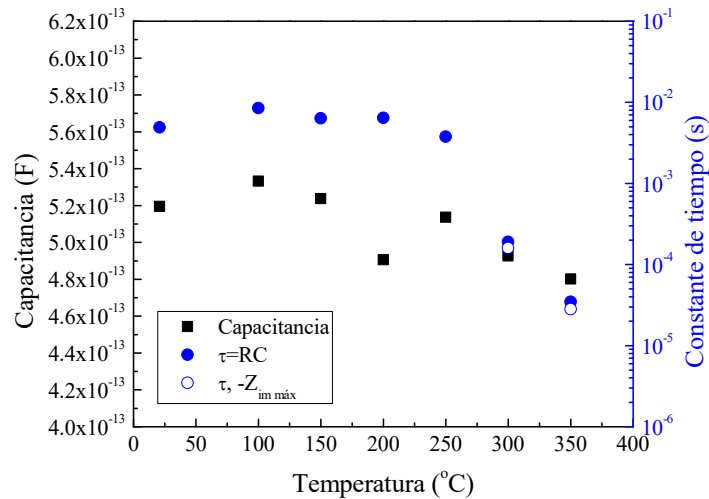
En la Figura 95 se muestran (a) los diagramas Nyquist y (b) los espectros de parte imaginaria normalizada de la impedancia de la película de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  a diferentes temperaturas. En esta película los diagramas de Nyquist muestran semicírculos completos cuando la temperatura es mayor o igual a 300 °C, a partir de la cual es evidente la disminución del radio de los semicírculos con el aumento de la temperatura, lo que indica la disminución de resistividad; al comparar los radios de los semicírculos a iguales temperaturas con lo de las otras películas de estructura cristalina tipo fluorita puede decirse que el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  es más resistivo. Los espectros de  $-Z_{\text{im}}$  muestran máximos cuando la temperatura es 300 y 350 °C, en el intervalo de frecuencias en que se realizaron las mediciones. Las frecuencias a las que se ubican estos

máximos, a iguales temperaturas, son menores en comparación con el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y las soluciones sólidas con menor contenido de Nb; entonces, podría deducirse que la conductividad iónica de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  será menor respecto a los materiales mencionados, porque la frecuencia de salto de los iones es menor.



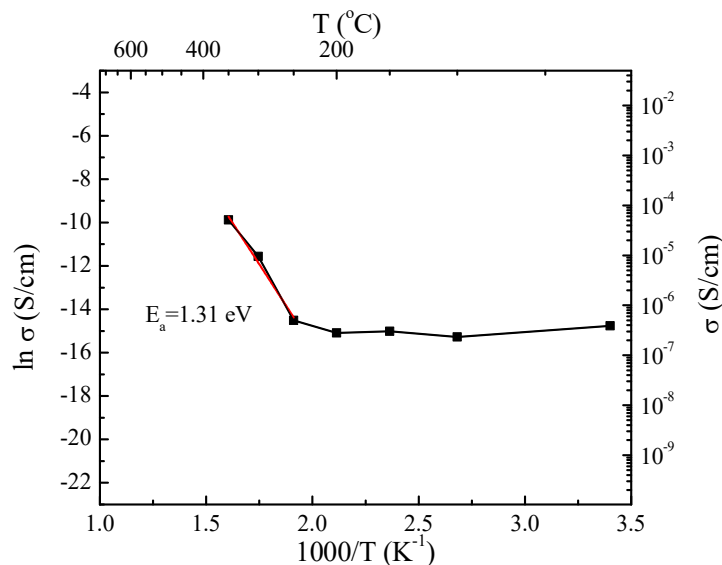
**Figura 95.** (a) Diagrama Nyquist y (b) espectro de la parte imaginaria normalizada de la impedancia de la película de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .

En la Figura 96 se observa que los valores de capacitancia del  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  como película delgada no varían significativamente con la temperatura y que tiene valores entre 49 y 53 pF, probablemente corresponden a la capacitancia del interior de los cristales, y su casi constancia con la temperatura se interpreta como el comportamiento de un material no ferroeléctrico. Respecto a la constante de tiempo, se observa nuevamente que hay un aparente cambio en el proceso de relajación, pero en este niobato se observó a partir de 300 °C lo cual implica que el proceso de conducción se activa a mayores temperaturas por ser un material más resistivo. Los tiempos de relajación de conducción son del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  s, menores que los de las otras películas con menor contenido de Nb.



**Figura 96.** Gráficas de capacitancia y constante de tiempo, determinada como el producto de RC del circuito equivalente y como el inverso de la frecuencia donde  $-Z_{im}$  es máxima, del  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  en película delgada como función de la temperatura.

En la Figura 97 se muestra la gráfica tipo Arrhenius de la conductividad superficial en CA de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  en película. Aparentemente, la conductividad iónica se activa a temperaturas mayores a 250  $^{\circ}\text{C}$ , lo que coincide con la Figura 95, y la energía de activación para esta contribución a la conductividad eléctrica es 1.31 eV, mayor a la energía de activación para la conductividad electrónica. No obstante, la conductividad en CA es mayor que en CC posiblemente por la contribución de la conductividad iónica al comparar los valores a temperaturas mayores a 250  $^{\circ}\text{C}$ , temperatura a partir de la cual en ambos casos ocurre la activación del proceso de conducción eléctrica tanto en CC como en CA.

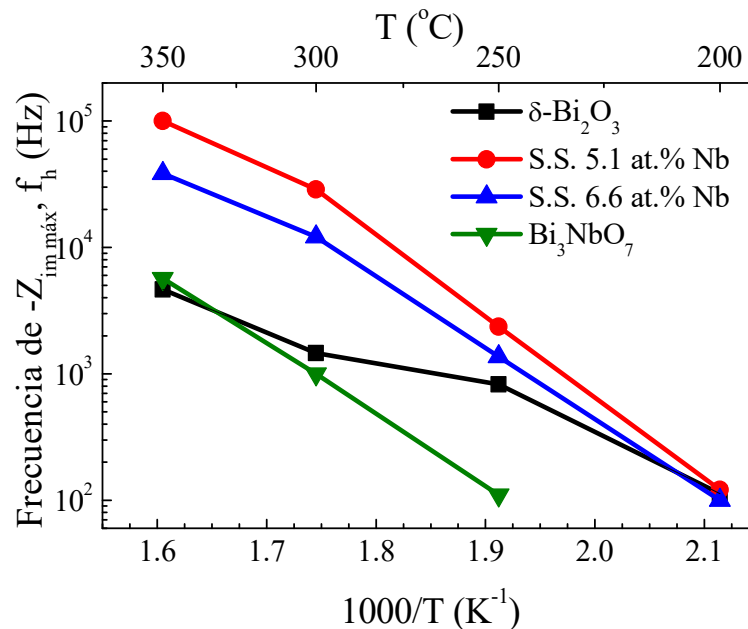


**Figura 97.** Gráfica tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CA del  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  como película delgada. Se incluye la energía de activación.



Los valores de conductividad en CC están en el orden de  $10^{-6}$  S/cm a temperaturas entre 300 y 400 °C y en CA son entre  $10^{-7}$  y  $10^{-5}$  S/cm entre 250 y 300 °C. Los valores reportados del niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  en volumen (pastillas) con estructura del tipo II por Wang et al. [36] y Castro et al. [44] son del orden de  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  S/cm, respectivamente, a temperaturas entre 400 y 500 °C; ambos grupos de investigación midieron la respuesta eléctrica del niobato en CA por espectroscopía de impedancias. Al comparar los valores del presente trabajo con los reportados, puede verse que son muy similares, y que proyectando los valores en CA hasta 500 °C serían similares suponiendo que no haya cambio de fase cristalina.

Antes de continuar con la evaluación de las propiedades eléctricas de los óxidos ternarios de Bi y Nb que no tienen estructura cristalina del tipo fluorita, se demuestra el carácter de conductor iónico de las películas S2 Nb 0, 20, 30 y 50 W. En la Figura 98 se muestra el gráfico tipo Arrhenius de las frecuencias correspondientes a los máximos de los espectros de  $-Z_{\text{im}}$  a las diferentes temperaturas de medición, para cada una de las películas con las fases  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , soluciones sólidas con 5.1 y 6.6 % at. Nb y  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . A partir de este gráfico se estimaron las energías de activación para el salto o hopping de portadores ( $E_h$ ), las cuales se presentan en la Tabla 20 junto con las energías de activación ( $E_a$ ) para la conducción determinadas de los gráficos tipo Arrhenius de la  $\sigma$  en CA (ver Figuras 89, 93 y 97).



**Figura 98.** Gráfico tipo Arrhenius de la frecuencia del máximo valor de  $-Z_{\text{im}}$  de las películas con fases de estructura cristalina tipo fluorita.

**Tabla 20.** Valores estimados de las energías de activación para la conducción eléctrica en CA y el salto de portadores de las películas con las fases  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , soluciones sólidas con 5.1 y 6.6 % at. Nb y  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ .

Fase	Energías de activación (eV)	
	$E_a$	$E_h$
$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.55	0.60
Solución sólida II 5.1 at.% Nb	1.13	1.16
Solución sólida II 6.6 at.% Nb	1.05	1.03
$\text{Bi}_3\text{NbO}_7$	1.31	1.11

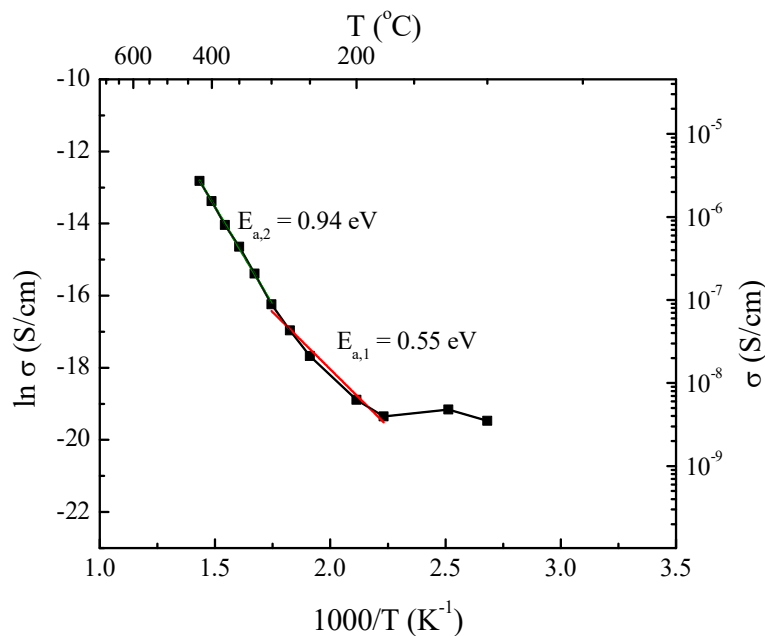
La similitud entre los valores de  $E_a$  y  $E_h$  significa que el mecanismo de transporte es dominado por el salto de portadores, tanto iones como electrones. En el caso de las fases presentes en estas películas se sabe que tienen estructuras basadas sobre la estructura tipo fluorita con deficiencia aniónica, es decir, que tienen vacancias intrínsecas de oxígeno, esto implica que hay una contribución de conductividad iónica significativa en la conductividad eléctrica global. Castro et al. [44] reportan semejanza entre las energías de activación para conducción y para salto de portadores en muestras de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  con estructura tipo II, y explican esta similitud como el dominio de proceso de conducción por el movimiento iónico. Bellino et al. [138] comentan que  $E_a$  y  $E_h$  son similares cuando las vacancias de oxígeno de las muestras nanocristalinas de  $\text{CeO}_2$  dopadas con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  dominan el proceso de conducción, debido a la deslocalización de este tipo de portadores libres y a la facilitación del transporte a través de las fronteras de grano, cuya fracción volumétrica es significativa en muestras nanoestructuradas. Considerando esta información podría decirse que es muy probable que en las películas de  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  con estructura del tipo II de este trabajo la conducción iónica es la principal contribución a la conductividad global, y entonces podría asegurarse que estas fases tienen comportamiento no solo de semiconductor sino también de conductor iónico.

#### 4.4.4. $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

A continuación se presentan las conductividades eléctricas y otras propiedades eléctricas del niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  en película delgada, las cuales fueron obtenidas a partir de las mediciones eléctricas realizadas en CC y CA.

#### 4.4.4.1. Conductividad electrónica (mediciones en CC)

En la Figura 99 se muestra la gráfica tipo Arrhenius de la conductividad en CC del  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  como película. Para el cálculo de la energía de activación fue necesario nuevamente dividir la curva en intervalos de temperaturas como en los casos anteriormente descritos. La activación de los portadores para el proceso de conducción electrónica ocurrió a temperaturas mayores de  $125\text{ }^\circ\text{C}$ ; las energías de activación en este niobato fueron  $E_{a,1} = 0.55\text{ eV}$  a temperaturas intermedias ( $150 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $E_{a,2} = 0.94\text{ eV}$  a altas temperaturas ( $300 - 425\text{ }^\circ\text{C}$ ). Las energías de activación son menores a las de los niobatos de bismuto con menor contenido de Nb expuestos en secciones anteriores; no obstante, también los valores de conductividad del niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  son menores, posiblemente porque es un material cuya estructura basada sobre la estructura de capas de Aurivillius dificulta el movimiento de los portadores de carga. También, se debe recordar que este material es reportado como dieléctrico y se ha propuesto para su uso en capacitores metal-aislante-metal [23, 141].

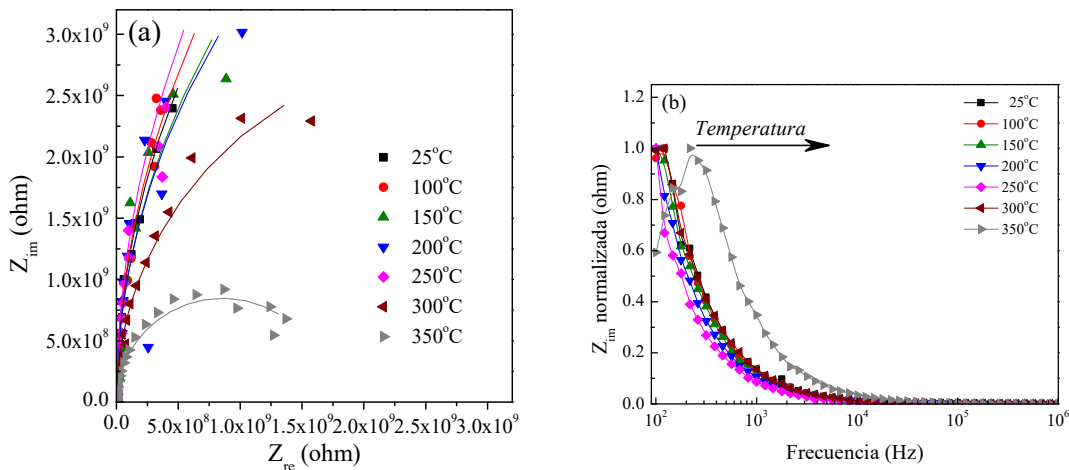


**Figura 99.** Gráfica tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CC del niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  como película delgada, en función de la temperatura. Se incluyen las energías de activación.

#### 4.4.4.2. Conductividad electrónica + iónica (mediciones en CA)

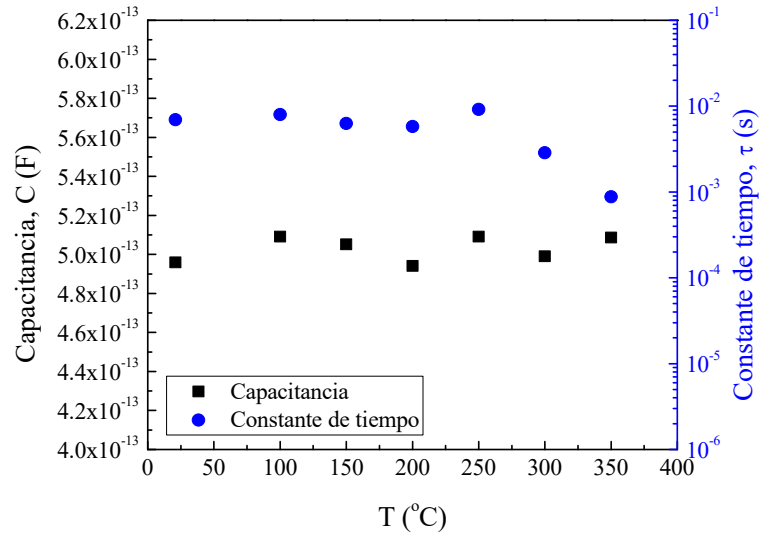
En la Figura 100 se muestran (a) los diagramas de Nyquist medidos a diferentes temperaturas y el (b) espectro del negativo de la parte imaginaria normalizada del  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  en película.

