



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE
ÓXIDO DE BISMUTO FÉRRICO**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

DAGOBERTO CARDONA RAMÍREZ

TUTOR

**DR. EDGAR ENRIQUE CAMPS CARVAJAL
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

COMITÉ TUTOR

**SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
STEPHEN MUHL SAUNDERS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

MÉXICO, D.F. MARZO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

1	Introducción	7
2	Definición del problema	9
2.1	Antecedentes	10
2.1.1	Relación estructura-propiedades en películas delgadas de BiFeO_3	10
2.1.2	Transiciones de fase en el BFO	16
3	Justificación	18
4	Objetivos	20
5	Metodología	21
5.1	Definición de hipótesis	21
5.2	Descripción de la técnica de ablación láser	22
5.2.1	Ablación láser de haces cruzados (CBPLD)	23
5.2.2	Equipo y material utilizado	24
5.3	Diagnóstico de plasmas	25
5.3.1	Sondas de Langmüir	25
5.3.2	Espectroscopia de Emisión Óptica	29
5.3.3	Equipo y material utilizado	32
5.4	Composición y estructura de películas delgadas	33
5.4.1	Microscopia electrónica	33
5.4.2	Retrodispersión de Rutherford (RBS)	36
5.4.3	Difracción de Rayos X en cristales	37
5.4.4	Espectroscopia Raman	41
5.4.5	Equipo y material utilizado	44
5.5	Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas	44
5.5.1	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	45
5.5.2	Elipsometría espectroscópica	53
5.5.3	Mediciones eléctricas	56
5.5.4	Equipo y material utilizado	57
5.6	Construcción de un calentador de sustratos	59

6	Resultados y discusión	64
6.1	Ablación de un blanco de bismuto.....	64
6.1.1	<i>Películas delgadas de bismuto.....</i>	65
6.1.2	<i>Películas delgadas de Bi_2O_3.....</i>	68
6.2	Ablación de un blanco de óxido de hierro	70
6.2.1	<i>Películas delgadas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$.....</i>	71
6.2.2	<i>Películas delgadas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.....</i>	72
6.3	Combinación de plasmas.....	78
6.3.1	<i>Datos de sonda y detalles experimentales en la síntesis de las películas de BFO</i>	78
6.3.2	<i>Espectroscopia de emisión óptica en la síntesis de las películas de BFO.....</i>	85
6.3.3	<i>Control en la composición de las películas de BFO depositadas</i>	91
6.3.4	<i>Estructura de las películas de BFO depositadas</i>	92
6.3.5	<i>Propiedades ópticas de las películas de BFO depositadas.....</i>	96
6.3.6	<i>Propiedades eléctricas de las películas de BFO depositadas.....</i>	102
7	Conclusiones.....	107
8	Expectativas.....	108
9	Bibliografía.....	109

Agradecimientos

A mi tutor Enrique Camps Carvajal que me enseñó cómo llevar a cabo un proyecto de investigación de calidad y por brindarme sus conocimientos los cuales llevaré por siempre en esta carrera que estoy iniciando.

A CONACYT por otorgarme una beca modalidad doctorado, con la cual fue posible financiar todos mis gastos personales.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) por brindar las instalaciones y los recursos que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo.

A la UNAM a través del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales por brindarme la oportunidad de realizar un posgrado de alto nivel y por dejarme ser parte de esta gran comunidad de la que me siento muy orgulloso.

A los proyectos EC263878 y CONACYT 125141 que financiaron en gran parte a este trabajo a través del proyecto **BisNano**.

Al laboratorio PLASNAMAT del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM en donde los aportes de los doctores Sandra Elizabeth Rodil Posada y Stephen Muhl fueron muy valiosos para el desarrollo de este trabajo.

Al doctor Martín Zapata en el CICATA del Instituto Politécnico Nacional por su colaboración y valiosos aportes en la preparación y caracterización de las propiedades eléctricas de las películas sintetizadas.

Resumen

El óxido de bismuto férrico ha despertado gran atención en los últimos años debido a sus propiedades multiferroicas, haciéndolo muy atractivo para diferentes aplicaciones tecnológicas. En el presente trabajo, se utilizó la ablación simultánea de dos blancos (Bi y Fe_2O_3) en una atmósfera reactiva (que contenía oxígeno) para depositar películas delgadas de BFO. La composición de las películas se modificó mediante el control de los parámetros de plasma, tales como la energía promedio cinética de los iones (E_p) y la densidad de plasma (N_p). Se estudiaron los efectos causados por los excesos de Bi y de Fe en la estructura atómica y en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de BiFeO_3 en términos de los parámetros de plasma.

Los patrones de difracción de Rayos X de las muestras de BFO con exceso de bismuto por encima del 2 %at. Exhibieron pequeños cambios en la estructura que llevaron a mejorar los niveles de corrientes de fuga en comparación con los niveles de la película con una composición más cercana a la estequiometría del BiFeO_3 . Estas muestras presentaron una fase secundaria ($\text{Bi}_{2.5}\text{FeO}_{4.0}$ tipo selenita) que llevó al incremento en los valores de banda prohibida y de resistividad, así como también, al mejoramiento de las propiedades piezoeléctricas. Por otro lado las películas con exceso de hierro mostraron como fase secundaria compuestos de óxido de hierro (α - γ - Fe_2O_3) que causaron incrementos en la conductividad y disminución en los valores de banda prohibida. Los resultados son discutidos en términos de los excesos de Bi y Fe los cuales fueron correlacionados con los parámetros de plasma.

1 Introducción

El Óxido de Bismuto Férrico (BFO) cuenta con diferentes fases cristalinas tales como: BiFeO_3 , $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ dentro de las cuales se encuentra el Ferrato de Bismuto (BiFeO_3) que exhibe dos tipos de estructura romboédrica y tetragonal de tipo perovskíta. Esta es la fase que más interés ha despertado en la actualidad debido a que presenta propiedades magnetoeléctricas. La fase conocida como granate de Bismuto Férrico ($\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) presenta propiedades magneto-ópticas también muy interesantes. Otras fases como la $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y la $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ que son termodinámicamente más estables dificultan el proceso de síntesis de fases puras de BiFeO_3 o de $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, aunque en diferentes trabajos han mostrado que las fases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ diferente a ser un inconveniente en la síntesis de otros materiales, cuentan con propiedades bastante interesantes. La fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ presenta propiedades multifuncionales con lo cual puede ser usado potencialmente en aplicaciones como fotocatalizador, como un semiconductor sensor de gases, como un catalizador de alto rendimiento y también como un material con propiedades magnetoeléctricas (1; 2; 3).

El BiFeO_3 forma parte de la nueva clase de materiales conocidos como multiferroicos (MF) que tienen acoplados parámetros de orden eléctrico, estructural y magnético dando como resultado propiedades simultáneas de ferroelectricidad y ferromagnetismo. De hecho, es el único material conocido de una sola fase que a temperatura ambiente presenta propiedades multiferroicas, esto significa que cuenta con la habilidad de acoplar la polarización eléctrica y la magnética lo cual ofrece grados de libertad adicionales para el diseño de dispositivos electrónicos que podrían mejorar o simplificar su operación, o bien, dar lugar a dispositivos electrónicos funcionando bajo nuevos conceptos (4). Las aplicaciones más importantes de los materiales multiferroicos están en el desarrollo de memorias basadas en el efecto magnetoeléctrico (FeRAM), para el cual el BiFeO_3 ha sido especialmente considerado.

Pero la preparación de este material en forma de película delgada en fase pura presenta diferentes dificultades ya que la ventana de síntesis en la que es posible obtenerlo libre de impurezas es muy pequeña. La volatilidad y la formación de diferentes óxidos (bismuto e hierro) tales como Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, y $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$, contribuyen a disminuir este espacio (5).

Uno de los requisitos para obtener las propiedades ferro-eléctricas buscadas en este material, es que las corrientes de fuga sean las menores posibles, lo cual se ve afectado si durante el proceso de síntesis la presión de oxígeno es insuficiente, ya que esto podría causar fluctuaciones de los estados de valencia de los iones de hierro introduciendo vacancias de oxígeno, lo cual hace que el material aumente la conducción eléctrica dando como resultado un aumento en las corrientes de fuga. Esto último genera que durante las

mediciones ferroeléctricas, el campo eléctrico aplicado en vez de inducir polarización eléctrica dé lugar a un aumento en la corriente eléctrica (6).

En los últimos años se ha despertado muchísimo interés y se han reportado una gran cantidad de artículos dedicados a las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas del Ferrato de Bismuto, tanto desde el punto de vista aplicado como de ciencia básica. Pero actualmente existen numerosos datos contradictorios acerca de las transiciones de fase del BFO, por lo tanto en este trabajo se pretende realizar un estudio de la síntesis del BFO por medio de la técnica CBPLD (Crossed Beam Pulsed Láser Deposition) en el cual se lleve un control sistemático de la composición y que ayude a establecer las diferentes fases del Óxido de Bismuto Férrico. Y además sabiendo que dentro de las propiedades que han sido menos estudiadas se encuentran las ópticas, las cuales a su vez podrían estar acopladas al ordenamiento eléctrico o magnético y lo que podría dar lugar a su aplicación en dispositivos optoelectrónicos o magneto-ópticos, también se desea determinar los valores de ancho de banda prohibida, índice de refracción, coeficiente de extinción y resistividad eléctrica en función de los parámetros de depósito, particularmente nos interesa determinar el efecto de la composición sobre estas propiedades.

Otras fases del BFO que han sido poco estudiadas (tal es el caso del $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), pueden presentar importantes aplicaciones en la construcción de dispositivos ópticos para telecomunicaciones y láseres (7). Son pocos los reportes dirigidos al estudio de este tipo de material, el cual ha sido considerado en algunos trabajos para aplicaciones Magneto-Ópticas (MO), específicamente en la construcción de amplificadores y aisladores ópticos útiles en telecomunicaciones (7). El interés que despiertan las propiedades MO del BFO está basado en que el $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ exhibe una alta Rotación de Faraday (FR) y bajas pérdidas ópticas en la región del infrarrojo cercano y para este rango espectral los materiales con estas propiedades son los únicos que pueden ser considerados para producir dispositivos no-recíprocos. Los materiales conocidos como granates (llamados así porque cristalizan como el granate $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) son candidatos exclusivos para la obtención de este tipo de propiedades y el más difundido de ellos es el $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) el cual es comúnmente producido en forma de película delgada por medio de Epitaxia en Fase Líquida sobre sustratos de $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG). Para incrementar la FR, el itrio (Y) puede ser sustituido por Bismuto (Bi), pero la sustitución completa del Bi produce $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG) el cual no es termodinámicamente estable y por lo tanto es necesario utilizar procesos de no equilibrio tales como PLD y Sputtering para poder sintetizarlos (8; 9).

2 Definición del problema

El Óxido de Bismuto Férrico es un material que ha sido intensivamente estudiado, particularmente la fase BiFeO_3 ya que cuenta con propiedades multiferroicas. Son muchos los trabajos en los que han logrado que el BiFeO_3 exhiba propiedades ferroeléctricas superiores depositando películas delgadas epitaxiales y policristalinas por medio de PLD (Pulsed Laser Deposition) (10; 11; 12), Sputtering (13) y MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) (14), entre otras. Sin embargo, mientras muchos trabajos se han concentrado en la optimización de la microestructura-propiedades, poco ha sido hecho en lo relacionado con los aspectos de la estequiometría y defectos, y como ellos pueden influir en las propiedades mencionadas anteriormente (15).

Ablación láser ha demostrado ser una de las técnicas más apropiadas para obtener este material. Llevar a cabo un estudio del efecto de la variación en la estequiometría sobre las propiedades de películas de BFO por medio de ablación láser, implica la utilización de blancos con diferente composición. Esto último agrega grandes dificultades a los experimentos ya que sinterizar este material en bulto en forma pura significa enfrentarse a inconvenientes como la volatilidad del bismuto, la afinidad del hierro por el oxígeno y la aparición de otras fases indeseadas.

En este trabajo se pretende demostrar que es posible depositar películas delgadas de BFO por medio de la ablación simultánea de dos blancos diferentes (dos únicos blancos, uno de bismuto y otro de Fe_2O_3) y controlar su composición por medio del control de los parámetros de plasma.

La técnica de depósito que se propone es CBPLD (por sus siglas en inglés *Cross Beam Pulsed Laser Deposition Technique*), esta cuenta con la capacidad de controlar la composición en las películas de BFO. Explicado someramente, se trata de variar la fluencia aplicada sobre uno de los blancos, mientras en el otro este parámetro permanece invariante en los diferentes depósitos, para así lograr modificar la incorporación de uno de los elementos en las diferentes películas.

Uno de los requisitos básicos para llevar estas películas a aplicaciones, es que cuenten con una alta resistividad, por lo cual uno de los objetivos es caracterizar sus propiedades eléctricas y determinar su relación con los parámetros de depósito.

Y como ya se mencionó antes, las propiedades ópticas no se encuentran dentro de las mayores preocupaciones en los trabajos que se han reportado, de estas se desea determinar los valores de ancho de banda prohibida, índice de refracción y coeficiente de extinción en función de los parámetros de depósito, particularmente nos interesa determinar el efecto de la composición sobre estas propiedades.

2.1 Antecedentes

Hay un gran número de trabajos de investigación que se han publicado, y siguen publicándose acerca del BiFeO_3 , particularmente en forma de película delgada. Esta oleada de interés se basa principalmente en las propiedades multiferroicas exhibidas por este material el cual podría abrir nuevas posibles aplicaciones.

El efecto magnetoeléctrico se ha logrado con bastante éxito a partir de compuestos piezoeléctrico-magnetostrictivos (16), pero encontrar magnetoeléctricos monofásicos está resultando un reto difícil (17). La boracita de níquel-yodo ($\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$), unas pocas estructuras perovskitas (especialmente el BiFeO_3) y otras fases derivadas de éstas últimas (perovskitas dobles, fases de Aurivillius) representan los escasos multiferroicos conocidos (18). En el ámbito de la nanotecnología éste es un tema particularmente fascinante y con aplicaciones muy prometedoras. Por ejemplo, se ha previsto la grabación-lectura de información mediante un sistema dual magnetoeléctrico, la creación de una nueva generación de detectores de campo magnético y mecanismos electrónicos de dirección de automóvil sin asistencia de la batería (19).

2.1.1 Relación estructura-propiedades en películas delgadas de BiFeO_3

El BiFeO_3 es antiferromagnético con una temperatura de Néel relativamente alta ($T_N \approx 380^\circ\text{C}$) y ferroeléctrico con una temperatura de Curie aproximada de 810°C . El BiFeO_3 con estructura de tipo perovskita es uno de los muy pocos sistemas magnetoeléctricos conocidos, esto debido a la incompatibilidad entre el magnetismo y la ferroelectricidad. La mayoría de los óxidos ferromagnéticos tienen un centro de simetría y no permiten la polarización eléctrica, mientras que la mayoría de los óxidos ferroeléctricos consisten de iones de metales de transición sin la semilla del magnetismo (es decir, los electrones activos d). Por lo tanto, pocos multiferroicos han sido reportados hasta ahora (4), aunque la historia de estudios sobre materiales ferroelectromagnéticos se remonta a la década de los años 1950 con los trabajos de Smolenskii y sus colaboradores.

El BFO tiene cinco fases cristalinas dentro de las cuales se encuentra el BiFeO_3 con una fase llamada perovskita (figura 1) la cual cuenta con propiedades MF, pero su síntesis es difícil debido a que la región en que presenta estabilidad térmica es muy restringida.

Además debido a la afinidad del Fe y del Bi por el oxígeno, en muchas ocasiones se obtienen fases segregadas de algunos de los óxidos en lugar del material en una sola fase, de modo que uno de las metas del trabajo es encontrar las condiciones de trabajo para obtener esta fase. Son muchos los trabajos en los que han logrado sintetizar películas delgadas magnetoeléctricas de BiFeO_3 de fase pura que cuentan con una alta resistividad por medio de la técnica de ablación láser (PLD) (6; 10; 20; 21), utilizando blancos sinterizados de BiFe o el mismo compuesto ya formado de BiFeO_3 y trabajando en

atmósferas adecuadas de oxígeno (5), lo que indica que por PLD sí es posible obtener el material propuesto en este trabajo.

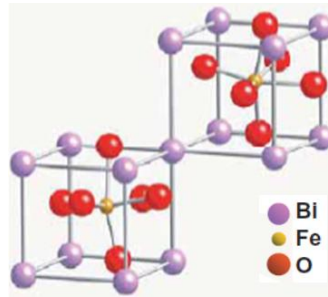


Figura 1. Estructura de tipo perovskita del BiFeO₃

Las películas delgadas de BFO deseadas requieren contar con una alta resistividad eléctrica, ya que en la medición de las propiedades ferroeléctricas, si las muestras son conductoras el campo eléctrico aplicado en vez de inducir polarización eléctrica, llevaría a un incremento de la corriente eléctrica y ya se han encontrado reportes con valores de resistividad alrededor de 10^8 - 10^{12} Ω cm que exhiben curvas de histéresis ferroeléctricas saturadas. En su artículo, Palkar y Pinto (6), mencionan lo anterior y agregan que la presión de oxígeno requerido en la cámara de crecimiento durante el proceso de ablación es un factor muy importante que decide la estequiometría en las películas, lo cual es crucial ya que la desviación de la estequiometría del oxígeno lleva a fluctuación de la valencia de iones de Fe (de estado +3 a estado +2) en BiFeO₃, resultando esto en películas con alta conductividad. Procesos altamente energéticos, como ablación láser, el cual puede llevarse a cabo bajo amplios intervalos de presión, ayudan a lograr la estequiometría de oxígeno requerida en las películas ya que permiten mantener el Fe en estado +3.

En diferentes trabajos han observado anomalía en el comportamiento dieléctrico en las cercanías de la temperatura de Néel del BiFeO₃ (~653 K). Este comportamiento fue observado experimentalmente por primera vez en la Boracita de Níquel-Yodo (Ni₃B₇O₁₃I) a 64 K, la cual es la temperatura de Néel reportada para este compuesto (22). Estas anomalías presentes en la función dieléctrica, $\epsilon(T)$, según los autores podrían estar relacionadas a la influencia del desvanecimiento del orden magnético sobre el orden eléctrico.

Debido a la cantidad de aplicaciones potenciales que presenta el BFO, en años pasados se habían invertido esfuerzos en el crecimiento de películas con alta calidad sobre diferentes sustratos y se estudiaron sus propiedades eléctricas, especialmente polarización y corrientes de fuga en capacitores de BFO. Entre las diferentes técnicas de preparación, PLD probó ser una de las más apropiadas para obtener películas delgadas (23) de calidad epitaxial sobre sustratos monocristalinos tales como DyScO₃ and SrTiO₃ mostrando

grandes valores de polarización por encima de $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para las películas de BFO con orientación (111).

Buenos resultados también han sido obtenidos por medio de *sputtering* de radio frecuencia (13). En este reporte *A. J. Hauser et al* depositaron películas delgadas de BiFeO_3 con epitaxia y de fase pura por medio de *sputtering* de radio frecuencia en una atmósfera de Argón y Oxígeno ($\text{Ar}:\text{O} = 10:3$) a 250 mTorr y una presión base de 5×10^{-10} Torr y determinaron una brecha óptica con valores entre 2.69 - 2.73 eV. Los análisis de Rayos X confirmaron la relación de epitaxia de los sustratos de SrTiO_3 (001) con todas las películas de BiFeO_3 . La figura 2(a) muestra el difractograma en modo $\theta/2\theta$ de las muestras de BiFeO_3 crecidas a 600°C y por motivos de comparación la figura 2(b) muestra la medición del sustrato SrTiO_3 y del portamuestras de plástico que resulta en una señal ancha cercana a $2\theta = 30^\circ$.

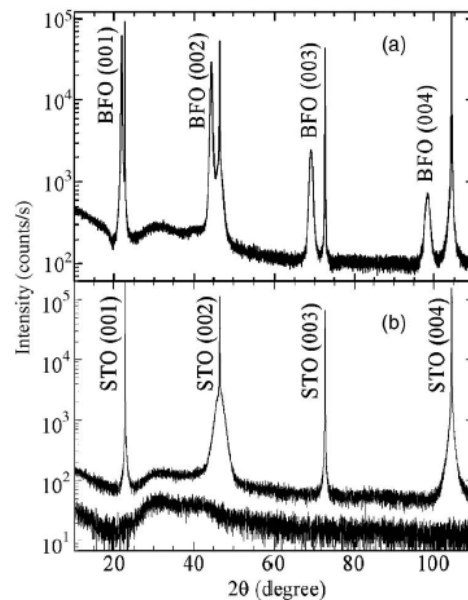


Figura 2. Patrones XRD $\theta/2\theta$ de (a) películas de BiFeO_3 crecidas a 600°C y (b) sustrato de SrTiO_3 (001).

En este trabajo midieron el ancho de banda prohibida de las películas, primero por absorción en el UV-visible para tres películas de BiFeO_3 crecidas a 500°C , 550°C y 600°C , como lo muestra la figura 3(a). Este valor de ancho de banda prohibida coincide con el predicho en la teoría que es de 2.8 eV.

En la bibliografía se han encontrado mediciones experimentales con el objetivo de calcular la banda prohibida del BiFeO_3 usando espectroscopia de absorción en el UV-visible y elipsometría para este material en forma de película delgada, nanohilos, nanotubos y monocristales en bulto, las cuales han revelado valores de ~ 2.5 eV (24; 25) y recientemente depósito de películas de BiFeO_3 por medio de PLD (crecidas con epitaxia) y epitaxia de

haces moleculares (MBE) en los cuales han reportado mediciones de ancho de banda prohibida entre 2.66 y 2.81 eV (26; 27).

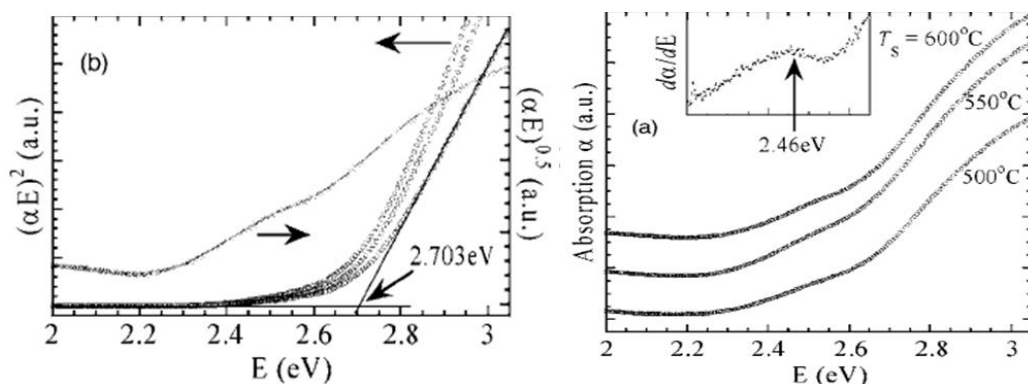


Figura 3. a) Espectro de absorción en UV-visible para películas de BiFeO₃ crecidas a 500, 550 y 600°C. Las curvas para $T_s = 550$ y 600°C fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad. b) Graficas de $(\alpha E)^2$ vs E para $T_s=550, 600$ y 500°C y $(\alpha E)^{0.5}$ vs E para $T_s = 600$ °C. La extrapolación lineal de $(\alpha E)^2$ hasta 0 da un ancho de banda prohibida de 2.703, 2.687 y 2.697 eV para $T_s = 500, 550$ y 600°C respectivamente (13).

También existen reportes del efecto de la variación de la estequiometría en películas de BiFeO₃ depositadas por medio de “*spin coating*”. Los reactivos de partida para la síntesis de este material fueron modificados aumentando la cantidad de bismuto o de hierro para producir películas con déficit o con excesos de Bismuto (15). La figura 4 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras obtenidas.

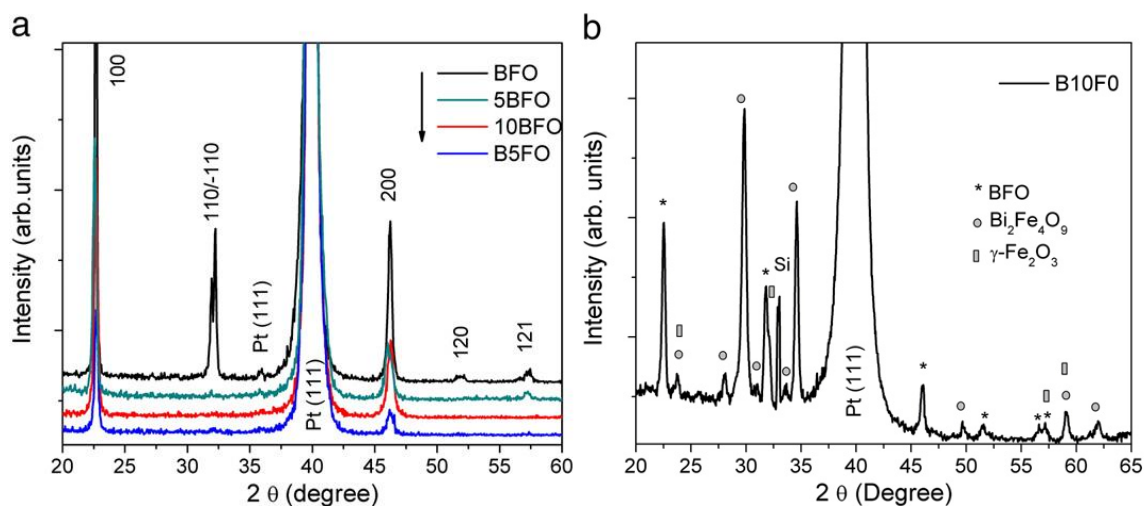


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de películas de BiFeO₃ con variación en la estequiometría (15).

Las muestras etiquetadas como xBFO fueron producidas con algún exceso de Bismuto y aquellas etiquetadas como BxFO con un exceso de hierro. En este trabajo los autores notaron que con excesos de hasta un 10% de bismuto, los patrones DRX exhibieron solamente reflexiones correspondientes al BFO puro y el sustrato. En contraste, la muestra

con un exceso de hierro de 10% (B10FO) exhibió la fase *pyrochlore* $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, y una tercera fase que se identificó como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Interesantemente las únicas fases termodinámicamente estables para excesos de Fe_2O_3 en el diagrama de fases BO-FO (figura 9) son BiFeO_3 y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Con un 5% de exceso, solamente la orientación preferencial (100) toma lugar; resultados similares han sido reportados para BFO con 10% de exceso de Bismuto por *H. Liu et al.* (28) en el cual la orientación de estas películas fue atribuida a la coincidencia de los parámetros de red entre el sustrato Pt(111) y la película depositada.

Solamente la muestra 10BFO, exhibió polarización ferroeléctrica, aun cuando no es la muestra que presenta las menores corrientes de fuga como se puede ver en la figura 5.

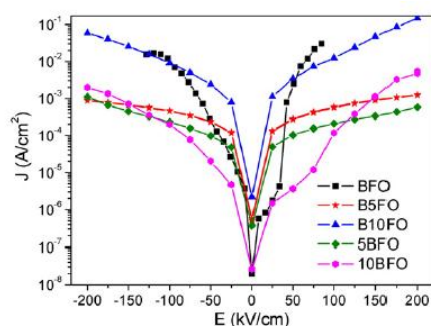


Figura 5. Curvas J-E a temperatura ambiente para las películas depositadas con diferente composición.

En la curva de histéresis ferroeléctrica obtenida, se puede observar un redondeo que puede ser debido a alguna contribución de conductividad (figura 6).

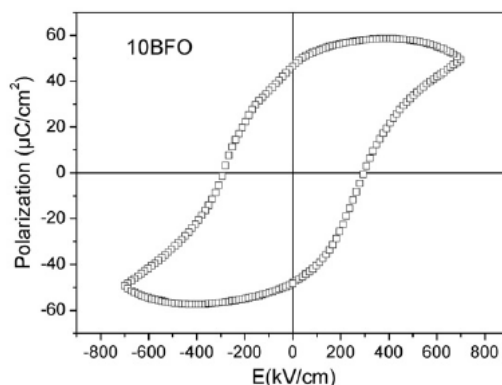


Figura 6. Curvas de histéresis P-E a temperatura ambiente mostrando saturación de polarización tomada a 10 kHz para 10BFO.

Por medio de ablación láser, la presión de oxígeno en la cámara de depósito es un factor muy importante en la síntesis de este tipo de material. En un reporte hecho por *S. Fujino et al.* (5), mostraron que utilizando sustratos de SrTiO_3 (STO) orientados en la dirección

(100), se obtuvieron películas de BiFeO_3 con epitaxia con orientación (001) para presiones de oxígeno superiores a 1 mTorr. La fracción de volumen de la fase BFO pura aumentó a medida que se incrementaba la presión. Para presiones de oxígeno inferiores a 20 mTorr se observó la formación de una fase secundaria de Fe_2O_3 . La intensidad de los picos asociados con Fe_2O_3 incrementó a medida que se disminuía la presión. La fase pura de BiFeO_3 fue identificada por medio de DRX para presiones entre 5 y 50 mTorr. Las muestras obtenidas exhibieron visualmente diferentes colores desde rojo hasta amarillo a medida que la presión de oxígeno aumentaba, tal como lo muestra la figura 7. El color rojo se lo atribuyen a la presencia del Fe_2O_3 el cual se detectó para las películas depositadas a presiones por debajo de 5 mTorr, mientras que el color amarillo debido a la presencia de Bi_2O_3 , el cual se detectó para presiones superiores a 50 mTorr. El color natural del BiFeO_3 también es Amarillo y corresponde a un ancho de banda prohibida de 2.5 eV.

Vale la pena notar que la transición de la fase dominante en las películas, refleja la cantidad de Bi incorporado en las películas debido a su alta volatilidad. Conforme la presión de oxígeno disminuía, el contenido de bismuto en las películas disminuía también.

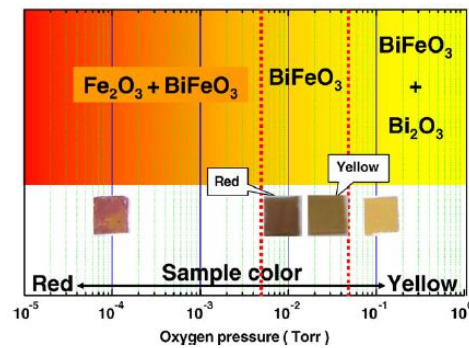


Figura 7. Resumen de las fases presentes en las películas de BFO como función de la presión de oxígeno en la cámara de depósito. El color de las muestras cambia de rojo a amarillo (5).

En las dos referencias comentadas atrás (5; 15) depositaron películas de BiFeO_3 con variación en su composición y observaron que las películas estequiométricas presentaron una débil señal ferroeléctrica con una polarización remanente entre 1 y 7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, mientras que una respuesta ferroeléctrica superior se presentó para aquellas películas fuera de estequiometría. *S. Fujino et al.* (5), reportaron la síntesis de BiFeO_3 con presencia de nanocompuestos de Fe_2O_3 como se describió atrás, pero estas muestras presentaron un alto valor de polarización remanente de 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para un campo eléctrico aplicado de 1000 kV/cm y adjudicaron este resultado a que posiblemente las regiones manométricas de Fe_2O_3 están jugando un rol de “conectores” (ó, como los mismos autores lo llaman en inglés “*pluggin*”) entre las fronteras de grano de BFO, inhibiendo entonces las corrientes de fuga. Por otro lado, *A. Lahmar* (15) reporta también una fuerte respuesta ferroeléctrica (figura 6) pero en este caso para las películas con excesos de bismuto, aunque en este caso por medio

de DRX no detectaron fases secundarias como se puede observar en la muestra 10BFO de la figura 4a.

2.1.2 Transiciones de fase en el BFO

De acuerdo con el diagrama de fases binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el BiFeO_3 es un compuesto lineal (29; 30), de modo que cualquier desviación de la estequiometría debe conducir a la aparición de una fase secundaria, tales como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$, o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (tipo selenita). La síntesis del BiFeO_3 en una sola fase es aún objeto de debate, aunque *M.W. Lufaso et al.* (31) reportaron que el BiFeO_3 se formó fácilmente con una pequeña fracción de fase secundaria y no se pudo obtener de forma pura. O incluso, impurezas en el material de partida podrían generar fases secundarias como se reivindica por *M. Valant et al.* (32).