Puede observarse que los diagramas de Nyquist describen arcos en los cuales las impedancias medidas a las menores frecuencias no intersectan el eje de las abscisas inclusive a temperaturas mayores a 250 °C como sí ocurrió con el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . Esto es un indicio del poco carácter de conductor iónico que tiene el  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ . Sin embargo, a 350 °C se observa que el espectro de  $-Z_{\text{im}}$  muestra un máximo, pero la frecuencia donde se ubica es entre 2 y 4 órdenes de magnitud menor a la de los otros óxidos ternarios de bismuto y niobio. Podría haber activación de los iones para la conducción a partir de esa temperatura.



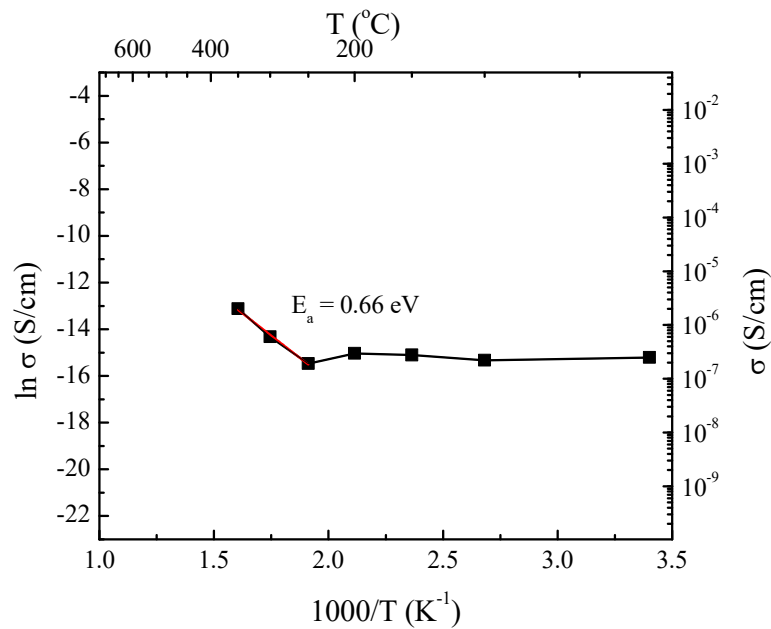
**Figura 100.** (a) Diagramas Nyquist a diferentes temperaturas y (b) espectro del  $-Z_{\text{im}}$  normalizada del  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  en película.

La capacitancia del  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  en película está alrededor de 51 pF independientemente de la temperatura, como puede observarse en la Figura 101; este niobato en película no muestra un comportamiento ferroeléctrico, el cual ha sido reportado para el  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_5$  por Takenaka et al. [49]. Las constantes de tiempo están alrededor de  $10^{-3}$  s, orden de magnitud comparable al de las películas con menor contenido de Nb a temperaturas menores a la de transición entre un proceso de polarización localizada y la conducción; sin embargo, para este niobato el tiempo de relajación no se ve significativamente afectado por la temperatura lo cual se interpreta como la no ocurrencia de un proceso térmicamente activado. Este comportamiento es característico en los dieléctricos, y este material es un aislante porque ha sido reportado como un material de alta constante dieléctrica [23] y además coincide con el cálculo del ancho de brecha prohibida, el cual es mayor a la máxima energía del intervalo de luz visible.



**Figura 101.** Capacitancias y constantes de tiempo del Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> como película delgada en función de la temperatura.

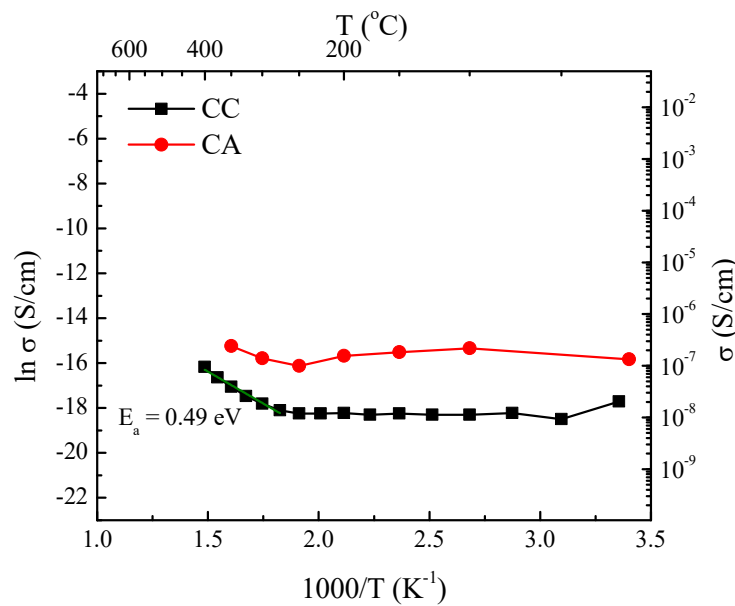
En la Figura 102 se muestra la gráfica tipo Arrhenius de la conductividad superficial en CA del Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> como película, y puede observarse que la conductividad casi no es afectada por la temperatura. Su comportamiento es casi de un aislante.



**Figura 102.** Gráfica tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CA del Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> como película delgada en función de la temperatura.

4.4.5.  $\text{BiNbO}_4$ 

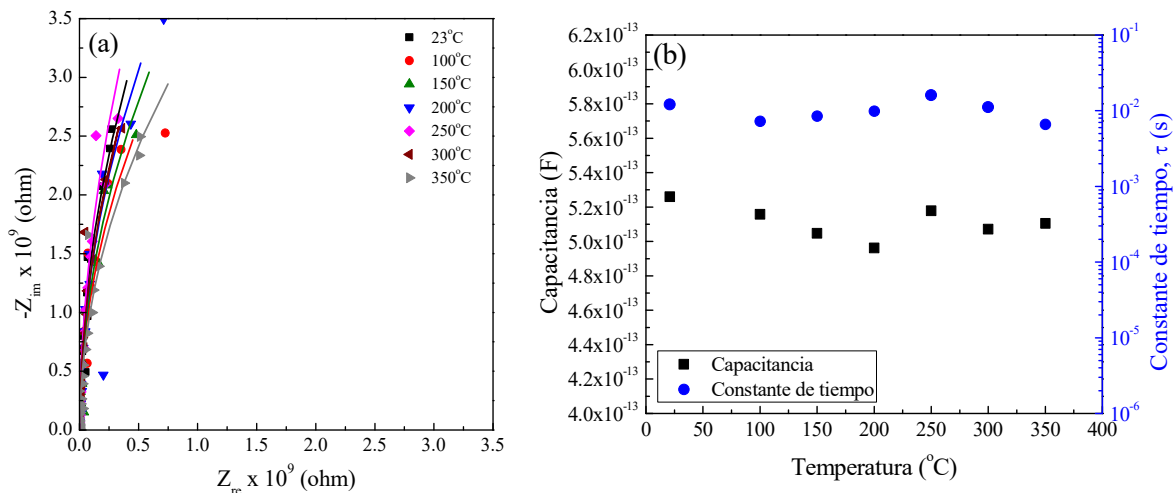
En la Figura 103 se muestran las gráficas tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica de las películas de mezcla de 76%  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  + 24%  $\beta\text{-BiNbO}_4$  (S2 Nb 100W) calculadas a partir de las mediciones en CC y en CA. En general puede observarse que ambas conductividades no varían notablemente con la temperatura. En secciones anteriores se determinó que este material es un semiconductor de brecha de energía prohibida ancha (3.32 eV) sin llegar a ser un aislante. Se determinó como energía de activación de 0.49 eV para la conducción electrónica, este valor indica que la conducción es favorecida; sin embargo, al observar los valores de conductividad son del orden de  $10^{-7}$  y  $10^{-8}$  S/cm, inclusive a temperatura de 400 °C. Estos valores de conductividad están cerca del límite entre los valores correspondientes a los semiconductores y los aislantes, el cual es  $10^{-10}$  S/cm a temperatura ambiente [83].



**Figura 103.** Gráficas tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CC y CA de la película con mezcla de polimorfos de  $\text{BiNbO}_4$ , con predominancia de la fase ortorrómbica  $\alpha\text{-BiNbO}_4$ .

En la Figura 104 se presentan (a) los diagramas de Nyquist y (b) las capacitancias y las constantes de tiempo de la película de 76%  $\alpha\text{-BiNbO}_4$  + 24%  $\beta\text{-BiNbO}_4$  determinadas a partir del procesamiento de datos de las mediciones eléctricas en CA. Ninguno de los diagramas de Nyquist muestra semicírculo alguno y tampoco se define una tendencia, esto se interpreta como la independencia de la temperatura por parte de la resistividad y consecuentemente la conductividad de este niobato en un intervalo de temperaturas intermedias, comportamiento

típico de un dieléctrico. La capacitancia es del orden de 51 pF y es independiente de la temperatura, no muestra comportamiento ferroeléctrico como reportó Chattopadhyay et al. [21] para la fase ortorrómbica en película delgada con espesor de 240 nm. La constante de tiempo para esta película no varió con la temperatura, su valor está entre  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  s, estos órdenes de magnitud coinciden con los valores de los tiempos de relajación de las otras películas a las menores temperaturas donde el proceso de conducción no había sido activado. Se ha reportado que el niobato  $\text{BiNbO}_4$  también tiene constantes dieléctricas altas, alrededor de 43 [58], entonces se ha considerado como candidato para dieléctrico en capacitores. Por esta razón, los tiempos de relajación dieléctrica son altos y probablemente se asocien a tiempos de relajación de Debye, es decir, a procesos de polarización localizados. Esto también es soportado por el comportamiento capacitivo de la película que se observa en el diagrama de Nyquist (Figura 104 (a)), en el cual se observa que los valores de impedancia están casi pegados al eje  $y$  ( $-Z_{im}$ ), comportamiento típico de los dieléctricos como el  $\text{TiO}_2$  a temperatura ambiente mostrado por Gerhardt [102].

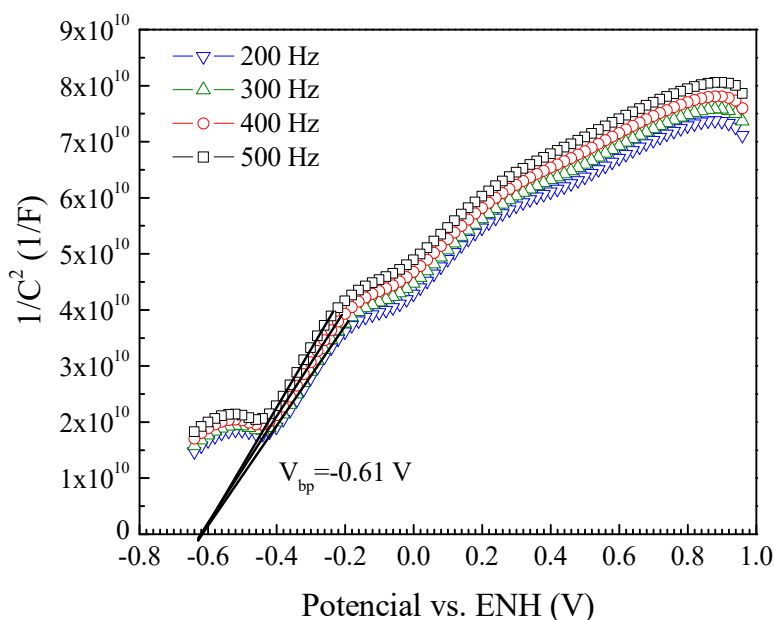


**Figura 104.** Capacitancias y constantes de tiempo de la mezcla de polimorfos de  $\text{BiNbO}_4$ , con predominancia de la fase ortorrómbica  $\alpha\text{-BiNbO}_4$ , como película delgada en función de la temperatura.

#### 4.5. POTENCIAL DE BANDA PLANA

En la Figura 105 se muestra el gráfico del inverso del cuadrado de la capacitancia en función del voltaje aplicado, o gráfico de Mott-Schottky, de la película Nb 50 W con el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , y es un ejemplo de la determinación del voltaje de banda plana ( $V_{bp}$ ). Estos datos ya fueron

corregidos en el potencial del ENH, como se detalló en la sección 3.2. Puede observarse que la extrapolación de la región lineal de todas las curvas de los datos medidos a diferentes frecuencias convergen en el valor de  $-0.61$  V, el cual es tomado como el potencial de banda plana del niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  en película delgada y a su vez es la posición de la banda de conducción de este semiconductor respecto al potencial de reducción del agua versus el ENH a  $\text{pH}=6.5$  ( $E(\text{H}^+/\text{H}_2)|_{\text{pH}=6.5} = -0.38$  V). Este valor aunado al ancho de brecha de energía prohibida permitió la ubicación del máximo de la banda de valencia.

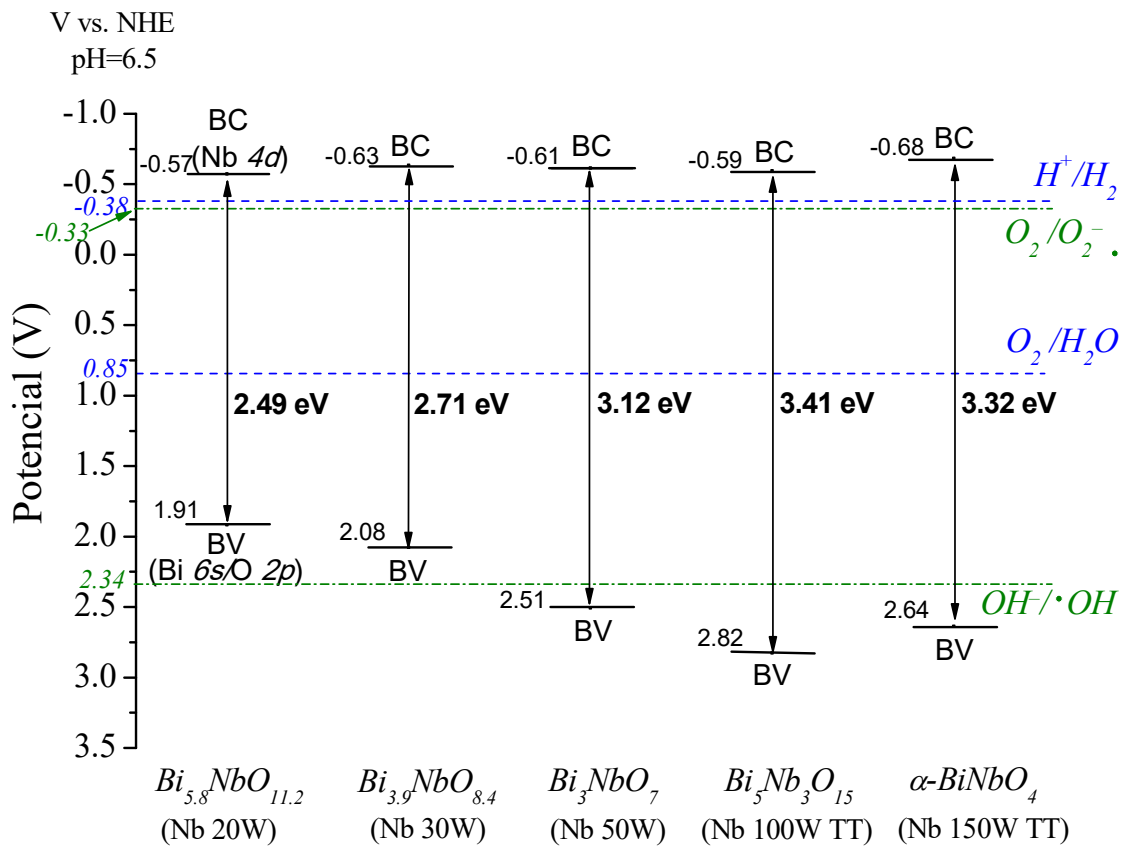


**Figura 105.** Gráfico de Mott-Schottky de la película de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  a diferentes frecuencias, se indica la intersección con el eje de las abscisas ( $V_{bp}$ ) a  $\text{pH}=6.5$  y versus el ENH.

En la Figura 106 se muestra el diagrama donde se ubican las bandas de valencia y de conducción de los diferentes óxidos de bismuto y niobato obtenidos en este proyecto. Las mencionadas bandas se ubican respecto a los potenciales de reducción y oxidación del agua y para la formación de los radicales  $\text{O}_2^{\bullet-}$  y  $\bullet\text{OH}$  en  $\text{pH} = 6.5$  y versus el ENH. Como ancho de brecha prohibida se tomó el valor del  $E_{04}$  para cada fase determinado por elipsometría. Varios grupos de investigación han calculado y reportado que los orbitales O  $2s$  y Bi  $6p$  corresponden a la BV y el orbital Nb  $4d$  pertenece a la BC [10, 15, 53]. Según el diagrama todos estos óxidos tienen un sobrepotencial respecto a los potenciales de las reacciones de reducción y oxidación del agua, por lo que teóricamente deberían funcionar para la disociación de las moléculas de



agua; pero no todas pueden funcionar para la fotodegradación de moléculas orgánicas porque no todas las fases tienen un sobrepotencial sobre la reacción de producción de radicales  $\bullet OH$ , solo podrían servir los niobatos  $Bi_3NbO_7$ ,  $Bi_5Nb_3O_{15}$  y  $BiNbO_4$  al menos en  $pH=6.5$ . Sin embargo, este diagrama no da la información acerca de la recombinación del par  $e^- - h^+$  que es otro factor importante a considerar en la cinética de los procesos fotoinducidos anteriormente mencionados. De acuerdo al diagrama el niobato  $Bi_5Nb_3O_{15}$  es la fase con mayor poder oxidativo, por tener la banda de valencia ubicada en el potencial más positivo.



**Figura 106.** Posiciones de las bandas de valencia y de conducción respecto a los potenciales de redox del agua y para la formación de radicales  $O_2^{\bullet -}$  y  $\bullet OH$ , a  $pH=6.5$  y versus ENH, de los diferentes óxidos ternarios de bismuto y niobio obtenidos como películas delgadas sintetizados por pulverización catódica con co-depósito.

## CAPÍTULO 5. DISCUSIONES

La motivación de este trabajo es demostrar que es posible utilizar las técnicas de depósito de películas delgadas asistidas por plasmas para sintetizar óxidos ternarios de bismuto. En particular, se trabajó con los óxidos de la familia Bi-Nb-O, la cual es bastante compleja por contener varias fases cristalinas de diferente composición, y además se aportó conocimiento nuevo sobre las propiedades ópticas y eléctricas de dichas películas. Sobre la base de los resultados obtenidos puede decirse que el método físico de agregación atómica por pulverización catódica utilizando dos blancos ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y Nb) simultáneamente permitió sintetizar las fases más reportadas de los  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ : soluciones sólidas de Nb en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con estructura basada sobre la tipo fluorita, y los niobatos  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$ , este último en sus dos polimorfos. Se usa el término “síntesis” porque en los experimentos realizados en este trabajo se partió de dos blancos con los componentes de los óxidos ternarios de bismuto y niobio, no se transfirió la composición de un blanco hacia el sustrato como se ha reportado en otros trabajos donde utilizan la pulverización catódica o PLD con un solo blanco de composición fija [23, 141, 142]. En la literatura hay reportes acerca del uso de la técnica de co-depósito a partir de dos o más blancos para la obtención de compuestos ternarios, ya sea para obtener una fase en específico como el caso de la fase monoclinica de  $\text{BiVO}_4$  [109] o para estudiar el efecto de la adición de un elemento en un compuesto binario [143, 144]; sin embargo, no es común encontrar reportes acerca de la obtención, por técnicas de depósito de películas, de una gama de fases pertenecientes a un sistema ternario complejo como lo es el sistema pseudobinario de  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Las caracterizaciones estructurales y de composición elemental demostraron que la potencia aplicada al blanco de Nb fue el parámetro más determinante para definir la fase cristalina a obtener y consecuentemente definir las propiedades de las películas de  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ ; la potencia resultó ser el parámetro de depósito más importante bajo las condiciones de temperatura de precalentamiento de sustrato y de relación de gases ( $\text{Ar}:\text{O}_2$ ) probadas. El incremento de la potencia aplicada al blanco metálico significó el aumento de la cantidad de niobio como era de esperarse, pero también implicó la amorfización de las películas con contenido de Nb mayor a 10.2 % at. (Nb 50W) aun cuando los sustratos se precalentaron a 250 °C. Una posible explicación a la amorfización de las películas con el incremento del contenido de Nb es la

influencia de la naturaleza del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , el cual es amorfo hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a partir de la cual cristaliza en varios polimorfos. Se menciona solo el pentóxido de niobio porque el estado de oxidación observado en el Nb según los resultados de XPS es el  $\text{Nb}^{5+}$  para casi todas las películas. Es probable que si los substratos se precalentaran a mayor temperatura, los niobatos más ricos en Nb se obtendrían cristalinos desde el depósito.

Las películas que resultaron cristalinas después del depósito, tanto en la Serie 1 como en la 2, al agregar Nb desde 5.1 hasta 10.2 % atómico tienen estructura cristalina basada en la del tipo fluorita con deficiencia aniónica de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Las fases presentes en estas películas fueron identificadas como soluciones sólidas con diferente contenido de Nb y como el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  con estructura tipo II de la clasificación de Zhou et al. [35]. Esto implica que el Nb estabiliza a la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  en película delgada, al igual que otros metales con valencias iguales o mayores a la del  $\text{Bi}^{3+}$  adicionados al trióxido de bismuto tanto en película delgada [20, 145] como en estado sólido [2]. Esto se observó en la Serie 1 en la cual las películas de óxido de bismuto obtenidas fueron del óxido triclínico  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  y al adicionar el Nb la estructura cambió de triclínica a fcc. Además, la adición de Nb en porcentajes atómicos menores o iguales a 10.2 % atómico garantizó la estabilidad térmica de la estructura tipo fluorita en película delgada hasta  $400\text{ }^\circ\text{C}$  en las soluciones sólidas. Este resultado complementa el trabajo de investigación de Gómez-Muñoz [145] por la aportación de la estabilización térmica a temperaturas intermedias de la fase  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  con la adición de Nb, y sería otro material alternativo para ser un electrolito sólido usado en micro-SOFCs o en sensores de oxígeno. Además, no se han encontrado reportes acerca de la producción de estas soluciones sólidas de Nb en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como películas delgadas.

El niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  ha sido reportado como un material de alta constante dieléctrica con valores entre 70 y 90 [42, 146] en estado sólido y con estructura tipo III (tetragonal). Esto hizo que varios grupos de investigación estudien la preparación de este niobato como película delgada para su uso como material dieléctrico en capacitores que formen parte de microcircuitos electrónicos, y se requiere que la síntesis del  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  sea a temperaturas menores que  $200\text{ }^\circ\text{C}$  porque muchos de estos circuitos se hacen sobre un substrato polimérico y flexible. Park et al. [22] usaron PLD para obtenerlo partiendo de un blanco de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  sin precalentar los substratos, obtuvieron películas del niobato amorfo con constante dieléctrica de 47. Los otros grupos que han obtenido el  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  cristalino como película delgada por PLD pero partiendo

de un blanco de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , lo han logrado calentado los substratos entre 400 y 500 °C [24, 48], además no explican cómo de un blanco con menor contenido de Bi logran tener un compuesto más rico en éste si se esperaría que el Bi se volatilice como explican Cho et al. [23]; estas temperaturas de calentamiento no permitirían la fabricación de los circuitos mencionados. Recientemente, otros grupos de investigación han reportado la obtención de este niobato como películas pero por métodos químicos partiendo de precursores poliméricos, y logran obtener el niobato amorfo sobre substratos poliméricos [66] y cristalino con recocidos a 550-580 °C [68, 69] y hasta de 700-860 °C [71]. De estos trabajos puede decirse que el  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  cristalino, como película, se ha obtenido a temperaturas de calentamiento de substratos o de recocidos mayores que 200 °C, lo que dificulta su uso en la aplicación electrónica. En el presente trabajo se ha demostrado que el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  cristalino puede obtenerse sobre Si y vidrio Corning® 7050 precalentándolos a 150 °C, si se usa como técnica el co-depósito por pulverización catódica con magnetrones y blancos independientes; de esta manera esta técnica puede considerarse para la síntesis de este compuesto si se desea usar como dieléctrico en capacitores que sean componentes de microcircuitos.

En algunos de los reportes mencionados también obtuvieron las fases  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  como películas delgadas cristalinas, pero para que fueran cristalinas los substratos debían ser calentados a temperaturas mayores o iguales que 450 °C y 600 °C, respectivamente [21, 23, 24, 69]. Estas temperaturas son muy similares a las de los recocidos hechos en el presente trabajo (600 °C durante 2 horas) para cristalizar ambos compuestos. Aunque parecen temperaturas muy altas al compararlas con la temperatura de fabricación de los microcircuitos impresos especialmente sobre substratos flexibles, hay otros materiales como nitruros u óxidos complejos con excelentes propiedades dieléctricas que para su cristalización requieren temperaturas mayores que 900 °C, como mencionan Cho et al. [23] y Onoue et al. [68]. Además, estos niobatos son calcinados y sinterizados cuando se preparan en polvo a temperaturas mayores a 800 °C [11, 49, 54, 60], una de las temperaturas más bajas reportadas para sintetizar el  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  en polvo es 600 °C [58], que se compara con la utilizada en este trabajo para su cristalización en película delgada. Entonces, por métodos de depósito de películas pueden ser sintetizados a menores temperaturas que las usadas en los métodos convencionales; sin embargo, el requerimiento de un tratamiento térmico posterior al depósito para su cristalización

puede ser una limitación para ciertas aplicaciones, y esto se comprueba con la no homogeneidad, porosidad y grietas en la morfología de las películas recocidas (Figuras 37, 46 y 47).

El niobato  $\text{BiNbO}_4$  ha sido obtenido por PLD como una mezcla de sus polimorfos [24], no se pudo obtener cada polimorfo por separado bajo las condiciones de depósito y tratamiento térmico posterior aplicadas. La proporción entre los polimorfos  $\alpha$ - y  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  no pudo ser reproducida entre series de películas, lo cual pudo deberse a variables no controladas durante el proceso de depósito. Sin embargo, es interesante ver que la fase triclinica  $\beta$  se pudo obtener como película a una temperatura menor a la que es estable en estado sólido ( $> 1020\text{ }^\circ\text{C}$ ). La estabilización de fases de alta temperatura es una de las virtudes de las técnicas de depósito de películas delgadas, especialmente aquellas donde el sistema está en condiciones fuera del equilibrio termodinámico porque la cinética de crecimiento y arreglo de átomos llega a dominar el proceso, tal como se ha comprobado para fases como  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [27]. No obstante, en estado sólido se ha observado la transición anormal de fase  $\beta$ - a  $\alpha$ - $\text{BiNbO}_4$ , esto puede ser indicativo de que la fase triclinica podría ser metaestable a temperaturas menores a  $1020^\circ\text{C}$  [54, 58].

Cuando la potencia aplicada al blanco de Nb fue mayor a 100 W, la reproducibilidad e identificación de fases se dificultó. Esto prueba la complejidad del sistema, cuando el contenido de niobio es mayor o igual a 16.7% atómico; un pequeño cambio de condiciones durante el depósito o recocido puede hacer que las fase obtenidas varíen significativamente, tengan igual composición o no.

La ubicación de los puntos de la composición de cada película en el diagrama ternario, tanto en la Serie 1 como en la Serie 2 (Figuras 38 y 48), permite decir que las fases presentes en las películas pertenecen al sistema pseudo-binario  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , y esto es complementado por los resultados estructurales obtenidos por DRX y algunos de los espectros Raman, porque no todas las muestras presentaron señales características que permitan su identificación mediante esta técnica de caracterización de modos vibracionales. Los espectros de IR no fueron muy útiles para la identificación de fases, porque las pocas fases de las que hay reportados sus espectros de IR no concuerdan con la literatura. Es importante destacar que el espectro Raman y de IR fue calculado para la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  considerando por separado los grupos moleculares que conforman su estructura tipo capas de Aurivillius, y la suma de los espectros individuales coincidieron con los espectros experimentales, esto significa que el espectro Raman con señal

alrededor de  $850\text{ cm}^{-1}$  permite identificar la presencia del niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , porque no hay un modo vibracional activo con esa frecuencia en ninguno de los polimorfos de  $\text{BiNbO}_4$  [54].

Si las fases identificadas pertenecen al sistema pseudobinario  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ , se esperaría que el Bi y el Nb estén con estados de oxidación  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$ , respectivamente, y se observó que superficialmente no fue así, especialmente para el Bi. En el caso del Nb se observó que en casi todas las películas cristalinas el estado de oxidación de este metal fue  $\text{Nb}^{5+}$ , exceptuando las muestras depositadas aplicando 150 W al blanco de este metal (Figura 55 (a)). La presencia de Nb con varios estados de oxidación en las películas con relación de Nb/Bi mayor a 1 (S2 Nb 150 W TT) puede tener como posibles causas la remoción preferencial de O por la limpieza con  $\text{Ar}^+$  previa a la medición de los espectros de alta resolución y/o el déficit de oxígeno en la atmósfera de depósito respecto a la cantidad de Nb arrancado del blanco. En esta película depositada aplicando 150 W al blanco de Nb los picos correspondientes a diferentes estados de oxidación permanecieron después del recocido en aire, algo que no ocurrió en la película depositada aplicando 100 W (Figura 55 (b)) en la cual el Nb presentaba tres estados de oxidación antes de recocido y aparentemente se oxidó completamente y pasó a tener estado de oxidación  $\text{Nb}^{5+}$  después del tratamiento. La presencia de más de un ambiente químico puede ser un indicativo de que los diferentes picos de Nb en la película S2 Nb 150W TT no correspondan necesariamente a varios estados de oxidación, sino a  $\text{Nb}^{5+}$  en ambientes químicos diferentes porque hay mezcla de fases de  $\text{BiNbO}_4$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o un compuesto basado sobre este óxido, y este supuesto se soporta en el hecho de que la película luce transparente a la luz visible lo cual es de esperarse en películas que contengan  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o niobatos de bismuto ricos en Nb; a su vez, esto explicaría porque el pico que debería corresponder al estado  $\text{Nb}^{4+}$  no coincide entre esa muestra y la película depositada sin aplicar potencia al blanco de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Nb 150W\* TT).

En cuanto a los espectros de XPS de alta resolución del Bi, la explicación de los diferentes ambientes químicos en la superficie de las películas puede ser debida a varias razones. La primera de éstas es la competencia entre el Bi y el Nb para coordinarse con el oxígeno y saturar sus enlaces. Como se mencionó en la sección 4.2.3.2 del capítulo de resultados, la energía libre de Gibbs para la formación del pentóxido de niobio es menor que para formar el trióxido de bismuto, por lo que se pensaría que el Bi podría tener un déficit de oxígeno porque el óxido que forma es menos estable. Otra posible explicación, es que no sea otro estado de oxidación, sino el mismo estado de oxidación  $\text{Bi}^{3+}$  pero con un ambiente químico diferente. Esta explicación

tiene sentido en las películas depositadas aplicando potencias al blanco de Nb iguales o mayores que 70 W y posteriormente recocidas, porque los niobatos  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  tienen estructura de capas, donde el bismuto en una capa está ligado solamente a átomos de oxígeno, y en otra capa se enlaza con el oxígeno que a su vez se enlaza a cationes de Nb. También pudo ocurrir, que durante la cristalización quedó una porción remanente de material amorfo que no puede distinguirse por DRX ni espectrofotometría Raman. Sin embargo, un segundo ambiente químico de menor energía de enlace (A.Q. 2), respecto al ambiente químico identificado como  $\text{Bi}^{3+}$ , está presente en todas las películas de  $\text{Bi}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  y su proporción aumenta con el incremento del contenido de Nb, entonces la primera explicación podría aplicar a todas las muestras y se uniría a la otra razón mencionada en el capítulo de Resultados como la más probable, y esta es la alta sensibilidad de los enlaces Bi-O a ser rotos por el bombardeo de iones de  $\text{Ar}^+$  durante la limpieza superficial, por la remoción preferencial del O [120, 121] y su menor energía de disociación de enlace respecto a los enlaces Nb-O.

En el caso de las películas de alto contenido de Nb, aparece el bismuto en un tercer ambiente (A.Q.1) químico de menor energía de enlace que el A.Q. 2, lo cual podría ser adicionalmente explicado por la reducción del Bi durante el recocido, debido a que este semimetal tiene la peculiaridad de tender a reducirse a altas temperaturas inclusive en aire [20, 131]. Si se considera que la presencia de varios estados de oxidación o de varios ambientes químicos no es solo superficial, sino en todo el volumen de las películas, podrían interpretarse como defectos que originarían estados localizados dentro de la brecha de energía prohibida. Esto explicaría porque en algunas muestras el mejor ajuste de las propiedades ópticas medidas por espectroscopía de transmitancia y reflectancia requirió la inserción de osciladores con bajas energías de resonancia, lo que implica que la absorción de energía inició en valores menores a los esperados; no obstante, el ancho de la brecha de energía prohibida sigue siendo tal que algunas de las películas son semiconductoras y aquellas donde la proporción del ambiente químico de menor energía (A.Q.1) domina son transparentes a la luz visible.