Actualmente, los mecanismos de formación y los límites de estabilidad térmica del BFO siguen determinados con ambigüedad. Esto a raíz de que muchas publicaciones establecen que las muestras preparadas siempre contienen impurezas de compuestos de Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y de diferentes fases del BFO. Morozov y colaboradores (29) han resumido algo de esto último en un trabajo de investigación sobre la síntesis del BiFeO_3 partiendo de una mezcla de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 en la misma proporción (figura 8) y aplicaron tratamientos térmicos desde 100 hasta 1000°C durante periodos prolongados de dieciocho horas y enfriaron lentamente hasta la temperatura ambiente después de cada ciclo de recocido (los cuales fueron hechos bajo condiciones isotérmicas). Ellos encontraron que empezando desde los 300°C iniciaban las transformaciones de fase para la mezcla de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 . Primero se formó una fase con estructura $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y su contenido en la muestra alcanzó un máximo a 500°C. Para el BiFeO_3 , su síntesis se intensificó fuertemente para 600°C, aunque mezclado con $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y cantidades considerables de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Entre los 700 y 800°C la composición de fases se mantuvo aparentemente invariable. Pero para 900°C, solamente se obtuvieron $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y la fase cristalina inicial $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

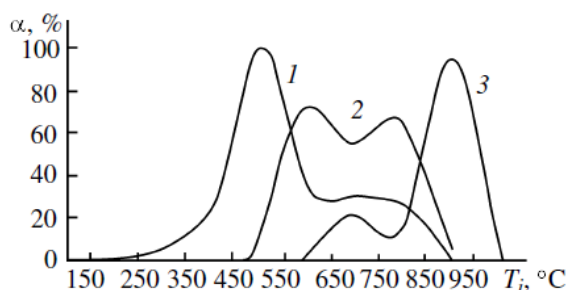


Figura 8. Transformaciones de fase en la muestra de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3$ tratada a diferentes temperaturas (α es la proporción de fases formadas en el sistema y T_i es la temperatura isotérmica en el recocido) (1) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (2) BiFeO_3 , (3) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Por último los autores pudieron presentar un diagrama de fases corregido para el BiFeO_3 (Figura 9), agregando los resultados obtenidos por varios trabajos dirigidos a la determinación de las transiciones de fase del BiFeO_3 .

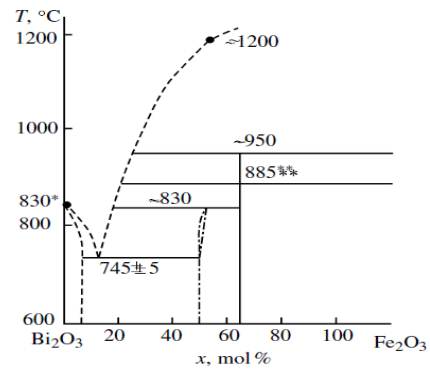


Figura 9. Diagrama de fases del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (x es la concentración de Fe_2O_3). Los valores marcados con uno y dos asteriscos fueron tomados de los trabajos (9) y (10) respectivamente.

3 Justificación

Aún después de la amplia cantidad de estudios dedicados al BiFeO_3 , todavía existen grandes obstáculos en la preparación y determinación de las propiedades del BFO tales como:

- Debido a los bajos puntos de fusión y fácil volatilidad del bismuto y del Bi_2O_3 , es difícil fabricar Ferrato de Bismuto con la composición estequiométrica adecuada, mientras que las fases de Bi_2O_3 y Fe_2O_3 se presentan siempre como los primeros agentes reactivos en la síntesis del BiFeO_3 y del $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ las cuales son las fases con menos estabilidad térmica. Generalmente el Bi_2O_3 es incorporado en el sistema de reacción quedando en el producto final.
- Los mecanismos de formación y los límites de estabilidad del BFO aún no se han establecido con claridad y se requieren investigaciones más profundas orientadas a esclarecer esto. Durante las síntesis de $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ y de BiFeO_3 , la cinética de formación resulta en una mezcla de esta fase con compuestos de impurezas tales como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

En la actualidad existen numerosos datos contradictorios acerca de las transiciones de fase del BFO y como ya se había mencionado antes, los mecanismos de formación de las diferentes fases y los límites de estabilidad térmica no se han establecido con claridad (33), por lo tanto vale la pena realizar un estudio de síntesis de películas delgadas de BFO, por medio del cual se pueda llevar un control sistemático del contenido de los elementos que lo componen y que ayude a determinar las composiciones para las cuales se obtienen las diferentes fases que se consigan de este material. Para este propósito se presenta la técnica denominada CBPLD (por sus siglas en inglés Crossed Beam Pulsed Laser Deposition) ya que brinda la posibilidad de variar la composición de las películas de una forma controlada (la técnica será descrita con detalle en la sección 6.1).

Dentro de los objetivos, se tiene trazado determinar el efecto que causa variar la composición en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de BFO. Por un lado, la técnica de haces cruzados cuenta con cierta versatilidad al querer cambiar la composición del material y por otro en este trabajo ya se han obtenido películas de Bi y de Fe_2O_3 en las cuales se ha variado la fluencia incidente sobre el blanco lográndose con esto modificar la energía cinética de los iones y la densidad del plasma para los diferentes depósitos, obteniéndose así un control sobre el tamaño de grano y la orientación preferencial de las películas.

El BiFeO_3 ha despertado gran interés en los últimos años, desde el primer reporte obtenido en 1966 (34) hasta 2003, las publicaciones orientadas hacia este material fueron escasas

(figura 10), pero después de reportarse por primera vez la síntesis de películas delgadas de Ferrato de Bismuto de una sola fase con alta resistividad y con propiedades multiferroicas, el número de publicaciones ha incrementado considerablemente.

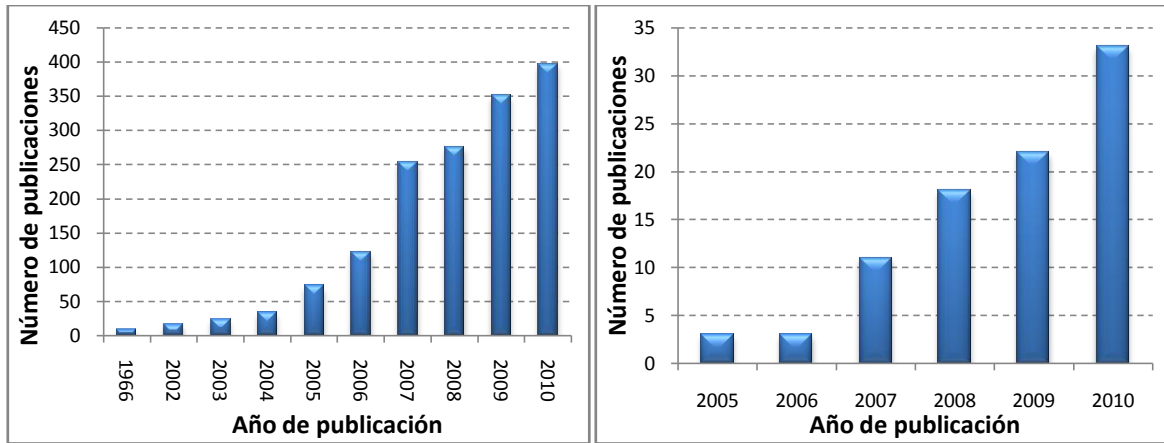


Figura 10. Número de publicaciones acerca del BiFeO3 según ISI Web of Knowledge. a) Todas las publicaciones relacionadas con el BFO y b) publicaciones acerca de las propiedades ópticas del BFO

Los trabajos relacionados con las propiedades ópticas de este material han sido escasos, llegando a sumar 33 artículos para el año 2010. Todo esto expone la importancia de estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de este material y justifican los objetivos que se han trazado en este trabajo. Para este caso, se pretende utilizar la técnica de elipsometría espectroscópica para obtener las propiedades ópticas del material, incluyendo los valores de ancho de banda prohibida.

4 Objetivos

Objetivos principales

- Estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de BFO y su relación con las condiciones de depósito.
- Establecer la relación entre las diferentes fases de las películas obtenidas por medio de CBPLD en función de los parámetros experimentales.
- Encontrar las condiciones de trabajo necesarias para obtener la fase correspondiente al BiFeO_3 .

Objetivos secundarios

- Depositar por medio de la técnica CBPLD combinando plasmas obtenidos de diferentes blancos (Fe_2O_3 y Bi) películas delgadas de $\text{B}_x\text{F}_y\text{O}_z$ bajo diferentes condiciones de depósito con el fin de obtener diferentes fases del BFO.
- Utilizar las técnicas de diagnóstico de plasmas llamadas Sonda de Langmuir y OES para correlacionar las propiedades de las películas depositadas en función de los parámetros de los plasmas.
- Determinar la composición y la estructura de las películas obtenidas con la ayuda de EDS, RBS, difracción de rayos X y espectroscopia Raman para cada una de las fases obtenidas.
- Determinar el ancho de banda prohibida, índice de refracción, coeficiente de extinción y resistividad eléctrica por medio de Elipsometría Espectroscópica y un sistema de caracterización eléctrica en función de las condiciones de depósito.

5 Metodología

En este trabajo se pretende depositar películas delgadas de BFO por medio de la técnica denominada ablación láser de haces cruzados, la cual es un arreglo particular de la ablación láser convencional.

Mediante técnicas de diagnóstico de plasmas (sonda de Langmuir y espectroscopia de emisión óptica), se llevará el control de las condiciones experimentales utilizadas para la síntesis de películas delgadas de BFO. Además el diagnóstico de los plasmas permitirá mejorar la reproducibilidad de los experimentos.

La otra parte de este trabajo es estudiar las propiedades ópticas; ancho de banda prohibida, índice de refracción y coeficiente de extinción en función de las condiciones de depósito, particularmente nos interesa determinar el efecto de la composición en las propiedades ópticas.

Finalmente para correlacionar estas propiedades con uno de los requerimientos básicos para llevar a aplicaciones dicho material, se realizarán estudios de resistividad eléctrica en función de las condiciones experimentales. Obviamente, en función del tiempo y las capacidades, se podrían hacer estudios de propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas.

5.1 Definición de hipótesis

En el capítulo dos se mencionaron algunas de las muchas referencias que demuestran que por PLD si es posible obtener algunas de las fases del BFO en forma de película delgada. Este trabajo propuso que por medio de la técnica CBPLD es posible depositar también las diferentes fases de este material y que por medio del control de los parámetros de plasma utilizando técnicas de diagnóstico de plasmas es posible variar la composición de las películas en forma controlada.

También se supuso que incluso pequeños cambios en la composición de las películas afectarían sus propiedades. Y se exploró la idea de obtener películas cristalinas por medio de depósitos a temperatura ambiente.

A continuación se dedicaran algunas secciones a la descripción de las técnicas tanto de síntesis como de caracterización utilizadas en este trabajo ya que pautaron los criterios de validez y confiabilidad, la definición de hipótesis, variables e indicadores con las que se estableció el diseño metodológico de esta unidad de análisis. Al final de cada sección se describen las herramientas y material utilizado para desarrollar cada una de las etapas de este proyecto.

5.2 Descripción de la técnica de ablación láser

Ablación láser o PLD como también se le llama (por sus siglas en inglés *pulsed laser deposition*), se refiere a la evaporación causada por un calentamiento local intenso producido por pulsos láser focalizados en un área pequeña. La idea básica de esta técnica, es emplear pulsos láser de alta potencia, típicamente láseres de excímero o de Nd:YAG, para evaporar una cantidad pequeña de material y depositarla sobre un sustrato (35). En este caso se utiliza como fuente de energía para la evaporación la energía luminosa concentrada sobre el blanco. Se sabe que con densidades de potencia de entre 10^6 y 10^8 W/cm² casi todos los materiales se vaporizan y con densidades mayores a 10^8 W/cm², todo material no sólo se vaporiza sino que los electrones comienzan a separarse de los átomos, consiguen ser libres y moverse de manera independiente. Al perder parte de los electrones, los átomos o las moléculas adquieren carga eléctrica positiva y son llamados iones. Este proceso lleva a la formación de un plasma, el cual está conformado por partículas cargadas positiva o negativamente y átomos neutros.

Debido a su naturaleza, la técnica de ablación láser posee características intrínsecas que la hacen muy interesante para la obtención de películas delgadas, proporcionando adicionalmente ventajas especiales para el crecimiento de óxidos y de otros materiales químicamente complejos (multi-componentes). Las principales ventajas de esta técnica son, entre otras:

- a) Bajo ciertas condiciones experimentales se puede lograr una transferencia congruente (conservación de la estequiometría).
- b) La presión de trabajo puede ser cualquier valor desde alto vacío hasta presiones por arriba de la atmosférica.
- c) Posibilidad de realizar depósitos en atmósfera reactiva a presiones en las que ya ocurre la interacción de las partículas del blanco y el gas de fondo.
- d) Prácticamente se puede depositar cualquier material: El blanco que se ablaiona puede ser cualquier material “sólido”, la única condición es que el láser cuente con la energía suficiente para superar el umbral de ablación del material.
- e) La técnica ofrece la capacidad de controlar el espesor de la película con buena precisión.

A pesar de las numerosas ventajas que ofrece esta técnica, vale la pena señalar que presenta dos inconvenientes importantes. El primero es el salpicado (*splashing*), que consiste en el depósito de gotas de tamaño de hasta varias micras, que se asientan sobre la película y el segundo se refiere a la inhomogeneidad en el espesor de las películas, que limita el tamaño útil de las mismas a unos pocos centímetros cuadrados. Sin embargo es importante mencionar también que dichos inconvenientes se pueden resolver irradiando distintos puntos del blanco o moviendo el sustrato y empleando pulsos láser ultra cortos

(duraciones de pico o femto segundos), aunque estas soluciones aumentan el precio y reducen la simplicidad del dispositivo experimental.

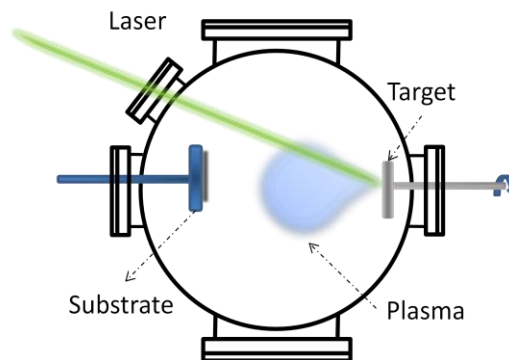


Figura 11. Esquema general de un sistema típico de ablación láser.

La figura 11 muestra un sistema de ablación láser típico el cual está conformado por una cámara de vacío, un blanco, el cual se ablucciona mediante la radiación de un láser que incide sobre él y debido a esta interacción se forma un plasma que se traslada en dirección perpendicular a la superficie del blanco y por ultimo un sustrato en el cual se deposita una película delgada que se compone por los elementos que constituyen al blanco y el gas de fondo.

5.2.1 Ablación láser de haces cruzados (CBPLD)

CBPLD es una técnica de depósito físico de películas delgadas que se basa en los procesos de ablación láser mencionados atrás, con la particularidad de que en este caso se combinan por lo común dos plasmas (Fig. 12). En este trabajo se pretende abluccionar dos blancos diferentes, uno de Óxido de Hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y otro de bismuto, pretendiendo así obtener películas delgadas de Óxido de Bismuto Férrico con diferente composición y por lo tanto con diferentes propiedades.

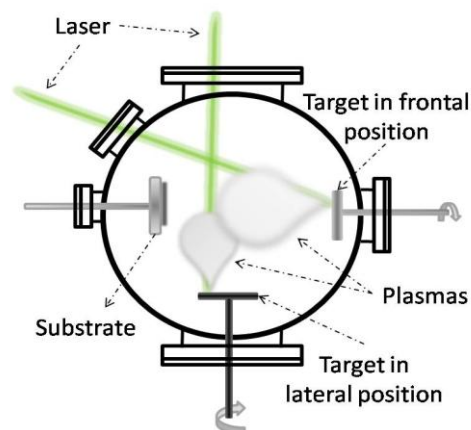


Figura 12. Esquema del sistema de CBPLD propuesto para este trabajo.

Someramente, se trata de variar la fluencia aplicada sobre uno de los blancos, mientras en el otro este parámetro permanece invariante en los diferentes depósitos, para así lograr modificar la incorporación de uno de los elementos en las diferentes películas.

La figura 13 muestra las curvas de tiempo de vuelo de una serie de cinco experimentos con el objetivo de realizar depósitos por medio de la combinación de dos plasmas. Debido a que la fluencia aplicada sobre el blanco frontal varío en los diferentes depósitos, se puede observar cómo cambia el plasma proveniente de este blanco en los diferentes experimentos, mientras que el plasma producido a partir del blanco lateral se mantiene invariante. De esta manera se puede modificar controladamente algunas de las propiedades (tales como tasa de depósito y composición) en las películas obtenidas.

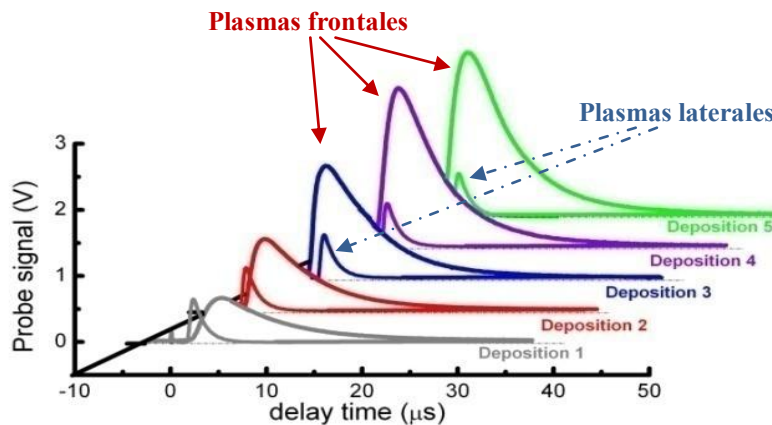


Figura 13. Curvas de tiempo de vuelo en experimentos de ablación láser combinando plasmas para producir películas delgadas con variación en sus propiedades.

5.2.2 Equipo y material utilizado

Para el desarrollo de este proyecto, se contó con el equipo necesario para llevar a cabo la síntesis de los materiales que se mencionaron atrás. Se utilizó un equipo de vacío capaz de evacuar la cámara hasta presiones de 3×10^{-4} Pa por medio de una bomba turbomolecular con la ayuda de dos bombas mecánicas Alcatel 2015 SD, con una de estas se realizaba el vacío primario el cual se monitoreaba por medio de un sensor tipo Pirani (modelo IKR 050, que permite medir presiones del orden de 10^{-1} Pa) y la otra bomba se utilizó como apoyo a la turbomolecular.

Se utilizó un sistema de ablación láser estándar marca Quantel modelo BrilliantB (láser pulsado de Nd/YAG con una emisión en el fundamental de 1064 nm,) que cuenta con una energía máxima de salida de 800 mJ, una duración de pulso de 5 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz.

Se utilizaron dos blancos, uno de bismuto (una pulgada de diámetro y un centímetro de espesor) el cual se fabricó a partir de la fundición de trozos de bismuto con una pureza de 99,999 %. El otro blanco fue uno de óxido de hierro (una pulgada de diámetro y un octavo de pulgada de espesor) en fase hematita con una pureza de 99,9%.

5.3 Diagnóstico de plasmas

La fluencia o densidad de energía que se puede definir como la energía láser que se aplica sobre el blanco en un área determinada por la huella producida por el láser enfocado, es un parámetro medible muy difundido en la investigación científica para tratar de llevar a cabo el control sobre los experimentos de ablación láser, sin embargo este valor no es sensible a muchos de los cambios que se pueden dar en un depósito, por ejemplo a la presión o a la distancia entre el blanco y el sustrato. Por otro lado, los parámetros de plasma (tales como energía cinética de los iones y densidad de plasma) perciben casi cualquier variación en las condiciones experimentales, por esta razón la caracterización de los plasmas utilizados para depositar películas por PLD es en nuestro caso una herramienta muy útil en la síntesis de los materiales objeto de nuestra investigación.

La caracterización de los plasmas se realiza por medio del diagnóstico de plasmas con técnicas como Sondas de Langmuir y Espectroscopia de Emisión Óptica (OES por sus siglas en inglés). A continuación se presentará una breve descripción de estas dos técnicas las cuales son un procedimiento fundamental en nuestro trabajo de investigación.

5.3.1 Sondas de Langmüir

Una de las técnicas más fundamentales y que de hecho fue la primera que se utilizó para medir las propiedades de los plasmas son las sondas electrostáticas. Esta técnica fue desarrollada por Langmüir en 1924 y por consiguiente este método lleva su nombre. Con este método es posible determinar parámetros de plasma tales como: la temperatura electrónica (T_e), el potencial de plasma, la densidad de plasma (N_p) y cuando se trabaja con plasmas que se desplazan espacialmente, también se puede obtener la energía cinética promedio de los iones.

La técnica de sonda electrostática es bastante simple, hace uso de un electrodo metálico pequeño (puede ser un alambre o un disco) el cual se pone en contacto con el plasma. La sonda se conecta a una fuente de poder que servirá para suministrarle un voltaje de polarización a diferentes valores tanto positivos como negativos, ambos relativos a tierra. Al existir una diferencia de potencial entre la sonda y el plasma, se crea un campo eléctrico lo suficientemente pequeño que en el caso de polarizar la sonda negativamente repele a las cargas negativas (electrones) y en caso contrario a los iones positivos presentes en el plasma. De esta manera, la sonda recolectará una corriente que servirá para obtener información acerca de las condiciones del plasma (36; 37). Cuando se varía el valor del

voltaje de polarización, es factible obtener la curva característica I-V (corriente-voltaje) para la sonda de Langmuir. Una curva I-V típica se muestra en la figura 14.

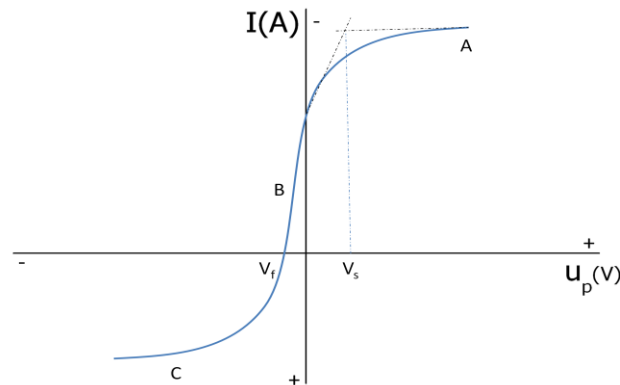


Figura 14. Curva característica I-V para una sonda electrostática.

Aunque es un método que puede perturbar al plasma, es ampliamente usado debido a que es posible realizar mediciones locales, y si se utilizan sondas de dimensiones pequeñas, la perturbación puede no ser tan importante. Cabe hacer la aclaración, que bajo ciertas circunstancias (en particular cuando está presente un campo magnético intenso) la corriente que se genera en la sonda no sólo dependerá de los parámetros de plasma (temperaturas y densidades electrónicas e iónicas) sino también de la manera en que el plasma es producido y mantenido. Vale la pena anotar también que la sencillez de aplicación de este dispositivo contrasta fuertemente con su alta complejidad teórica.

Con la finalidad de comprender la información que se obtiene de la característica I-V, analicemos la figura 14. La corriente que llega a la sonda (I) es graficada en función del voltaje de la sonda o voltaje de polarización (u_p , voltaje de la sonda respecto a tierra), esta curva puede ser obtenida para plasmas de operación continua o para plasmas pulsados.

Cuando nos situamos en el punto V_s , la sonda se encontrará al mismo potencial que el plasma (usualmente llamado potencial espacial), en este punto no existen campos eléctricos así que las partículas cargadas migraran a la sonda debido a sus velocidades térmicas.

Cuando el voltaje de la sonda es positivo respecto del plasma, debido a que los electrones viajan mucho más rápido que los iones (su masa es menor), la corriente en la sonda será predominantemente negativa, por su parte los iones se verán repelidos y la pequeña corriente iónica se desvanece a medida que el voltaje en la sonda aumenta positivamente. Así cerca de la superficie de la sonda se crea un exceso de carga negativa, la cual seguirá incrementando hasta igualar el valor del potencial de la sonda. Este exceso de carga conforma la denominada capa, que minimiza los efectos del potencial de polarización de la sonda y debido a que existe un campo eléctrico muy pequeño en las afueras de esta capa, el

plasma no se ve afectado. Los electrones que llegan a penetrar esta capa son los responsables de generar la corriente electrónica en la sonda y dado que el área de la capa es relativamente constante a pesar de que se incrementa el voltaje de polarización, esto produce una parte plana (región A) en la característica I - V . Esta parte es llamada la región de saturación electrónica. (36; 37). Esto último significa que Cuando el potencial de la sonda es negativo (relativo a V_s), ahora los que serán repelidos son los electrones. La corriente electrónica comienza a descender y u_p decrece en la zona B, esto es denominado la región de transición. La forma de la curva en esta parte, suponiendo una distribución Maxwelliana para los electrones y después de quitar la contribución iónica, deberá ser exponencial.

Para finalizar, en el punto V_f (potencial flotante) la sonda tiene la negatividad suficiente para repeler todos los electrones excepto un flujo igual al flujo de iones y por consiguiente no existe una corriente neta. Por lo tanto si se inserta un electrodo aislado en el plasma este asumirá el potencial flotante. Cuando se tienen valores de V_p muy negativos, la mayoría de los electrones serán repelidos y se tendrá una capa de iones así como una región de saturación iónica (región C) que es bastante similar a la región A (de saturación electrónica). Sin embargo, existen dos puntos de asimetría entre las corrientes de saturación iónica y electrónica, derivados directamente de la diferencia de masas, lo cual tiene una afectación sobre la magnitud de la corriente. El primer punto de asimetría es debido a que las temperaturas iónica y electrónica son desiguales, lo que afectará la formación de la capa notablemente dependiendo de si se está colectando iones o electrones (la especie fría o la especie caliente). El segundo punto está dado por la presencia de campos magnéticos, que afectan más el movimiento de los electrones que el de los iones. Estos dos puntos fueron despreciados en la teoría original de Langmuir y esto hace imposible la simple y llana aplicación de la teoría como fue propuesta por Langmuir.

Es posible colocar una sonda en el plasma sin que este se vea perturbado apreciablemente (sólo se crea una perturbación local), por consiguiente esta sonda nos permitirá obtener información valiosa acerca del plasma como es la densidad local del plasma (N_p), la temperatura electrónica (kT_e , k es la constante de Boltzman) y el potencial espacial (V_s).

La temperatura electrónica se puede obtener de la parte B de la característica I - V , dado que está relacionada con la distribución de energía de los electrones siempre y cuando está distribución sea Maxwelliana. La magnitud de la corriente de saturación electrónica es una medida de $N_p(kT_e)^{1/2}$, de la cual se puede obtener N_p . La corriente de saturación iónica depende de N_p y kT_e y muy ligeramente de kT_i , al menos para los casos más comunes en lo que $kT_i \ll kT_e$, sin embargo la temperatura iónica no se puede medir con sondas. Por último, el potencial espacial puede ser medido localizando la unión entre las regiones A y B

de la curva o bien, midiendo V_f y calculando V_s . Es importante hacer notar que existen diferentes tipos de sondas electrostáticas, las más comunes son:

- Sonda cilíndrica sencilla y doble.
- Sonda esférica.
- Sonda plana

Este último tipo de sonda se empleó en el presente trabajo para la caracterización de los plasmas. La figura 15 muestra el arreglo experimental de la conexión de la sonda, esta se ubica en la posición del sustrato y por medio de un osciloscopio se recolectan las señales eléctricas provenientes del plasma, estas señales varían en función del tiempo y por la forma que obtienen son llamadas curvas de tiempo de vuelo o curvas TOF (por sus siglas en inglés *Time of flight*. Figuras 15 y 16). La sonda se polariza negativamente de modo que la señal de corriente en la sonda será debida a los iones (los cuales tienen carga positiva) presentes en el plasma. Para medir esta corriente, en el circuito eléctrico mostrado en la figura 15 se ubica una resistencia eléctrica ($R = 18 \Omega$), y se registra la caída de voltaje por medio de un osciloscopio de modo que las curvas TOF se pueden graficar quedando representadas como la corriente I en función del tiempo ($I(t)$).

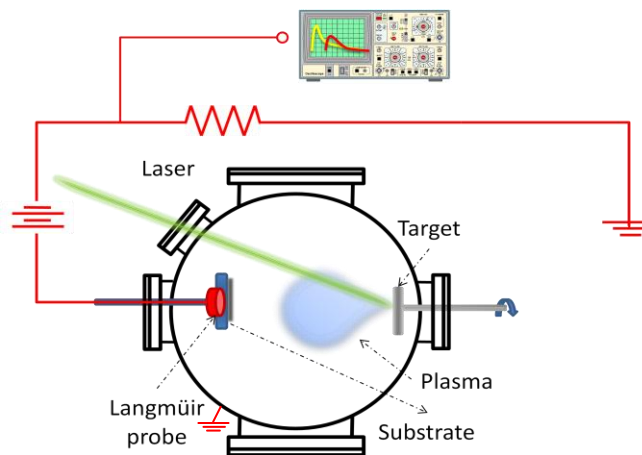


Figura 15. Arreglo experimental para la obtención de las curvas de tiempo de vuelo (TOF).

La energía cinética promedio de los iones puede ser calculada a partir de las curvas TOF obtenidas. En este trabajo se utilizó la metodología propuesta por Bulgakova y sus colaboradores (38). Para esto, se considera que las curvas TOF presentan una distribución de energía y se asume que solo hay un tipo especie de ión en la pluma del plasma. En la figura 16 se muestra a manera de ejemplo una serie de experimentos que se utilizaron para depositar películas de óxido de hierro ablacionando un blanco de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ubicado de frente al sustrato a 5 cm de separación.

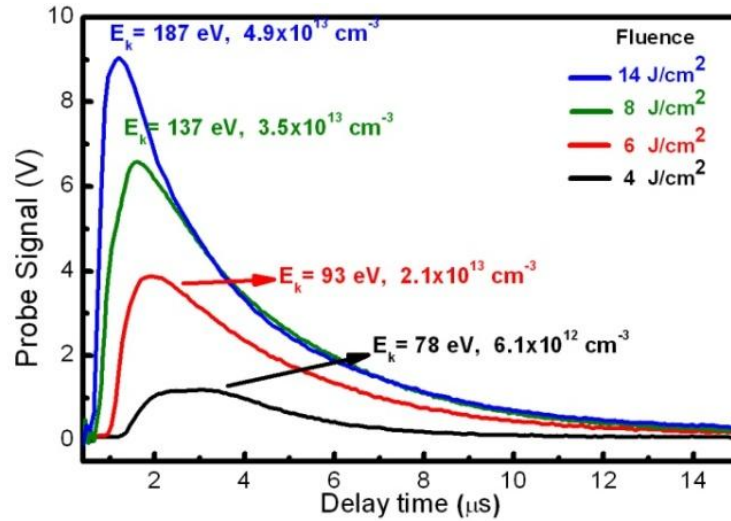


Figura 16. Curvas de tiempo de vuelo utilizadas para el cálculo de la energía cinética promedio de iones y densidad de plasma en diferentes depósitos.

La energía cinética promedio (E_p) de los iones que arriban a la sonda (la sonda se ubicó justo en la posición del sustrato) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{mL^2 \int_0^\tau I(t)t^{-2} dt}{2 \int_0^\tau I(t) dt}$$

Donde m es la masa del ión, v es la velocidad del ión, L es la distancia entre el blanco y el sustrato, $I(t)$ es la corriente que circula por la sonda y t es el tiempo que tardan los iones en recorrer la distancia L (Distancia entre el blanco y el sustrato).

La densidad del plasma puede ser calculada a partir de la fórmula propuesta por Bohm y sus colaboradores (37). Tiene la forma:

$$N_p = \frac{I_{sat}}{0.6Ae \sqrt{\frac{kT_e}{m}}}$$

Donde N_p es la densidad del plasma, I es la corriente en la sonda, A es el área de la sonda, T_e la temperatura electrónica, m la masa del ión y k es la constante de Boltzmann. La corriente de saturación I_{sat} , se obtiene a partir de la curva TOF calculando el valor máximo de $I(t)$ y T_e se calcula a partir de la curva característica $I-V$ para un plasma pulsado.

5.3.2 Espectroscopia de Emisión Óptica

La espectroscopia de Emisión Óptica OES (*Optical Emission Spectroscopy*), es una de las primeras técnicas instrumentales que han sido establecidas para realizar análisis elemental. Es un método ampliamente usado para analizar sistemas que emiten luz, además de ser una

técnica no invasiva ni destructiva que permite monitorear *in situ* los procesos que ocurren dentro de un plasma.

En esta técnica, se hace un registro de la intensidad de la luz emitida en la parte óptica del espectro electromagnético (usualmente entre los 240 y 700 nm) correspondiente a cada longitud de onda. Así este registro será el espectro de emisión (Fig 17), el cual será utilizado para el análisis del plasma.

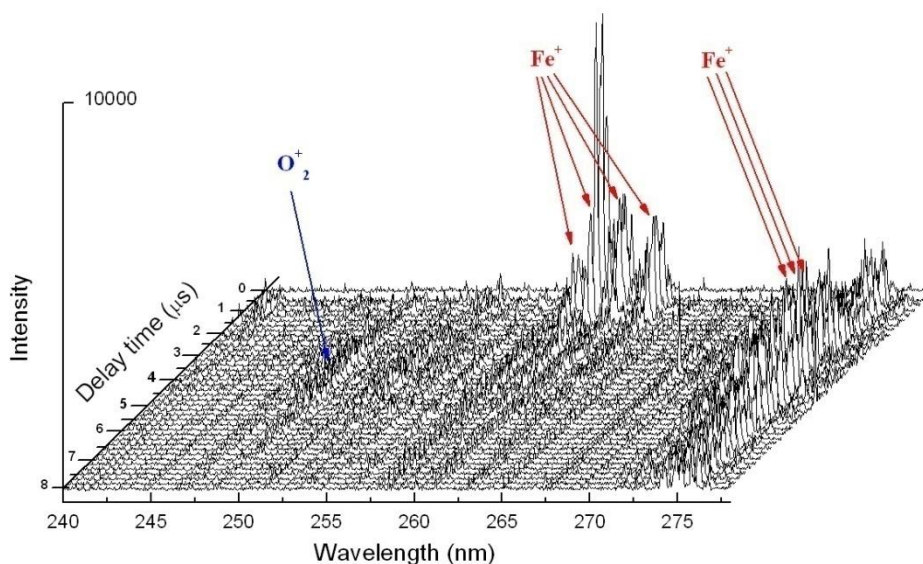


Figura 17. Ejemplo de un espectro de emisión óptica con resolución temporal de un plasma generado al ablacionar en alto vacío un blanco de óxido de hierro. Se exhiben las líneas de emisión correspondientes a átomos de hierro una vez ionizado y a la molécula de oxígeno una vez ionizada.

En el átomo, los electrones se encuentran distribuidos en diferentes niveles energéticos. Estos niveles tienen energías bien definidas y es posible que los electrones se muevan de un nivel energético hacia uno de mayor energía si se les suministra la energía necesaria. Cuando los electrones regresan a su nivel de energía original, existe una emisión de radiación electromagnética que genera un espectro de líneas de emisión, en el que la longitud de onda (λ) de estas líneas está relacionada con la diferencia de energía (ΔE) que existe entre los niveles involucrados en la transición. La diferencia de energía se puede conocer por medio de:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

En donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

El espectro de líneas de emisión es característico del elemento que lo genera, por lo tanto, es posible utilizarlo para determinar la presencia de un elemento por encima de una concentración detectable.

La identificación de las líneas de emisión servirá para realizar un análisis del plasma, con esto, será posible conocer las especies excitadas presentes. La intensidad de las líneas de emisión está relacionada directamente con la concentración de las especies en un estado excitado a través de la siguiente ecuación:

$$I_{nm} = \frac{1}{2\pi} N_p P_{nm} h\nu_{nm}$$

I_{nm} es la intensidad de la emisión, N_p es el número de átomos o iones en estado excitado, P_{nm} es la probabilidad de transición del estado excitado al estado base y ν_{nm} es la frecuencia de emisión correspondiente a la transición.

De esta manera, realizando un análisis de la intensidad de las líneas de emisión en el espectro de emisión óptica se puede saber cuáles son las especies excitadas más abundantes en el plasma (37). En general, el equipo utilizado (figura 18) para realizar la espectroscopia de emisión óptica consiste de:

- Sistema de lentes: sirve para recolectar la luz emitida por el plasma, en el extremo de una fibra óptica, reduciendo así la zona de observación a un cilindro de aproximadamente 5 mm de diámetro.
- Fibra óptica: se encarga de conducir la luz recolectada hacia la rendija de entrada del espectrómetro.
- Espectrómetro: separa las diversas longitudes de onda de la luz colectada,
- Sistema de detección: detecta la señal luminosa, puede consistir de una cámara CCD (con tiempos de apertura de hasta 5 ns) o un tubo fotomultiplicador,
- Una interfase gráfica: permite desplegar la intensidad luminosa como función de la longitud de onda.

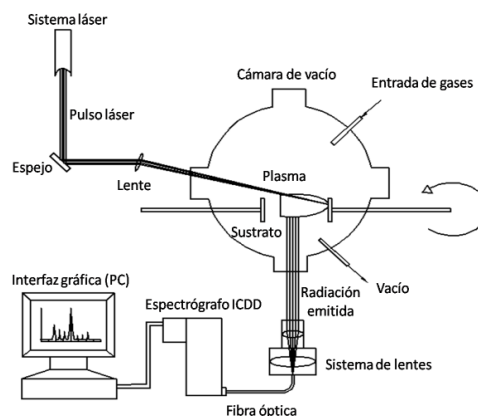


Figura 18. Esquema representativo del equipo de OES utilizado en este trabajo.

Además la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica presenta la ventaja de ofrecernos buena resolución espacial y una alta resolución temporal sin que ejerza una perturbación sobre el plasma. Villagrán y colaboradores (39) han realizado estudios de Espectroscopia de Emisión Óptica para un plasma de carbono producido por ablación láser. Esta técnica no sólo les permitió encontrar las especies de carbono presentes en el plasma (carbono neutro (CI), carbono una vez ionizado (CII), carbono dos veces ionizado (CIII)), sino que además fue factible que determinarán la temperatura electrónica, la densidad electrónica y la energía cinética de los iones. Lo anterior, nos sugiere que la técnica es muy útil y sencilla para realizar un diagnóstico completo del plasma.

Estas técnicas que se han revisado se han extendido rápidamente para caracterizar plasmas y poder establecer una correlación entre los parámetros del plasma (energía de iones, especies presentes, densidad de plasma) y las propiedades de las películas delgadas que se producen.

5.3.3 Equipo y material utilizado

La sonda electrostática es un disco de acero inoxidable de 6 mm de diámetro, polarizada con un voltaje de -45 V, con lo cual se logró la corriente de saturación en todos los experimentos realizados para el depósito de las películas. Para polarizar la sonda se utilizó una fuente de poder Hewlett Packard 712C.

Para medir el flujo de corriente en la sonda se ubicó una resistencia de 18Ω (ver figura 15) y la caída de potencial en la resistencia se medía por medio de un osciloscopio rápido (Tektronix TDS 3052B, 500MHz), lo cual graficaba la curva TOF. Todas las curvas TOF obtenidas por el osciloscopio son guardadas en archivo electrónico y se pasan a la PC para su posterior análisis.

Camps y otros colaboradores (36) han desarrollado un programa de cómputo que permite realizar un diagnóstico de plasmas por medio de sondas electrostáticas, este programa realiza el cálculo de los diferentes parámetros (temperatura electrónica y densidad) del plasma con más facilidad. El programa está basado en la teoría iónica lo que permite que pueda ser aplicado a un número de casos bastante amplios (ver sección 5.2.1).

En este trabajo se empleó la técnica de OES para estudiar las principales especies excitadas que se presentan en los plasmas producidos durante la ablación láser de los blancos de bismuto y de óxido de hierro de forma simultánea y por separado.

Esta técnica se llevó a cabo usando una cámara CCD intensificada, la cual permitió realizar mediciones con resolución temporal para una distancia blanco sustrato de aproximadamente 4 cm, donde fue posible detectar emisión del plasma. La luz emitida por el plasma fue colectada por un sistema de lentes, enfocada en una fibra óptica UV-Vis y transportado a un

espectrógrafo de 0.5 m. Se usaron una apertura de 40 μm y una rejilla de 1200 1/mm. Este arreglo permitió una ventana espectral de 40 nm con una resolución de 2 \AA .

5.4 Composición y estructura de películas delgadas

Dentro de los objetivos de este trabajo se encuentra obtener películas de BFO con variación en la estequiometría, por lo tanto se requiere de técnicas de caracterización que cuenten con la capacidad de determinar cuantitativamente la composición en materiales en forma de película delgada. En el ININ se cuenta con las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM* por sus siglas en inglés) y Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (*RBS Rutherford Backscattering Spectrometry*), con las cuales comparando resultados se puede obtener con certeza esta propiedad.

Determinar la estructura atómica de las películas sintetizadas es una parte fundamental en cualquier investigación en el campo de los materiales, por lo tanto en este trabajo se utilizaron ampliamente las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia Raman para cubrir esta parte.

5.4.1 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica fue utilizada para observar la morfología de la superficie de las películas y también por medio de la técnica de EDS la composición de las películas. A continuación se describirán los conceptos básicos de esta técnica.

Cuando un haz de electrones de un microscopio incide sobre una muestra se produce una serie de interacciones que por una parte, son responsables de las imágenes observadas y también originan la emisión de rayos X que pueden utilizarse para obtener información de la composición.

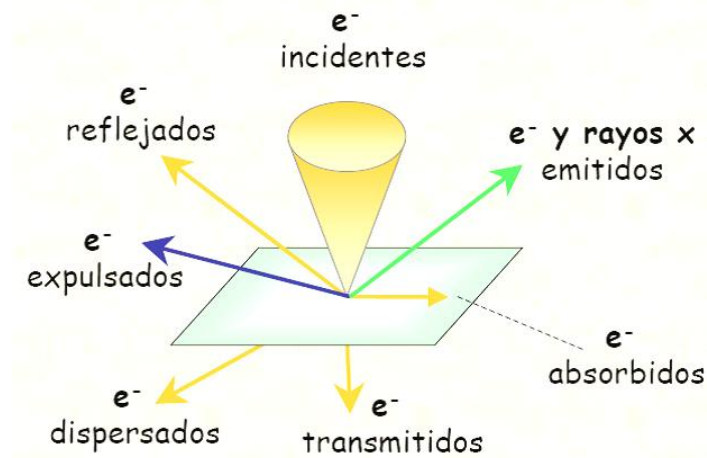


Figura 19. Interacción de los electrones con la materia.

- Si la muestra es suficientemente delgada, una gran fracción de los electrones incidentes lograran atravesarla.
- Parte de los electrones incidentes pueden ser dispersados por el propio material.
- Parte de los electrones incidentes pueden ser retro-dispersados.
- Como resultado de la interacción de los electrones incidentes o del haz de electrones retrodispersado con la muestra, algunos electrones de la superficie de la muestra pueden ser expulsados, lo que se conoce como haz de electrones secundarios.
- También como resultado de esa interacción y expulsión, los átomos que forman el material buscan el estado electrónico de equilibrio dando lugar a la emisión de rayos x o a la expulsión de electrones de orbitales externos (electrones Auger).

5.4.1.1 Microscopia electrónica de barrido

Se pueden señalar dos procesos como la base fundamental del *SEM*:

Proceso #1:

Cuando un haz de electrones incide sobre un material, el haz puede interaccionar tanto con el núcleo como con la nube electrónica de los átomos constituyentes de dicho material. En el caso en que la interacción tenga lugar con el núcleo de los átomos, los electrones son retrodispersados por estos núcleos por acción de las fuerzas de Coulomb. Estos electrones pierden muy poca energía en la interacción y pueden llegar a la superficie desde zonas profundas del material. Evidentemente el número de electrones retrodispersados dependerá del núcleo con el cual han interaccionado lo que permite obtener una información del material a nivel de su composición elemental.

Proceso #2:

En este mismo proceso, ocurre que tanto los electrones incidentes como los retrodispersados interaccionen con los electrones que forman los átomos pudiendo originar la expulsión de electrones de las capas externas, lo que se conoce como electrones secundarios. Estos electrones poseen una energía reducida y sólo aquellos que estén próximos a la superficie podrán abandonar el material. Estos electrones salen en todas direcciones permitiéndonos realizar un estudio de la morfología de la superficie del material.

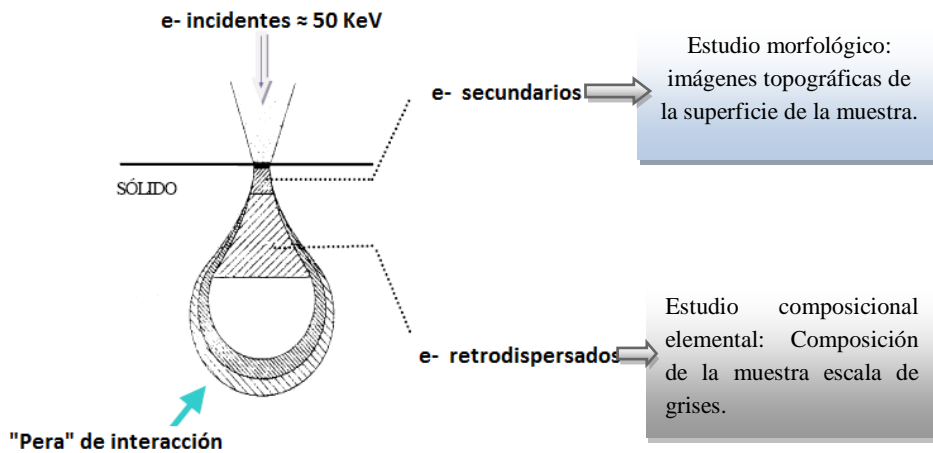


Figura 20. Interacción con la materia de los electrones secundarios y retrodispersados.

Un tercer proceso puede representar la técnica Espectroscopia por Dispersión de Energías **EDS** (por sus siglas en Inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*).

Proceso # 3

Cuando el haz de electrones incidente tiene suficiente energía es posible que acceda hasta las capas más internas del átomo pudiendo expulsar un electrón de estas capas. El átomo queda excitado y se dice que está ionizado. Este sistema es inestable y en un tiempo muy corto volverá a su situación de mínima energía. Un electrón de una órbita superior cae en esta trampa y su exceso de energía se emite en forma de un fotón de rayos x (proceso de emisión). Esta energía de rayos x es la diferencia de energía potencial entre los estados involucrados en el proceso. Evidentemente estos rayos X pueden acceder a la superficie del material desde profundidades elevadas y como estos rayos X son característicos del átomo que ha participado en la interacción, esto permite identificar el material a nivel elemental.

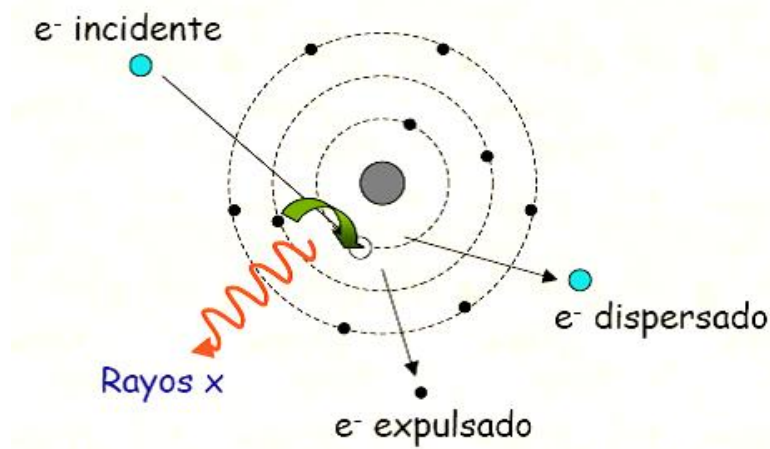


Figura 21. Representación de un procesos de emisión de rayos X.

Al medir la longitud de onda o de la energía del fotón emitido, se pueden determinar los elementos que están presentes en la muestra. La medida de la cantidad de rayos X emitidos por segundo permite realizar un análisis cuantitativo. Este tipo de análisis, sin embargo, requiere unas características especiales de instrumental, muestra y utilización de patrones.

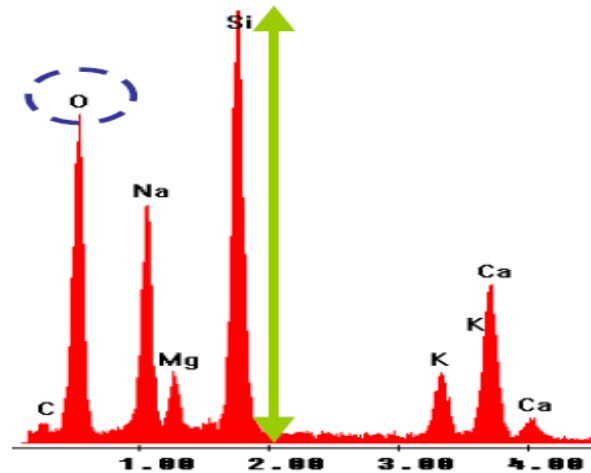


Figura 22. Espectro de un análisis de detección de rayos X por dispersión de energías (EDS).

En este trabajo, para determinar la composición elemental de las muestras se utilizaron las técnicas, EDS y RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*).

5.4.2 Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La Retrodispersión de Rutherford está basada en las colisiones elásticas entre núcleos atómicos. Es un método de análisis de la materia que consiste en bombardear un blanco con iones ligeros, como protones o partículas alfa, y analizar la energía de aquellos que son retrodispersados por colisiones elásticas con núcleos de la muestra. Una descripción detallada de la técnica se encuentra en la referencia (40). El esquema experimental del RBS se muestra en la figura 23.

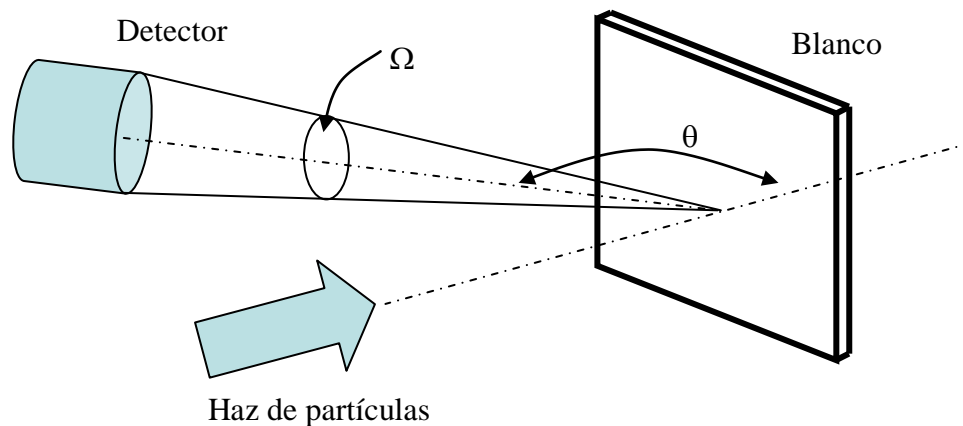


Figura 23. Esquema de la geometría empleada durante la retrodispersión de iones.

Con la información obtenida de esta técnica es posible determinar la masa atómica y las concentraciones elementales contra la profundidad. Esto es, obtener perfiles de concentración de elementos dentro de la muestra. La sensibilidad para masas ligeras o para átomos que se encuentren muy profundos es pobre.

Como el diámetro del núcleo atómico es muy pequeño (del orden de 1×10^{-15} m) comparado con el espaciado entre los núcleos (del orden de 2×10^{-10} m), cuando una muestra es bombardeada con un haz de partículas de alta energía sólo una pequeña fracción de las partículas incidentes sufre una colisión directa con un núcleo de la muestra. Cuando la energía del proyectil incidente se encuentra por debajo de la barrera de Coulomb, esta colisión en realidad no implica un contacto directo entre el ión proyectil y el núcleo (blanco). El intercambio de energía ocurre debido a las fuerzas Coulombianas entre los núcleos y es posible modelar la interacción con bastante exactitud como una colisión elástica usando la física clásica.

La energía con la que será registrado un ión retrodispersado en un ángulo θ con respecto a la incidencia del haz dentro de un ángulo sólido Ω dependerá de varios factores entre ellos la masa del elemento con el que choque, el ángulo de detección, la energía del ión incidente y de la profundidad en el interior de la muestra donde se produce la colisión. Los factores fundamentales para analizar un material por medio de RBS son: el factor cinemático, la sección eficaz de retrodispersión y la pérdida de energía dentro del blanco.

5.4.3 Difracción de Rayos X en cristales

La microestructura de las películas se determinó por medio de la difracción de Rayos X, la cual permite identificar las fases cristalinas, parámetros de red y tamaños de grano.

El BiFeO_3 es una perovskita romboédrica con grupo espacial $R3c$ (Figura 24). La estructura fundamental se puede alcanzar a partir de la perovskita cúbica fundamental ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) imponiendo dos modos reticulares de simetría adaptada (41; 42).

1. Un modo puntual R no polar, el cual rota al oxígeno octaédrico posterior en sentido contrario alrededor de la dirección [111].
2. Una distorsión Γ_4^- , que consiste de desplazamientos polares a lo largo de la dirección [111], así como del movimiento simétrico de los triángulos adyacentes de oxígeno.

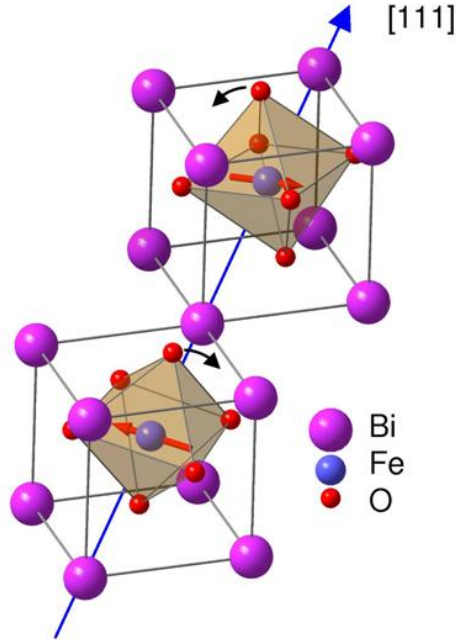


Figura 24. Estructura cristalina del BiFeO_3 . Dos celdas unitarias son mostradas para ilustrar al oxígeno octaédrico posterior a lo largo del eje polar $[111]$ que rota con sentido opuesto alrededor de este mismo eje.

La constante de red romboédrica 5.63 \AA (con su correspondiente parámetro de red pseudo-cúbico $a_0 = 3.89 \text{ \AA}$), y el ángulo romboédrico $\alpha = 59.35^\circ$ el cual está cercano al valor ideal $\alpha = 60^\circ$.

Laue predijo en 1912 que los átomos en un monocristal (en donde la red es uniforme a través de todo el cristal) podría difractar un haz paralelo monocromático de rayos X, y que el patrón de difracción podría ser dependiente de la estructura del cristal. Esto fue verificado rápidamente por Friedrich y Knipping quienes usaron un haz de rayos-X con el arreglo experimental que se muestra en la figura 25a. Una fotografía tipo Laue típica de un monocristal de silicio se muestra en la figura 25b.

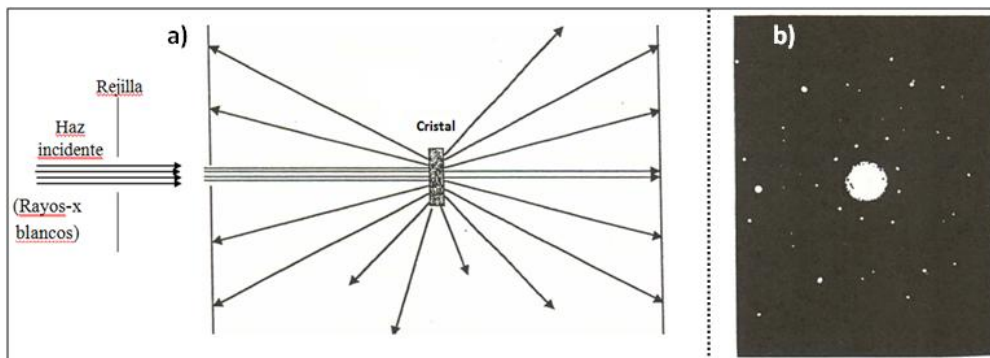


Figura 25. a) Arreglo experimental para difracción de rayos X por la técnica de Laue. b) Una fotografía tipo Laue de Si con un plano (111) normal al haz de rayos X.

5.4.3.1 Ley de Bragg

La difracción de rayos X por un monocristal en un espectrómetro de rayos X es descrita por la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Donde θ es el ángulo de incidencia con respecto a los planos del cristal (también llamados planos de Bragg), λ la longitud de onda de los rayos X, d la distancia interplanar y n es un entero.

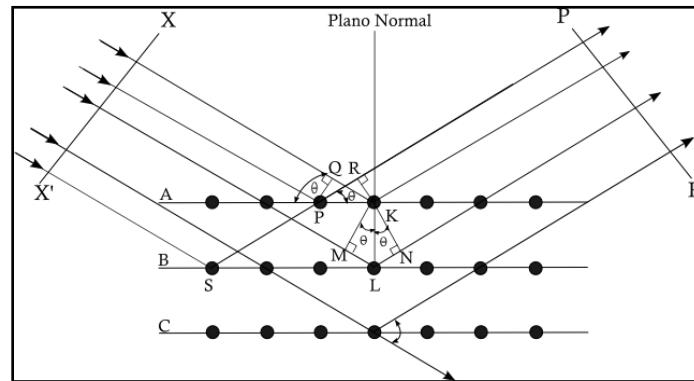


Figura 26. Difracción de rayos X de un conjunto de planos de Bragg.

Para entender cómo se lleva a cabo la difracción, se puede considerar un haz colimado de rayos X que incide sobre una familia de planos de Bragg con espaciamiento a . El haz golpea al átomo K en el primer plano y al átomo L en el siguiente plano. Entonces por el principio de Huygens los átomos K y L actúan como fuentes secundarias, cada uno enviando hacia el exterior ondas esféricas (de la misma longitud de onda λ), a las cuales se les llama ondas dispersadas. Las ondas dispersadas desde K y L se encuentran e interfieren una con la otra en muchos puntos en el espacio circundante. De esta forma en ciertas direcciones hay interferencia constructiva, mientras en otras direcciones se presenta interferencia destructiva, así llegando a un patrón de difracción (43). Bragg notó que las ondas dispersadas desde K y L interferían constructivamente solamente cuando las ondas se dispersaban al mismo ángulo θ (como las ondas incidentes) con los planos de Bragg. Esto significa que la diferencia de camino entre los dos haces sucesivos XKP y XLP es $2d \sin \theta$. Ahora imponiendo la condición de interferencia, se obtiene $2d \sin \theta = n\lambda$, donde n es el orden de la difracción. De la ecuación anterior se puede inferir que:

1. Solamente ciertos valores de θ satisfacen la ecuación, cuando ambos a y λ están fijas, i.e., la difracción toma lugar en unas pocas direcciones dadas. Por esta razón, el patrón de difracción referente a un monocristal consiste de ciertos puntos en el

espacio donde los máximos de difracción son obtenidos, mientras que en cualquier otro lugar no habrá indicación debido a la interferencia destructiva.

2. Si $\sin(\theta) \leq 1$, la difracción toma lugar solamente para $\lambda \leq 2d$. Como d es del orden de 10^{-10} m entonces la difracción de Bragg toma lugar solo con los rayos X.
3. Para $\lambda \geq 2d$, La difracción no ocurre, esto significa que los rayos X pasan a través del cristal sin ser afectados.

Se puede notar que el método de Laue (donde el cristal se mantiene estacionario con respecto a la dirección del haz incidente) no funciona (La difracción no toma lugar) cuando el cristal es expuesto a un haz monocromático, porque ningún conjunto de planos de la red esta al ángulo correcto para satisfacer la ley de Bragg. Sin embargo, si el cristal es rotado alrededor de un eje normal al haz de rayos X (para el cual el ángulo rasante θ es variado), la ley de Bragg se podría satisfacer a una posición particular del cristal y un máximo de difracción podría ser obtenido. Esta técnica (en la cual un haz monocromático incide sobre un monocristal), es conocida como el método del cristal rotatorio. La técnica Debye-Scherer para polvos, introducida en 1916, simplificó enormemente los experimentos de difracción de Rayos x. En esta técnica, un haz de Rayos x monocromático incide sobre una muestra de polvo, como muestra la figura 27.

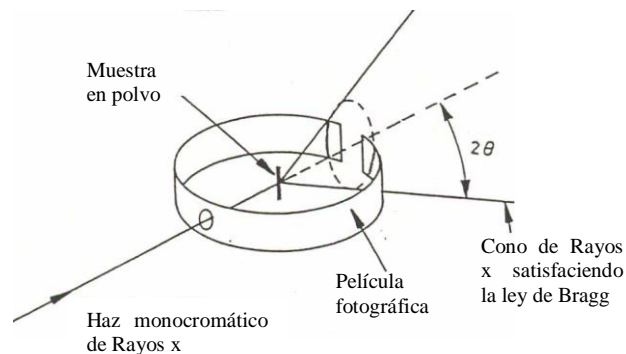


Figura 27. Técnica de difracción de Rayos X Debye-Scherer usando una muestra en polvo.

Si los granos están orientados aleatoriamente con el haz de rayos x incidente, solamente algunos de los granos estarán orientados al cambiar al ángulo de Bragg θ correcto (simétricamente con la dirección incidente). Entonces, el centro de los haces, especularmente reflejados desde el mismo conjunto de planos en diferentes granos, será un cono de medio ángulo 2θ con los rayos x incidentes. Por lo tanto, si una película fotográfica rectangular se dobla en forma cilíndrica y se ubica alrededor de la muestra con respecto al centro, entonces se grabará el patrón de difracción en esta película (43). Cada línea en el patrón de difracción corresponde a un valor de 2θ permitido. Como se muestra en la figura 27.

5.4.3.2 Determinación del tamaño de grano y orientación preferencial

La difracción de Rayos X es una técnica no destructiva usada para determinar (entre muchas otras características) parámetros de red, tamaño de grano y orientación preferencial de películas delgadas.

Para la determinación del tamaño de grano por medio de los datos obtenidos de la difracción de Rayos X, se hace uso de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde D es el tamaño del grano, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, β es el ancho a mitad de altura del pico considerado y θ es su posición (44).

Para determinar si existe una orientación preferencial, se calcula el coeficiente de textura (TC) con la información procedente de cada uno de los picos obtenidos en los difractogramas de las películas depositadas y se compara con el TC de una muestra en polvos del mismo material que se puede obtener de la base de datos JCPDS. El TC se calcula de la siguiente manera:

$$TC_{abc} = \frac{I_{abc}}{\sum I_{hkl}}$$

Donde TC_{abc} es el factor de textura obtenido a partir de la intensidad del pico (I_{abc}) correspondiente al plano (abc), I_{hkl} es la intensidad de cada uno de los picos obtenidos del patrón de difracción de rayos X y $\sum I_{hkl}$ es la suma de las intensidades de todos estos picos. Este coeficiente TC es un indicador de que tan dominante es un pico de difracción con respecto a todos los picos detectados en un difractograma determinado e indica si existe una orientación preferencial en el crecimiento de las películas. Si la relación entre el TC de la muestra objeto de estudio y el de la muestra en polvos es superior a 1.2, entonces se puede decir que este material tiene una orientación preferencial en esa dirección determinada.

5.4.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman nació con el descubrimiento del fenómeno de la dispersión inelástica de la luz, cuando ésta interacciona con las vibraciones de las moléculas de un material. Las primeras evidencias del fenómeno se tuvieron desde 1923, cuando Smekal al considerar la interacción de la luz con un sistema de dos niveles, logró predecir el efecto de la dispersión inelástica de la luz. Por otro lado, las evidencias experimentales del descubrimiento de tal efecto, fueron publicadas en 1928, por los científicos C. V. Raman y K. S. Krishnan en un artículo de la revista Nature. En los años siguientes no hubo un avance notable basado en dicho efecto; el problema fundamental era experimental y se

debía esencialmente a la falta de fuentes intensas de luz que permitieran la manifestación de un efecto que en naturaleza era tan débil en intensidad. Tuvieron que pasar alrededor de tres décadas para que la espectroscopía Raman sufriera una revolución y se convirtiera en una herramienta útil para el estudio de las propiedades de los materiales. Con la aparición del láser, una fuente de radiación intensa, se pudo eliminar todas las dificultades experimentales que se habían tenido hasta entonces.

5.4.4.1 Principio de funcionamiento

Esta técnica se basa en el efecto Raman, que tiene lugar cuando una fuente de luz que ilumina una molécula interacciona con la nube electrónica de sus enlaces, el fotón incidente excita uno de los electrones hasta un estado excitado virtual. La transición posterior del electrón hasta un nivel electrónico fundamental da lugar a la emisión de un fotón (dispersión). Dicha dispersión puede ser elástica o inelástica según el nivel vibracional de partida y de llegada en el nivel fundamental.