Las composiciones determinadas por EDS y XPS antes de realizar la limpieza con  $\text{Ar}^+$  coincidieron entre sí, inclusive cuando la diferencia entre el volumen analizado de material es tan diferente, y también concordaron con la composición de las fases identificadas por DRX. No obstante, después de la limpieza no coinciden los resultados de EDS y XPS, según estos resultados de XPS las películas resultaron ser superficialmente más ricas en Nb después de la

limpieza; la principal explicación es el rompimiento preferencial de los enlaces Bi-O sobre los enlaces Nb-O. Se mencionó que el oxígeno es preferencialmente removido por la incidencia del haz de iones, y se cree que el origen de la pérdida de Bi es su volatilidad ya sea en su estado metálico u oxidado, y esto se ha comprobado por el ajuste de composición de algunos óxidos ternarios con Bi por tratamiento térmico o por el gradiente de contenido de Bi después de un recocido [23, 117]. Durante las mediciones por EDS y XPS las películas estuvieron en alto vacío, implicando que el punto de volatilización disminuya y la pérdida de Bi por volatilización sea favorecida durante la colisión de los electrones o de los iones de argón, respectivo a cada técnica; sin embargo, la técnica de XPS es más sensible a detectar esa pérdida superficial que EDS, porque esta última técnica permite el análisis de una región de las películas en todo su espesor.

Al inicio de esta sección se comentó que la adición de Nb causó un efecto importante en la composición y estructura de las películas, determinó las fases presentes en las películas y en consecuencia definió las propiedades ópticas y eléctricas. Desde el punto de vista de propiedades ópticas, si se quisiera describir el efecto general de la adición del Nb en las películas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , puede decirse que el incremento de contenido de Nb implicó un aumento en el ancho de brecha de energía prohibida en las películas desde 2 eV para el  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  hasta 3.45 eV, aunque el aumento no se ve en todas las películas porque a partir de 10.2 % atómico de Nb el ancho de brecha casi no cambia. Se esperaría que el ancho de brecha de energía prohibida se encuentre entre los valores correspondientes a los materiales que limitan el sistema de óxidos ternarios, es decir, 1.6 – 2.8 eV reportados para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [27, 28, 147] y 3.4 eV para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [32]. Respecto a los valores de las componentes del índice de refracción complejo puede decirse, que no hay una tendencia general con el incremento del contenido de Nb. No obstante, si solo se comparan las propiedades de las fases con estructura tipo fluorita ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , las soluciones sólidas tipo II o películas S2 Nb 20W y Nb 30W, y  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ) si hay una tendencia en  $n$  y  $k$ ; el índice  $n$  disminuye para un mismo valor de energía con el aumento del contenido de Nb, quizá relacionado a la reducción de la densidad cuando el Bi es sustituido en la red por un átomo más ligero en un mismo tipo de estructura; y el coeficiente de extinción se hace diferente de cero a mayores energías a medida que la concentración de Nb aumenta, y esto es consistente con el aumento del ancho de brecha al incrementar el contenido de niobio.



Otro aspecto observado a nivel general en todas las películas es la notable diferencia entre los espectros del coeficiente de absorción  $\alpha$  calculados a partir de las mediciones realizadas por espectrofotometría de transmitancia y reflectancia en el intervalo UV-Visible y por elipsometría espectroscópica. La diferencia entre las curvas es notoria cuando el valor de  $\alpha$  es menor a  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , a mayores valores de este coeficiente los espectros son muy similares. En la región de energías donde  $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , el coeficiente crece rápidamente con la energía cuando es calculado a partir de los resultados de elipsometría espectroscópica, mientras que el calculado a partir de los datos obtenidos por espectrofotometría aumenta más lentamente.

Podría pensarse que la diferencia en el crecimiento de  $\alpha$  con la energía se deba al uso de osciladores de menor energía que el band gap, como el caso de las muestras de la película  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , o que tengan un  $E_{\text{TL}}$  menor al calculado por otro método ( $E_g$  o  $E_{04}$ ), como en las películas de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$ . Sin embargo, en la película con  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  no ocurre ninguna de las dos situaciones descritas y el crecimiento de  $\alpha$  con la energía sigue siendo lento al ser calculado a partir de las mediciones espectrofotométricas; entonces, no es causa de los parámetros usados, ni tampoco del modelo paramétrico usado, el cual fue el de Tauc-Lorentz para ambas técnicas, sino de la sensibilidad de las técnicas utilizadas. De acuerdo a Fujiwara [89] la técnica de espectrofotometría de transmitancia y reflexión es más sensible y precisa para determinar coeficientes de absorción bajos respecto a la elipsometría espectroscópica, y esto es una limitación de esta última técnica. También, menciona que en general al evaluar las propiedades ópticas a energías en las cuales el coeficiente de absorción es menor a  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , a partir de datos obtenidos por elipsometría, aparece ruido por lo que sugiere el uso de otras técnicas como la espectrofotometría de transmitancia para caracterizar coeficientes  $\alpha$  bajos; y quizá por esa razón el elipsómetro ya no detecta esa región del espectro y  $\alpha$  decae a cero rápidamente.

Adicionalmente, existe otro factor que contribuye al crecimiento lento del coeficiente  $\alpha$  con la energía y que ese crecimiento inicie antes de los valores de  $E_g$ , y éste es la presencia de defectos en la red cristalina. En párrafos anteriores se comentó que la presencia de varios estados de oxidación podrían indicar que los iones están en varios ambientes químicos, ya sea por la estructura de la fase o por la remanencia de material amorfo no detectado por las técnicas empleadas, entre otros, y esto podría traducirse en defectos en las películas, aunados a los defectos puntuales (vacancias, iones intersticiales) en la red cristalina de cada película y a la

gran proporción de región de desorden originado por las fronteras de grano, que son numerosas por tener cristales de tamaño nanométrico. Por cada defecto se crea uno o más niveles de energía localizados dentro de la brecha de energía prohibida. Si estos niveles se traslapan forman una banda permitida originada por impurezas, y si la concentración de defectos es alta entonces puede ocurrir que esa nueva banda se una con los bordes de la banda de valencia o de conducción, en consecuencia se originan “colas” en las mismas [148]. Estas colas pueden ilustrarse como el decrecimiento lento de la BV y/o crecimiento lento de la BC, debido a que la densidad de estados en esos niveles de energía no es tan grande como en los bordes de banda, pero tampoco es despreciable.

Las “colas” de banda se han estudiado comúnmente, tanto teórica como experimentalmente, en semiconductores amorfos o cristalinos con alta concentración de dopantes; éstas se describen matemáticamente como una dependencia exponencial de  $\alpha$  de la energía en la vecindad de la brecha de energía prohibida, y son conocidas como el borde de Urbach [149]. Las películas sintetizadas en este trabajo se han aproximado a un material amorfo para aplicar el modelo de Tauc-Lorentz, puede ocurrir que la gran cantidad de defectos presentes en éstas originen especies de bordes de Urbach y por eso hay absorción a energías más bajas de los anchos de brecha calculados, y que además puede ser detectada por la espectrofotometría de transmitancia y reflectancia. Esta interpretación ayuda a explicar por qué todas las películas del óxido y de los niobatos de bismuto como película tienen brecha indirecta; ésta se caracteriza por un crecimiento lento de  $\alpha(h\nu)$ .

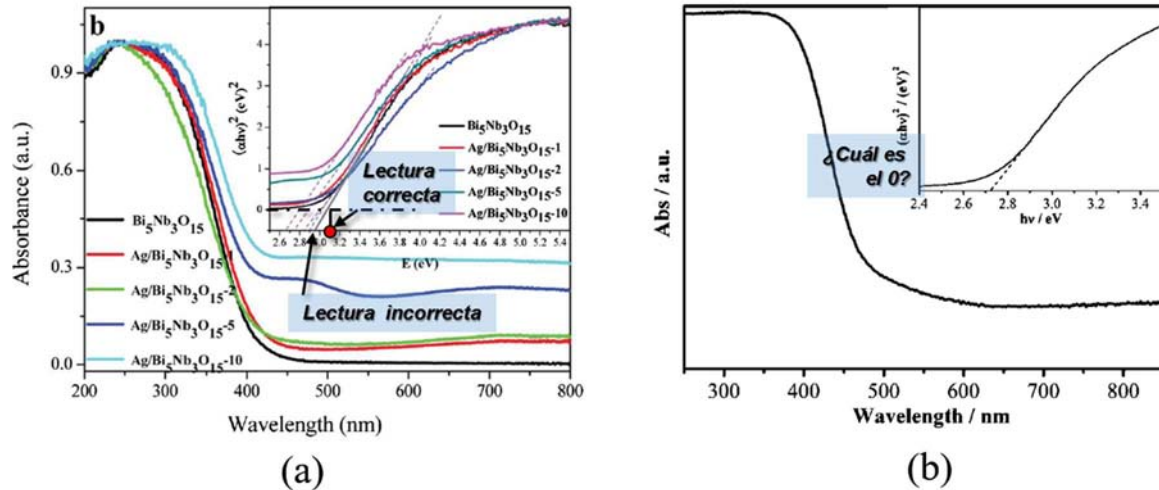
Otro aspecto común en las películas es que el índice de refracción  $n$  determinado por espectrofotometría siempre fue menor al estimado por elipsometría en todas las energías. Una de las posibles razones es que en los ajustes realizados a los datos de espectrofotometría se consideró gradiente de porosidad en el modelo geométrico, que podría interpretarse como menor densidad de las películas. Si el índice  $n$  depende de la densidad del material, que define la velocidad de propagación de la luz a través del mismo, entonces a menor densidad menor es el valor de  $n$ . Además, al observar las tablas de los resultados de los ajustes paramétricos para cada una de las fases, puede notarse que no siempre se consideró igual número de osciladores y los parámetros de los osciladores eran diferentes entre técnicas. Aunque los valores de energías de resonancia de los osciladores que representan las transiciones interbandas eran similares, la posición en energía de los comportamientos anómalos de  $n$  y las inflexiones de las curvas de  $k$

coinciden al comparar los espectros obtenidos en todas las fases por ambas técnicas. Los valores del índice  $n$  son mayores a 2 en el intervalo de energía en que se realizaron las mediciones y en todas las películas; este valor se espera para los óxidos metálicos, y es similar a los valores reportados. Un índice  $n$  de valor mayor que 2 se considera alto, y los materiales que lo tengan pueden servir para aplicaciones ópticas, tales como: guía de ondas ópticas, películas antireflejantes, materiales holográficos, cristales fotónicos, diodos de emisión de luz, entre otros [150].

Al comparar las propiedades ópticas determinadas para cada una de las fases con lo reportado en la literatura puede decirse que las propiedades de la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  son similares a las determinadas en trabajos previos [27]; mientras que las propiedades de las soluciones sólidas con estructura del tipo II no se han reportado, aparentemente no son de interés para aplicaciones ópticas porque la mayoría de los artículos científicos acerca de éstas describen su caracterización eléctrica. No se puede comparar lo obtenido acerca de estas soluciones sólidas de este trabajo con otros, las propiedades aquí reportadas son una contribución que complementa el conocimiento acerca de estas soluciones sólidas.

Los valores de ancho de brecha de energía prohibida de los niobatos  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  sí se han reportado, y éstos fueron expuestos en el Capítulo 1. Sin embargo, al comparar los valores de los anchos de brecha obtenidos en el presente trabajo con los reportados, se observó que en la mayoría de los artículos los valores de  $E_g$  correspondientes a estos niobatos en polvo son menores a los estimados en este proyecto. Esto no se esperaba debido a que generalmente los anchos de brecha son menores en las películas por la mayor cantidad de defectos, los cuales originan más estados localizados dentro de la brecha y hacen que esta se estreche. Esta discordancia fue observada para las tres fases mencionadas, una de las posibles razones es que los valores de ancho de brecha fueron extraídos del cálculo de la densidad de estados. Otra causa de la diferencia de valores es la técnica utilizada en muchos de los reportes para la determinación de los valores de ancho de brecha, la cual fue la medición de la reflectancia difusa que tiene otra sensibilidad; además, esta técnica no permite la determinación del espectro del coeficiente de absorción absoluto, mientras que los valores reportados en el presente trabajo sí son absolutos haciendo de estos resultados un nuevo aporte. Además, en algunos reportes la lectura de la energía donde ocurría la intersección de la extrapolación de la región lineal de la curva de absorbancia con el eje de las abscisas, como valor de  $E_g$ , fue errónea porque este eje

no intersectaba en el 0 del eje de las ordenadas, o no muestran el 0 del coeficiente de absorción. En la Figura 107 se presentan algunos ejemplos, siendo el más evidente el de la Figura 107 (a) donde la lectura de la  $E_g$  fuera del 0 del eje de las abscisas es menor al valor que debería ser.



**Figura 107.** Ejemplos de la estimación del ancho de brecha prohibida reportados por (a) Guo et al. [50] y (b) Wang et al. [13]

No obstante, Gurunathan et al. [9] reportaron 3.25 eV como valor de  $E_g$  para el  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  en volumen, el cual es más cercano al calculado en el presente trabajo. En el caso del niobato  $\text{BiNbO}_4$ , también hay reportes donde el valor de brecha presentado es similar al estimado en este trabajo, Yu et al. [61], Litimein et al. [62] y Ding et al. [64] calcularon teóricamente los valores de 3.05, 3.2 y 2.4-3.69 eV, respectivamente, el último es un intervalo porque depende de la aproximación considerada, y Kang et al. [48] y Balamurugan et al. [63] estimaron experimentalmente los  $E_g$  de 3.2 (película delgada) y 3.2 eV (en volumen), respectivamente.

Los valores de ancho de brecha resultantes para las fases presentes en las películas con concentración de Nb menor a 10.2 % atómico implican que podrían ser utilizadas en aplicaciones que usen luz visible con longitudes de onda cercanas al límite del UV; pero, las películas con contenido de Nb igual o mayor a 10.2 % atómico, es decir, aquellas con las fases:  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$ , deben ser irradiadas con luz UV si se requiere su uso en algún proceso fotoinducido. Películas de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  cristalino obtenidas usando la técnica y condiciones descritas en este proyecto ya fueron utilizadas para la fotodecoloración del colorante índigo carmín por el M. en C. Juan Carlos Medina Álvarez, estudiante de doctorado en el IIM-UNAM, y resultaron decolorar casi el 100 % del colorante después de 270 min de irradiación UV y en una solución con 5 ppm del colorante y acidificada con  $\text{HNO}_3$  (pH = 3.5)

aunque no se logró la mineralización de la molécula del colorante; estos resultados están publicados en un artículo [128] realizado con su colaboración y que complementan el contenido del mismo.

En los resultados también se comentó la comparación de los valores de  $n$  y  $k$  reportados y los calculados para las fases:  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  y  $\text{BiNbO}_4$ . Se considera relevante aclarar que en este trabajo no se contempló explícitamente la mezcla de fases o polimorfos de  $\text{BiNbO}_4$  en los modelos para el cálculo de las propiedades ópticas, porque ambos tienen propiedades ópticas tan similares que resulta muy difícil distinguirlas por medio de las técnicas empleadas. Las propiedades de estos polimorfos que se han reportado por separado se obtuvieron de la caracterización de las fases puras o porque fueron calculadas teóricamente. Se observó que los espectros de las componentes del índice de refracción complejo son similares a los calculados a partir de datos obtenidos por elipsometría espectroscópica de películas de ambos niobatos preparadas y caracterizadas por Kang et al. [48], específicamente en las energías a las cuales ocurrieron las transiciones interbanda y los valores de  $n$  para la película más rica en Nb. La semejanza también fue observada entre los espectros estimados para la película con mezcla de los polimorfos de  $\text{BiNbO}_4$  (S2 Nb 100W TT) y los calculados teóricamente por Litimein et al. [62].

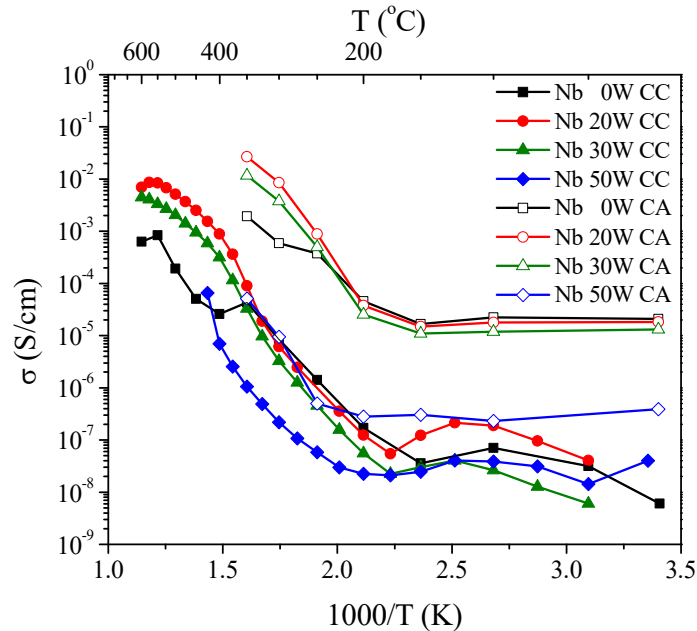
Respecto a las propiedades eléctricas, puede decirse que las películas mostraron un comportamiento óhmico cuando fueron medidas en CC. La estimación de la conductividad eléctrica tanto en CC como en CA demostró que las películas se comportaron como semiconductores cuando el contenido de Nb fue menor o igual a 10.2 % atómico ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , soluciones sólidas y  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ) y de aislante o dieléctrico cuando la concentración de Nb fue mayor, ratificando la información dada por la evaluación de las propiedades ópticas. Además, en ninguna película se observó dependencia entre la capacitancia y la temperatura, lo cual es característico de materiales no ferroeléctricos; el valor de la capacitancia para las películas está alrededor de 50 pF, y por su magnitud es asociado al interior de los cristales.