La mayor parte de la luz es elásticamente dispersada, dando lugar a la **dispersión Rayleigh**, sin cambio en la energía de los fotones, pero algunos fotones intercambian energía con la muestra y son dispersados inelásticamente, con un cambio en su longitud de onda, indicando la pérdida o ganancia de energía. La dispersión Raman proporciona información cualitativa de la muestra a partir de estos cambios característicos en la energía de los fotones dispersados. El proceso de dispersión se describe en la figura 28.

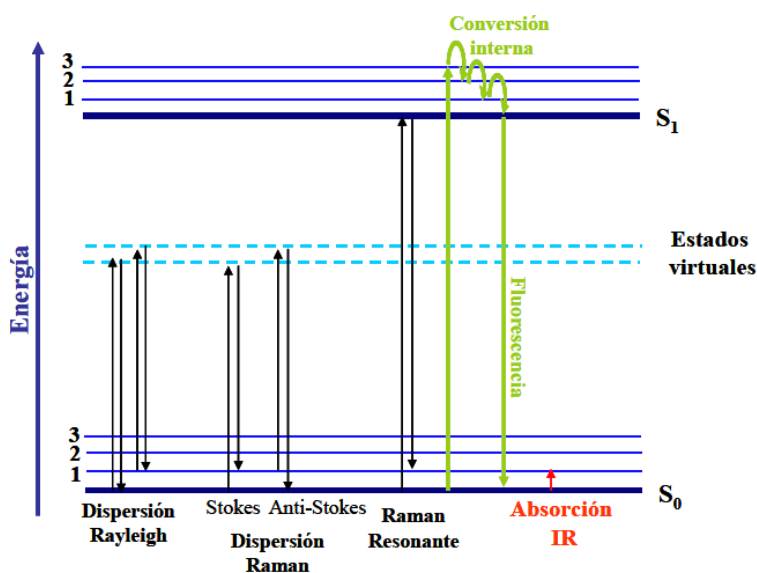


Figura 28. Ilustración esquemática de la dispersión Rayleigh (sin efecto Raman), dispersión Raman : Stokes (la molécula absorbe energía y anti- Stokes (la molécula pierde energía).

a) Dispersión elástica (Rayleigh): Tiene lugar cuando los fotones incidentes y emitidos tienen la misma energía. La dispersión elástica implica que el nivel vibracional de partida y de llegada sea el mismo

b) Dispersión inelástica (Raman): Tiene lugar cuando los fotones emitidos tienen diferente energía que los fotones incidentes, por ser diferentes los niveles vibracionales inicial y final. La diferencia de energía corresponde a una transición entre dos estados vibracionales de la molécula. La dispersión Raman puede ser de dos tipos: a) Raman Stokes, cuando la energía del fotón dispersado es inferior al incidente y b) Raman Anti-Stokes cuando es superior. La primera se produce cuando el nivel vibracional de partida es el fundamental, mientras que la segunda se produce en moléculas que se encuentran en estados vibracionales excitados, que vuelven al estado vibracional fundamental una vez emitido el fotón Raman. La fracción de los fotones Raman dispersados con estas características es del orden de 1 por cada 10^{11} fotones incidentes. Por lo tanto la sección eficaz de la emisión Raman es muy baja. Así mismo, la emisión Raman Anti-Stokes es mucho más débil que la Stokes a temperatura ambiente, ya que la proporción de moléculas en estados vibracionales excitados que sigue la distribución de Boltzmann es mucho menor que las moléculas en el estado vibracional fundamental, sin embargo la relación de intensidades Stokes/Anti-Stokes disminuye al aumentar la temperatura. La intensidad de la radiación Raman, está directamente ligada con la magnitud del momento dipolar inducido sobre una molécula cuando ésta se encuentra bajo la influencia de un campo electromagnético externo. El momento dipolar inducido, a su vez, depende directamente de la polarizabilidad, parámetro que mide la deformación de la nube electrónica, con respecto a las coordenadas vibracionales de la molécula.

Debido a que la dispersión inelástica de la luz por las vibraciones atómicas (efecto Raman), es un proceso de muy baja eficiencia cuántica de alrededor de 10^{-6} . Es decir típicamente por cada millón de fotones que inciden sobre la muestra, solo uno de ellos será dispersado a través del efecto Raman. La interacción de luz con un material sólido ocurre fundamentalmente vía los electrones de valencia, siendo estos responsables de la dispersión inelástica. En efecto el campo eléctrico E_0 de la radiación electromagnética incidente induce una polarización P (densidad de polarización) en el material a través del tensor de susceptibilidad eléctrica $\tilde{\chi}$, es decir:

$$P = \varepsilon_0 \tilde{\chi} E_0$$

Donde ε_0 es la permitividad del vacío. Por lo tanto la ecuación anterior muestra que la susceptibilidad eléctrica (el cual es un parámetro adimensional), funge como constante de proporcionalidad entre la polarización inducida y el campo eléctrico aplicado. Es decir, la información sobre la respuesta del material a la radiación electromagnética incidente se da

a través de la susceptibilidad eléctrica la cual es función de las posiciones atómicas y, por lo tanto de las vibraciones de la red cristalina o molecular en el caso de gases y líquidos (45).

La espectroscopia Raman proporciona información vibracional molecular complementaria a la espectroscopia infrarroja. Existe la llamada regla de exclusión mutua que dice que en una molécula que posea un centro de simetría, aquellas vibraciones activas en el Raman serán inactivas en infrarrojo, y viceversa. La espectroscopía Raman se lleva a cabo con excitación y detección en la región visible del espectro, por lo que se puede emplear en células electroquímicas de vidrio (en muchos casos Pyrex) y disolución acuosa, que absorbe mucho en la región del infrarrojo. Puesto que las experiencias de Raman implican la medida de pequeños desplazamientos de energía en el orden de 100 a 3000 cm^{-1} a partir de la energía de excitación, es imprescindible una fuente de energía monocromática y de alta intensidad, por lo que son muy utilizados los láseres. También es necesario un sistema monocromador que separe la dispersión Raman de la intensa dispersión Rayleigh.

5.4.5 Equipo y material utilizado

Los equipos utilizados para medir la composición de las películas depositadas estaban disponibles en el ININ. Se usaron las técnicas de EDS con un equipo de marca Jeol modelo JSM-6610LV y RBS bombardeando las muestras a incidencia normal con iones de ${}^7\text{Li}$ con energía de 4.0 MeV y el ángulo de detección fue de 165° . En la figura 23 se muestra un esquema general de la geometría utilizada en los experimentos de RBS.

Para el estudio de la microestructura de las películas se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X y Espectroscopia Raman. Las medidas de difracción de rayos X se realizaron a cabo con un equipo marca Bruker Advance D8 en modo θ - 2θ y para las mediciones Raman se usó un láser de Nd:YAG (532 nm) enfocado mediante una lente de $50\times$ obteniéndose un *spot* de $1\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro sobre la superficie de la muestra.

5.5 Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas

Para la caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas de las películas depositadas, se utilizaron las técnicas de Espectrofotometría UV-Vis, Elipsometría espectroscópica, la técnica de cuatro puntas y un equipo de caracterización de semiconductores. Con las cuales se midieron los valores de ancho de banda prohibida, índice de refracción, coeficiente de extinción, resistividad eléctrica y corrientes de fuga. La Elipsometría espectroscópica, permite por medio de la obtención de la función dieléctrica, adquirir estas características mencionadas las cuales definen las propiedades ópticas de los materiales. Por otra parte, la técnica de cuatro puntas es muy apropiada para determinar la resistividad eléctrica de películas delgadas ya que cuenta con la capacidad de medir esta propiedad sin la influencia del sustrato al cual esta adherido la película. Y como ya se había mencionado antes, se

busca correlacionar estas propiedades en función de las condiciones de depósito teniendo en cuenta que para la síntesis se cuenta con técnicas de diagnóstico de plasmas lo cual es muy útil y necesario para el control de los parámetros de depósito.

5.5.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Mientras que las espectroscopias Infrarroja y Raman, proporcionan información sobre las transiciones vibracionales y rotacionales de las sustancias bajo estudio, la espectroscopia UV-visible brinda información sobre las transiciones electrónicas. Las energías asociadas con las transiciones electrónicas son muy altas, mayores incluso que la energía necesaria para producir la disociación de algunas moléculas. Este tipo de espectroscopia involucra la absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico basal a un estado electrónico excitado. La longitud de onda empleada se encuentra entre 190 y 800 nm. Del rango total de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente la molécula regresa a su estado inicial disipando la energía. La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado.

En general, todos los materiales absorben radiación electromagnética en algún intervalo del espectro. El espectro de absorción de un material permite conocer la densidad óptica (DO) del mismo, que es una medida de la transmisión de la luz por el material. La absorción de luz a través de un medio material está caracterizada por el coeficiente de absorción (α), el cual describe la atenuación de la intensidad de la luz incidente en el material mediante la ley de Beer:

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

Donde I es la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra, I_0 la intensidad de la luz que incide sobre la muestra como se muestra en la figura 29, en la que un haz de luz atraviesa una muestra formada por una película delgada depositada sobre un substrato transparente.

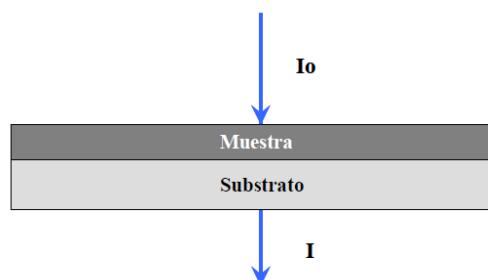


Figura 29. Proceso de absorción de la luz: esquema general de un haz de luz de intensidad I_0 que atraviesa una película delgada perdiendo parte de su energía y terminando entonces con una intensidad I .

Haciendo algunos arreglos algebraicos tenemos:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Donde $\log_{10} (I_0/I)$ se define como la densidad óptica (\underline{DO}), generalmente es lo que se obtiene en los equipos de medición, por lo tanto se tiene:

$$\alpha = \frac{2.3}{x} (DO)$$

5.5.1.1 Determinación del índice de refracción y espesor

La determinación del índice de refracción así como el espesor de las películas delgadas se hace utilizando un método óptico conocido como el modelo de Goodman, el cual puede utilizarse cuando los espectros de transmitancia (UV-Vis) de las películas muestran efectos de interferencia entre la onda incidente y la reflejada en la interfase película-sustrato. Para la obtención de las constantes ópticas y espesor, se toman los valores máximos y mínimos de las oscilaciones en la zona de transmitancia (figura 30).

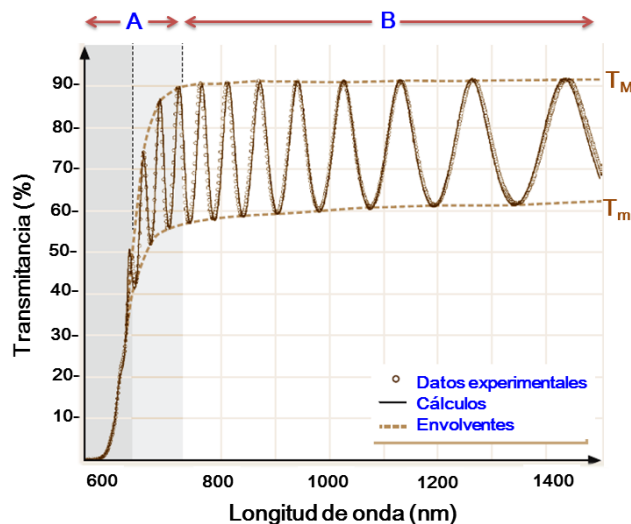


Figura 30. Espectro de Transmancia de un material, donde se muestran las envolventes de la Transmancia máxima y mínima T_m

Es conveniente trazar las envolventes T_M y T_m que pasan por los máximos (M) y mínimos (m), tomar el par de valores correspondientes, así como el valor de la longitud de onda correspondiente. En el espectro de transmisión que se presenta en la figura 30, en el caso de una película delgada se pueden identificar claramente 2 regiones la primera de ellas la región **B**, de baja absorción que denominaremos sección de interferencia a partir de la cual se determinan los índices de refracción y el espesor, y la segunda **A** que es la región de absorción fuerte, que denominaremos borde de absorción óptico, a partir del cual

determinaremos el ancho de banda prohibida (E_g), que corresponde a las longitudes de onda o energías del fotón que generan transferencias electrónicas de banda a banda, mientras que la zona B no ocurre.

Una vez obtenidos los valores de transmitancia máxima y mínima del espectro de transmisión es posible calcular el índice de refracción de la película, n_p , teniendo en cuenta que el índice de refracción del sustrato, en este caso vidrio, es $n_s=1.5$ y el del medio en que se encuentran las muestras, en este caso aire, es $n_a=1$. El modelo de Goodman (46) propone que el índice de refracción se puede calcular a partir de la ecuación:

$$n_p = \left\{ \frac{-(n_a^2 + n_s^2)(1-2\rho_{T2}) + [(n_a^2 + n_s^2)^2 (1-2\rho_{T2}) - 4n_a^2 + n_s^2]^{1/2}}{2} \right\}^{1/2}$$

Dónde:

$$\rho_{T2} = \frac{T_{MAX}}{T_{min}}$$

Una vez obtenido el índice de refracción de la película n_p , es posible conocer su espesor x , a partir de los valores de longitud de onda correspondientes a la transmitancia máxima y mínima, conociendo el ángulo de incidencia de la luz con respecto a la película; mediante la expresión:

$$x = \frac{M_{ab}\lambda_a \lambda_b}{2(\lambda_a - \lambda_b)(n_p^2 - \text{sen}^2\theta_0)^{1/2}}$$

Dónde:

λ_a y λ_b corresponden a los valores de longitud de onda para la transmitancia máxima y mínima respectivamente, mientras que M_{ab} es el número de máximos o mínimos que separan a λ_a de λ_b ; y θ_0 el ángulo de incidencia de la luz.

5.5.1.2 Determinación del ancho de banda prohibida (E_g)

En las últimas décadas se han desarrollado diferentes modelos empíricos en los cuales a partir de las mediciones de transmitancia obtenidos mediante espectros UV-Vis, se ha podido determinar el ancho de banda prohibida E_g en materiales amorfos, uno de los primeros modelos para el cálculo del E_g en materiales amorfos fue el modelo de Tauc, a partir del cual se han propuesto otros modelos empíricos como el de Cody y Sokolov por mencionar algunos. Existen otros modelos como el de Kubelka Munk que se basa en mediciones de Reflectancia difusa propuestos para el cálculo de la brecha óptica.

Para poder relacionar los diferentes modelos empíricos, es importante tener claro que estos modelos tienen como fundamento teórico el trabajo realizado por Mott y Davis (47), el cual establece que básicamente hay dos tipos de transiciones ópticas que pueden ocurrir en la banda prohibida de los semiconductores cristalinos, que son las transiciones directas e indirectas. En ambas, un fotón es absorbido por un electrón en la banda de valencia, atraviesa la banda prohibida y se coloca en un estado de la banda de conducción. En las transiciones indirectas además de la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón de la red cambiando el vector de onda del electrón.

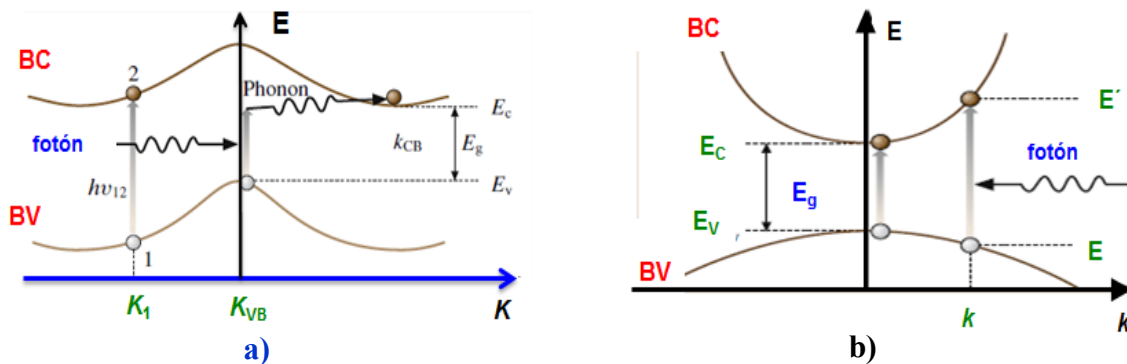


Figura 31. Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en los semiconductores. a) Transición indirecta o ancho de banda prohibida indirecto, b) transición directa o ancho de banda prohibida directo.

Si se desprecia la formación de un excitón (interacción electrón-hueco), la forma del coeficiente de absorción (α) en función de la energía de los fotones ($h\nu$) es función de la dependencia con la energía de la densidad de estados $N(E)$ en las bandas que contienen los estados inicial y final. Para bandas parabólicas simples ($N(E) \propto E^{1/2}$) y transiciones indirectas.

$$\alpha n_0 h\nu \propto (h\nu - E_0)^n$$

Donde $n=1/2$ o $3/2$ dependiendo si la transición es permitida o prohibida. E_0 es la brecha óptica y n_0 es el índice de refracción. Este tipo de absorción es independiente de la temperatura aparte de cualquier variación de E_0 .

Debido a que en un semiconductor cristalino pueden ocurrir ambas transiciones, sin embargo el valor más pequeño obtenido para el ancho de banda prohibida corresponde a las transiciones del tipo directo, mientras que las transiciones del tipo indirectas se encuentran asociadas con coeficientes de absorción, no se observan.

En los semiconductores amorfos se distinguen tres zonas en el frente de absorción (figura 32), dependiendo de que zonas de la estructura de bandas se realizan las transiciones electrónicas. Así la zona **A** estará asociada a las transiciones entre bandas, la zona **B** que

presenta la dependencia exponencial (frente de Urbach) y empieza en 10^3 - 10^4 cm^{-1} , entre las colas de las bandas y la zona C que corresponde a las transiciones dentro de las bandas.

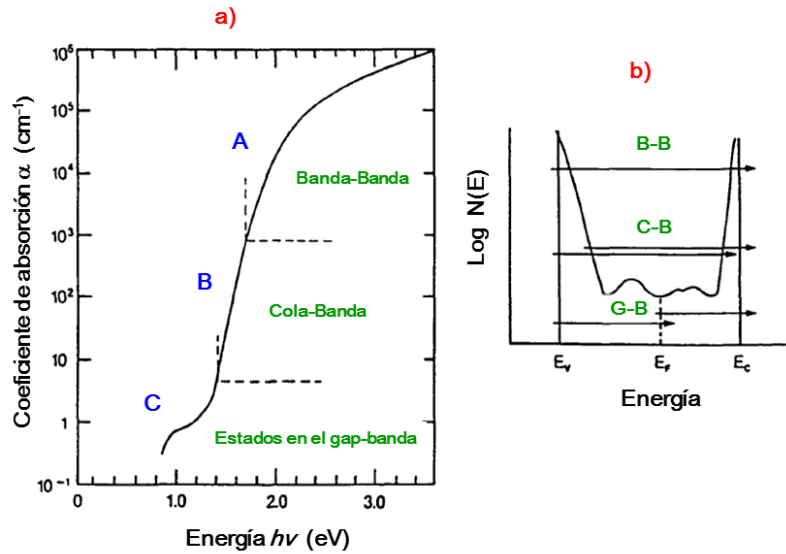


Figura 32. a) Representación del frente de absorción de los semiconductores amorfos. Se distinguen tres zonas A, B, C con distinta dependencia con la energía. b) Transiciones Banda-Banda, Cola-Banda y Gap-Banda.

La resolución de la ecuación de Schrodinger, para el caso de los semiconductores amorfos, da lugar a soluciones localizadas en el espacio. Cada función de onda está confinada en una región del espacio y decae exponencialmente con la distancia, es lo que se conoce como estado localizado, a diferencia de los estados extendidos de los semiconductores cristalinos. Otra diferencia con los mismos es que puede existir una distribución de estados localizados que originan las colas de banda representadas con un rayado en la figura 33.

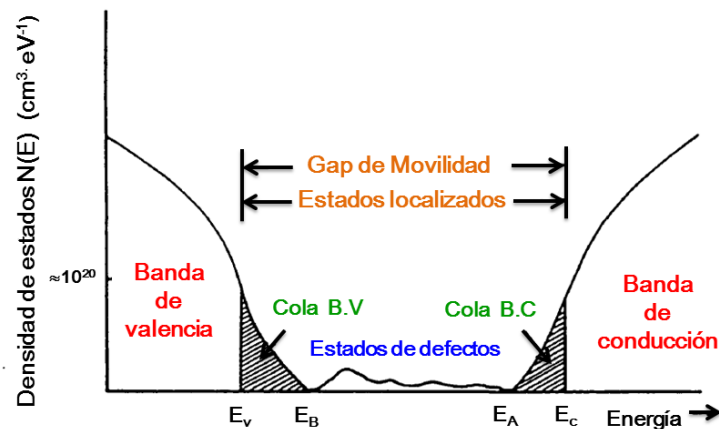


Figura 33. Modelo de bandas de un semiconductor no cristalino. E_v y E_c son los frentes de movilidad de la banda de valencia y de conducción, respectivamente.

El frente de movilidad separa los estados extendidos de los estados localizados y la diferencia de energías entre los dos frentes de movilidad se denomina gap de movilidad ($E_c - E_v$).

Por encima del frente de absorción, tanto los semiconductores amorfos como los cristalinos continúan absorbiendo fuertemente. En los semiconductores cristalinos, las transiciones entre bandas en este rango se caracterizan por una sucesión de picos relacionados con la estructura en la densidad de estados en las bandas de valencia y de conducción. Los semiconductores amorfos presentan menos estructura en los espectros de absorción. Entre las aproximaciones propuestas para entender el espectro de absorción de los semiconductores amorfos, la más usual es la introducción de modificaciones a la estructura de bandas cristalina. Se puede suponer que los elementos de la matriz para las transiciones ópticas son constantes en el rango de energías de interés y la regla de selección de conservación del momento se relaja, permitiendo a todos los estados de la banda de conducción ser accesibles desde todos los estados de la banda de valencia. Bajo estas condiciones la conductividad a frecuencia ν es:

$$\sigma(h\nu) = \frac{e^2 h^3 \Omega}{4\pi^2 m^2} \int \frac{N(E)N(E + h\nu)|D|^2}{h\nu} dE$$

Donde $N(E)$ es la densidad de estados, Ω es el volumen de la especie y D es el elemento de la matriz

$$D = \pi \left(\frac{\tilde{a}}{\Omega} \right)^{1/2}$$

Donde \tilde{a} es el espaciado promedio de la red. El correspondiente coeficiente de absorción viene dado por:

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma(h\nu)$$

Siendo n_0 el índice de refracción. Ignorando la variación del índice de refracción con la energía $h\nu$, hallamos que las transiciones entre las bandas están dadas por:

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi^3 e^2 h \tilde{a}}{n_0 c m^2} \int \frac{N_V(E)N_C(E + h\nu)}{h\nu} dE$$

Donde la integración se hace sobre todos los pares de estados en las bandas de valencia y conducción separados por la energía $h\nu$. Si la densidad de estados en el fondo de la banda de conducción se representa por $N_C(E) = \text{cons}(E - E_A)^S$ y en la parte superior de la banda

de valencia por $N_V(E) = \text{cons}(E_B - E)^p$, se consideran las bandas parabólicas, $s = p = 1/2$ y se le llama al gap a $E_g = E_A - E_B$, se obtiene la expresión de Tauc:

$$\alpha(h\nu) = B \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu}$$

Donde B es una constante.

La absorción de muchos materiales amorfos obedece esta relación en la zona A de la figura 32 y la constante E_g define la banda prohibida, la cual se puede determinar mediante modelos matemáticos, a continuación se presentan algunos de ellos:

El modelo de Tauc:

Considera que las transiciones ópticas son constantes en el rango de energías de interés y que las bandas tienen forma parabólica (modelo del electrón libre), teniendo así que la densidad de estados $N(E)$ tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción tienen una dependencia de raíz cuadrada con respecto a la energía, por lo tanto el modelo de Tauc tiene la forma: (48).

$$\alpha(h\nu)^{1/2} = B'(h\nu) (h\nu - E_0)$$

El modelo de Sokolov:

Considera que la densidad de estados $N(E)$ tanto en la banda de valencia como en la de conducción tienen una dependencia de raíz cúbica con respecto a la energía, considerando las fluctuaciones en el ancho de banda (E_g) debidas a los desórdenes estructurales, asumiendo que las fluctuaciones son constantes para todo el rango de energías, rango de integración de la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi^3 e^2 h a}{n_0 c m^2} \int \frac{N_V(E) N_C(E + h\nu)}{h\nu} dE$$

y entonces la integral de la ecuación nos dará como resultado.

$$\alpha(h\nu)^{1/3} = B'(h\nu) (h\nu - E_0)$$

Sin embargo este modelo difiere un poco con la teoría de densidad de estados propuesta por Mott y Davis un modelo de raíz cúbica (49).

El modelo de Cody:

Este método, sugiere que las transiciones a lo largo de la matriz dependen fuertemente de la energía del fotón, por lo tanto la constante B que conocíamos del modelo de Tauc tiene la forma

$$B' = \frac{e^2}{nc\varepsilon_0} \left(\frac{(m_e^* m_h^*)^{3/2}}{2\pi^2 h^7 v \rho_A} \right) Q_a^2$$

Donde Q_a^2 es la separación promedio del par electrón hueco en un semiconductor amorfo, mientras que v denota el número de electrones de valencia por átomo y ρ_A representa la densidad de átomos por unidad de volumen.

Entonces, la densidad de estados $N(E)$, al ser una función de la energía del fotón, presentan una dependencia polinomial de orden 4 (50).

$$\alpha(h\nu) = B'(h\nu)^2 (h\nu - E_0)^2$$

$$\alpha(h\nu)^{1/4} = B'(h\nu) (h\nu - E_0)$$

Para el cálculo del ancho de banda prohibida a partir de cada uno de estos modelos se requiere graficar $\alpha(h\nu)^{1/x}$ contra la energía del fotón ($h\nu$), realizando la extrapolación correspondiente para cada método, para encontrar la intersección con el eje de las abscisas, y despejar el valor del ancho de banda E_g . Cabe señalar que el valor del exponente x es función del modelo empírico utilizado, para Tauc el valor de x es 2, para Sokolov es 3 y por último para Cody es 4.

Método de Reflectancia difusa (Kubelka Munk)

Normalmente para determinar el gap, se utiliza la espectroscopía de absorción UV-visible la cual presenta muy buenos resultados tanto en películas delgadas, como en materiales diluidos, debido a la poca dispersión que presenta la radiación al incidir en dichas muestras, así conociendo el grosor de la película se hace relativamente fácil la medición del gap. Ahora en muestras en polvo, o en materiales coloidales, la dispersión aumenta, ya que existe una mayor exposición del área superficial de la muestra, por esta razón si se utiliza la técnica de absorción UV-Vis y el rayo incide con un ángulo normal a la muestra, entonces la luz dispersada contara como absorbida, por lo cual para muestras que produzcan alta dispersión no será una técnica fiable.

Ahora la otra posibilidad muy utilizada para UV-vis es diluir el material en polvo, en un solvente determinado, como etanol, agua, etc. Aunque la técnica funciona muchas veces, existe el problema de la precipitación del material, por lo cual la muestra diluida no es homogénea en todas partes, lo cual hace difícil el análisis del espectro y disminuye su fiabilidad. Para evitar todos los inconvenientes, se utiliza la técnica de espectroscopia de

reflectancia difusa (DRS), la cual permite obtener fácilmente el valor de E_g de materiales en polvo.

La teoría de Kubelka Munk es la que permite la utilización del espectro e Reflectancia difusa. En principio el modelo predice el comportamiento de la radiación dentro de una muestra dispersora de luz, el cual se basa en las siguientes ecuaciones diferenciales

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx$$

$$-dj = -(S + K)jdx + Sidx$$

Donde se tiene que i y j son las intensidades de la luz viajando hacia la cara iluminada y hacia la cara no iluminada respectivamente, dx es una longitud diferencial en la dirección de la luz, S y K son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente o también llamados los coeficientes de Kubelka Munk.

Este modelo es útil si el tamaño de partícula es comparable o menor que la longitud de onda de la radiación incidente. Si se considera que la muestra es suficientemente delgada, además que el porta-muestra no debe tener influencia sobre el valor de la reflectancia, las ecuaciones de Kubelka Munk se transforman en la siguiente:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{R_\infty} = F(R_\infty)$$

Donde $F(R_\infty)$ es la función de Kubelka Munk y $R_\infty = R_{muestra}/R_{estandar}$. Ahora de la teoría de las propiedades ópticas de semiconductores se sabe que para semiconductores con estructura de bandas parabólica, el coeficiente de absorción lineal α tiene la siguiente relación con E_g :

$$\alpha hv = C(hv - E_g)^2$$

Si la dispersión se considera homogénea, se puede hacer la siguiente aproximación $K = 2\alpha$ tomando a S como una constante, por lo tanto se obtiene:

$$(F(R_\infty)hv)^2 = C_1(hv - E_g)$$

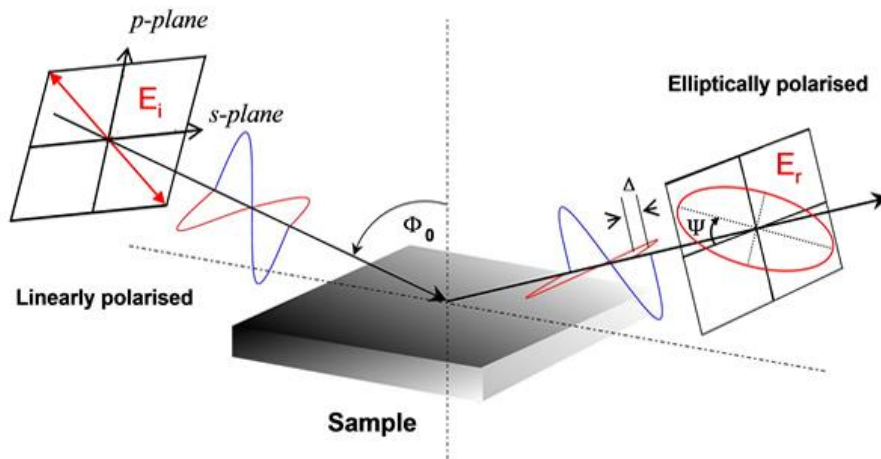
De donde fácilmente graficando $F(R_\infty)$ contra la energía del fotón hv , la interacción con el eje dará el valor del ancho de banda E_g (51).

5.5.2 Elipsometría espectroscópica

Elipsometría es una técnica óptica para análisis de superficies y películas delgadas. Está basada en la medición del cambio en el estado de polarización de un haz de luz causado por la reflexión en la superficie del material o la transmisión a través del material. Del cambio

en el estado de polarización, se puede deducir el espesor y las propiedades ópticas de las películas. Esta técnica ha progresado rápidamente en los últimos años debido a la disponibilidad de las computadoras y por lo tanto la automatización de elipsómetros de alta precisión. El campo de aplicaciones es amplio: microelectrónica, fotovoltaicos, optoelectrónica, química, metalurgia, etc. La elipsometría es muy apropiada para la caracterización de semiconductores donde se tienen sustratos masivos, espesores de capas desde unos pocos nanómetros hasta decenas de micrómetros, y también para estructuras multicapas. La elipsometría también es una técnica rápida y no destructiva que permite monitorear el crecimiento de la película en tiempo real.

Esta técnica se basa en la medición del cambio del estado de polarización de un haz de luz causado por la reflexión sobre la superficie de la muestra (o la transmisión a través de la muestra).



Representación gráfica del cambio del estado de polarización de la luz causado por la reflexión sobre una superficie.

Los parámetros medidos son los llamados ángulos elipsométricos Ψ y Δ . Estos están relacionados con los coeficientes complejos de Fresnel r_s y r_p . De este modo r_s es el coeficiente de reflexión que representa a la luz que es polarizada perpendicularmente (del alemán “senkrecht”) con respecto al plano de incidencia y r_p es el coeficiente de reflexión para la luz polarizada paralela al plano de incidencia. Esto es expresado por la ecuación fundamental de elipsometría:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Donde:

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad 0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ$$

Y

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad 0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ$$

De los parámetros Ψ y Δ medidos, las propiedades ópticas y estructurales de la muestra pueden ser obtenidas mediante el modelamiento apropiado. Los parámetros de interés de la muestra son por ejemplo:

- Funciones o constantes ópticas en los intervalos de longitud de onda en el UV cercano, visible y el IR cercano.
- Espesor en mono o multicapas.
- Espesor de capas en estructuras de superredes.
- Rugosidad de superficies e interfases.
- Anisotropía.
- Gradiente de constantes ópticas en monocapas.