Se dice que las películas con contenido de Nb igual o menor a 10.2 % atómico tienen comportamiento de semiconductor porque la conductividad eléctrica tanto en CC como en CA aumentó en 6 y 3 órdenes de magnitud, respectivamente, con el incremento de la temperatura. Si solo se supone el transporte electrónico, éste fue promovido tanto por el campo eléctrico aplicado como por la temperatura, lo cual es característico de los semiconductores [87]. En el

caso de los aislantes, la dependencia de la conductividad con la temperatura es menor respecto a los semiconductores, y por lo tanto la conductividad no es significativamente afectada por la temperatura tal como se observó en las películas con las fases  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  en el intervalo de temperaturas de medición.

En las películas con fases semiconductoras se observó que la temperatura tuvo efecto en la conductividad cuando era mayor a 100-150 °C, dependiendo de la fase, y esta observación se hizo más evidente en los datos obtenidos de las mediciones en CA. Es posible que los valores de conductividad obtenidos a temperaturas menores estén asociados con las impurezas en la superficie de las películas, las cuales son eliminadas (desorbidas o evaporadas) con el aumento de la temperatura como proponen Hassanien y Akl [95]. En las curvas de conductividad en CC en función de la temperatura de las películas semiconductoras puede observarse que hay un máximo entre 100 y 125 °C, y ese cambio de signo de pendiente no puede ser atribuido a alguna transformación de fase porque a esas temperaturas no ocurre ninguna, inclusive para la película de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ; esto fue corroborado para una película de solución sólida con la evaluación in-situ de la evolución estructural durante tratamientos térmicos por DRX (sección 4.1.2.1.2). Se considera que los valores veraces de conductividad son los reportados a partir de 150 °C.

Al comparar la película de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con las de solución sólida, puede observarse que la conductividad de la película del óxido es mayor a las otras dos entre 200 y 250 °C en CC y entre 150 y 200 °C en CA; a mayores temperaturas la conductividad de las películas de óxido de bismuto se hace menor por la transformación de fase desde  $\delta\text{-}$  a  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , esta última tiene menor conductividad que la fase de red fcc [26]. Al comparar las películas de soluciones sólidas y de  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , todas de estructura tipo fluorita, puede decirse que la conductividad disminuye con el aumento del contenido de Nb, esa disminución no es debida a cambios en la energía de activación, porque todas estas películas tienen valor similar de  $E_a$ ; así que la explicación más probable es la distorsión de las subredes catiónica y aniónica por la sustitución de  $\text{Bi}^{3+}$  por  $\text{Nb}^{5+}$ , debido a la tendencia del oxígeno a saturar los enlaces del Nb para formar los octaedros  $\text{NbO}_6$  y a la ocupación de las vacancias aniónicas por  $\text{O}^{2-}$  para neutralizar el exceso de carga positiva de manera tal que disminuyen los sitios disponibles para la migración de los iones. Las comparaciones descritas pueden observarse en la Figura 108.



**Figura 108.** Gráficos tipo Arrhenius de la conductividad eléctrica en CC y CA de las películas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Nb 0W) y de las fases de estructura tipo fluorita: Soluciones sólidas con 5.1 y 6.6 % at. de Nb (Nb 20 y 30W, respectivamente) y  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  (Nb 50W).

Además, en las películas semiconductoras se observó que la conductividad en CC es menor que la estimada a partir de mediciones en CA en dos o tres órdenes de magnitud, comparando a temperaturas mayores a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este incremento de la conductividad en CA se atribuye a la contribución iónica, tal como Ling et al. [5] lo reportan; estos autores lograron diferenciar las contribuciones electrónica e iónica e indican que la conductividad iónica es significativamente mayor que la electrónica y los justifican por la formación de canales alrededor de los aniones de  $\text{Bi}^{3+}$  que quedan con déficit de oxígeno (canales de Birich), y éstos son “caminos” que facilitan el movimiento de los iones. Además, la polarización de las muestras durante las mediciones en CC bloquea el flujo de iones que podría haber inclusive incrementando la temperatura, en consecuencia la contribución iónica a la conductividad eléctrica total es casi despreciable; mientras que el cambio de polaridad del potencial aplicado en las mediciones CA evita la polarización del material y entonces los iones pueden fluir incrementando la conductividad total, esta es otra razón por la cual las conductividades en CA son mayores que en CC.

La similitud entre las energías de activación para la conducción eléctrica y el movimiento o salto de portadores entre las películas permite decir que las películas semiconductoras son conductores iónicos, porque esta similitud en materiales nanocristalinos ocurre cuando los

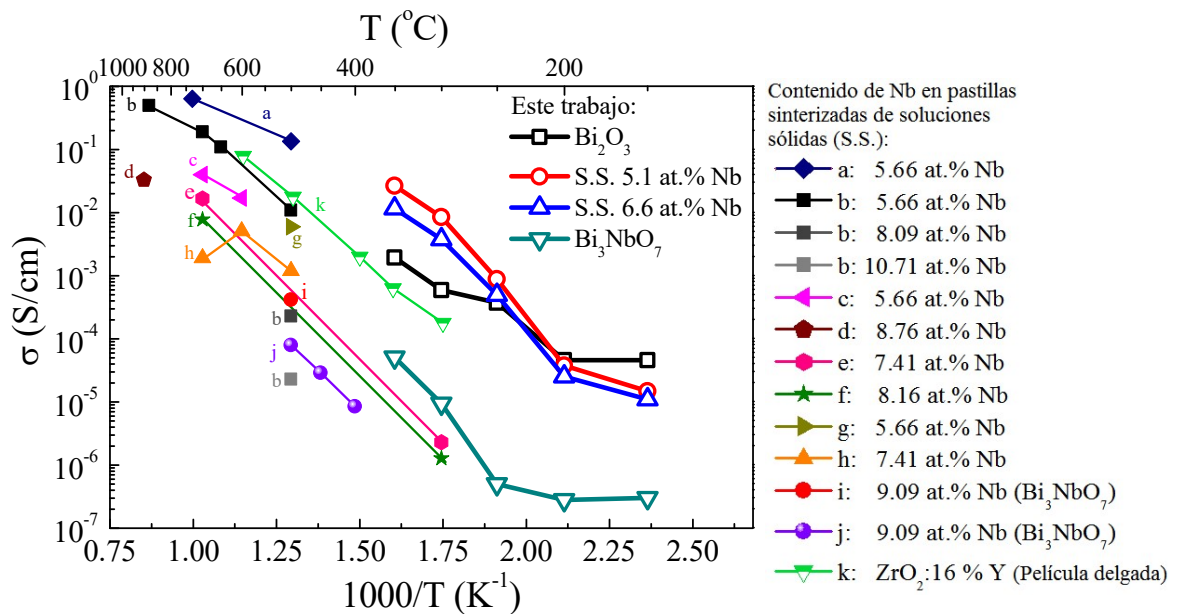
portadores libres deslocalizados, tales como iones o vacancias, tienen una alta movilidad a través de fronteras de grano ganando el dominio del proceso de conducción eléctrica y haciendo que la conductividad mayoritaria sea la iónica [138]. Los gráficos de  $-Z_{im}$  en función de la frecuencia confirmaron la mayor conductividad iónica de la película con la menor cantidad de Nb, porque para una misma temperatura el máximo de la curva se ubica a una mayor frecuencia respecto a las curvas de las otras películas, y esto se interpreta como una mayor frecuencia de salto de los portadores.

Los valores de las conductividades eléctricas tanto en CC como en CA son muy cercanos a los reportados en la literatura, comparando a las mayores temperaturas de medición del presente trabajo y proyectando las curvas hasta 500 – 700 °C, intervalo de temperaturas más comúnmente reportado; aunque se debe considerar que algunas mediciones no llegaron a esas temperaturas porque podrían haber transformaciones de fases. En la Figura 109 se muestra la comparación entre los valores de conductividad eléctrica en CA reportados de muestras de soluciones sólidas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con estructura cristalina del tipo II, diferentes concentraciones de Nb y en forma de pastillas, y las conductividades en CA de las fases:  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, soluciones sólidas con 5.1 y 6.6 % at. Nb y Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> con estructura tipo II, obtenidas en el presente trabajo. También se incluyen las conductividades de una película de YSZ, electrolito sólido comúnmente usado, para demostrar que los valores de conductividad de las películas S2 Nb 0, 20, 30 y 50 W son comparables a los de otros conductores iónicos, lo que las hace potenciales candidatas como electrolitos sólidos alternativos. Todos los valores de conductividad están en función de la temperatura.

En la Figura 109 puede observarse los valores de conductividad obtenidos en este trabajo son mayores a algunos de los valores reportados para soluciones sólidas con concentraciones de Nb semejantes y el niobato Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> de estructura tipo II. Esto se debe a que la mayoría de las conductividades reportadas corresponden a muestras en forma de pastillas, las cuales se formaron por sinterización a alta temperatura (~1300 °C) y cuyo tamaño de grano es micrométrico, mientras que las películas obtenidas en este trabajo son nanocristalinas. Kosacki et al. [134] y Bellino et al. [133, 138] reportaron y demostraron que el tamaño de grano y cristal tiene un efecto importante sobre la conductividad eléctrica, la relación es inversamente proporcional. Tamaños de cristal nanométricos implican que el ancho de las fronteras de grano sea comparable al tamaño de grano, entonces la fracción volumétrica de las fronteras de grano



en materiales nanocrystalinos será significativamente mayor con respecto a los materiales microcrystalinos. En un régimen nanométrico se espera que la conductividad por las fronteras de grano domine, debido a que la difusividad de los portadores, incluyendo los iones y vacancias, por las fronteras de grano es mayor; y, si el volumen que ocupan las fronteras intergranulares es considerable, entonces el mecanismo de transporte que dominará será el salto de portadores a lo largo de las fronteras. En las muestras de este trabajo se comprueba el dominio del flujo de portadores por las fronteras de grano con la presencia de un solo semicírculo en los diagramas de Nyquist, tal como describen Bellino et al. [133].



**Figura 109.** Comparación entre los valores de conductividad eléctrica en CA como función de la temperatura de las fases con estructura tipo fluorita obtenidas como películas delgadas en el presente trabajo:  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , soluciones sólidas (S.S.) con 5.1 y 6.6 % at. Nb y  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , y los valores de diferentes muestras de soluciones sólidas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reportados por: a [1], b [140], c [41], d [5], e [7], f [6], g [3], h [4], i [44], j [36], y de una película delgada de YSZ (k [134]).

Las películas de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  se comportaron como aislantes o dieléctricos, la diferencia entre la conductividad en CC y CA para todas las temperaturas es de un orden de magnitud, que pudiese ser explicado por la diferencia entre resistividades de las puntas y cables de los equipos usados en ambas técnicas, y no por una contribución iónica. Se debe recordar que estos materiales desde el punto de vista electrónico son de interés por su alta constante dieléctrica, por lo que era de esperarse que sus conductividades fueran muy bajas, casi en el límite de la clasificación de semiconductores y aislantes propuesta por Pávlov [83]. Otra

indicación del comportamiento de dieléctrico es la constante de tiempo, en ambas películas fue entre 5-10 ms para casi todas las temperaturas, estos valores son mayores que los reportados para conductores iónicos en tres órdenes de magnitud. La mínima frecuencia de medición fue 100 Hz que equivale a que cada ciclo tuvo una duración de 1 ms, esto significa que los materiales no lograban la relajación dieléctrica, permanecían polarizados durante los cambios de ciclo. Ese largo tiempo de relajación es característico de un material dieléctrico que sea candidato para ser usado en capacitores metal-aislante-metal.

Es importante tener en consideración que la diferencia entre las conductividades de los óxidos estudiado en este trabajo también dependerá de las interfases presentes en cada unión electrodo-película y las interfaces dentro de cada película (granos, cristales), porque las diferentes estructuras cristalinas pertenecientes a las fases que se han venido describiendo involucran interacciones distintas entre cristales, granos e inclusive con el electrodo metálico usado para contacto eléctrico. Entonces, las propiedades eléctricas tendrán una dependencia tanto del comportamiento intrínseco de cada material como de la interacción con los electrodos metálicos.

De acuerdo al diagrama de bandas de valencia y conducción respecto a los potenciales de reducción y oxidación del agua (Figura 106), los óxidos ternarios de bismuto y niobio tienen un sobrepotencial tanto para la reacción de reducción del agua como para la oxidación, porque las BV se ubica a potenciales más positivos que el de oxidación del agua ( $H_2O/O_2$ ) y las BC se posicionan en potenciales más negativos que el de reducción del agua ( $H^+/H_2$ ); estos sobrepotenciales son un requisito energético para que las reacciones redox del agua sean catalizadas por semiconductores, porque cuando el semiconductor es irradiado se forma el par  $e^-h^+$ , cuyos componentes participarían en las reacciones redox del agua si no se recobinan. No obstante, si los sobrepotenciales son muy grandes la eficiencia es disminuida [105]. Según los valores de las posiciones de las BC todos los óxidos ternarios de Bi y Nb presentes en las películas tienen un sobrepotencial sobre la reacción de la producción de los aniones radicales  $O_2^{\cdot-}$  a pH=6.5. A menores valores de pH ese sobrepotencial no existiría porque el potencial de la mencionada reacción,  $E(O_2/O_2^{\cdot-}) = -0.33$  V, es independiente del pH, y la posición de la BC de los óxidos se haría menos negativa. Según las posiciones de las BV, solo los niobatos  $Bi_3NbO_7$ ,  $Bi_5Nb_3O_{15}$  y  $BiNbO_4$  tienen un sobrepotencial respecto a la reacción de formación de radicales  $\bullet OH$  los cuales son primordiales para la degradación de las moléculas orgánicas;

entonces, solo estos tres niobatos de bismuto podrían ser usados también para la degradación de colorantes, medicamentos y demás moléculas contaminantes, al menos a  $\text{pH}=6.5$ .

Hay otros aspectos relevantes para considerar si serán eficientes o no que no fueron determinados en este trabajo, entre los cuales se encuentra el tiempo y lugar de recombinación del par  $e^-h^+$ ; la peor situación es que la recombinación ocurra antes de llegar a la superficie del semiconductor, porque entonces los portadores no llegarán a los sitios activos donde ocurren las reacciones. Por otro lado, el ancho de brecha de energía prohibida en las películas de niobatos de bismuto, que son mayores a 3.1 eV, es una limitación que haría ineficiente el uso de estos materiales como catalizadores para producción de hidrógeno por fotólisis del agua porque requerirían radiación UV para obtener un combustible para generar energía a través de un proceso amigable con el ambiente; no obstante, esto no sería una limitación para la descontaminación de agua y aire.

Se sugiere para trabajos futuros que se aumente la proporción volumétrica de oxígeno dentro del sistema de depósito durante el crecimiento de las películas especialmente cuando las potencias aplicadas al blanco metálico sean mayores a 70W para un blanco de 2" de diámetro, para garantizar la oxidación completa tanto del Bi como del Nb. Además se recomienda probar otras configuraciones geométricas para las mediciones de propiedades eléctricas de forma que se puedan calcular otras inmitancias y la función dieléctrica en el intervalo de frecuencias correspondientes a ondas de radio y menores inclusive, para verificar si estos óxidos ternarios de bismuto y niobio son de alta constante dieléctrica al ser cristalinos y sintetizados como películas delgadas, y así comparar esa propiedad con la literatura. Las otras inmitancias pueden dar información adicional como por ejemplo obtener información del interior y frontera de grano con el gráfico de la parte imaginaria del módulo complejo ( $M_{im}$ ) en función de la frecuencia, aun cuando en el diagrama Nyquist se vea un solo semicírculo; o la verificación de la conducción iónica utilizada por Castro et al. [44] al hacer un gráfico tipo Arrhenius de las frecuencias correspondientes a los máximos de  $M_{im}$  para la determinación de la energía de activación del transporte iónico. Para determinar estas otras cantidades extraídas de las mediciones de impedancia se requiere la configuración geométrica de los electrodos metálicos semejanado un capacitor de placas paralelas, porque cuando la medición se hace superficialmente se dificultan estos cálculos. También, se recomienda la evaluación detallada de cada una de las fases como fotocatalizadores, esto implica la determinación del espesor óptimo, mediciones en diferentes

pH, el dopado con otros elementos como ya se ha reportado en polvos, uso de co-catalizadores metálicos o la producción de heterouniones con otros materiales de menor ancho de brecha para disminuir el  $E_g$  de los fotocatalizadores y que sea más viable el uso de luz visible o solar.