Elipsometría es una técnica que cuenta con una alta precisión y exactitud porque esta mide el cambio en el estado de polarización (expresado por la relación de las magnitudes del coeficiente de reflexión y la diferencia en el cambio de fase) en lugar de simplemente una intensidad.

El mayor factor de limitación de esta técnica viene del estado de la superficie de la muestra. En elipsometría se excluyen todos los efectos de dispersión y solo se toma en cuenta la reflexión especular. Por consiguiente la rugosidad de la superficie y de la interfase entre dos medios no debe exceder la longitud de onda de la luz. De otra manera la dispersión no especular del haz incidente toma lugar causando depolarización del haz de luz reflejado.

Un procedimiento elipsométrico sigue siempre estos pasos:

1. Una medición elipsométrica con lo que se obtienen los ángulos elipsométricos Ψ y Δ que son parámetros de la muestra no requeridos, como si lo son por ejemplo, el espesor y las propiedades ópticas.
2. Es necesario crear un modelo de la muestra para determinar los parámetros de la muestra.
3. Una vez el modelo es construido, los datos calculados deben ser ajustados a los datos experimentales buscando el mínimo error o mejor ajuste entre los dos conjuntos.
4. El usuario tiene que evaluar el modelo mejor ajustado con el fin de decidir si el modelo predictivo es físicamente razonable.

5.5.3 Mediciones eléctricas

Para determinar la resistividad eléctrica (ρ) de un material, se usa la medida de la resistencia eléctrica ($R = dV/dI$), donde ρ es un valor característico del material, por lo que no debería depender de sus dimensiones. En el caso de películas delgadas la determinación de la resistencia eléctrica no es tan sencilla, por lo cual se han desarrollado métodos como el de cuatro puntas (técnica de Kelvin) que nos permite obtener el valor de la resistencia eléctrica R en películas, y posteriormente determinar el valor de ρ que es de interés para muchas aplicaciones (52). Sin embargo para casos en los que las películas son muy aislantes la corriente eléctrica medida fluye solamente en las cercanías de la superficie, buscando el camino de mínima impedancia. Pero en la mayoría de los casos se requiere que la caracterización eléctrica sea en todo el volumen de la película. Para estos propósitos se requiere de una preparación de la muestra de tal forma que cuente con contactos conductores arriba y abajo de la película y entre estos se aplica el voltaje eléctrico necesario. La preparación de las muestras con contactos conductores, por una parte sirven para obligar a la corriente eléctrica a fluir a través del espesor de la película (y evitar que fluya por la superficie) y por otra parte, disminuyen satisfactoriamente las “resistencias de contacto” entre la muestra y el alambre conductor. Esta resistencia se genera por una caída de voltaje debido a un fenómeno de interfase en un punto entre el electrodo de corriente y la superficie de la muestra donde fluye la corriente.

Para películas aislantes la determinación de la característica voltaje-corriente proporciona información más completa que la determinación de la resistividad eléctrica.

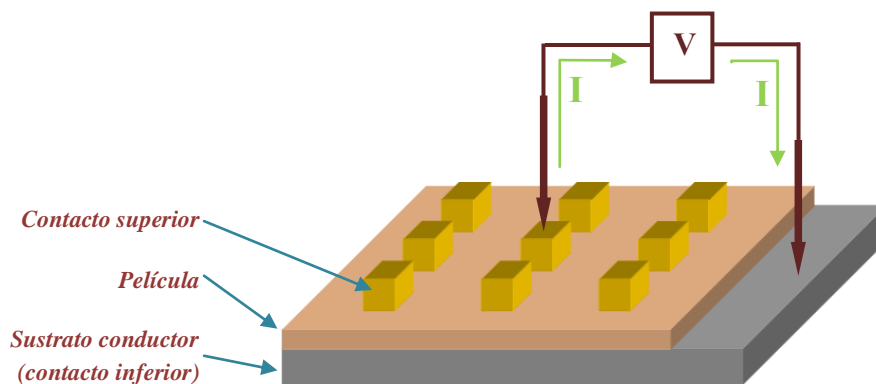


Figura 34. Configuración esquemática para las mediciones eléctricas por medio de la preparación de las muestras usando contactos en la parte superior e inferior de una película depositada sobre un sustrato conductor.

De esta forma, aplicando diferentes voltajes y midiendo la corriente que circula a través del circuito se puede construir la curva característica corriente-voltaje, de la cual se pueden obtener las corrientes de fuga. Para la medición de las corrientes de fuga se debe tomar en

cuenta la densidad de corriente obtenida al aplicar un campo eléctrico a través de la película.

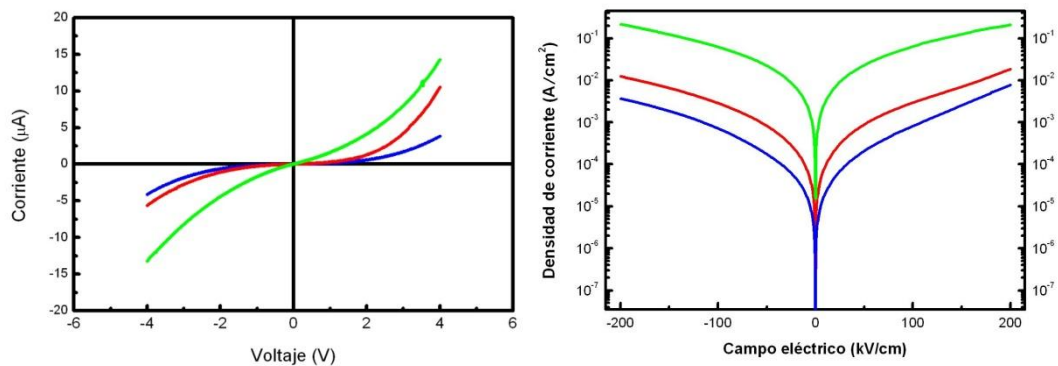


Figura 35. a) Curva I-V para diferentes muestras con las mismas áreas de contacto y b) Curva J-E para las mismas muestras, en el eje vertical la escala es logarítmica.

La densidad de corriente se obtiene dividiendo la corriente medida entre el área del contacto y el campo eléctrico aplicado se obtiene dividiendo el voltaje aplicado entre el espesor de la película. La figura 35 muestra la característica corriente-voltaje de diferentes muestras preparadas bajo las mismas condiciones y sus respectivas curvas J-E (densidad de corriente versus campo eléctrico) las cuales representan las corrientes de fuga de cada uno de los materiales.

5.5.4 Equipo y material utilizado

La transmitancia de las muestras se obtuvo utilizando un equipo de espectrofotometría de ultravioleta-visible marca PerkinElmer modelo Lambda 35. El rango espectral en el cual se realizaron los análisis fue desde 350 hasta 1100 nm.

También se utilizó un Elipsómetro Espectroscópico marca Horiba Jobin Yvon modelo Uvisel-Bench Top. Equipado con el programa Delta-Psi2 que se utilizó para modelar los espectros. El equipo se utilizó en modo de reflectancia a 72° en un rango de energía de 1.5 hasta 5 eV con un paso de 0.02 eV.

Las mediciones eléctricas se realizaron por medio de un equipo de caracterización de semiconductores marca Keithley equipado con un módulo 4200 SCS. Este es un analizador de parámetros eléctricos totalmente integrado que realiza la caracterización eléctrica de diferentes tipos de materiales.

La preparación de las muestras se realizó de dos formas diferentes:

1. Se depositaron películas delgadas sobre sustratos de Ní Cromel aprovechando que este es un conductor y utilizándolo como contacto inferior. Posteriormente al depósito de la película esta misma se recubrió con oro por medio de *sputtering*

ubicando antes una rejilla sobre la superficie de la muestra con el objeto de marcar círculos de aproximadamente un milímetro de diámetro los cuales se utilizaron como contactos superiores.

2. Se utilizaron sustratos de cuarzo los cuales se recubrieron con ITO para obtener el contacto inferior. Posteriormente se depositaron las películas requeridas de BFO encima de las cuales se ubicaron los contactos superiores de la misma forma que para las muestras depositadas sobre Ní Cromel mencionadas en el párrafo anterior.

5.6 Construcción de un calentador de sustratos

Durante el proceso de experimentación llevado a cabo en este trabajo, se vio la necesidad de aumentar la temperatura de depósito para obtener películas cristalinas, por lo cual se procedió a construir un calentador de sustratos con control de la temperatura en la superficie del portamuestras y que pudiera operar por lo menos hasta temperaturas de 600°C.

El calentador se construyó con una bombilla de filamento de Tungsteno sostenida por un soporte de cerámica que se ubicó dentro de un tubo de acero inoxidable cubierto interiormente con una manta aislante para altas temperaturas con el fin de disminuir el calentamiento en la cámara de depósito. El portamuestras es una tapa removible de acero inoxidable (de un milímetro de espesor) que sujeta a los sustratos sobre su superficie. El voltaje aplicado a la bombilla se reguló por medio de un autotransformador para controlar la potencia eléctrica suministrada. La figura 36 presenta un esquema general del calentador.

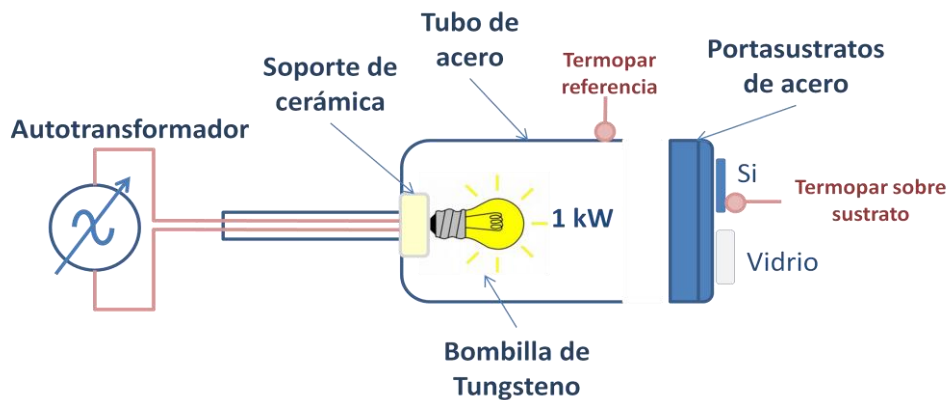


Figura 36. Esquema representativo del calentador construido para controlar la temperatura de los sustratos.

La idea de tener control en la temperatura de depósito supone poder ajustar la temperatura sobre la superficie del sustrato y mantenerla invariante durante un tiempo determinado. Por razones prácticas no fue posible ubicar un termopar sobre la superficie del sustrato en cada depósito, pero se utilizó un termopar de referencia ubicado lo más cerca posible al punto de interés (de tal manera que no afectara al desplazamiento del plasma) y se realizaron diferentes pruebas para comparar las mediciones con otro termopar que sí se ubicó en la superficie del sustrato, así entonces, la temperatura medida durante los depósitos será solamente la del termopar de referencia. En la figura 37 se pueden observar dos pares de curvas las cuales corresponden a un voltaje aplicado de 10 y 20 V sobre las terminales de la bombilla.

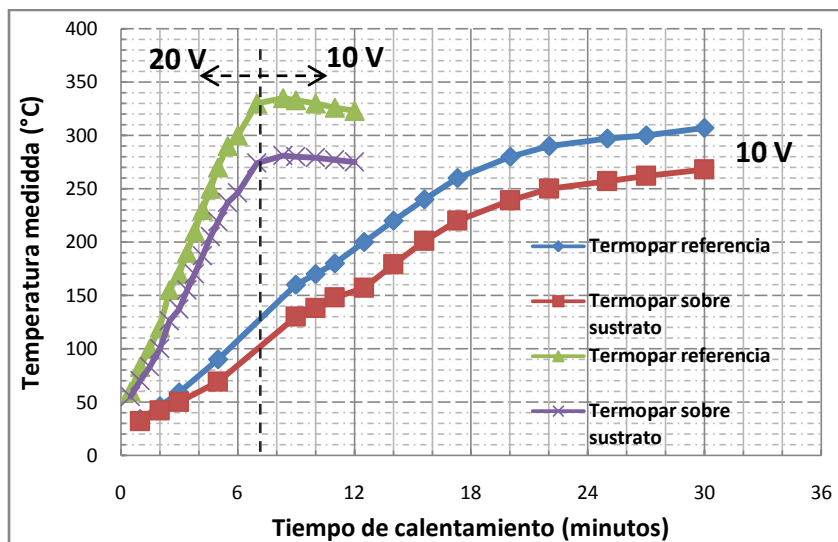


Figura 37. Comparación de las temperaturas medidas en dos termopares ubicados uno sobre la superficie del sustrato y otro en un punto cercano al sustrato (termopar de referencia).

La diferencia observada en cada par de mediciones se debe principalmente a que el termopar de referencia se ubicó directamente en la superficie del calentador, mientras que el otro termopar sobre la superficie del sustrato, lo cual disminuye la transferencia de calor haciendo que la temperatura sea menor.

Aplicando un voltaje de 10 V se requiere de un tiempo mínimo de 30 minutos para alcanzar una temperatura máxima de 270 °C sobre la superficie de un sustrato de Silicio.

Aumentando el voltaje a 20 V solo se requieren de 7 minutos para alcanzar la misma temperatura y cómo se ve en la figura 37 si posteriormente se disminuye el voltaje a 10 V, la temperatura disminuye hasta alcanzar nuevamente 270°C. Con diferentes pruebas se pudieron establecer los tiempos mínimos para llegar a diferentes temperaturas en el sustrato, por ejemplo para llegar a 600°C sobre un sustrato de silicio monocristalino, se precedía a aplicar inicialmente un voltaje de 50 V durante 6 minutos y posteriormente se disminuía hasta 38 V que es el voltaje al cual la temperatura se estabilizaba a 600°C.

El voltaje aplicado a la bombilla es la variable más sencilla de ajustar o controlar por medio del autotransformador, sin embargo la temperatura del portamuestras no está linealmente relacionada con este voltaje eléctrico. Se puede encontrar con bastante exactitud la relación entre la temperatura y los valores eléctricos lo cual ayuda a ajustar con precisión la temperatura deseada sobre el sustrato.

Teniendo en cuenta que la temperatura en el filamento esta variando, se predice que la impedancia o resistencia eléctrica varía conforme cambia la temperatura y por lo tanto la relación voltaje-corriente no es lineal. Esto se comprobó graficando las mediciones de voltaje en términos de la corriente como lo muestra la figura 38.

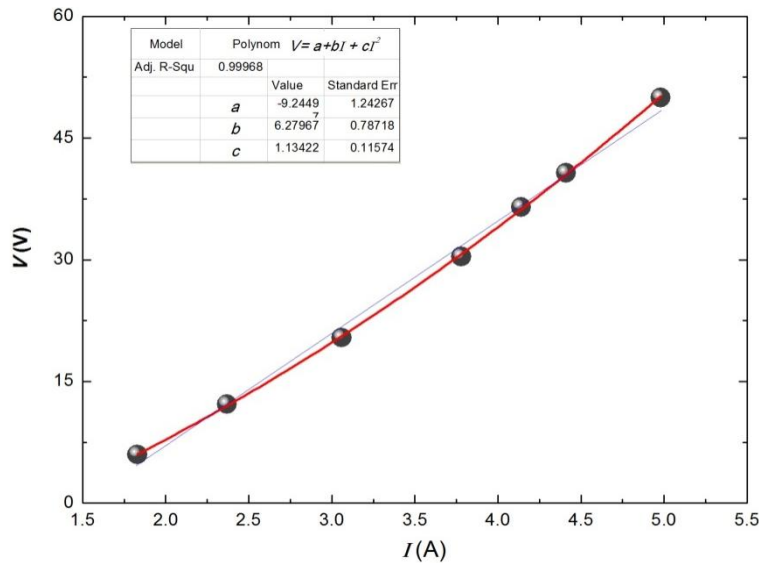


Figura 38. Datos del voltaje aplicado en términos de la corriente que circula por el filamento de la bombilla.

Por medio de un ajuste polinomial de segundo orden (línea roja en la figura 38) se pudo comprobar la relación que tienen V e I . Esta forma cuadrática es típica en los elementos pasivos (cómo en este caso un filamento metálico que es Tungsteno) en circuitos eléctricos donde hay cambios en la temperatura. La línea azul muestra el mejor ajuste lineal que pueden describir los datos lo cual demuestra la dependencia no lineal en este sistema.

Se sabe que la radiación que emite la bombilla está relacionada con la corriente eléctrica que circula por el filamento, por lo tanto se puede deducir una ecuación matemática que relacione la temperatura del sustrato con la potencia eléctrica suministrada y posteriormente con el voltaje que es la variable eléctrica que se puede manipular con más facilidad.

En la figura 39 se puede ver una dependencia lineal entre la corriente y la temperatura del sustrato mientras que entre el voltaje y la temperatura existe una relación cuadrática, esto como consecuencia de lo explicado arriba.

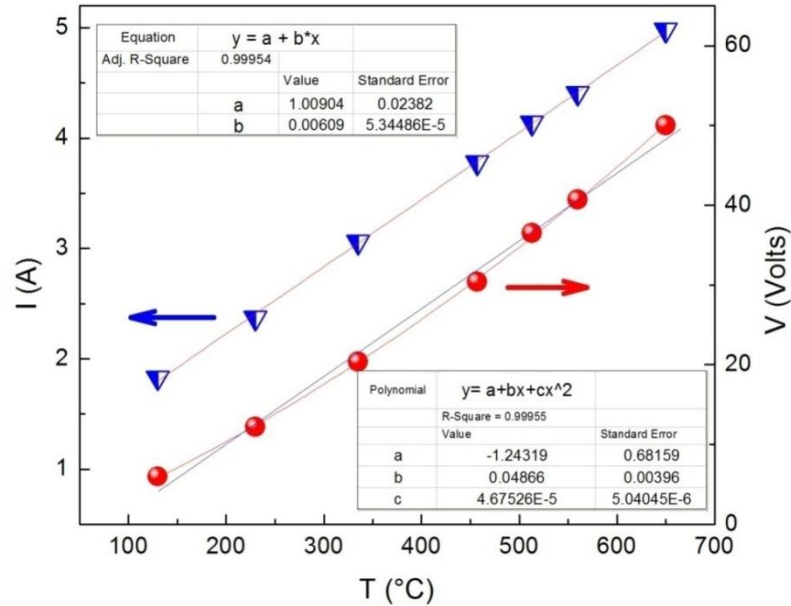


Figura 39. Voltaje y corriente en función de la temperatura alcanzada en un sustrato de Silicio.

Se procedió a buscar una función matemática que definiera a la temperatura del sustrato en términos tanto del voltaje como de la corriente eléctrica. Para este fin se tomó en cuenta el producto VI, el cual define la potencia eléctrica. La potencia eléctrica consumida se disipa en forma de calor y una parte de este calor se transmite directamente al portamuestras y posteriormente al sustrato. Para simplificar el modelo, sólo se tomó en cuenta la potencia eléctrica necesaria para calentar la superficie de un sustrato de silicio monocristalino a una temperatura requerida, por esta razón se buscó una función $P(T)$. Un ajuste polinomial de segundo orden basado en la ecuación de abajo se muestra en la figura 40.

$$P = a + bT + cT^2$$

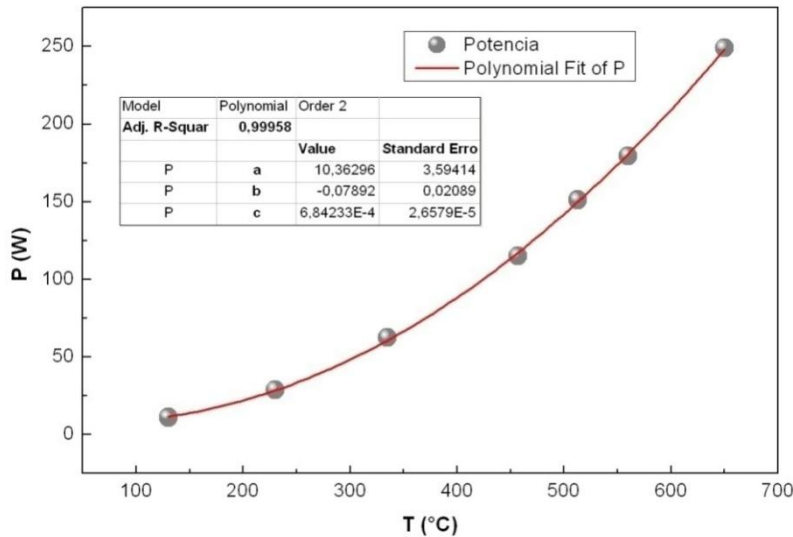


Figura 40. Potencia eléctrica versus temperatura del sustrato (oblea de Silicio monocristalino).

De esta forma con los parámetros a, b, c hallados con el ajuste anterior, se determina la potencia eléctrica necesaria para llevar hasta una temperatura determinada la superficie de un sustrato de silicio monocristalino. De la misma forma se procedió con sustratos de vidrio, nicromel y cuarzo.

Por último, a cada valor de temperatura deseado corresponde un valor de potencia eléctrica, y a esta última corresponden dos valores que son corriente y voltaje, pero debido a que la resistencia eléctrica del filamento se va modificando lentamente con el tiempo (por su vida útil), se debe monitorear no solamente el valor de la corriente sino también el de voltaje para llegar a la potencia eléctrica necesaria para obtener una temperatura deseada. La temperatura más utilizada en este trabajo era de 550°C y solo después de aproximadamente un año se vio la necesidad de aumentar un poco el voltaje para llegar a la potencia requerida que era aproximadamente 170 W.

6 Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden clasificar en dos etapas, en la primera se realizaron experimentos con cada uno de los dos blancos de forma separada con el objetivo de evaluar el comportamiento de cada uno de ellos durante el proceso de ablación y se determinó el tiempo útil de ablacionado. En la segunda etapa, con la información obtenida en la etapa anterior se procedió a realizar depósitos combinando plasmas.

Durante un experimento llevado a cabo por medio de PLD, el blanco es sometido a un proceso de ablación continua, durante el cual se va erosionando paulatinamente por la acción del calentamiento local producido por el láser, si la curva de tiempo de vuelo que define el régimen del plasma usado para determinado depósito sufre alguna modificación permanente, entonces se sabe que la erosión se volvió considerable, momento en el cual se dice que se perdió el control sobre los parámetros de plasma, por lo tanto para llevar un control sobre las condiciones experimentales es necesario saber el tiempo que el blanco soporta la ablación aplicada sobre él sin producirse un daño considerable, a lo cual en este trabajo se le llamó tiempo útil de ablacionado.

Se encontró que un blanco de bismuto de una pulgada de diámetro (en forma de disco y girando) bajo una fluencia de 6 J/cm^2 (diámetro del spot 1 mm y energía del láser 50 mJ) tiene un tiempo útil de ablacionado de 10 minutos y bajo una fluencia de 1 J/cm^2 (diámetro del spot 1 mm y energía del láser 8 mJ) el tiempo útil de ablacionado aumenta hasta 20 minutos. Aunque son tiempos relativamente cortos, el tiempo de depósito puede aumentarse cambiando el punto de ablacionado.

Para el blanco de Fe_2O_3 , bajo una fluencia de 10 J/cm^2 (diámetro del spot 0,85 mm y energía del láser 56 mJ) el tiempo útil de ablacionado es de 20 minutos.

Aprovechando estos experimentos se depositaron películas delgadas a partir de la ablación de cada uno de estos blancos en vacío y bajo una atmósfera controlada de oxígeno a diferentes presiones.

6.1 Ablación de un blanco de bismuto

Para producir películas delgadas de bismuto puro, se ablacionó el blanco de bismuto evacuando la cámara de vacío hasta una presión de $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ (alto vacío), mientras que para la síntesis de películas delgadas de óxido de bismuto, la cámara se llenó con una mezcla de gases Ar/O_2 (80/20) hasta presiones de trabajo de 1.33 y 3 Pa. La distancia blanco-sustrato varió desde 5 hasta 8 cm.

Los experimentos se desarrollaron utilizando condiciones tales que permitieron variar la fluencia láser desde 0.8 hasta 15 J/cm^2 (lo cual implicó una variación de la energía de salida

del láser desde 22 hasta 90 mJ) lo que llevó a obtener valores de energía cinética promedio de los iones de bismuto (E_{pBi}) desde 40 hasta 430 eV y para la densidad del plasma de bismuto (N_{pBi}) a valores desde 8×10^{11} hasta $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Estos valores se obtuvieron de las curvas TOF mostradas en la figura 41. Se consideró (según las mediciones del tiempo útil de ablacionado), que el tiempo bajo el cual el blanco de bismuto debía estar sometido a ablación continua no debería superar 10 minutos en ningún caso (y para el blanco de óxido de hierro no superar 15 minutos). Bajo estos tiempos de ablacionado, se aseguró que en ningún experimento los blancos sufrieran cambios debido a la erosión.

6.1.1 Películas delgadas de bismuto

En esta sección se presentan los resultados para las películas de Bi obtenidas a presión base ($3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) y a temperatura ambiente en función de la energía cinética de los iones. Las diferentes películas fueron depositadas modificando en cada depósito la energía cinética promedio de los iones de bismuto (E_{pBi}), por medio de la variación de la fluencia láser aplicada.

Para cada uno de los depósitos, los datos obtenidos por medio de la sonda de Langmuir se analizaron para determinar la E_{pBi} usada durante estos depósitos. La figura 41 muestra las curvas TOF usadas en estos experimentos.

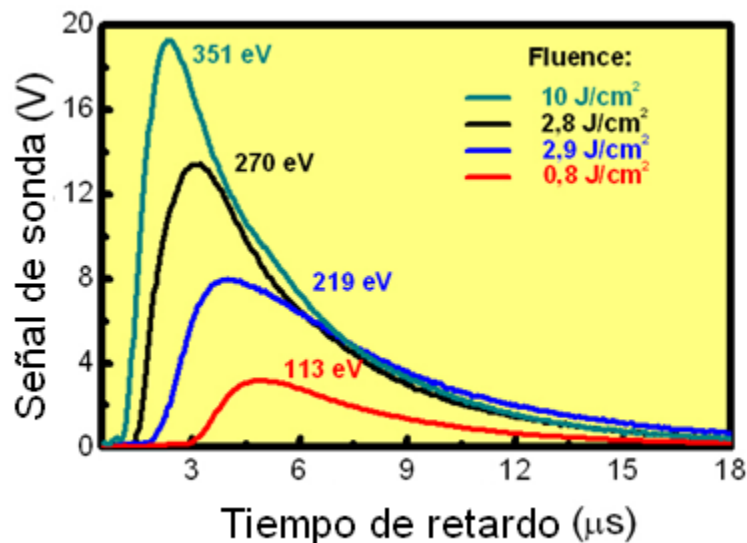


Figura 41. Curvas TOF utilizadas para el depósito de las películas delgadas de bismuto a presión base.

En la figura 41 se puede observar que cada valor de fluencia está asociado a un valor de energía de los iones, sin embargo estos datos no corresponden proporcionalmente, por ejemplo al depósito realizado bajo una fluencia de 2.9 J/cm^2 correspondió una energía cinética de los iones de 219 eV, mientras que aquel depósito a 2.8 J/cm^2 aunque es casi igual al anterior la energía correspondiente es considerablemente superior. Esto es la

premisa que nos lleva a proponer que la fluencia no es un parámetro adecuado para llevar a cabo el control de experimentos realizados por medio de ablación láser. Uno de los objetivos en este trabajo es mostrar que los parámetros de plasma son una alternativa más precisa para llevar el control sobre este tipo de experimentos. La caracterización microestructural de estas películas comprueba un poco lo expresado aquí.

La figura 42 muestra los patrones de difracción de rayos X de algunas de las películas depositadas y la EpBi para cada experimento. En esta figura se puede ver con facilidad que la orientación preferencial de las películas se puede modificar variando la EpBi usada en los depósitos. En este caso, los depósitos hechos con EpBi igual o inferior a 113 eV llevó a la formación de una película de bismuto romboédrica con crecimiento preferencial en la dirección correspondiente al plano Bi(003). Conforme la energía de los iones incrementa, la intensidad del pico que corresponde al plano Bi(012) incrementa también, tal como se ve en el patrón de difracción para el depósito a 219 eV (figura 42). Para los depósitos llevados a cabo a 270 eV o superior, el único pico visible es el Bi(012).

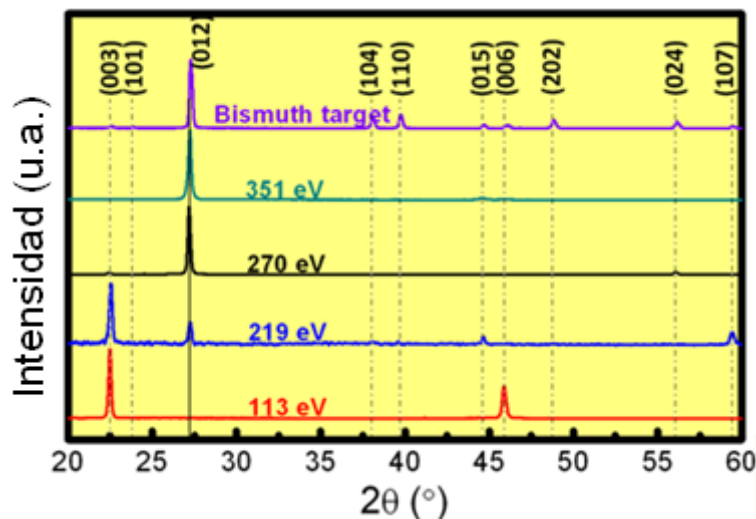


Figura 42. Patrones de difracción de rayos X de las películas de bismuto depositadas a diferentes Ep Bi.

Entonces, según el análisis de estos datos, las películas de bismuto crecen orientadas preferencialmente con el plano (003) cuando el régimen del plasma utilizado tiene valores bajos de EpBi (aproximadamente inferiores a 120 eV), mientras que para los valores más altos el crecimiento preferencial se da en el plano Bi(012), el cual coincide con la orientación preferencial que presenta el blanco de bismuto utilizado para estos depósitos. Este blanco fue fabricado fundiendo trozos de bismuto de alta pureza (99.999 %) en una atmósfera controlada de Ar a una temperatura de 300°C.

Los espesores alcanzados en estas películas variaron entre 30 y 90 nm y la orientación en la que crece la película se puede ver afectada por este parámetro, lo cual no deja claro con

totalidad sí la razón de la variación en la orientación preferencial de las películas es la energía con la que los iones arriban al sustrato o el propio espesor. Por este motivo se precedió a realizar dos series de depósitos, en la primera serie se escogió un régimen de baja energía (aproximadamente $E_{pBi} = 100$ eV) y se depositaron diferentes películas solamente modificando el tiempo de depósito para así lograr películas con diferentes espesores que variaron desde 20 hasta 200 nm, tal como se ve en la figura 43. De la misma forma se realizó otra serie de experimentos en la cual se logró depositar películas delgadas con espesores similares a los experimentos anteriores pero manteniendo en todas ellas un régimen de alta energía, en este caso muy cercano a 250 eV (figura 44).

El análisis de estos resultados dejó concluir que para películas de bismuto depositadas por medio de ablación láser cuyos espesores varían desde 20 hasta 200 nm, la energía cinética de los iones juega un papel muy importante en la orientación de crecimiento. En este caso altas energías promueven el crecimiento preferencial en los planos Bi(012), mientras que utilizando bajas energías de los iones durante el depósito los planos cristalinos preferenciales son los de la familia Bi(003), tal como se observa en las figuras 43 y 44.

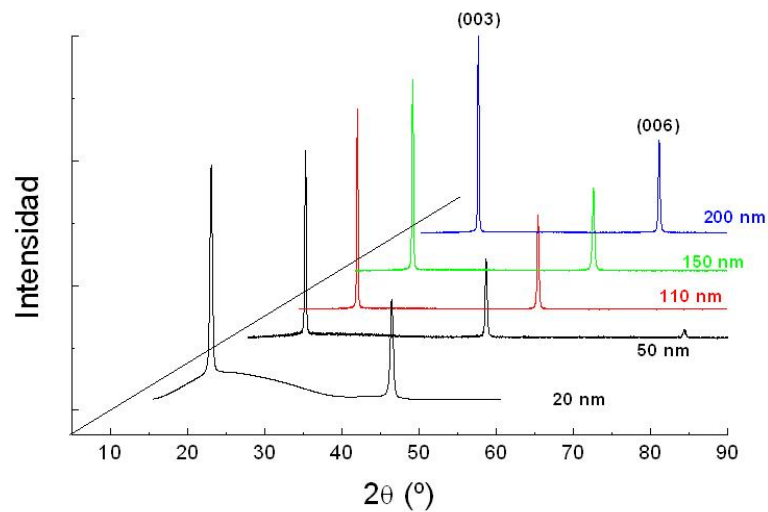


Figura 43. Películas delgadas de bismuto con diferentes espesores y depositadas manteniendo una E_{pBi} de 100 eV.

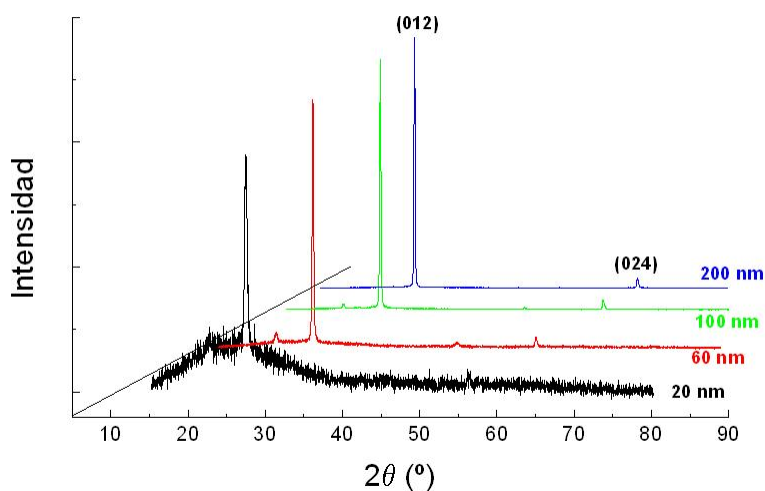


Figura 44. Películas delgadas de bismuto con diferentes espesores y depositadas manteniendo una EpBi de 250 eV.

El análisis de estos datos deja muy claro el efecto que produce la energía de los iones en la micro-estructura de las películas, el porqué, se explica enunciando que al aumentar la energía con la que los iones arriban al sustrato se puede modificar el arreglo atómico durante el crecimiento de la película.

Por otro lado, si durante el depósito se aporta energía aumentando la temperatura, la orientación preferencial con la que crece la película también se puede modificar. En este trabajo se intentó depositar películas de bismuto aumentando la temperatura en la superficie del sustrato hasta 150°C. Resultaron películas con orientación preferencial en el plano (012) a pesar de que la energía cinética de los iones fue de 100 eV. El blanco utilizado es un ejemplo de esto último ya que pasó por un proceso de recocido en el cual la temperatura utilizada superó la temperatura de fusión del bismuto, de esta forma se puede decir que la energía fue suficiente para provocar que el blanco formado tomara una estructura con orientación preferencial en el plano (012) (ver figura 42) que es también el crecimiento preferencial que adquieren las películas al depositarse con altas energías cinéticas de los iones.

6.1.2 Películas delgadas de Bi₂O₃

Se depositaron películas delgadas de Bi₂O₃ por medio de la ablación del blanco de bismuto bajo una presión controlada de oxígeno. Los experimentos se llevaron a cabo agregando a la cámara una mezcla de gases Ar/O₂ (80/20) y se utilizaron presiones de 1.33 y 3 Pa. Inicialmente se trató de depositar este material a temperatura ambiente y variando las condiciones de plasma para realizar depósitos con bajas y altas energías de los iones (EpBi). En este caso se pudo observar por medio de OES que las especies excitadas presentes en los plasmas producidos al ablacionar el blanco de bismuto bajo las presiones

de oxígeno mencionadas arriba, solo corresponden a bismuto y no se encontró la presencia de alguna especie correspondiente al oxígeno o alguna molécula Bi-O, facilitando los cálculos de sonda para obtener los parámetros de plasma ya que la deducción se reduce a un solo tipo de átomo (átomos de bismuto).

Las películas obtenidas de esta forma resultaron ser amorfas no importando la energía de los iones, la cual se pudo variar desde 60 hasta 200 eV. Posteriormente se procedió a calentar el sustrato hasta temperaturas de 400°C y los parámetros de plasma se mantuvieron constantes en $E_{pBi} = 85$ eV y $N_{pBi} = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Para los depósitos realizados a 1.33 Pa, la temperatura en el sustrato varió desde la temperatura ambiente hasta 370°C. El análisis de los datos de espectroscopia Raman no reveló evidencia de estructura cristalina en las muestras depositadas a temperaturas inferiores a 100°C. A partir de los 200°C se obtuvieron películas cristalinas con fase β - Bi_2O_3 y como lo muestra la figura 45a, aumentar la temperatura no indujo algún cambio de fase en las películas depositadas a esta presión.

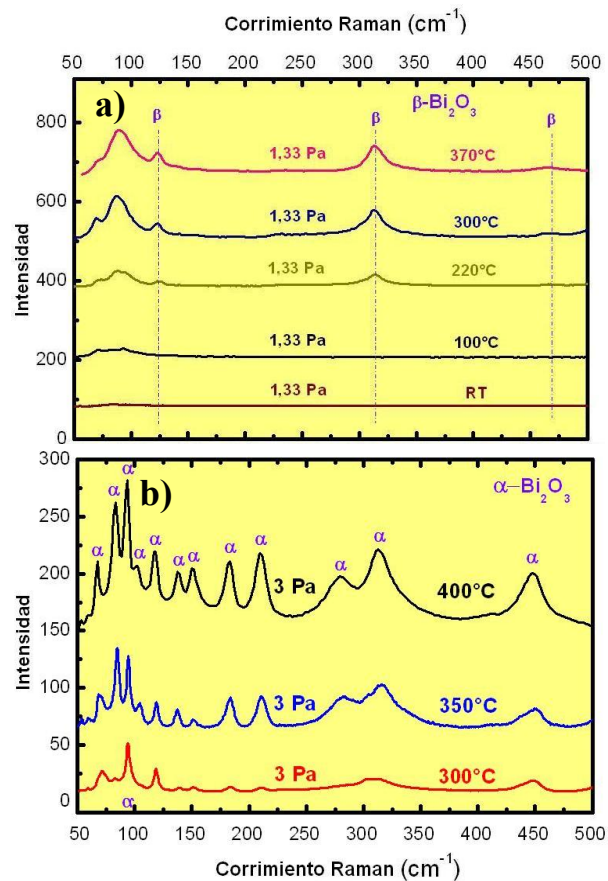


Figura 45. Espectros Raman de las muestras de Bi_2O_3 a) depositadas a 1.33 Pa y b) depositadas a 3 Pa.

Por otro lado, la variación de la presión de trabajo si jugó un papel muy importante en la fase obtenida en las películas depositadas. Para los depósitos realizados a 3 Pa, se utilizaron temperaturas de 300, 350 y 400°C y la fase obtenida en todos los casos fue la α - Bi_2O_3 .

Según los datos de espectroscopia Raman todas las películas depositadas a temperatura ambiente resultaron ser amorfas sin importar la presión de oxígeno en la cámara. A 300°C las películas cristalizaron con fases β y α del óxido de bismuto cuando se utilizaron presiones de 1.33 y 3 Pa respectivamente.

El análisis de los datos de difracción de rayos x confirmó lo observado por medio de espectroscopia Raman. Nuevamente los depósitos a temperatura ambiente resultaron en películas amorfas como lo comprueban los patrones de difracción de rayos x mostrados en la figura 46.

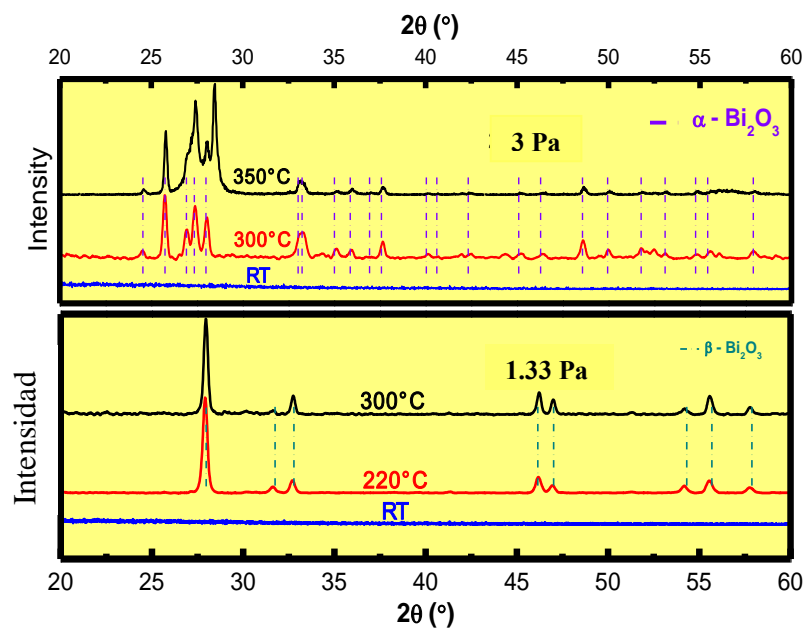


Figura 46. Patrones de difracción de rayos x de las películas de óxido de bismuto depositadas en este trabajo.

Trabajando bajo una presión de 1.33 Pa y temperaturas de depósito de 220 y 300°C los patrones de difracción solo exhibieron picos correspondientes a la fase β - Bi_2O_3 , pero al aumentar la presión a 3 Pa se confirmó que las películas cristalizaron en la fase α - Bi_2O_3 sin importar el cambio en la temperatura, ver figura 46.

6.2 Ablación de un blanco de óxido de hierro

A partir de la ablación de un blanco de óxido de hierro el cual presentaba fase hematita (α - Fe_2O_3), se obtuvieron películas delgadas de óxido de hierro en fase magnetita (γ - Fe_3O_4) y en fase hematita dependiendo de la presión de trabajo utilizada. Los sustratos utilizados fueron de silicio monocristalino orientados en la dirección (111).

Se usaron condiciones experimentales que permitieron variar la fluencia láser desde 2 hasta 20 J/cm² (lo cual implicó una variación de la energía del láser desde 23 hasta 90 mJ). Los parámetros de plasma variaron entre 70 y 200 eV para la energía cinética correspondiente a los iones de hierro (EpFe) y 6×10¹² hasta 1×10¹⁴ para la densidad del plasma (NpFe).

6.2.1 Películas delgadas de γ -Fe₃O₄

La ablación del blanco de óxido de hierro bajo una presión de 3×10⁻⁴ Pa (alto vacío) y a temperatura ambiente, resultó en la formación de películas delgadas de γ -Fe₃O₄ a pesar de que la fase del blanco de partida correspondía a la α -Fe₂O₃. Si se compara el contenido de oxígeno en estas dos fases, se concluye que la fase magnetita presenta un déficit de oxígeno con respecto a la fase hematita, esto llevó a pensar que durante el proceso de ablación se perdió una cantidad de oxígeno debido a que los depósitos se realizaron en alto vacío, llevando a la formación de películas con una menor cantidad de oxígeno que el material de partida. Este déficit de oxígeno debido a las condiciones de depósito, favoreció la formación de la fase magnetita.

La identificación de las fases se logró con la ayuda de espectroscopia Raman y estos resultados se corroboraron por medio de difracción de rayos x con lo cual se pudo estudiar la estructura atómica de las películas depositadas.

La figura 47 muestra los espectros Raman de las películas depositadas en alto vacío y del blanco ablacionado en este tipo de experimento. Estos espectros son característicos de la fase γ -Fe₃O₄ que debe contar con modos de vibración ubicados alrededor 306, 545, 547, 570 y 668 cm⁻¹ como lo muestra la comparación con el espectro obtenido de la base de datos RRUFF (53) en la figura 47.

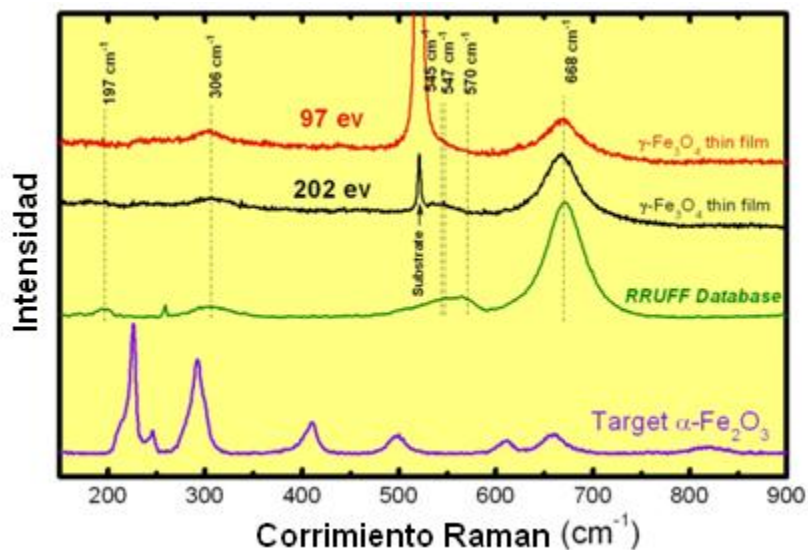


Figura 47. Espectros Raman de las películas de óxido de hierro depositadas en alto vacío.

En esta figura también se muestra por motivos de comparación el espectro correspondiente al blanco utilizado en los depósitos.

El análisis de los datos de difracción de rayos x reveló que las películas depositadas bajo las condiciones experimentales comentadas arriba, difractaron en un tipo de estructura cúbica exhibiendo los picos correspondientes a los planos (320), (322), (400), (511) y (440) corroborando que la fase obtenida es la $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ como se puede ver en la figura 48.

Solo se realizaron dos depósitos ya que únicamente se requería evaluar el comportamiento del blanco bajo estas condiciones y determinar la composición y estructura de las películas obtenidas.

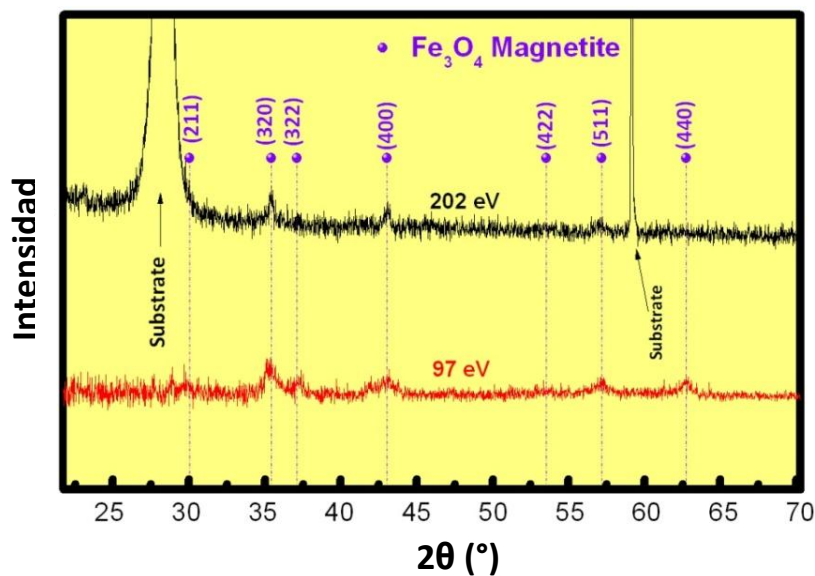


Figura 48. Patrones de difracción obtenidos de las películas de óxido de hierro depositadas en alto vacío.

Debido a los escasos experimentos tampoco se discute la relación con los parámetros de plasma, pero quedó claro que al pasar a la combinación de plasmas para obtener películas de BFO no es conveniente realizarla a esta presión ya que sabe el déficit de oxígeno afectará desfavorablemente la resistividad eléctrica de las películas (6; 13; 15).

6.2.2 Películas delgadas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

En este caso el proceso de ablación se llevó a cabo a temperatura ambiente bajo una atmósfera controlada de una mezcla de gases Ar/O_2 (80/20) a una presión de 1.33 Pa, para compensar las pérdidas de oxígeno.

Se realizó una serie de cuatro experimentos en los cuales $E_p\text{Fe}$ varió desde 78 hasta 187 eV, y en la figura 49 se puede ver que a medida que la energía de los iones aumentaba también lo hacía la densidad del plasma (altura de las curvas).

Se estudió la composición y la estructura de las películas obtenidas. La composición se determinó por medio de EDS y para la estructura se utilizaron nuevamente las técnicas de espectroscopia Raman y difracción de rayos x.

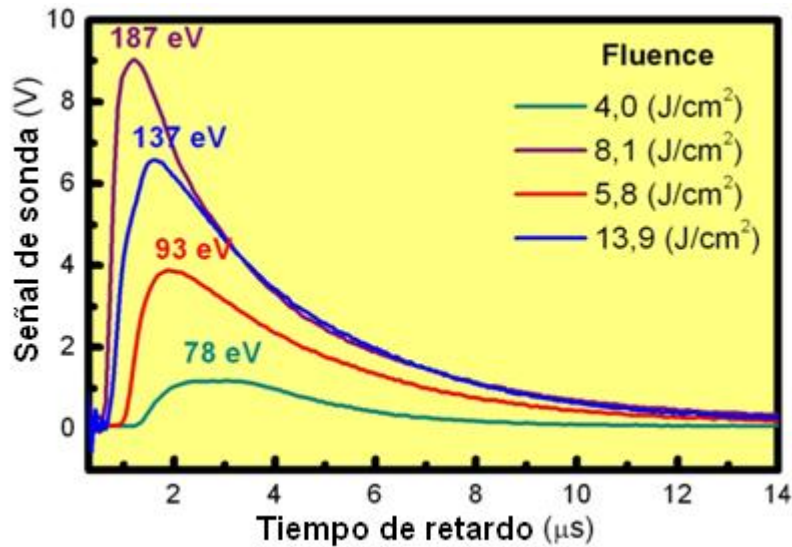


Figura 49. Curvas TOF utilizadas para el depósito de las películas delgadas de bismuto bajo una atmósfera controlada de oxígeno a 1.33 Pa.

En la figura 50 se graficó el porcentaje atómico de las películas con respecto a la energía cinética de los iones con la que se depositó cada una de ellas. En esta figura se trazan con líneas horizontales los límites del contenido atómico de las fases γ -Fe₃O₄ y α -Fe₂O₃ y con esto se puede observar que las películas depositadas bajo una presión de 3×10^{-4} Pa presentaron déficit de oxígeno mientras que aquellas depositadas a una presión de 1.33 Pa presentaron un aumento en este valor.

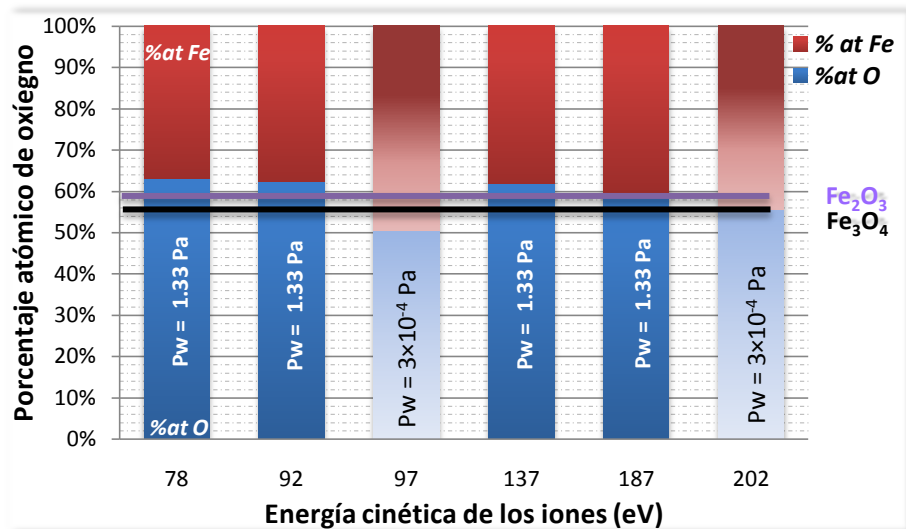


Figura 50. Contenido atómico de las películas de óxido de hierro depositadas.

El análisis de los datos obtenidos por medio de difracción de rayos x reveló que las películas obtenidas corresponden a una fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que cuenta con una estructura cristalina romboédrica. También se puede notar la presencia de algunos picos alrededor de 23, 40 y 72° que no corresponden a la fase Hematita, pero si coinciden con algunos de los picos correspondientes a la fase Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Lo cual indica que bajo estas condiciones de depósito la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no es la única fase del óxido de hierro que se puede formar.

Si solamente se toman en cuenta los picos propios de la fase Hematita, Se puede observar que los picos predominantes son los correspondientes a los planos (104) y (110) y a medida que la energía de los iones se incrementa, el plano (110) disminuye en intensidad. Lo cual indica, igual que para el caso de las películas de óxido de bismuto, que la orientación preferencial puede ser manipulada por medio del control de la energía de los iones.

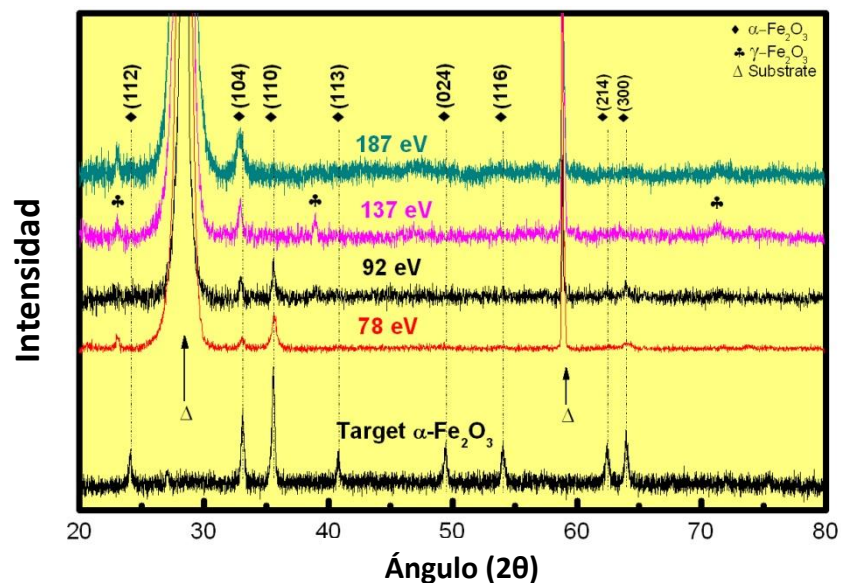


Figura 51. Patrones de difracción de rayos x de las películas de óxido de hierro depositadas a temperatura ambiente y bajo una presión de 1.33 Pa en una atmósfera controlada de oxígeno.

Por medio de espectroscopia Raman se corroboró el análisis concluido de los datos de difracción de rayos x. Los espectros obtenidos coinciden apropiadamente con los de la fase Hematita, y en la figura 52 se muestra la comparación de los espectros de las películas con el del blanco utilizado en los depósitos. Como se puede ver en estos espectros, no hay rastro de la fase de impureza observada con la difracción de rayos x. Esto puede ser debido a que esta fase se distribuyó en pequeñas cantidades a lo largo de la película de tal forma que la señal Raman no cuenta con suficiente intensidad para ser observada, o bien que esta fase se encuentra segregada en ciertas regiones de las películas de modo que no es fácil de encontrar por medio del microscopio óptico que es con el que se selecciona el área de análisis.

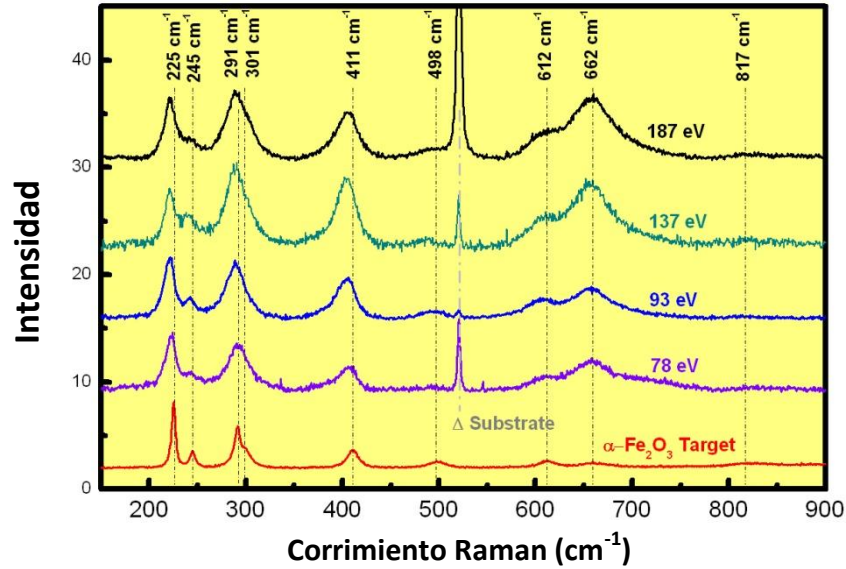


Figura 52. Espectros Raman de las películas de óxido de hierro depositadas a temperatura ambiente y bajo una presión de 1.33 Pa.

En la figura 52 se puede observar como las intensidades relativas de los espectros se van modificando a medida que la energía de los iones con las que fueron depositadas cambia. De esta forma se puede pensar cuál de estos es más parecido al espectro correspondiente del blanco utilizado y escoger las condiciones de plasma que mas favorecen la reproducción de la fase o estructura del blanco. Para este propósito se calcularon las intensidades de los picos de cada una de las películas y del blanco por medio de ajustes matemáticos con funciones Lorentzianas como se muestran en la figura 53.

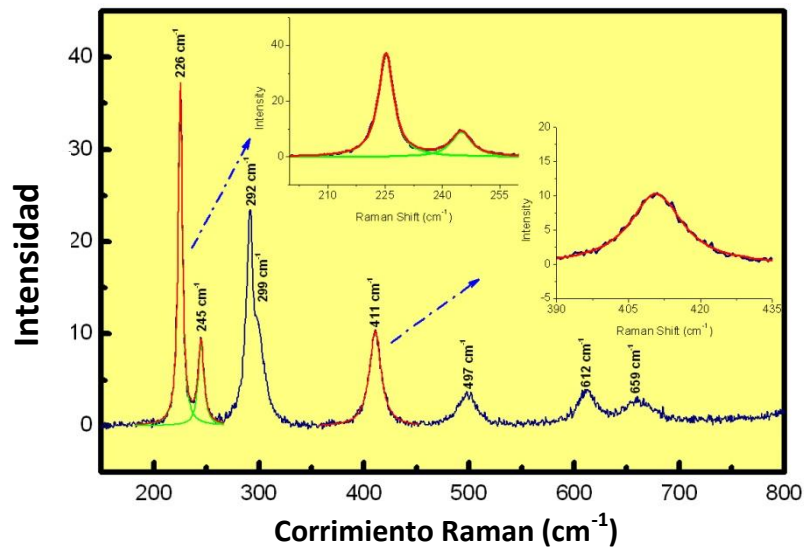


Figura 53. Ajustes matemáticos realizados a los espectros de las películas de óxido de hierro depositadas utilizando funciones Lorentzianas.

Los resultados obtenidos para cada uno de los picos, son entre otros: el ancho, el valor al cual está centrado, el área bajo la curva y la altura.

Se examinaron todos los picos, pero solo se muestra el análisis de los más intensos, los cuales fueron los picos centrados en: 225, 291, 411, 612, y 662 cm^{-1} . Con estos datos se procedió a calcular las intensidades relativas de todos los picos en cada una de las muestras con respecto al pico de 225 cm^{-1} y se buscó la película cuyo espectro fuera el más coincidente con el espectro correspondiente al blanco. La siguiente ecuación muestra como se calcularon las intensidades relativas en cada una de las muestras:

$$I_{r_{mi}} = \frac{I_{ki}}{I_{225}}$$

$I_{r_{mi}}$: Es la intensidad relativa del pico i en la muestra m .

I_{ki} : Es la intensidad del pico i centrado en un número de onda k .

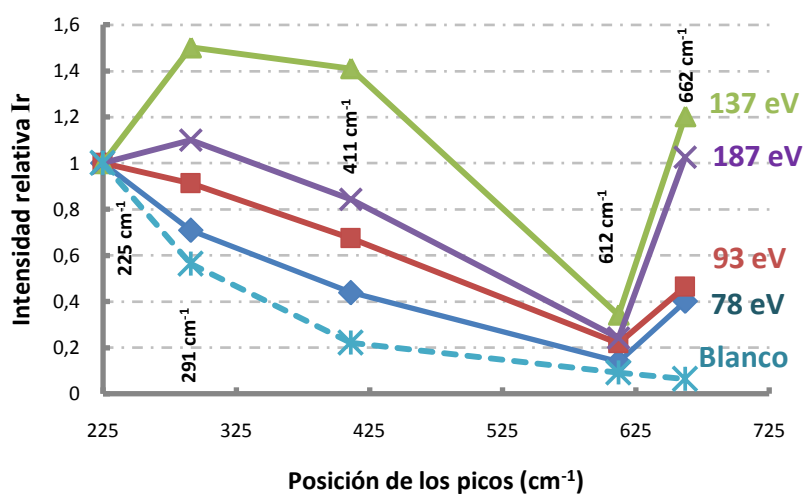


Figura 54. Intensidades relativas de los picos de las películas de óxido de hierro y del blanco con respecto al pico ubicado en 225 cm^{-1} .

Se puede concluir que las intensidades relativas más coincidentes con el blanco son las depositadas a menor E_{pFe} , en este caso para E_{pFe} igual a 78 eV, y a medida que esta energía aumenta, las intensidades relativas presentan más discordancia con respecto a las del blanco, aunque la película depositada a 137 eV no cumplió con esta tendencia, pero si se puede decir que la película que mejor reprodujo la estructura del blanco fue aquella depositada con la menor energía de los iones. Retomando los análisis de los datos de difracción de rayos x, se puede ver que para las películas depositadas a menores E_{pFe} , los

planos más intensos son los (110), como sucede con el patrón de difracción del blanco. Mientras que al aumentar la energía de los iones el pico más intenso pasa a ser el (104).

También se aprovecharon estos datos para analizar los corrimientos o desplazamientos de las posiciones de los picos de las películas con respecto a la posición de los picos del blanco. Aquí se tomó como referencia la ubicación de los picos del blanco y a estos valores se les resto la ubicación de los picos correspondientes de cada una de las películas. Todos los picos de las películas están desplazados hacia menores números de onda (ver figura 52). De esta forma por ejemplo, los picos ubicados alrededor de 225 cm^{-1} se muestran en el primer conjunto de barras de la figura 55, en la cual se puede ver el desplazamiento en cada una de las películas y así se van ubicando los valores para los demás picos. Se puede concluir de esta figura que en todos los casos, los picos que menos sufren desplazamientos son los de la película depositada a 78 eV, la menor de las energías de los iones. Estos desplazamientos de los picos en los espectros Raman, como para el caso de difracción de rayos x, están relacionados con las distorsiones de red. Por lo tanto, en este caso, las mayores energías de los iones promueven mayores distorsiones en la estructura de las películas depositadas.

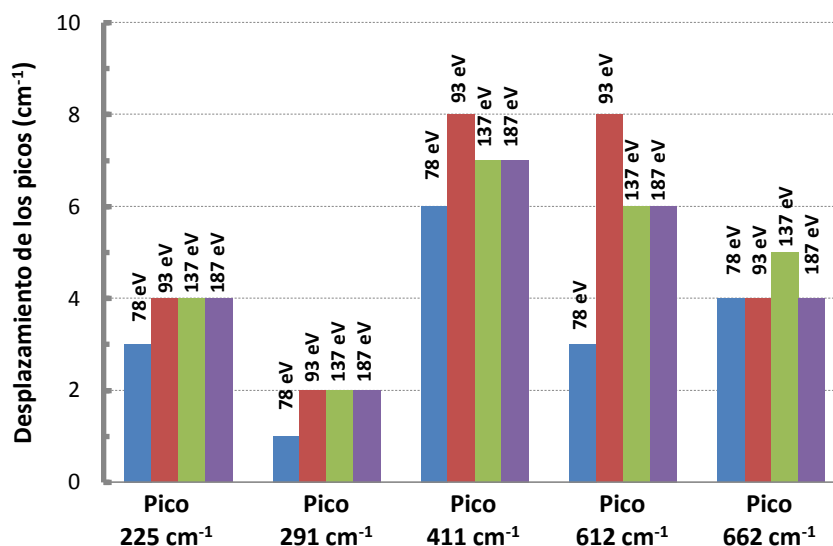


Figura 55. Gráfica representativa del corrimiento de la ubicación de los picos de las películas con respecto a la de los picos del blanco.