Aunque este proyecto consistió en la síntesis de diferentes fases del sistema ternario Bi-Nb-O como películas delgadas y su respectiva caracterización composicional, estructural, y de propiedades ópticas y eléctricas, se considera relevante puntualizar la posible funcionalidad de las fases obtenidas, dejando así antecedentes y una ventana abierta para futuros trabajos de investigación dirigidos a la ciencia aplicada. Las soluciones sólidas y el niobato  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ , fases con estructura cristalina basada sobre la estructura del tipo fluorita con deficiencia aniónica (tipo II), como película delgada son candidatas para su aplicación como electrolitos sólidos en micro SOFCs de temperaturas intermedias (400-600 °C) o sensores de oxígeno, por su alta conductividad eléctrica y estabilidad estructural a las mencionadas temperaturas, y en especial por la contribución mayoritaria de la conductividad iónica. En el caso de la fase  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y la mezcla de los polimorfos  $\alpha$ - +  $\beta$ - $\text{BiNbO}_4$  como películas delgadas podrían ser usadas como dieléctricos en capacitores que formen parte de microcircuitos electrónicos. En el área de procesos fotoinducidos, las fases  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  podrían considerarse como posibles fotocatalizadores para la degradación de moléculas orgánicas bajo radiación UV, porque la posición de sus bandas electrónicas garantizan sobrepotenciales, al menos en pH = 6.5, respecto a las reacciones de formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  y  $\text{O}_2^{\bullet-}$  los cuales son necesarios para el proceso de degradación, aunque otros aspectos del tipo cinético deben ser considerados.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

La síntesis de óxidos ternarios de Bi y Nb por una técnica asistida por plasma para el depósito de películas delgadas demuestra que hay métodos alternativos a los convencionales en estado sólido, permitiendo obtener compuestos ternarios o hasta más complejos en escalas nanométricas, requerimiento cada vez más común para el desarrollo de la tecnología. El uso de una técnica de crecimiento de películas podría representar un control más preciso de la composición, y el ahorro en tiempo en comparación con los métodos químicos convencionales.

Como conclusiones puntuales de este proyecto de investigación se tienen las siguientes:

- La técnica de co-depósito por pulverización catódica con magnetrón a partir de dos blancos con fuentes de energía independientes permitió la síntesis, como películas delgadas, de las siguientes fases: soluciones sólidas con estructura tipo II (fcc) con contenidos de Nb entre 4-6% atómico,  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y mezcla de los polimorfos de  $\text{BiNbO}_4$ , todo pertenecientes al sistema pseudobinario  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- El control de la composición para la síntesis de los óxidos de Bi y Nb logrado por pulverización catódica en co-depósito es preciso.
- La potencia aplicada al blanco de Nb fue la condición de depósito determinante de la composición, estructura y propiedades de las películas.
- La naturaleza amorfa del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hasta 400 °C influye sobre la cristalinidad de las películas, por eso se hace necesario un recocido posterior del depósito a 600 °C para lograr obtener fases cristalinas cuando el porcentaje atómico de Nb se hace mayor a 10.2%.
- La reproducibilidad se logra fácilmente cuando la relación Nb/Bi es menor a 1. A mayores valores de Nb/Bi, y consecuentemente de la concentración de Nb, se hace más difícil la reproducibilidad de las fases obtenidas por la complejidad del sistema pseudobinario  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .
- La espectrofotometría de transmisión y reflexión en el intervalo UV-Visible permitió la caracterización del coeficiente de absorción de valores menores a  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  en las películas con niobatos de una composición. La sensibilidad de esta técnica fue mayor en la región de menores energías respecto a la elipsometría espectroscópica.

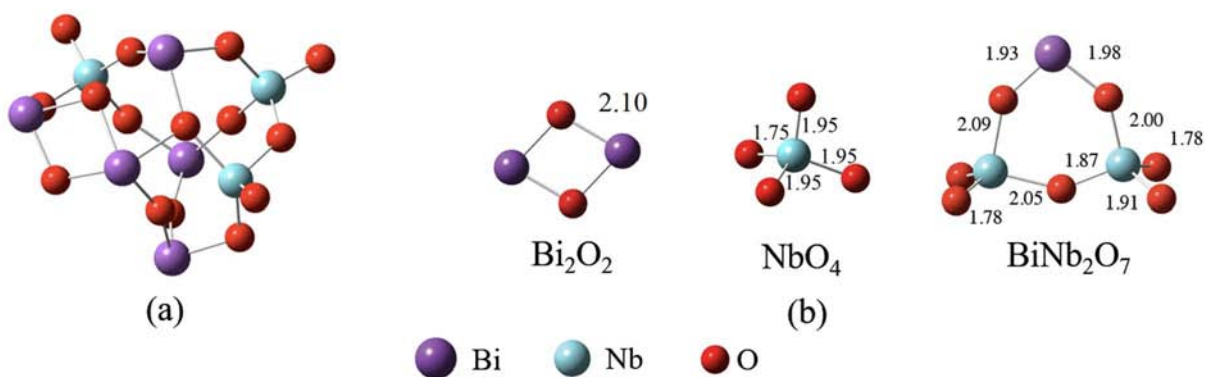
- Las películas obtenidas de soluciones sólidas y del  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  con estructura tipo II tienen anchos de brecha prohibida entre 2.49 y 3.12 eV, dentro del intervalo de luz visible; mientras que aquellas con mayor contenido de Nb,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$ , tienen  $E_g$  mayores que 3.26 eV.
- Las películas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , soluciones sólidas y  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  pueden considerarse como conductores iónicos, mientras que las otras fases  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  como aislantes. Ninguna de estas películas mostró comportamiento ferroeléctrico.
- La ubicación de las bandas de valencia y conducción de los niobatos obtenidos respecto a las reacciones redox del agua y de formación de radicales  $\bullet\text{OH}$  indican que solo los niobatos  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  y  $\text{BiNbO}_4$  en películas son materiales candidatos para aplicaciones de fotocatalisis al menos en  $\text{pH}=6.5$ , y en las cuales no sea un impedimento el uso de radiación UV.

## APÉNDICE A. BREVE DESCRIPCIÓN DEL CÁLCULO TEÓRICO DE LOS MODOS VIBRACIONALES ACTIVOS EN ESPECTROSCOPIA RAMAN Y DE INFRARROJO DEL $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ .

A continuación se detallan los resultados del cálculo teórico del espectro Raman del compuesto  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ . Las longitudes de enlace y posiciones de los cationes considerada para el cálculo fueron las reportadas por Tahara et al. [38] quienes determinaron estos datos por el refinamiento del patrón de difracción de neutrones. Estos investigadores consideraron que la estructura del  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  está relacionada a la de las fases tipo Aurivillius, las cuales están conformadas por capas del grupo  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^-$  unidas a otras capas conformadas por otros grupos moleculares, como se explicó en la sección 1.3.4.1. El  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  está conformado por capas de los grupos:  $|(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{NbO}_4)^{3-}| |(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{BiNb}_2\text{O}_7)^{1-}|$ .

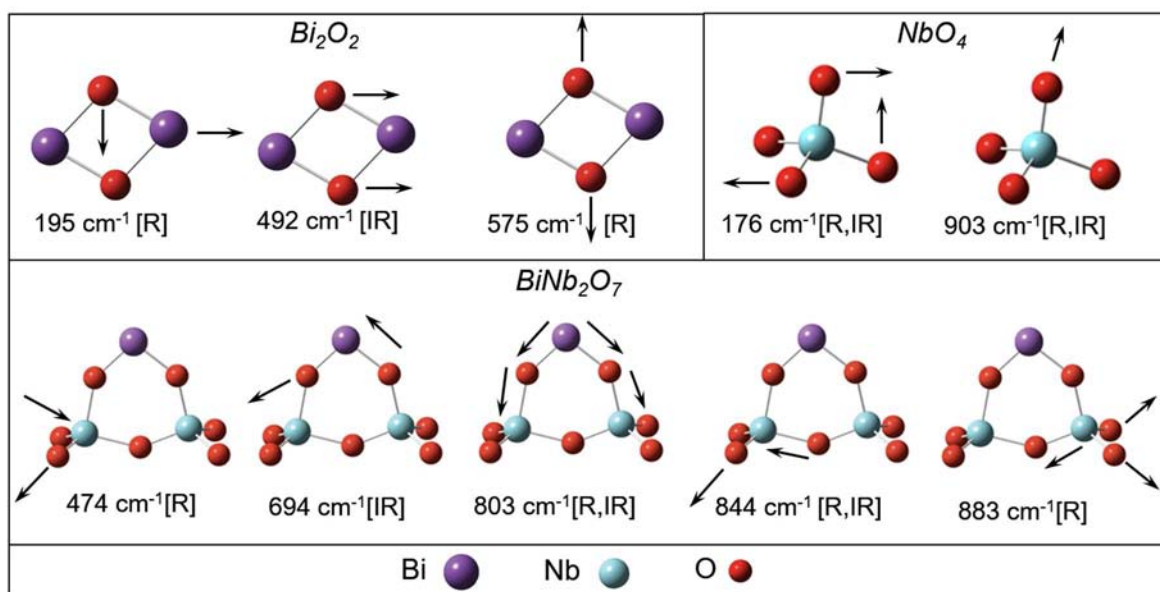
El primer paso fue evaluar la interacción entre las capas, la cual no resultó muy fuerte, no se origina una banda importante en el espectro. A partir de este resultado se decidió optimizar la geometría del compuesto; estos los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian 09 [151]. La geometría del modelo fue totalmente optimizada con el funcional B3LYP (*Becke three parameter hybrid Lee-Yang-Parr*) [152-154] usando LANL2DZ (*Los Alamos ECP plus DZ on Na-La*) para los átomos metálicos y los conjunto bases D5DV para los átomo ligeros [155-157]. Con el fin de verificar los mínimos optimizados, se realizó el análisis de armónicos, y los mínimos locales fueron identificados (cero frecuencias imaginarias).

Se intentó optimizar el  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  tratando de mantener la estructura como un sólido pero no se logró; sin embargo, se consiguió una geometría de molécula óptima, mostrada en la Figura A.1 (a), y el espectro que arrojó no coincide con los datos experimentales (no mostrado). Entonces, se procedió a optimizar la geometría de los grupos moleculares por separado y sus respectivos espectros Raman, asumiendo que en estado sólido las posiciones de las señales en el espectro no cambiarían. Las geometrías optimizadas se muestran en la Figura A.1 (b) e incluyen las longitudes de enlace optimizadas en Å.



**Figura A.1.** Geometría optimizada de: (a) molécula de  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ , (b) los grupos moleculares del niobato  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ :  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NbO}_4$  y  $\text{BiNb}_2\text{O}_7$ . Unidades de longitudes de enlace: Å.

Los desplazamientos atómicos de los grupos moleculares del  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  que dan origen a cada modo vibracional activo tanto en dispersión Raman como en infrarrojo son presentados en la Figura A.2.



**Figura A.2.** Desplazamientos atómicos correspondientes a las principales frecuencias Raman [R] e infrarrojo [IR] calculadas.



## CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA

- Osmary Depablos-Rivera, Juan C. Medina, Monserrat Bizarro, Ana Martínez, Andreas Zeinert, Sandra E. Rodil. *Synthesis and properties of  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  thin films prepared by dual co-sputtering*, Journal of Alloys and Compounds, 695, (2017), 3704-3713, Citas: 1.
- Roberto Mirabal-Rojas, Osmary Depablos-Rivera, Sitaramanjaneya M. Thalluri, Juan C. Medina, Monserrat Bizarro, Jonatan Perez-Alvarez, Sandra E. Rodil, Andreas Zeinert. *Effect of the KOH chemical treatment on the optical and photocatalytic properties of  $\text{BiVO}_4$  thin films*. Applied Physics A, 122 (4), (2016), 325, Citas: 1.
- J. C. Medina, M. Bizarro, C. L. Gomez, O. Depablos-Rivera, R. Mirabal-Rojas, B. M. Monroy, A. Fonseca-Garcia, J. Perez-Alvarez, S. E. Rodil. *Sputtered bismuth oxide thin films as a potential photocatalytic material*. Catalysis Today. 266, (2016), 144-152, Citas: 4.
- Roberto Mirabal-Rojas, Osmary Depablos-Rivera, Celia L. Gómez, Abril Fonseca-Garcia, Juan C. Medina, Cecilia C. Barrera-Ortega, Jonatan Pérez-Alvarez, Stephen Muhl, Enrique Camps, Sandra E. Rodil. *Reduction of the coefficient of friction of niobium nitride coatings by the addition of bismuth*. Vacuum 125, (2016), 146-153, Citas: 1.
- Sitaramanjaneya Mouli Thalluri, Roberto Mirabal Rojas, Osmary Depablos Rivera, Simelys Hernandez, Nunzio Russo, Sandra E. Rodil. *Chemical induced porosity on  $\text{BiVO}_4$  films produced by double magnetron sputtering to enhance the photo-electrochemical response*, Physical Chemistry Chemical Physics 17 (27), (2015), 17821-17827, Citas: 5.
- Celia L. Gomez, Osmary Depablos-Rivera\*, Phaedra Silva-Bermudez, Stephen Muhl, Andreas Zeinert, Michael Lejeune, Stephane Charvet, Pierre Barroy, Enrique Camps, Sandra E. Rodil. *Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases*, Thin Solid Films 578, (2015), 103-112, \*Autor para Correspondencia. Citas: 8.
- Celia L Gomez, Osmary Depablos-Rivera, Juan C Medina, Phaedra Silva-Bermudez, Stephen Muhl, Andreas Zeinert, Sandra E Rodil. *Stabilization of the delta-phase in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films*, Solid State Ionics 255, (2014), 147-152, Citas: 18.

## CONGRESOS, BECAS Y RECONOCIMIENTOS

**Congresos** en los que se presentó información relacionada a este proyecto de investigación:

- Osmar Depablos-Rivera, Jonatan Pérez-Alvarez, Stephane Charvet, Michaël Lejeune, Sandra E. Rodil. *Electrical properties of BiNbO thin films deposited by dual co-sputtering* (Oral). 44th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, American Vacuum Society. San Diego - California, EEUU. 24-28/04/2017.
- Osmar Depablos-Rivera, Sandra E. Rodil. *Study of the structure, composition and optical properties of Bi-Nb-O thin films prepared by co-sputtering* (Oral). IX International Conference on Surface Materials and Vacuum. Mazatlán, Sinaloa. México. 26-30/09/2016.
- Osmar Depablos-Rivera, Ana Martínez, Sandra E. Rodil. *Structural and compositional study of bismuth niobium oxide thin films prepared by co-sputtering* (Oral). XXV International Materials Research Congress, Sociedad Mexicana de Materiales / Materials Research Society. Cancún - Quintana Roo, México. 14-18/08/2016.
- Osmar Depablos-Rivera, Andreas Zeinert, Sandra E. Rodil. *Structural and optical properties of bismuth niobium oxide thin films prepared by co-sputtering* (Póster). XXV International Materials Research Congress, Sociedad Mexicana de Materiales / Materials Research Society. Cancún - Quintana Roo, México. 14-18/08/2016.
- Osmar Depablos-Rivera, Sandra E. Rodil. *Structural and Optical Properties of  $Bi_xNb_yO_z$  Films Deposited by Co-sputtering* (Oral). 43th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, American Vacuum Society. San Diego - California, EEUU. 25-29/04/2016.
- Osmar Depablos-Rivera, Sandra E. Rodil. *Bismuth niobium oxides films prepared by co-sputtering* (Oral), 7th International Conference on Innovations in Thin Film Processing and Characterization, Société Française du Vide. Nancy-Lorraine, Francia. 16-20/11/2015.

**Becas y Reconocimientos** recibidos durante los estudios de doctorado:

- 2016: Segundo lugar en sesión de carteles en el XXV International Materials Research Congress, Cancún – México. Agosto, 2016.
- 2015: Reconocimiento “Michel Cantarel” al estudiante, por la Sociedad Francesa de Vacío (SFV) durante la 7<sup>th</sup> International Conference on Innovations in Thin Films Processing and Characterization. Nancy – Lorraine, Francia. Noviembre, 2015.
- 2013: Beca CONACYT-OEA-AMEXID para Estudiantes latinoamericanos de Posgrado en México.
- 2013 – 2017: Beca de Doctorado, por la Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), México.