6.3 Combinación de plasmas

En esta parte del trabajo se tomó en cuenta la información obtenida en la etapa anterior y se procedió a combinar los plasmas producidos a partir de la ablación simultánea de los dos blancos, el de bismuto y el de óxido de hierro.

Con el estudio previo de la ablación de estos blancos, se escogieron ciertas condiciones experimentales. La presión de trabajo fue de 1.33 Pa, la temperatura del sustrato fue de 550°C, pero también se realizaron otros experimentos a temperatura ambiente que resultaron con estructura amorfa, a las cuales posteriormente se les realizó un tratamiento térmico a 550°C en aire.

6.3.1 Datos de sonda y detalles experimentales en la síntesis de las películas de BFO

Vale la pena mencionar que en cada depósito (combinando plasmas) se debe obtener un par de datos de sonda medidos a partir de cada uno de los plasmas involucrados, en este caso un plasma de bismuto y otro de óxido de hierro.

Se debe dejar claro que los datos de sonda se tomaron separadamente para cada uno de los blancos. Para el óxido de hierro se mantuvieron invariantes los parámetros de plasma en los diferentes depósitos, mientras que los del plasma de bismuto se modificaron premeditadamente. De modo pues que en los diferentes experimentos, los parámetros de plasma de óxido de hierro se mantuvieron en: 97 eV para la energía cinética de los iones ($E_{pFe} = 97 \text{ eV}$) y en $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ para la densidad de plasma ($N_{pFe} = 4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). En la figura 56 se pueden ver los regímenes de los plasmas de óxido de hierro utilizados para la síntesis de películas delgadas de BFO. Solo se muestran algunas de las curvas de tiempo de vuelo. Todas las curvas son similares y los valores medidos están muy cercanos.

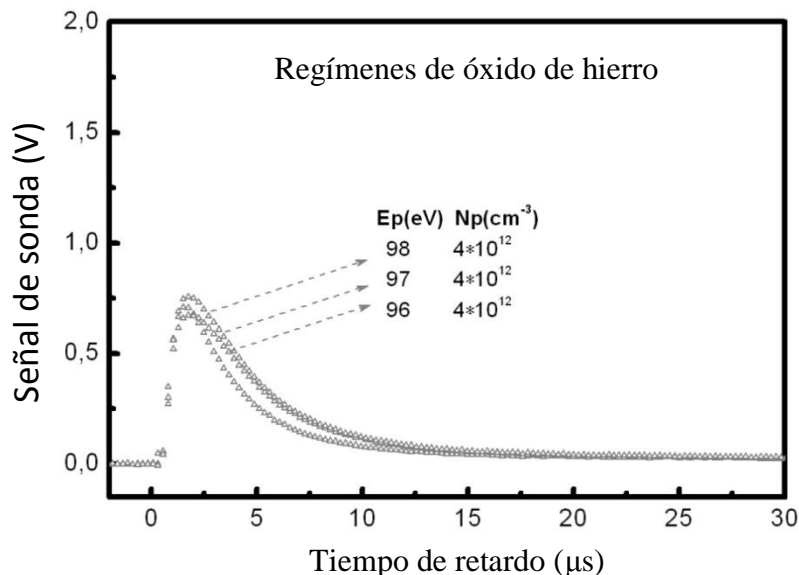


Figura 56. Datos de sonda de los plasmas de óxido de hierro utilizados en los depósitos en los cuales se combinaron plasmas para producir películas delgadas de BFO.

En cuanto al plasma de bismuto, en esta parte del trabajo se pueden catalogar dos series de experimentos, una serie en la que tanto la energía cinética de los iones de bismuto (E_{pBi}) como la densidad de plasma (N_{pBi}) variaron en los diferentes depósitos. Y otra serie en la que por razones de control y facilidad en el seguimiento de los experimentos se decidió solamente variar la densidad del plasma, mientras que la energía de los iones se mantuvo invariante en los diferentes depósitos.

En la primera serie de experimentos los parámetros de plasma variaron así (figura 57):

- ✓ E_{pBi} desde 66 hasta 210 eV.
- ✓ N_{pBi} desde 7×10^{12} hasta $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Y para la otra serie de experimentos estos valores fueron (figura 58):

- ✓ 80 eV para la energía cinética de los iones que permaneció en el mismo valor para los diferentes depósitos.
- ✓ Mientras que la densidad del plasma varió desde 5×10^{12} hasta $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

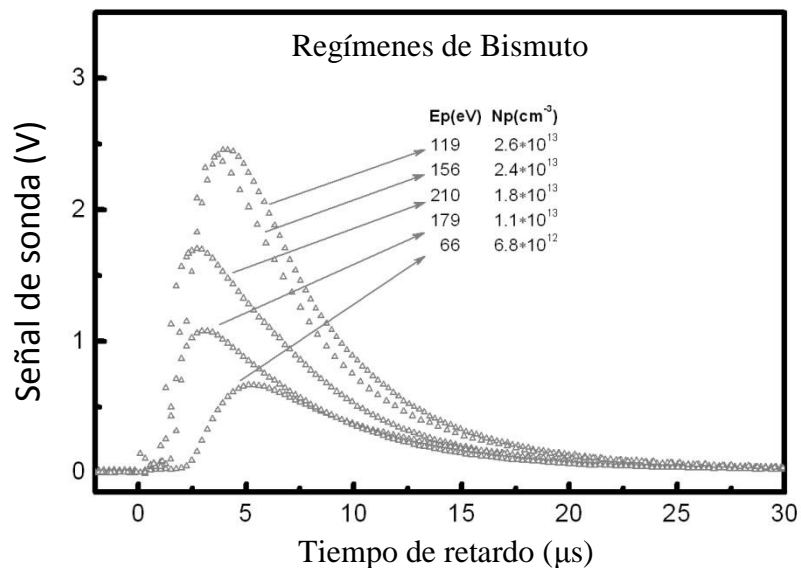


Figura 57. Datos de sonda de plasmas de bismuto en los cuales hubo variación tanto de E_p como de N_p .

La razón más importante por la cual se pretende mantener el mismo valor de E_{pBi} y variar solamente a N_{pBi} , es porque con este último parámetro se puede modificar la composición de las películas depositadas lo cual está relacionado con los objetivos de este trabajo.

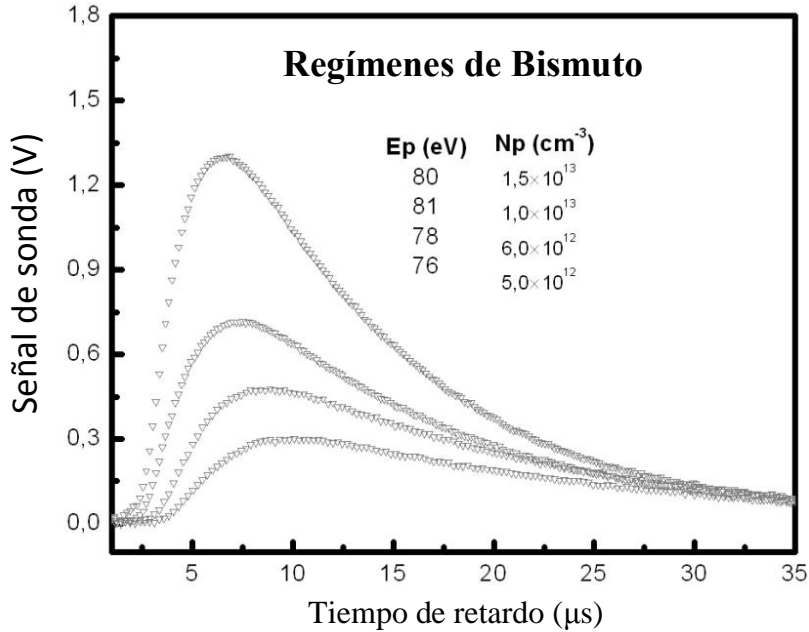


Figura 58. Datos de sonda de plasmas de bismuto en los cuales E_p se mantuvo constante mientras que N_p cambió en los diferentes depósitos.

Se debe mencionar que pretender realizar estos experimentos manteniendo en el plasma de bismuto la misma energía de los iones pero variando solamente la densidad del plasma no es una tarea sencilla. Con el objetivo de lograr este propósito, se utilizó la siguiente metodología experimental:

Los experimentos se llevaron a cabo con una configuración geométrica fija de tal forma que el blanco de bismuto se ubicó de frente al sustrato mientras que el de óxido de hierro se ubicó lateralmente (ver figura 59).

Cambiando la distancia entre el blanco de bismuto y el sustrato (D_{bs}) se logra modificar los parámetros de plasma de una forma particular y adecuada para lo que se desea. Hablando del blanco frontal (bismuto en este caso), si D_{bs} disminuye como se muestra con líneas punteadas en la figura 59, la densidad del plasma aumenta proporcionalmente pero la energía de los iones solo sufre una pequeña disminución, la cual se puede compensar fácilmente aumentando ligeramente la fluencia. En nuestro caso la manera más sencilla y conveniente de hacer esto último es disminuyendo el spot del láser.

Esta metodología presenta grandes ventajas, por un lado, el plasma de hierro no se ve afectado ya que la energía del láser la cual es compartida por ambas ramas (una parte del láser se dirige hacia un blanco y la restante hacia el otro) no cambia, la rama del láser que le corresponde al blanco de hierro no sufre ninguna modificación. Entonces disminuyendo esta distancia, se logra aumentar proporcionalmente la densidad del plasma de bismuto mientras que la energía de los iones varía muy poco y debido a que la variación en la

fluencia sobre este blanco es insignificante se puede decir que los diferentes experimentos se realizaron con un solo grado de libertad. Esto quiere decir que las demás condiciones de depósito permanecieron constantes mientras que N_{pBi} es la única que varía.

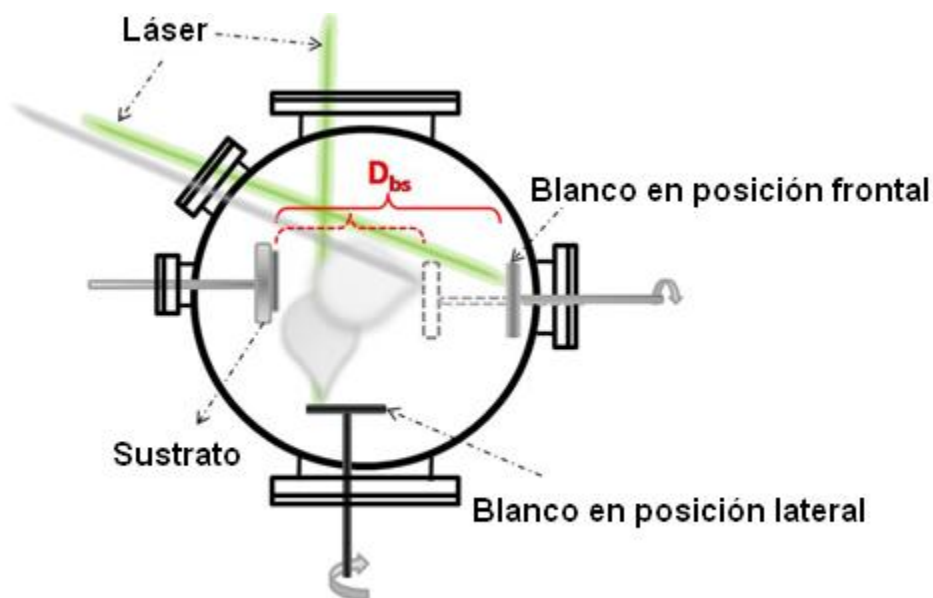


Figura 59. Configuración experimental para variar N_{pBi} en las películas de BFO depositadas.

En la tabla 1 se muestran los datos de los parámetros de plasma obtenidos variando D_{bs} desde 60 hasta 81 mm en el bismuto. Se puede observar que al aumentar esta distancia, N_{pBi} disminuye proporcionalmente, mientras que E_{pBi} solo sufre una ligera reducción, y como ya se mencionó antes, la energía de los iones se puede compensar con facilidad disminuyendo el spot solo un poco. Esto se logra moviendo ligeramente la lente con la que se enfoca la línea láser que se dirige hacia el blanco de bismuto.

En la tabla 1 también se exhibe el valor de tasa de depósito (t_d) de las películas obtenidas a partir de estos experimentos (combinando plasmas). En este caso a medida que D_{bs} aumenta, la tasa de depósito se ve disminuida.

D_{bs} (mm)	E_{pBi} (eV)	N_{pBi} ($\times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)	t_d (nm/min)
60	80	15	5,2
66	81	10	4,8
75	78	6	3,6
81	76	5	3,3

Tabla 1. Modificación en los valores de los parámetros de plasma de bismuto para diferentes D_{bs} .

La razón por la que tanto la densidad del plasma como la tasa de depósito disminuyen al aumentar la distancia entre el blanco y el sustrato se debe a diferentes factores. Primero al aumentar esta distancia la probabilidad de recombinación de las partículas cargadas eléctricamente se incrementa y por supuesto como consecuencia la señal de sonda disminuye. Y por otro lado la disminución en densidad de plasma también tiene que ver con el valor de ángulo sólido. Es evidente que a medida que la distancia blanco-sustrato crece, la cantidad de partículas que arriban al sustrato disminuye, esto da como resultado una menor tasa de crecimiento.

En la figura 60 se grafican las tendencias de estos datos con respecto a $NpBi$. Existe una clara correlación entre ellos, pero debe quedar claro que la tasa de depósito no depende exactamente de la distancia entre el blanco y el sustrato, sino realmente de la densidad del plasma.

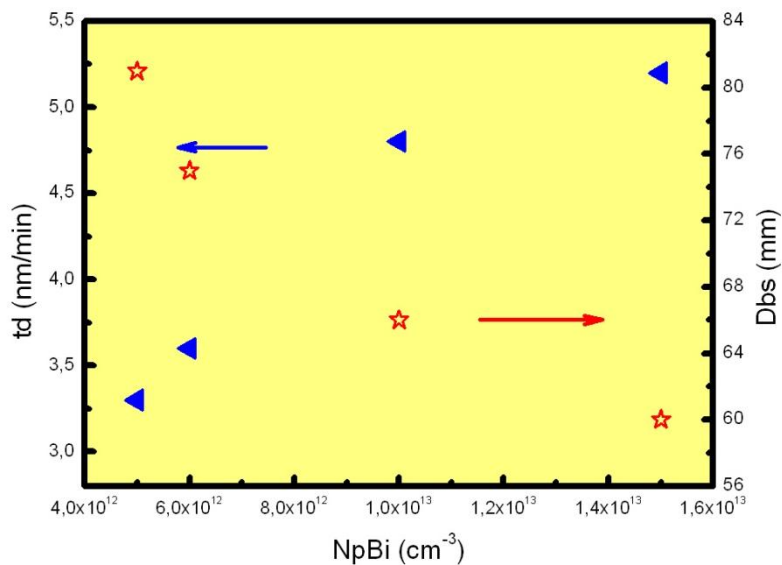


Figura 60. Representación de las tendencias de la tasa de depósito y distancia entre el blanco y el sustrato con respecto a $NpBi$.

Esto último sigue corroborando la idea de que por medio de los parámetros de plasma se puede lograr cierto control sobre algunas de las propiedades de las películas sintetizadas.

Se estudió el efecto de la variación de los parámetros de plasma sobre la tasa de depósito (td) y para mostrar que estos resultados se pueden obtener en forma general se mostrará la variación de este parámetro en diferentes materiales. En las figuras 61 y 62 se muestran las gráficas de los datos de la tasa de depósito en función de la energía de los iones y de la densidad de plasma de diferentes películas depositadas en este trabajo. Las películas de Cromo y Cobalto se depositaron a presión base, mientras que las de ITO y Carbón amorfo se depositaron en atmósferas controladas de Oxígeno y Nitrógeno respectivamente.

Aparentemente no existe ninguna correlación de la tasa de depósito con respecto a E_p ó N_p . Aunque si se observa de forma global parece que estos datos tienden a aumentar conforme aumenta N_p , mientras que con respecto al incremento de E_p los datos parecen ir disminuyendo. Esto parece estar de acuerdo al hecho de que por un lado, mayor energía cinética de los iones promueve el erosionado de la propia película que está creciendo (re-sputtering). Y por otro lado, aumentar la densidad de plasma ayuda a aumentar la tasa de depósito debido a que la cantidad de partículas ionizadas que arriban al sustrato es mayor.

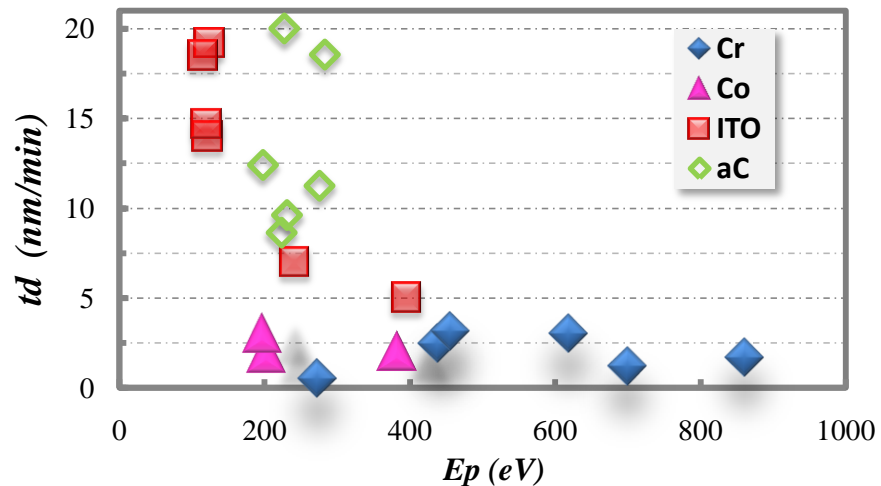


Figura 61. Gráfica de la tasa de depósito en función de la energía de los iones en diferentes materiales.

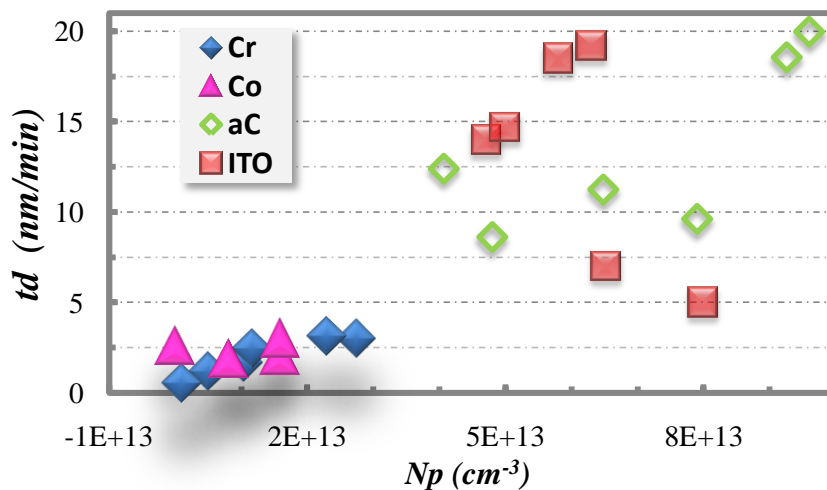


Figura 62. Gráfica de la tasa de depósito en función de la densidad de plasma en diferentes materiales.

Siguiendo estas últimas ideas, los datos ilustrados en las figuras 61 y 62 se procesaron relacionando la tasa de depósito con el cociente N_p/E_p .

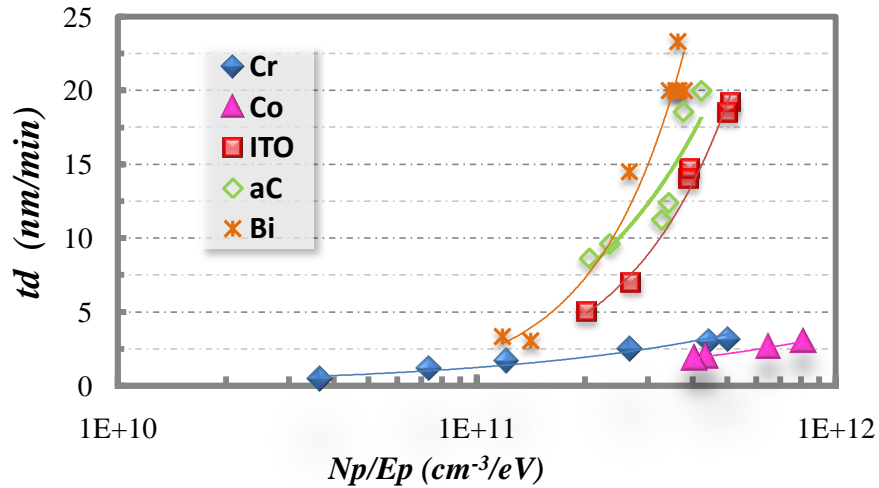


Figura 63. Gráfica de la tasa de depósito en la síntesis de diferentes materiales en función del cociente Np/Ep .

Para explicarlo de una forma sencilla, se puede decir que los valores de tasa de depósito son proporcionales a la densidad de plasma Np y al valor recíproco de la energía de los iones ($1/Ep$), como se puede ver en la figura 63. Al observar la tendencia de esta propiedad con respecto al cociente Np/Ep se puede notar una fuerte correlación entre estos datos.

En la figura 61 se graficó la tasa de depósito de las películas de BFO sintetizadas combinando plasmas.

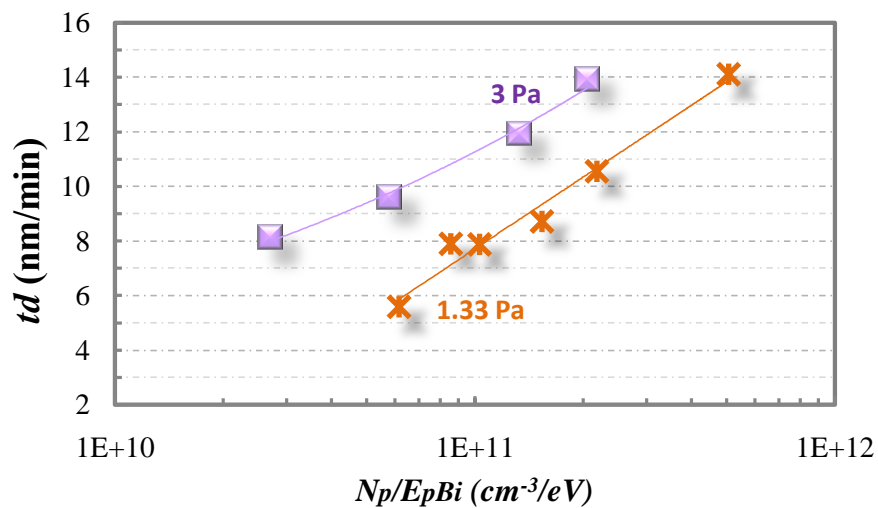


Figura 64. Tasa de depósito de las películas depositadas en función del cociente Np/Ep .

La serie de datos que presenta la mayor tasa de depósito corresponde a una serie de experimentos en los cuales se probó una presión de trabajo mayor a la que se mencionó inicialmente. En la [figura 60](#) se mostró la gráfica de la tasa de depósito en función de la densidad del plasma, sin embargo ahora en la figura 64 se grafica en función de Np/Ep , vale la pena recordar que los datos de la figura 60 corresponden a depósitos realizados con

Ep constante, entonces en ese caso la tendencia con respecto a Np es la misma que con respecto a Np/Ep, a diferencia de estos últimos, en los cuales no se tuvo cuidado en mantener constante este valor, por lo tanto la erosión sobre la misma película es diferente en cada depósito y la tendencia depende del cociente Np/Ep. Esto confirma la idea de que se puede mantener cierto control sobre algunas de las propiedades del material por medio del control de los parámetros de plasma.

6.3.2 Espectroscopia de emisión óptica en la síntesis de las películas de BFO

En este proyecto de investigación se le llama caracterización de plasmas a la determinación de los parámetros de plasma y del tipo de especies que conforman a los plasmas producidos en el proceso de ablación de los blancos utilizados bajo las condiciones experimentales establecidas. Los parámetros de plasma se refieren a los valores de energía cinética promedio de los iones y de densidad de plasma (ver sección 5.3.1). Mientras que la determinación del tipo de especies que están presentes en el plasma se refiere a detectar la presencia de las partículas que se excitan durante la expansión del plasma en la posición del sustrato. Lo último es una parte interesante e importante en este trabajo, la cual se realizó por medio de la técnica de espectroscopia de emisión óptica (OES). Los detalles de esta técnica fueron explicados en la sección 5.3.2.

La primera parte de la caracterización la cual tiene que ver con la determinación de los parámetros de plasma, se realizó por medio de la técnica de sonda de Langmuir. En la sección anterior (sección 6.3.1) se describió el diagnóstico realizado para la determinación de estos parámetros en la síntesis de las películas de BFO. En esta sección se describirá la otra parte que fue realizada por medio de la técnica de OES.

En cada depósito ambos blancos son ablacionados simultáneamente, pero además de tomar datos de espectroscopia óptica de esta manera, también se tomaron datos ablacionando los blancos de forma individual. Hacerlo separadamente es importante ya que así se puede determinar cuál de los dos plasmas es más intenso o dominante y también si la presencia de uno de los plasmas influye en la excitación de nuevas especies en el otro plasma.

Para efectos de simbolización la nomenclatura seguida para representar a las especies excitadas en este trabajo es la siguiente:

Especies neutras			Especies una vez ionizadas			Especies dos veces ionizadas		
Bi	Fe	O ₂	Bi ⁺	Fe ⁺	O ₂ ⁺	Bi ⁺⁺	Fe ⁺⁺	O ₂ ⁺⁺

Tabla 2. Nomenclatura para representar a las especies excitadas en los plasmas producidos en este trabajo.

Inicialmente se tomaron datos de espectroscopia de emisión óptica en el intervalo de longitud de onda desde 200 hasta 700 nm ablacionando ambos blancos simultáneamente bajo las condiciones experimentales con las que se sintetizaron las películas de BFO. Estas

mediciones se repitieron aprovechando la posibilidad de resolución temporal que brinda el equipo utilizado (ver sección 5.3.2) y se realizaron para tiempos de retardo de 1, 3 y 6 μs . En la figura 65 se puede observar claramente que las especies de Hierro emiten a tiempos más cortos que las del Bismuto, especialmente las especies Fe^+ que emiten alrededor de 260 nm las cuales son las especies más rápidas en el plasma, esto se mostrará con detalle en las figuras 66, 67 y 68.

Las partículas de Bismuto no se presentan a tiempos menores a un microsegundo, pero a tiempos más largos se detectan átomos neutros con una intensidad que supera a la emisión del hierro. Es claro que las especies de bismuto se presentan a mayores tiempos de retardo, esto como consecuencia de su masa atómica, la cual es mucho mayor que la masa del hierro y por esta razón el tiempo de vuelo se incrementa. También se puede notar que para el bismuto a diferencia del hierro, solo se presentaron especies neutras.

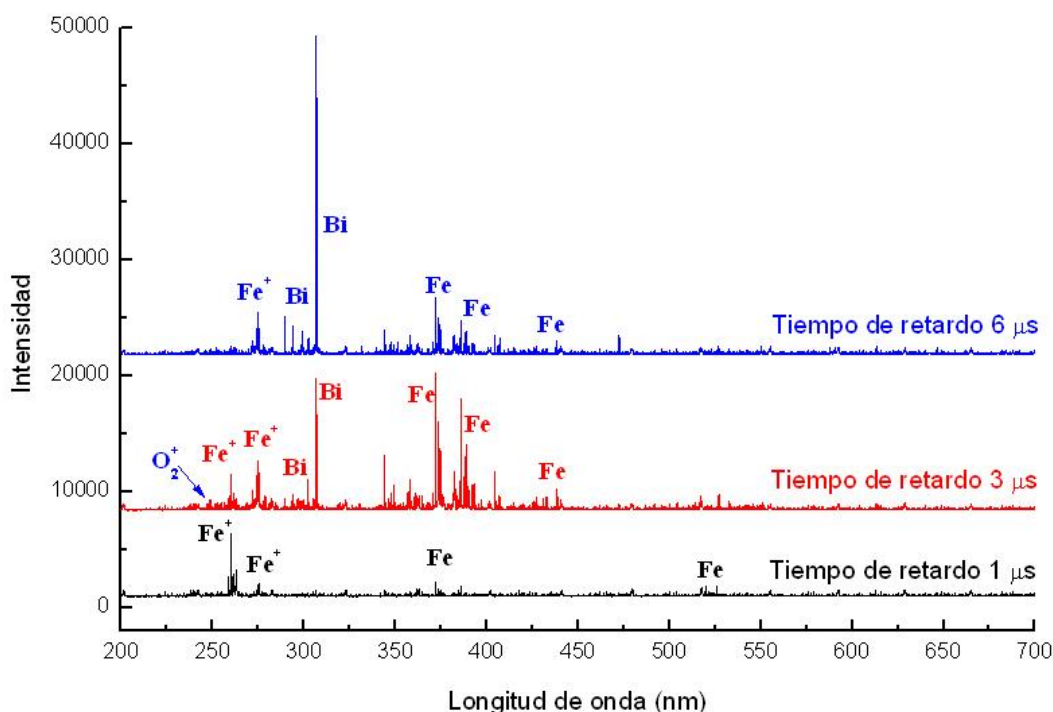


Figura 65. Espectro de emisión óptica ablacionando simultáneamente los blancos bajo una presión de 1.33 Pa.

A pesar de que uno de los plasmas se desplaza con más rapidez que el otro, es evidente que a ciertos tiempos estos se cruzan. Ahora, para determinar que tanto afecta la presencia de un plasma en el otro, se procedió a tomar los espectros de los plasmas ablacionando los blancos separadamente. Para el plasma de hierro se muestran en las figuras 66 y 67 los espectros en los intervalos comprendidos entre 240-280 nm y 360-400 nm, que son las regiones en las que se presentaron los picos más intensos. Otras regiones que también

presentan líneas espectrales, se estudiaron aunque no se muestra el detalle del análisis ya que solo exhibieron presencia de especies neutras con poca intensidad.

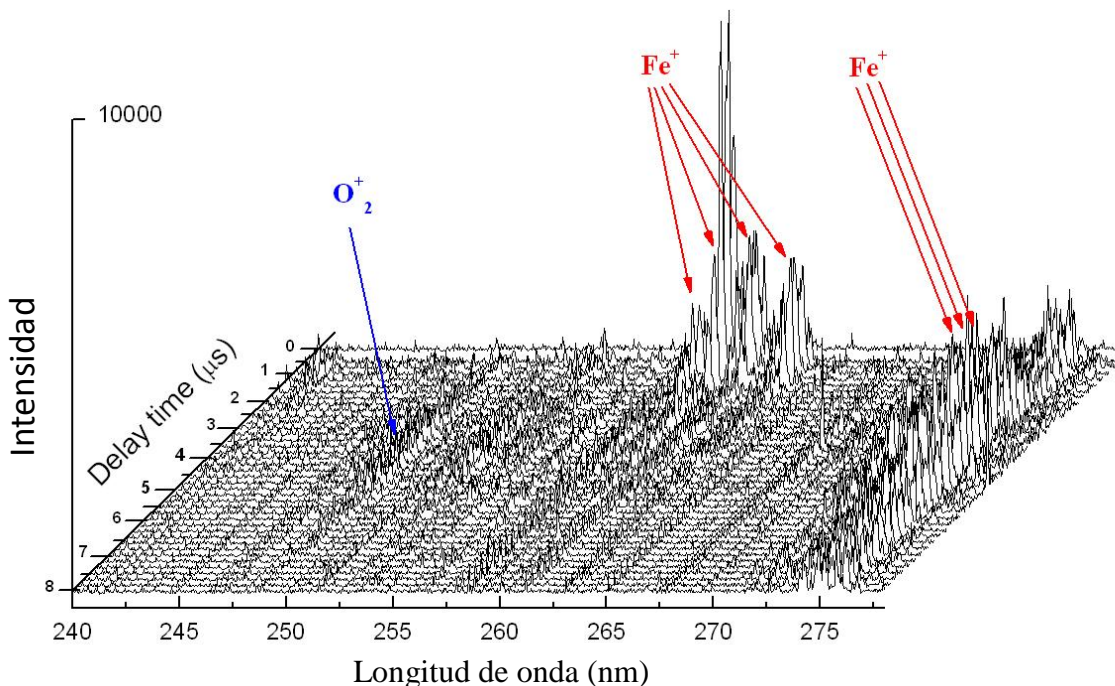


Figura 66. Espectro de emisión óptica con resolución temporal para el plasma de óxido de hierro formado bajo una presión de 1.33 Pa. El eje que representa el tiempo se muestra en sentido contrario ya que los picos que aparecen al inicio no permitían apreciar toda la gráfica.