## REFERENCIAS

1. Yaremchenko, A.A., V.V. Kharton, E.N. Naumovich y A.A. Vecher, *Oxygen ionic transport in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based oxides: The solid solutions  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$* . Journal of Solid State Electrochemistry, 2 (3), (1998), 146-149.
2. Takahashi, T. y H. Iwahara, *Oxide Ion Conductors Based on Bismuthsesquioxide*. Materials Research Bulletin, 13 (12), (1978), 1447-1453.
3. Azad, A.M., S. Larose y S.A. Akbar, *Bismuth Oxide-Based Solid Electrolytes for Fuel-Cells*. Journal of Materials Science, 29 (16), (1994), 4135-4151.
4. Meng, G.Y., C.S. Chen, X. Han, P.H. Yang y D.K. Peng, *Conductivity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Based Oxide Ion Conductors with Double Stabilizers*. Solid State Ionics, 28, (1988), 533-538.
5. Ling, C.D., S. Schmid, P.E.R. Blanchard, V. Petricek, G.J. McIntyre, N. Sharma, A. Maljuk, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, M. Gutmann y R.L. Withers, *A (3+3)-Dimensional "Hypercubic" Oxide-Ionic Conductor: Type II  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$* . Journal of the American Chemical Society, 135 (17), (2013), 6477-6484.
6. Krok, F., I. Abrahams, M. Holdynski, A. Kozanecka-Szmigiel, M. Malys, M. Struzik, X. Liu y J.R. Dygas, *Oxide ion distribution and conductivity in  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$* . Solid State Ionics, 179 (21-26), (2008), 975-980.
7. Holdynski, M., M. Sintyureva, X. Liu, W. Wrobel, J.R. Dygas, M. Pisarek, R.M. Nix, F. Krok y I. Abrahams, *Phase and electrical behaviour in  $\text{Bi}_4\text{NbO}_{8.5}$* . Journal of Physics-Condensed Matter, 24 (4), (2012), 045904.
8. Ormerod, R.M., *Solid oxide fuel cells*. Chemical Society Reviews, 32 (1), (2003), 17-28.
9. Gurunathan, K. y P. Maruthamuthu,  *$\text{Bi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  as a photocatalyst: photocatalytic and photoelectrochemical studies*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2 (3), (1998), 176-180.
10. Zou, Z.G. y H. Arakawa, *Direct water splitting into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 158 (2-3), (2003), 145-162.
11. Muktha, B., J. Darriet, G. Madras y T.N.G. Row, *Crystal structures and photocatalysis of the triclinic polymorphs of  $\text{BiNbO}_4$  and  $\text{BiTaO}_4$* . Journal of Solid State Chemistry, 179 (12), (2006), 3919-3925.
12. Zhang, G.K., J.L. Yang, S.M. Zhang, Q. Xiong, B.B. Huang, J.T. Wang y W.Q. Gong, *Preparation of nanosized  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  and its visible-light photocatalytic property*. Journal of Hazardous Materials, 172 (2-3), (2009), 986-992.
13. Wang, L., W.Z. Wang, M. Shang, S.M. Sun, W.Z. Yin, J. Ren y J. Zhou, *Visible light responsive bismuth niobate photocatalyst: enhanced contaminant degradation and hydrogen generation*. Journal of Materials Chemistry, 20 (38), (2010), 8405-8410.
14. Guo, Y.N., L. Chen, F.Y. Ma, S.Q. Zhang, Y.X. Yang, X. Yuan y Y.H. Guo, *Efficient degradation of tetrabromobisphenol A by heterostructured  $\text{Ag}/\text{Bi}_3\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  material under the simulated sunlight irradiation*. Journal of Hazardous Materials, 189 (1-2), (2011), 614-618.
15. Nisar, J., B.C. Wang, B. Pathak, T.W. Kang y R. Ahuja, *Mo- and N-doped  $\text{BiNbO}_4$  for photocatalysis applications*. Applied Physics Letters, 99 (5), 2011, 050919.
16. Ai, Z.H., W.K. Ho y S. Lee, *A stable single-crystal  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  nanoplates superstructure for effective visible-light-driven photocatalytic removal of nitric oxide*. Applied Surface Science, 263, (2012), 266-272.
17. Hou, J.G., R. Cao, Z. Wang, S.Q. Jiao y H.M. Zhu, *Hierarchical nitrogen doped bismuth niobate architectures: Controllable synthesis and excellent photocatalytic activity*. Journal of Hazardous Materials, 217, (2012), 177-186.
18. Ullah, R., H.M. Ang, M.O. Tade y S.B. Wang, *Synthesis of doped  $\text{BiNbO}_4$  photocatalysts for removal of gaseous volatile organic compounds with artificial sunlight*. Chemical Engineering Journal, 185, (2012), 328-336.

19. Gan, H.H., G.K. Zhang y H.X. Huang, *Enhanced visible-light-driven photocatalytic inactivation of Escherichia coli by  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  composites*. Journal of Hazardous Materials, 250, (2013), 131-137.
20. Gomez, C.L., O. Depablos-Rivera, J.C. Medina, P. Silva-Bermudez, S. Muhl, A. Zeinert y S.E. Rodil, *Stabilization of the delta-phase in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films*. Solid State Ionics, 255, (2014), 147-152.
21. Chattopadhyay, S., P. Ayyub, R. Pinto y M.S. Multani, *Synthesis of thin films of polycrystalline ferroelectric  $\text{BiNbO}_4$  on Si by pulsed laser ablation*. Journal of Materials Research, 13 (05), (1998), 1113-1116.
22. Park, J.-H., S.-G. Yoon, H.-D. Kang, J.-W. Lee, W.-C. Kim, S.-T. Lim, S.-H. Sohn, J.-S. Moon, H.-J. Jin, H.-M. Jung, S.-E. Lee y Y.-K. Chung, *Structural and Dielectric Properties of Cubic Fluorite  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  Thin Films As-Deposited at 298 K by PLD for Embedded Capacitor Applications*. Journal of The Electrochemical Society, 153 (10), (2006), F225-F227.
23. Cho, K.-H., C.-H. Choi, Y.H. Jeong, S. Nahm, C.-Y. Kang, S.-J. Yoon y H.-J. Lee, *Structural and Electrical Properties of  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  Thin Films for MIM Capacitors with Low Processing Temperatures*. Journal of The Electrochemical Society, 155 (8), (2008), G148-G151.
24. Seong, T.G., K.H. Cho, J.Y. Choi, S. Nahm, C.Y. Kang, S.J. Yoon y J.H. Kim, *Effects of oxygen pressure and Mn-doping on the electrical and dielectric properties of  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  thin film grown by pulsed laser deposition*. Journal of Physics D-Applied Physics, 42 (17), (2009), 175402.
25. Nishimura, K., T. Yabumoto, A. Yuasa, N. Fujita, H. Ito, N. Miura, S. Matsumoto y H. Matsumoto, *Preparation and Evaluation of Bi Doped  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Oxide Thin Films*. Journal of the Vacuum Society of Japan, 54 (5), (2011), 325 - 327.
26. Harwig, H.A. y A.G. Gerards, *Polymorphism of Bismuth Sesquioxide*. Thermochemica Acta, 28 (1), (1979), 121-131.
27. Gomez, C.L., O. Depablos-Rivera, P. Silva-Bermudez, S. Muhl, A. Zeinert, M. Lejeune, S. Charvet, P. Barroy, E. Camps y S.E. Rodil, *Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases*. Thin Solid Films, 578, (2015), 103-112.
28. Fan, H.T., S.S. Pan, X.M. Teng, C. Ye y G.H. Li, *Structure and thermal stability of delta- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  thin films deposited by reactive sputtering*. Journal of Physics D-Applied Physics, 39 (9), (2006), 1939-1943.
29. Leontie, L., M. Caraman, M. Alexe y C. Harnagea, *Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films*. Surface Science, 507, (2002), 480-485.
30. Dinnebier, R.E., R.M. Ibberson, H. Ehrenberg y M. Jansen, *The Crystal Structures of the Binary Mixed Valence Compound  $\text{Bi(III)}_3\text{Bi(V)}\text{O}_7$  and Isotypic  $\text{Bi}_3\text{SbO}_7$  as Determined by High Resolution X-Ray and Neutron Powder Diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 163 (1), (2002), 332-339.
31. Prakash, A.S., C. Shivakumara, M.S. Hegde, L. Dupont y J.M. Tarascon, *Synthesis of non-stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{O}_{4-x}$  by oxidative precipitation*. Materials Research Bulletin, 42 (4), (2007), 707-712.
32. Nico, C., T. Monteiro y M.P.F. Graça, *Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects*. Progress in Materials Science, 80, (2016), 1-37.
33. Nowak, I. y M. Ziolk, *Niobium compounds: Preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis*. Chemical Reviews, 99 (12), (1999), 3603-3624.
34. Roth, R.S. y J.L. Waring, *Phase Equilibrium Relations in Binary System Bismuth Sesquioxide-Niobium Pentoxide*. Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A: Physics and Chemistry, 66 (6), (1962), 451-463.
35. Zhou, W., D.A. Jefferson y J.M. Thomas, *Defect Fluorite Structures Containing  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - the System  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$* . Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 406, (1986), 173-182.

36. Wang, X.P., G. Corbel, S. Kodjikian, Q.F. Fang y P. Lacorre, *Isothermal kinetic of phase transformation and mixed electrical conductivity in  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$* . Journal of Solid State Chemistry, 179 (11), (2006), 3338-3346.
37. Ling, C.D. y M. Johnson, *Modelling, refinement and analysis of the "Type III" delta- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -related superstructure in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  system*. Journal of Solid State Chemistry, 177 (6), (2004), 1838-1846.
38. Tahara, S., A. Shimada, N. Kumada y Y. Sugahara, *Characterization of  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  by refinement of neutron diffraction pattern, acid treatment and reaction of the acid-treated product with n-alkylamines*. Journal of Solid State Chemistry, 180 (9), (2007), 2517-2524.
39. Ling, C.D., R.L. Withers, S. Schmid y J.G. Thompson, *A review of bismuth-rich binary oxides in the systems  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ , and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$* . Journal of Solid State Chemistry, 137 (1), (1998), 42-61.
40. Miida, R. y M. Tanaka, *A Modulated Structure in a Fluorite-Type Fast-Ion-Conductor Delta- $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$* . Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 29 (6), (1990), 1132-1138.
41. Joshi, A.V., S. Kulkarni, J. Nachlas, J. Diamond, N. Weber y A.V. Virkar, *Phase-Stability and Oxygen-Transport Characteristics of Ytria-Stabilized and Niobia-Stabilized Bismuth Oxide*. Journal of Materials Science, 25 (2B), (1990), 1237-1245.
42. Valant, M. y D. Suvorov, *Dielectric properties of the fluorite-like  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  solid solution and the tetragonal  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$* . Journal of the American Ceramic Society, 86 (6), (2003), 939-944.
43. Samoukhina, P., S. Kamba, S. Santhi, J. Petzelt, M. Valant y D. Suvorov, *Infrared and terahertz dielectric spectra of novel  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  microwave ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 25 (12), (2005), 3085-3088.
44. Castro, A., E. Aguado, J.M. Rojo, P. Herrero, R. Enjalbert y J. Galy, *The new oxygen-deficient fluorite  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ : Synthesis, electrical behavior and structural approach*. Materials Research Bulletin, 33 (1), (1998), 31-41.
45. Zhou, W., D.A. Jefferson y J.M. Thomas, *A New Structure Type in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  System*. Journal of Solid State Chemistry, 70 (1), (1987), 129-136.
46. Valant, M., B. Jancar, U. Pirnat y D. Suvorov, *The order-disorder transition in  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  fluorite-like dielectrics*. Journal of the European Ceramic Society, 25 (12), (2005), 2829-2834.
47. Pirnat, U., M. Valant, B. Jancar y D. Suvorov, *Formation characteristics of the commensurate fluorite-type  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  solid solution*. Chemistry of Materials, 17 (20), (2005), 5155-5160.
48. Kang, Y.J., T.H. Ghong, Y.W. Jung, J.S. Byun, S. Kim, Y.D. Kim, T.G. Seong, K.H. Cho y S. Nahm, *Optical properties of bismuth niobate thin films studied by spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, 518 (22), (2010), 6526-6530.
49. Takenaka, T., K. Komura y K. Sakata, *Possibility of new mixed bismuth layer-structured ferroelectrics*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 35 (9B), (1996), 5080-5083.
50. Guo, Y.N., L. Chen, X. Yang, F.Y. Ma, S.Q. Zhang, Y.X. Yang, Y.H. Guo y X. Yuan, *Visible light-driven degradation of tetrabromobisphenol A over heterostructured  $\text{Ag}/\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  materials*. Rsc Advances, 2 (11), (2012), 4656-4663.
51. Chen, L., W. Guo, Y.X. Yang, A. Zhang, S.Q. Zhang, Y.H. Guo y Y.N. Guo, *Morphology-controlled preparation and enhanced simulated sunlight and visible-light photocatalytic activity of  $\text{Pt}/\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  heterostructures*. Physical Chemistry Chemical Physics, 15 (21), (2013), 8342-8351.
52. Zhao, J., B.H. Yao, Q. He y T. Zhang, *Preparation and properties of visible light responsive  $\text{Y}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  photocatalysts for Ornidazole decomposition*. Journal of Hazardous Materials, 229, (2012), 151-158.
53. Zhang, S.Q., Y.X. Yang, Y.N. Guo, W. Guo, M. Wang, Y.H. Guo y M.X. Huo, *Preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/bismuth niobate heterojunctions*. Journal of Hazardous Materials, 261, (2013), 235-245.

54. Zhai, H.F., X. Qian, J.Z. Kong, A.D. Li, Y.P. Gong, H. Li y D. Wu, *Abnormal phase transition in BiNbO<sub>4</sub> powders prepared by a citrate method*. Journal of Alloys and Compounds, 509 (42), (2011), 10230-10233.
55. Plonska, M. y D. Czekaj, *Studies of Temperature and Fabrication Methods Influence on Structure and Microstructure of BiNbO<sub>4</sub> Microwave Electroceramics*. Archives of Metallurgy and Materials, 56 (4), (2011), 1169-1175.
56. Lisinska-Czekaj, A. y D. Czekaj, *Fabrication and Study of BiNbO<sub>4</sub> Ceramics*. High-Performance Ceramics Vii, Pts 1 and 2, 512-515, (2012), 1212-1217.
57. Czekaj, D., A. Lisinska-Czekaj, K. Osinska y K. Biernacki, *Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Excess on Morphology and Structure of BiNbO<sub>4</sub> Ceramics*. Archives of Metallurgy and Materials, 58 (4), (2013), 1317-1321.
58. Wang, N., M.Y. Zhao, Z.W. Yin y W. Li, *Low-temperature synthesis of  $\beta$ -BiNbO<sub>4</sub> powder by citrate sol-gel method*. Materials Letters, 57 (24-25), (2003), 4009-4013.
59. Dunkle, S.S. y K.S. Suslick, *Photodegradation of BiNbO<sub>4</sub> Powder during Photocatalytic Reactions*. Journal of Physical Chemistry C, 113 (24), (2009), 10341-10345.
60. Zhai, H., S. Shang, L. Zheng, P. Li, H. Li, H. Luo y J. Kong, *Efficient Visible-Light Photocatalytic Properties in Low-Temperature Bi-Nb-O System Photocatalysts*. Nanoscale Research Letters, 11 (1), (2016), 383.
61. Yu, R., A. Fan, M. Yuan, T. Li y J. Wang, *Observation of intrinsic emission in  $\square$ -BiNbO<sub>4</sub> available for excitation of both UV light and high energy irradiation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (34), (2016), 23702-23708.
62. Litimein, F., R. Khenata, S.K. Gupta, G. Murtaza, A.H. Reshak, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, M. Yousaf y P.K. Jha, *Structural, electronic, and optical properties of orthorhombic and triclinic BiNbO<sub>4</sub> determined via DFT calculations*. Journal of Materials Science, 49 (22), (2014), 7809-7818.
63. Balamurugan, C., D.W. Lee, A.R. Maheswari y M. Parmar, *Porous wide band gap BiNbO<sub>4</sub> ceramic nanopowder synthesised by low temperature solution-based method for gas sensing applications*. RSC Advances, 4 (97), (2014), 54625-54630.
64. Ding, K., B. Chen, Y. Li, Y. Zhang y Z. Chen, *Comparative density functional theory study on the electronic and optical properties of BiMO<sub>4</sub> (M = V, Nb, Ta)*. Journal of Materials Chemistry A, 2 (22), (2014), 8294-8303.
65. Cho, K.H., C.H. Choi, K.P. Hong, J.Y. Choi, Y.H. Jeong, S. Nahm, C.Y. Kang, S.J. Yoon y H.J. Lee, *Electrical properties of amorphous Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> thin film for RF MIM capacitors*. Ieee Electron Device Letters, 29 (7), (2008), 684-687.
66. Jeon, S.-Y., N.-J. Seong, J.-K. Ahn, H.-W. Lee y S.-G. Yoon, *Nanocluster deposition for oxide thin film growth at near room temperature*. Nanotechnology, 19 (43), (2008), 435305.
67. Lee, H.-W., H.-J. Cho y S.-G. Yoon, *Transparent Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> Dielectrics Grown on Flexible Polymer Substrates by Nanocluster Deposition*. Electrochemical and Solid-State Letters, 12 (11), (2009), G72-G74.
68. Onoue, M., T. Miyasako, E. Tokumitsu y T. Shimoda, *Observation of high dielectric constant of Bi-Nb-O<sub>x</sub> thin-film capacitors fabricated by chemical solution deposition process*. IEICE Electronics Express, 11 (16), (2014), 20140651-20140651.
69. Inoue, S., T. Ariga, S. Matsumoto, M. Onoue, T. Miyasako, E. Tokumitsu, N. Chinone, Y. Cho y T. Shimoda, *Investigation of solution-processed bismuth-niobium-oxide films*. Journal of Applied Physics, 116 (15), (2014), 154103.
70. Tomoki, A., I. Satoshi, M. Shin, O. Masatoshi, M. Takaaki, T. Eisuke y S. Tatsuya, *High-relative-dielectric-constant bismuth-niobium-oxide films prepared using Nb-rich precursor solution*. Japanese Journal of Applied Physics, 54 (9), (2015), 091501.
71. Goncalves, L.F., L.S.R. Rocha, C.C. Silva, J.A. Cortés, M.A. Ramirez y A.Z. Simões, *Dielectric properties of bismuth niobate films using LaNiO<sub>3</sub> bottom electrode*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27 (3), (2016), 2866-2874.

72. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. Noyes Publications. Westwood, NJ, EE.UU., 1998.
73. Ohring, M., *The materials science of thin films : deposition and structure*. 2da ed. Academic Press. San Diego, CA, EE.UU., 2002.
74. Seshan, K., *Handbook of thin-film deposition processes and techniques : principles, methods, equipment, and applications*. 2nd ed. / editado por Krishna Seshan. ed. Noyes Publications. Norwich, NY, EE.UU., 2002.
75. American Society for Metals, ASM International. Handbook Committee. y Knovel (Firm), *ASM handbook. Volume 5, Surface engineering*. ASM International, 1994, pp. 1039.
76. Smith, D.L., *Thin-film deposition : principles and practice*. McGraw-Hill. New York, NY, EE.UU. 1995.
77. Thornton, J.A., *Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology, 11 (4), (1974), 666-670.
78. Brundle, C.R., C.A. Evans y S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Materials characterization series. Butterworth-Heinemann; Manning Boston, Greenwich, CT, EE.UU., 1992.
79. Watts, J.F. y J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. J. Wiley. Chichester, West Sussex, England ; New York, NY, EE.UU., 2003.
80. American Society for Metals, ASM International. Handbook Committee. y Knovel (Firm), *ASM handbook. Volume 10, Materials characterization*. American Society for Metals.: Metals Park, 1989, pp. 761.
81. Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*. 2d ed. Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Addison-Wesley Pub. Co. Reading, Mass., 1978.
82. Smith, E. y G. Dent, *Modern Raman spectroscopy : a practical approach*. J. Wiley. Hoboken, NJ, EE.UU., 2005.
83. Pávlov, I.P. y A.F. Jojlov, *Física del Estado Sólido*. Editorial MIR ed. MIRial. Rusia, antigua URSS, 1985.
84. Seeger, K., *Semiconductor physics : an introduction*. 9na ed. Advanced texts in physics. Springer. Berlin ; New York, NY, EE.UU., 2004.
85. Hummel, R.E., *Electronic properties of materials*. 3ra ed. Springer. New York, NY, EE.UU., 2001.
86. Böer, K.W. y U.W. Pohl, *Bands and Bandgaps in Solids*, en *Semiconductor Physics*. Springer International Publishing. Cham, 2014. p. 1-52.
87. Grundmann, M., *The Physics of Semiconductors An Introduction Including Nanophysics and Applications*, in *Graduate Texts in Physics*,. 2016, Springer International Publishing : Imprint: Springer: Cham. 2016, pp. 989.
88. Fox, M., *Optical properties of solids*. Oxford master series in condensed matter physics. Oxford University Press. Oxford, UK, 2001.
89. Fujiwara, H., *Spectroscopic ellipsometry : principles and applications*. John Wiley. Chichester, 2007.
90. Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 16 (12), (1983), 1214.
91. Silva, S.R.P., J.D. Carey, R.U.A. Khan, E.G. Gerstner y J.V. Anguita, *Handbook of Thin Film Materials. Capítulo 9: Amorphous Carbon Thin Films*, ed. H.S. Nalwa. Vol. 4. H.S. Nalwaial Academic Press, 2002.
92. Leontie, L., M. Caraman, M. Delibas y G.I. Rusu, *Optical properties of bismuth trioxide thin films*. Materials Research Bulletin, 36 (9), (2001), 1629-1637.

93. Gerstl, M., E. Navickas, G. Friedbacher, F. Kubel, M. Ahrens y J. Fleig, *The separation of grain and grain boundary impedance in thin yttria stabilized zirconia (YSZ) layers*. Solid State Ionics, 185 (1), (2011), 32-41.
94. Virbukas, D., M. Sriubas y G. Laukaitis, *Structural and electrical study of samarium doped cerium oxide thin films prepared by e-beam evaporation*. Solid State Ionics, 271, (2015), 98-102.
95. Hassanien, A.S. y A.A. Akl, *Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdS/Se thin films*. Superlattices and Microstructures, 89, (2016), 153-169.
96. Barsoukov, E. y J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. 2nd ed. Wiley-Interscience. Hoboken, NJ, EE.UU., 2005.
97. Cao, W. y R. Gerhardt, *Calculation of various relaxation times and conductivity for a single dielectric relaxation process*. Solid State Ionics, 42 (3), (1990), 213-221.
98. Jonscher, A.K., *Dielectric relaxation in solids*. Journal of Physics D-Applied Physics, 32 (14), (1999), R57-R70.
99. Jonscher, A.K., *New interpretation of dielectric loss peaks*. Nature, 256 (5518), 1975, 566-568.
100. Funke, K. y R.D. Banhatti, *Conductivity spectroscopy covering 17 decades on the frequency scale*. Solid State Ionics, 176 (25-28), (2005), 1971-1978.
101. MacDonald, J.R., *Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems*. Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, 1987, pp. 346.
102. Gerhardt, R., *Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 55 (12), (1994), 1491-1506.
103. Wood, P.M., *The potential diagram for oxygen at pH 7*. Biochemical Journal, 253 (1), (1988), 287-289.
104. Rauf, M.A. y S.S. Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*. Chemical Engineering Journal, 151 (1-3), (2009), 10-18.
105. Chen, Z., H.N. Dinh, E. Miller y ebrary Inc., *Photoelectrochemical water splitting standards, experimental methods, and protocols*, in *SpringerBriefs in energy*, Springer: New York, NY EE.UU., 2013, pp.126.
106. Sato, N., *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. Elsevier. Amsterdam ; New York, NY, EE.UU., 1998.
107. Beranek, R., *(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials*. Advances in Physical Chemistry, 2011, (2011), pp. 20.
108. Gelderman, K., L. Lee y S.W. Donne, *Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation*. Journal of Chemical Education, 84 (4), (2007), 685.
109. Mirabal-Rojas, R., O. Depablos-Rivera, S.M. Thalluri, J.C. Medina, M. Bizarro, J. Perez-Alvarez, S.E. Rodil y A. Zeinert, *Effect of the KOH chemical treatment on the optical and photocatalytic properties of BiVO<sub>4</sub> thin films*. Applied Physics A, 122 (4), (2016), 1-8.
110. Halder, N.C. y C.N.J. Wagner, *Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements*. Acta Crystallographica, 20, (1966), 312-313.
111. Bruggeman, D.A.G., *Calculation of various physics constants in heterogeneous substances: dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances*. Annalen Der Physik, 24 (7), (1935), 636-664.
112. Jellison, G.E. y F.A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*. Applied Physics Letters, 69 (3), (1996), 371-373.
113. Chen, H. y W.Z. Shen, *Perspectives in the characteristics and applications of Tauc-Lorentz dielectric function model*. European Physical Journal B, 43 (4), (2005), 503-507.
114. Naciri, A.E., F. Ahmed y M. Stchakovsky, *Optical properties of ZnTe and ZnS nanocrystals by critical-points and Tauc-Lorentz models*. Thin Solid Films, 519 (9), (2011), 2843-2846.



115. Kim, C.C., J.W. Garland, H. Abad y P.M. Raccach, *Modeling the Optical Dielectric Function of Semiconductors - Extension of the Critical-Point Parabolic-Band Approximation*. Physical Review B, 45 (20), (1992), 11749-11767.
116. Skorodumova, N.V., A.K. Jonsson, M. Herranen, M. Stromme, G.A. Niklasson, B. Johansson y S.I. Simak, *Random conductivity of delta-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*. Applied Physics Letters, 86 (24), (2005), 241910.
117. Chen, L., E. Arcon-Lado, M. Hettick, I.D. Sharp, Y.J. Lin, A. Javey y J.W. Ager, *Reactive Sputtering of Bismuth Vanadate Photoanodes for Solar Water Splitting*. Journal of Physical Chemistry C, 117 (42), (2013), 21635-21642.
118. Böer, K.W. y U.W. Pohl, *Band-to-Band Transitions*, en *Semiconductor Physics*. Springer International Publishing. Cham, 2014. p. 1-29.
119. Silversmit, G., D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin y R. De Gryse, *An XPS study on the surface reduction of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0 0 1) induced by Ar<sup>+</sup> ion bombardment*. Surface Science, 600 (17), (2006), 3512-3517.
120. Hryha, E., E. Rutqvist y L. Nyborg, *Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS*. Surface and Interface Analysis, 44 (8), (2012), 1022-1025.
121. Silversmit, G., D. Depla, H. Poelman, G.B. Marin y R. De Gryse, *Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0</sup>)*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 135 (2-3), (2004), 167-175.
122. Naumkin, A.V., A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom y C.J. Powell, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 2000*: Gaithersburg.
123. Haynes, W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 94th editi ed. CRC Press. Boca Raton, FL, EE.UU., 2013.
124. Dean, J.A. y N.A. Lange, *Lange's Handbook of chemistry*. 15th ed. McGraw-Hill. New York, NY, EE.UU., 1999.
125. Ayyub, P., M.S. Multani, V.R. Palkar y R. Vijayaraghavan, *Vibrational spectroscopic study of ferroelectric SbNbO<sub>4</sub>, antiferroelectric BiNbO<sub>4</sub>, and their solid solutions*. Physical Review B, 34 (11), (1986), 8137-8140.
126. Herval, L.K.S., D. von Dreifus, A.C. Rabelo, A.D. Rodrigues, E.C. Pereira, Y.G. Gobato, A.J.A. de Oliveira y M.P.F. de Godoy, *The role of defects on the structural and magnetic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Journal of Alloys and Compounds, 653, (2015), 358-362.
127. Chukanov, N.V., *Infrared spectra of mineral species extended library*, in *Springer geochemistry/mineralogy*. 2014, pp. 1733.
128. Depablos-Rivera, O., J.C. Medina, M. Bizarro, A. Martínez, A. Zeinert y S.E. Rodil, *Synthesis and properties of Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> thin films prepared by dual co-sputtering*. Journal of Alloys and Compounds, 695 (2017), 3704-3713.
129. Mirabal-Rojas, R., S. Muhl, S.E. Rodil, E. Camps, M. Lejeune y A. Zeinert, *Effect of the addition of Si into Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings on their structural, optical, and mechanical properties*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 34 (4), (2016), 041518.
130. Montiel-González, Z., S.E. Rodil, S. Muhl, A. Mendoza-Galván y L. Rodríguez-Fernández, *Amorphous Carbon Gold Nanocomposite Thin Films: Structural and Spectro-ellipsometric Analysis*. Thin Solid Films, 519 (18), (2011), 5924-5932.
131. Depablos Rivera, O.L. *Estabilidad estructural de películas delgadas de óxido de bismuto ( $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*. Tesis de Maestría. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. México. 2013.
132. Irvine, J.T.S., D.C. Sinclair y A.R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*. Advanced Materials, 2 (3), (1990), 132-138.
133. Bellino, M.G., D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, *Enhanced Ionic Conductivity in Nanostructured, Heavily Doped Ceria Ceramics*. Advanced Functional Materials, 16 (1), (2006), 107-113.

134. Kosacki, I., T. Suzuki, V. Petrovsky y H.U. Anderson, *Electrical conductivity of nanocrystalline ceria and zirconia thin films*. Solid State Ionics, 136–137, (2000), 1225-1233.
135. Victor, P., S. Bhattacharyya y S.B. Krupanidhi, *Dielectric relaxation in laser ablated polycrystalline ZrTiO<sub>4</sub> thin films*. Journal of Applied Physics, 94 (8), (2003), 5135-5142.
136. Joo, J.H. y G.M. Choi, *Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition*. Solid State Ionics, 177 (11-12), (2006), 1053-1057.
137. Lee, Y., J.H. Joo y G.M. Choi, *Effect of Al- or Ga-additive on ionic conductivity of thin-film Gd-doped ceria*. Solid State Ionics, 249–250, (2013), 165-170.
138. Bellino, M.G., D.G. Lamas y N.E. Walsöe de Reca, *A Mechanism for the Fast Ionic Transport in Nanostructured Oxide-Ion Solid Electrolytes*. Advanced Materials, 18 (22), (2006), 3005-3009.
139. Padmasree, K.P., D.K. Kanchan y A.R. Kulkarni, *Impedance and Modulus studies of the solid electrolyte system 20CdI<sub>2-80</sub>[xAg<sub>2</sub>O–y(0.7V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–0.3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)], where 1 ≤ x/y ≤ 3*. Solid State Ionics, 177 (5–6), (2006), 475-482.
140. Takahashi, T., H. Iwahara y T. Esaka, *High Oxide Ion Conduction in Sintered Oxide of System Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Journal of the Electrochemical Society, 124 (10), (1977), 1563-1569.
141. Seong, T.-G., K.-H. Cho, J.-W. Sun, M.-E. Song, D.-S. Paik, S. Nahm, C.-Y. Kang y J.-H. Kim, *Crystallization and Improvement of Electrical Properties of Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> Thin Films Grown at Low Temperature*. Japanese Journal of Applied Physics, 48 (11R), (2009), 111401.
142. Cho, K.-H., T.-G. Seong, J.-Y. Choi, J.-S. Kim, J.-H. Kwon, S.-I. Shin, M.-H. Chung, B.-K. Ju y S. Nahm, *A Flexible Amorphous Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> Film for the Gate Insulator of the Low-Voltage Operating Pentacene Thin-Film Transistor Fabricated at Room Temperature*. Langmuir, 25 (20), (2009), 12349-12354.
143. Sui, Y.R., Y.J. Wu, Y.P. Song, S.Q. Lv, B. Yao, X.W. Meng y L. Xiao, *A study on structural formation and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O thin films synthesized by the DC and RF reactive magnetron co-sputtering*. Journal of Alloys and Compounds, 678, (2016), 383-388.
144. Wang, X., X. Su, F. Hu, L. He, L. He, Z. Zhang, W. Zhao, K.-G. Wang y S. Wang, *Growth Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N films on Si substrates by magnetron sputtering and high ammoniated two-step method*. Journal of Alloys and Compounds, 667, (2016), 346-351.
145. Gómez Muñoz, C.L. *Estudio electro-óptico del óxido de bismuto en fase delta en película delgada*. Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 2016.
146. Zhou, D., H. Wang y X. Yao, *Sintering Behavior and Dielectric Properties of Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> Ceramics Prepared by Mixed Oxides and High-Energy Ball-Milling Methods*. Journal of the American Ceramic Society, 90 (1), (2007), 327-329.
147. Leontie, L., M. Caraman, I. Evtodiev, E. Cuculescu y A. Mija, *Optical properties of bismuth oxide thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering onto p-GaSe (Cu)*. Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science, 205 (8), (2008), 2052-2056.
148. Böer, K.W. y U.W. Pohl, *Optical Properties of Defects*, in *Semiconductor Physics*. Springer International Publishing. Cham, 2016. pp. 48.
149. Street, R.A., *Hydrogenated amorphous silicon*, in *Cambridge solid state science series*. 1991, Cambridge University Press: Cambridge; New York, NY, EE.UU., pp. 417.
150. Cheng, Y., C. Lü y B. Yang, *A Review on High Refractive Index Nanocomposites for Optical Applications*. Recent Patents on Materials Science, 4 (1), (2011), 15-27.
151. Frisch, M.J., G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli,

- J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski y D.J. Fox, *Gaussian 09*. (2009), Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.
152. Becke, A.D., *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. The Journal of Chemical Physics, 98 (7), (1993), 5648-5652.
153. Lee, C., W. Yang y R.G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B, 37 (2), (1988), 785-789.
154. Miehlich, B., A. Savin, H. Stoll y H. Preuss, *Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr*. Chemical Physics Letters, 157 (3), (1989), 200-206.
155. Hay, P.J. y W.R. Wadt, *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg*. Journal of Chemical Physics, 82 (1), (1985), 270-283.
156. Hay, P.J. y W.R. Wadt, *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals*. Journal of Chemical Physics, 82 (1), (1985), 299-310.
157. Wadt, W.R. y P.J. Hay, *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi*. The Journal of Chemical Physics, 82 (1), (1985), 284-298.