En la figura 66 se pueden observar dos conjuntos de líneas espectrales que corresponden a átomos de hierro una vez ionizado. El primer grupo ubicado alrededor de 262 nm se excitó a tiempos relativamente cortos que no sobrepasaron cinco microsegundos. Mientras que el segundo grupo ubicado alrededor de 275 nm presentó un tiempo de vida más prolongado aunque con menor intensidad. En la figura 66 también se puede ver un pequeño conjunto de líneas espectrales cercano a 247 nm, el cual corresponde a la emisión de la molécula de oxígeno una vez ionizada. La procedencia de esta emisión puede deberse tanto a interacción del plasma con el gas de fondo como también por la excitación del oxígeno que estuvo presente en el blanco y que posteriormente pasó a formar parte del plasma. Esto se esclareció tomando los datos de emisión óptica bajo las mismas condiciones experimentales pero bajando la presión hasta un valor de 3×10^{-4} Pa (alto vacío). El análisis de los espectros bajo esta presión reveló la emisión de esta misma especie pero con menor intensidad y con un menor tiempo de vida. Entonces, es claro que al no haber presencia de gas de fondo bajo estas condiciones estas especies ionizadas provienen enteramente del blanco. Pero su intensificación al aumentar la presión agregando gas ($Ar/O_2 = 80/20$) es

ambigua. Por un lado se puede interpretar como que las mismas partículas (que provienen del blanco) sufrieron más recombinación por el aumento en la presión. O también, que esta recombinación tuvo parte con las partículas de oxígeno que conformaban el gas de fondo.

La otra región importante para los plasmas de hierro analizados aquí (360-400 nm), se muestra en la figura 67. En este caso solo se excitaron especies neutras de hierro y con un tiempo de vida más prolongado. Estas son las pertenecientes a los conjuntos de picos ubicados alrededor de 372, 387 y 393 nm.

Cerca a 362 nm se puede observar un pequeño grupo de picos, en este caso la pobre intensidad que presentan hace difícil ubicar con exactitud el valor central de cada pico, entonces al momento de compararlos con la base de datos (54), no es posible aclarar con precisión a qué tipo de especies corresponden, aunque se puede decir después de una comparación minuciosa que es más probable que correspondan a especies neutras excitadas.

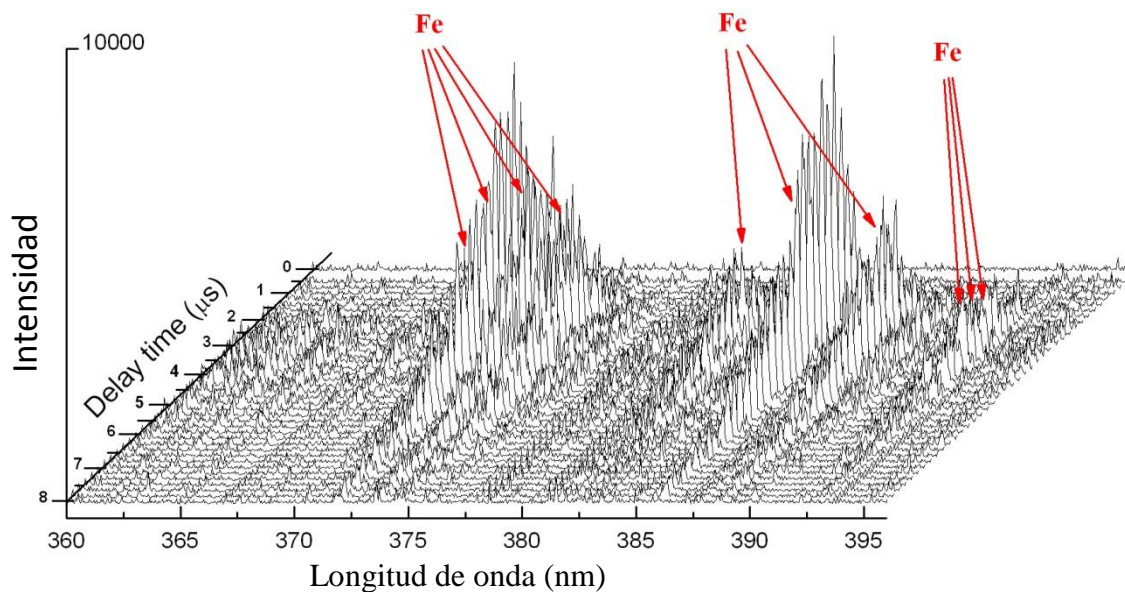


Figura 67. Espectro de emisión óptica con resolución temporal para el plasma de óxido de hierro formado bajo una presión de 1.33 Pa. El eje que representa el tiempo se muestra en sentido contrario.

Para los plasmas producidos al ablacionar el blanco de bismuto bajo las condiciones experimentales establecidas, se encontró que solo hay emisión óptica en el intervalo comprendido entre 275 y 310 nm. Al comparar los espectros de emisión de los plasmas individuales con el espectro obtenido al combinar los plasmas, no se encontró la presencia de alguna especie diferente. Por lo tanto aunque los plasmas se están cruzando, no hay

evidencia de interacción que lleve a la formación de nuevas especies excitadas. En la figura 68 se muestra la región en la que se presentó casi la totalidad de la emisión del plasma de bismuto. No se encontraron especies ionizadas que se estuvieran excitando, pero vale la pena aclarar que sí existen especies ionizadas, como las que se detectan con la sonda (ver sección 6.3.1), pero las especies ionizadas que se observan a través de los datos de sonda no necesariamente son especies excitadas. En la figura 69 se presenta el espectro de emisión correspondiente al plasma de bismuto formado al ablacionar el blanco en alto vacío. Esto nuevamente con el objeto de estudiar las diferencias al utilizar una presión de trabajo.

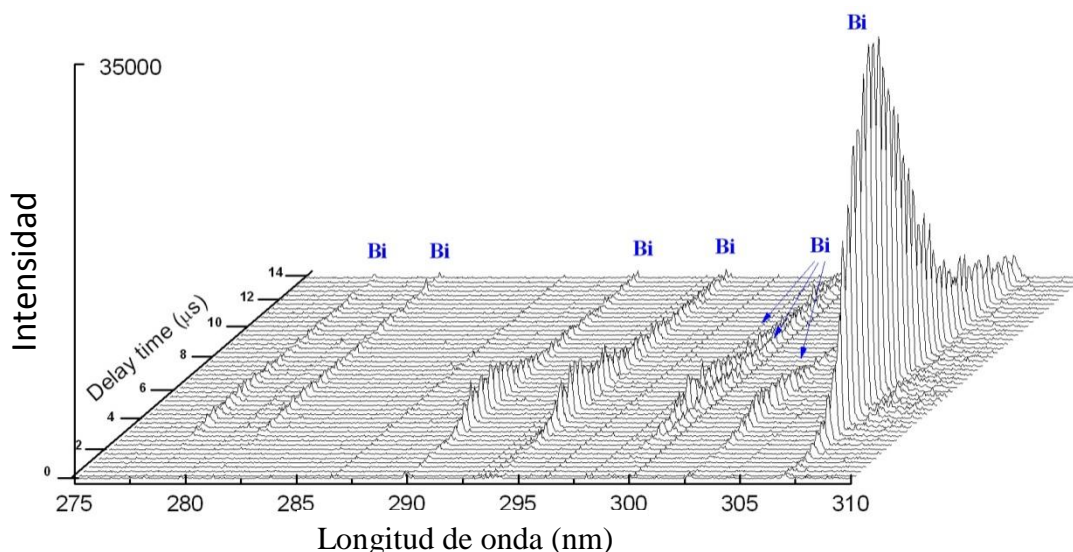


Figura 68. Espectro de emisión óptica con resolución temporal para el plasma de bismuto formado bajo una presión de 1.33 Pa. El eje del tiempo se muestra en forma convencional.

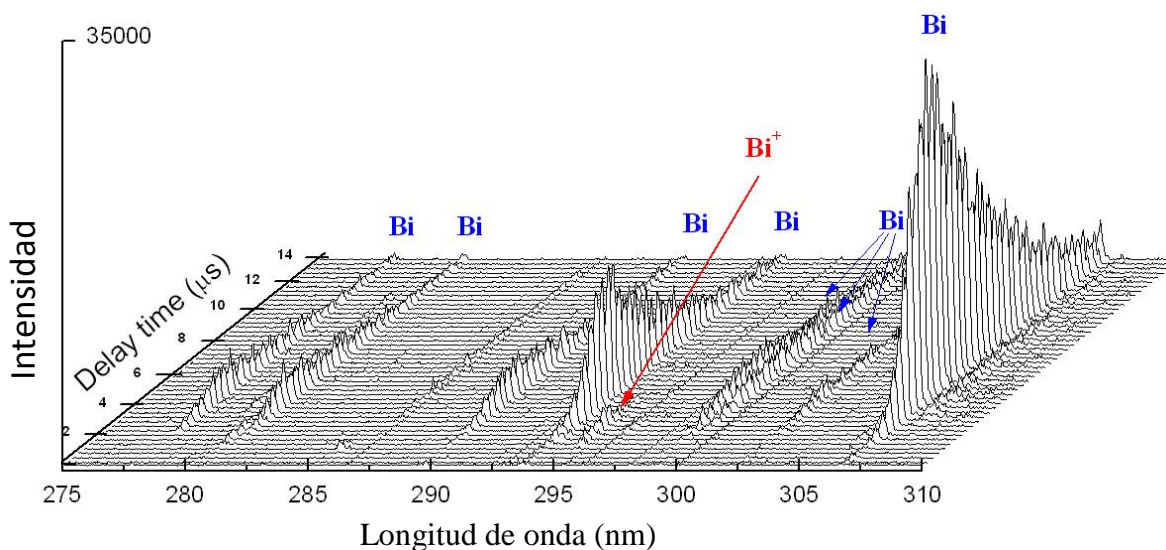


Figura 69. Espectro de emisión óptica con resolución temporal para el plasma de bismuto formado bajo una presión de 3×10^{-4} Pa (alto vacío). El eje del tiempo se muestra en forma convencional.

En realidad son pocas las diferencias observadas entre los espectros al utilizar estas presiones, como se puede ver en las figuras 68, 69 y de forma global en la 70. Curiosamente el pico más intenso ubicado alrededor de 307 nm presentó casi la misma intensidad en ambos casos, siendo ligeramente menor aquel tomado en vacío. También se pudo determinar que los tiempos de vuelo de las partículas son menores en el caso del plasma desplazándose en alto vacío. Esto es algo racional ya que al aumentar la presión el camino libre medio disminuye generando mayor colisión entre las partículas.

La emisión del plasma de bismuto en alto vacío exhibió la presencia de un pequeño pico ubicado en 295 nm, el cual corresponde a la emisión de Bi^+ . Pero al aumentar la presión a 1.33 Pa este pico no se puede apreciar. Esto es debido a la recombinación de las partículas, la cual es mayor a esta presión y por lo tanto estas especies ionizadas no alcanzan a llegar a la distancia a la que está ubicado el sustrato, que es la zona de observación de la luz emitida por el plasma.

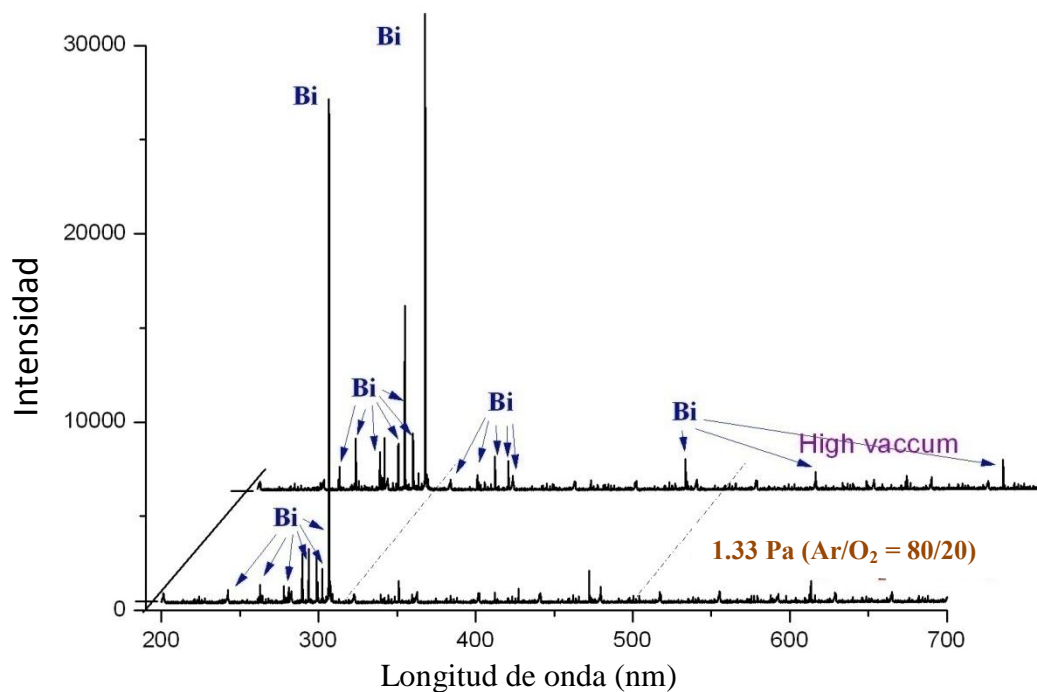


Figura 70. Espectros de emisión de los plasmas de bismuto en alto vacío y a una presión de trabajo de 1.33 Pa (10 mTorr).

6.3.3 Control en la composición de las películas de BFO depositadas

Durante el desarrollo de este trabajo se logró determinar que en los experimentos de combinación de plasmas, la composición de las películas depositadas depende de la relación entre las densidades de los plasmas que se están utilizando. De esta forma por ejemplo, en este trabajo se lograron determinar para los plasmas de bismuto y de óxido de hierro los valores de densidad de plasma con los cuales se puede obtener una película delgada con una composición de 20 %at. de bismuto, 20 % at. de hierro y el restante 60 %at. de oxígeno. Si se requiere una película con mayor contenido de bismuto, basta con aumentar N_{pBi} durante el depósito, mientras los demás parámetros y/o condiciones se mantienen iguales. Es interesante hacer notar que en todos los casos, el contenido atómico de oxígeno se mantuvo en valores muy cercanos al 60 % no importando las condiciones de depósito examinadas aquí.

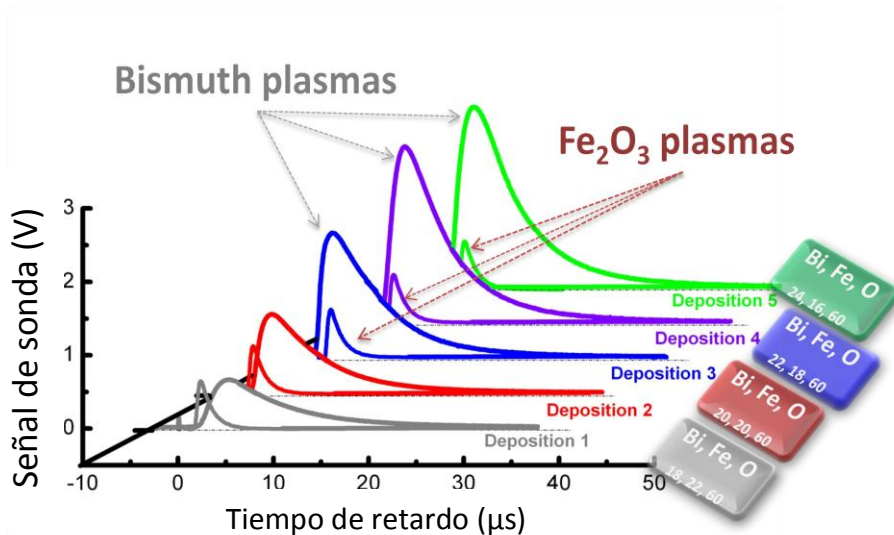


Figura 71. Datos de sonda utilizados para depositar películas delgadas de BFO con diferente composición.

En la figura 71 se muestra una serie de experimentos en la cual se mantuvieron constantes los parámetros de plasma correspondientes al blanco de óxido de hierro, mientras que los correspondientes al bismuto variaron en cierta medida. Se debe recordar que la altura en la curva de tiempo de vuelo está directamente relacionada con el valor de densidad de plasma, de tal forma que a mayor altura mayor densidad de partículas cargadas eléctricamente y el signo de la carga depende de si la sonda está polarizada negativa o positivamente. En este trabajo la sonda siempre se polarizó negativamente con el objetivo de tomar en cuenta solo el aporte de los iones positivos y dejar de lado el de los electrones (ver sección 5.3.1).

En la gráfica 72 se muestran los valores de composición de las películas de BFO depositadas en función de la densidad de plasma. Se muestran dos series de experimentos, en la primera (cuadros ubicados en los valores de contenido atómico de bismuto más

bajos), la presión de trabajo utilizada fue de 3 Pa y la energía de los iones se mantuvo constante, mientras que en la serie de experimentos marcados con asteriscos se trabajó con una presión de 1.33 Pa y la energía varió en los diferentes depósitos (desde 66 hasta 210 eV). Por lo tanto, se puede concluir que la variación en E_p no interviene en la composición de las películas que se depositan. En cambio, se puede observar una clara correlación entre la composición y la densidad de plasma utilizada.

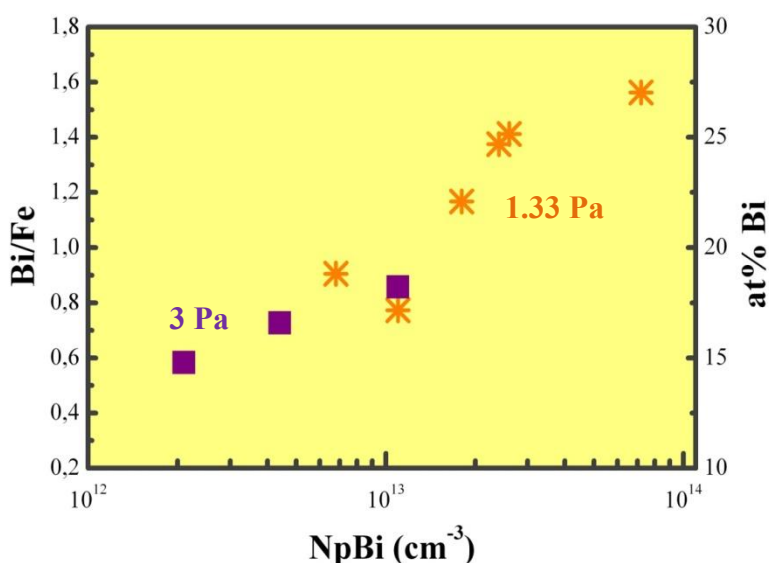


Figura 72. Variación de la composición de las películas de BFO depositadas en función de la densidad del plasma.

Las películas depositadas bajo las condiciones experimentales mencionadas arriba adquirieron un contenido de bismuto comprendido entre 12 y 27 %at. Sin embargo, también fue posible sintetizar películas con un contenido atómico de bismuto mucho menor. En este caso, para lograr una menor incorporación de este elemento se intercambiaron las posiciones de los blancos de tal forma que el de óxido de hierro quedó ubicado de frente al sustrato, mientras que el de bismuto lateral a este. Así, en las películas se logró incorporar cantidades de bismuto por debajo del 7 %at.

Por último, la composición es un factor determinante en las propiedades de los materiales y en este trabajo este factor fue controlado por medio de los parámetros de plasma. Por lo tanto a través del control de los parámetros de plasma se logró modificar las propiedades estudiadas. De ahora en adelante las propiedades de las películas se describirán en función de la composición sabiendo que a su vez depende de los parámetros de plasma.

6.3.4 Estructura de las películas de BFO depositadas

En esta sección se mostrará el análisis de los resultados obtenidos por medio de difracción de rayos x y espectroscopia Raman.

La figura 73 muestra los patrones de difracción de rayos x de algunas de las películas de BFO depositadas. Todas las muestras cristalizaron en un tipo de estructura romboédrica que corresponde a la fase ferrato de bismuto¹ (BiFeO_3) y en determinados casos se presentaron fases secundarias. Se pudieron encontrar las condiciones experimentales mediante las cuales se logró depositar una película pura de BiFeO_3 y a partir de estas condiciones se realizaron las modificaciones necesarias en las condiciones experimentales para obtener películas con exceso y déficit de bismuto de forma controlada (lo cual se explicó en la sección anterior). En la figura 73 se puede observar cómo se modificaron los patrones de difracción conforme se alteraba la composición. Se pudo identificar que las películas con contenidos de bismuto de 16 y 18 %at presentaron fases secundarias que corresponden al óxido de hierro. La película con mayor déficit de bismuto (aquella con 16 %at Bi que tiene un déficit del 4 %at Bi) presentó dos fases secundarias las cuales corresponden a las fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mientras que la película con un 18 %at Bi (que tiene un déficit de 2 %at Bi), solo presenta como fase secundaria la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los patrones de las películas con excesos de bismuto, en este caso los dos arriba de la figura 73 marcados con 22 y 25 %at Bi, presentan solo una fase secundaria, la cual se identifica como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

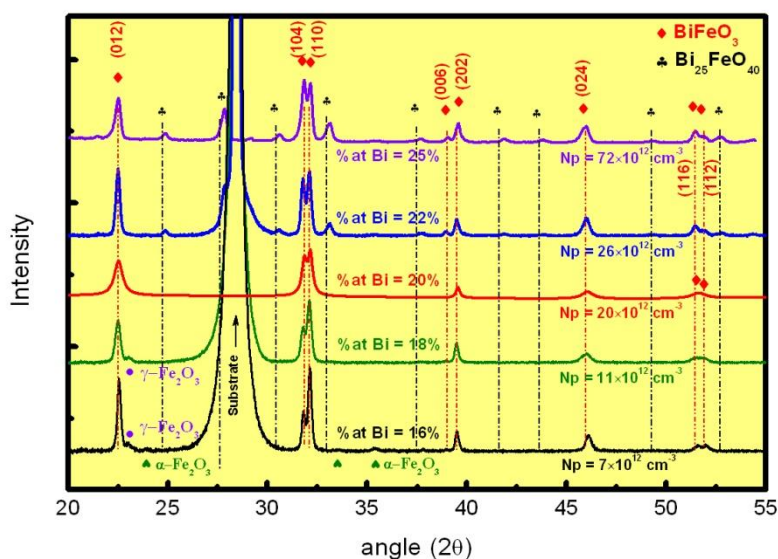


Figura 73. Patrones de difracción de rayos x de películas de BFO con diferente composición.

El déficit de bismuto o lo que es lo mismo exceso de hierro en las películas², promueve la segregación de óxido de hierro y a mayor incorporación de este elemento se facilita más la formación de las diferentes fases de este compuesto que son más susceptibles a producirse bajo las condiciones de depósito utilizadas en estos experimentos. Los compuestos de óxido

¹ La composición de esta fase está dada en un 20 %at Bi, 20 %at Fe y 60 %at O.

² Esto se puede decir en este trabajo debido a que el contenido atómico de oxígeno se mantuvo muy cercano al 60 % en todos los casos.

de hierro que se pueden producir bajo las actuales condiciones se estudiaron en la sección llamada “Películas delgadas de α -Fe₂O₃” (sección 6.2.2).

Por otro lado, aumentar la incorporación de bismuto lleva a intensificar los picos correspondientes a la fase Bi₂₅FeO₄₀, la cual cuenta con una cantidad muy reducida de hierro. Entonces el exceso de bismuto en las películas favorece la formación de esta fase secundaria que es rica en bismuto. Y por lo menos hasta lo que se exploró en este trabajo, que fueron películas con exceso de bismuto hasta de un 10 %at (esto significa películas con 30 %at Bi) no se encontró la presencia de otra fase secundaria diferente a la mencionada.

Por medio de espectroscopia Raman se corroboraron algunos de los resultados obtenidos por difracción de rayos x. Los espectros Raman de las muestras coinciden bastante bien con el espectro característico de la fase BiFeO₃ que se ha publicado en otros trabajos (15; 55; 56). En la figura 74 se muestran los datos correspondientes a las películas de BFO que presentaron diferente composición. Los espectros no muestran diferencias muy marcadas entre sí, excepto aquel que tiene un 16 %at Bi, en el cual se puede identificar la presencia de la fase α -Fe₂O₃, que está de acuerdo a lo explicado en el análisis de resultados de difracción de rayos x.

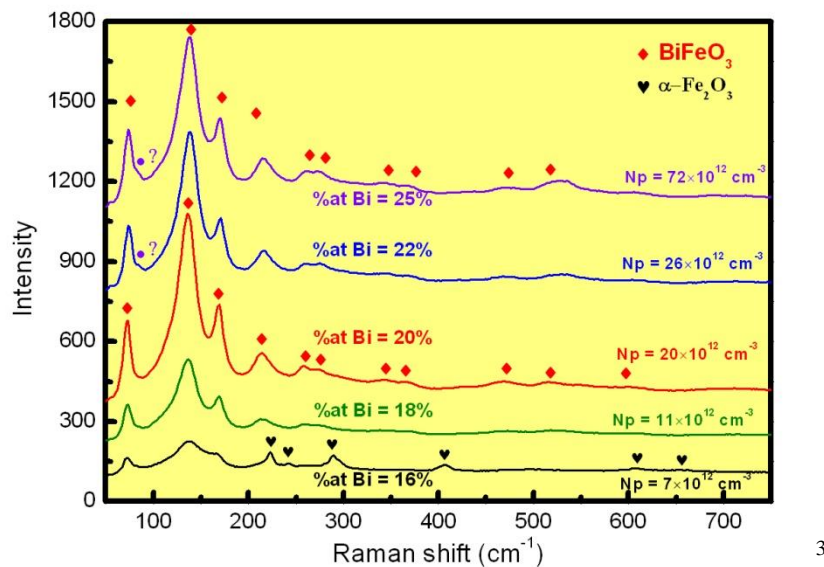


Figura 74. Espectroscopia Raman de las películas de BFO con diferente composición.

En la muestra con un contenido atómico de bismuto de 18% no se detectó la presencia de óxido de hierro, contrastando con los resultados que arrojó el análisis realizado por medio de difracción de rayos x. Aunque se debe decir que en los difractogramas mostrados en la figura 73 esta fase secundaria se nota muy desvanecida, lo que puede indicar que; debido a

³ La etiqueta ●? Señala un pico ubicado en 84 cm⁻¹ del que no se logró reconocer exactamente su procedencia.

que por medio de espectroscopia Raman el área de análisis es muy pequeño⁴, la dispersión Raman de esta fase no se alcanza a detectar.

Para las muestras con exceso de bismuto, en cuanto a impurezas o fases secundarias solo se nota la presencia de un pico con baja intensidad cercano a los 84 cm⁻¹. Este pico coincide con uno correspondiente a la fase Bi₂₅FeO₄₀, y esto estaría de acuerdo nuevamente con los datos de difracción de rayos x, sin embargo es difícil asegurar la presencia de esta fase ya que las posiciones de los picos más intensos se encuentran muy cercanos a los picos de la fase BiFeO₃ y debido a que esta fase es la predominante, el rastro de la fase Bi₂₅FeO₄₀ podría estar oculto dentro de este espectro que es más intenso.

Los espectros Raman de las muestras con déficit de bismuto se ven más deformados que los espectros con exceso de este elemento. Al parecer la presencia de óxido de hierro afecta en mayor proporción a la estructura vibracional del ferrato de bismuto que la presencia de la fase Bi₂₅FeO₄₀.

Las intensidades relativas de las diferentes muestras fueron analizadas con respecto al pico más intenso que se encuentra alrededor de 136 cm⁻¹. Con esto se pudo deducir que tan distorsionados se encuentran los diferentes espectros con respecto a la muestra que presentó una composición más cercana a la estequiometría. En la tabla 3 se puede ver cuantitativamente las diferencias entre todos los espectros. Al comparar los espectros con respecto al de 20 %atBi, se puede decir que entre más se aleja la composición de la estequiometría, ya sea aumentando el contenido de bismuto o el de hierro, la intensidad relativa del pico ubicado en 73 cm⁻¹ aumenta.

Ahora, para el pico ubicado en 167 cm⁻¹, este parece disminuir en intensidad relativa cuando disminuye el contenido de bismuto, pero al aumentarse esta cantidad no se puede ver una tendencia clara.

	16 %at Bi			18 %at Bi			20 %at Bi			22 %at Bi			25 %at Bi		
Centro del pico (cm ⁻¹)	73	138	167	73	136	169	73	136	169	74	138	171	74	137	170
Intensidad relativa	0,49	1	0,26	0,45	1	0,30	0,41	1	0,34	0,41	1	0,30	0,46	1	0,35

Tabla 3. Raman

⁴ Bajo las condiciones implementadas para el análisis de las muestras en este trabajo, el tamaño del spot del láser utilizado es aproximadamente de 1 µm.

6.3.5 Propiedades ópticas de las películas de BFO depositadas

Los valores de banda prohibida se determinaron por medio de la absorción en el UV-Visible para las diferentes películas las cuales presentaron diferencias en su composición como se mostró en las secciones anteriores. En la figura 75 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos para las películas de BFO en las cuales el contenido atómico de bismuto varió desde 18 hasta 25 %at. Se puede notar como a medida que el contenido de bismuto aumenta, el borde de absorción se desplaza hacia valores de energía más elevados, lo cual está sugiriendo brechas prohibidas más anchas. En la gráfica insertada en la figura 75 se muestran los valores obtenidos de banda prohibida para las diferentes películas.

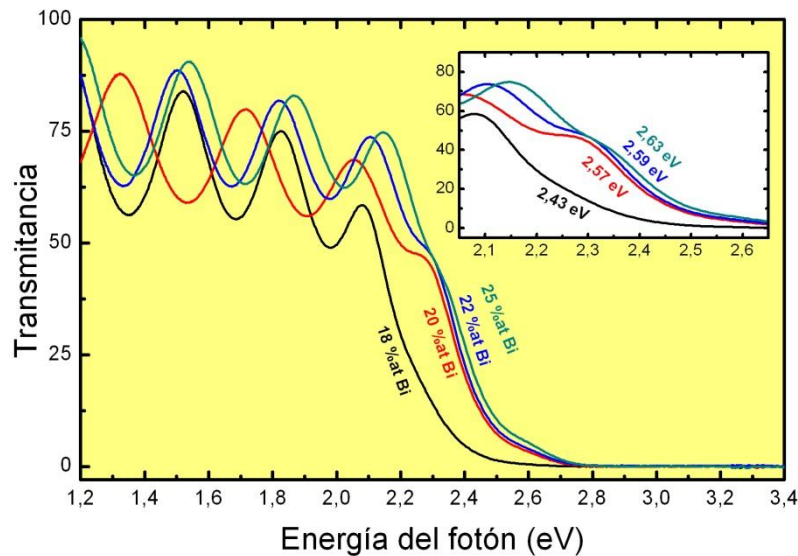


Figura 75. Espectros de transmitancia para películas de BFO con variación en la composición.

Con el objetivo de determinar la banda prohibida, inicialmente se realizaron los cálculos correspondientes para determinar el coeficiente de absorción como se describió en la sección 5.5.1 y se pudo observar que una simple extrapolación en las gráficas α vs E daba como resultado una imprecisa predicción del valor de banda prohibida con valores de 2.14, 2.43, 2.44 y 2.51 eV, que están por debajo de lo esperado, ya que los valores teóricos reportados son de 2.7 y 2.8 eV y en trabajos experimentales concernientes a este, en los que han depositado películas de BiFeO_3 reportaron valores desde 2.6 hasta casi 2.8 eV (13; 26).

Para determinar la banda prohibida se procedió entonces a graficar $(\alpha E)^2$ en función de E como se muestra en la figura 76, en donde α y E son el coeficiente de absorción y la energía del fotón respectivamente. La extrapolación lineal de $(\alpha E)^2$ hasta cero da como resultado valores de banda prohibida de 2.43, 2.57, 2.59 y 2.63 eV para las películas con contenidos atómicos de bismuto de 18, 20, 22 y 25 %at, respectivamente y estos resultados están más de acuerdo con lo publicado en otros trabajos lo que indica que este último procedimiento lleva a resultados más precisos.

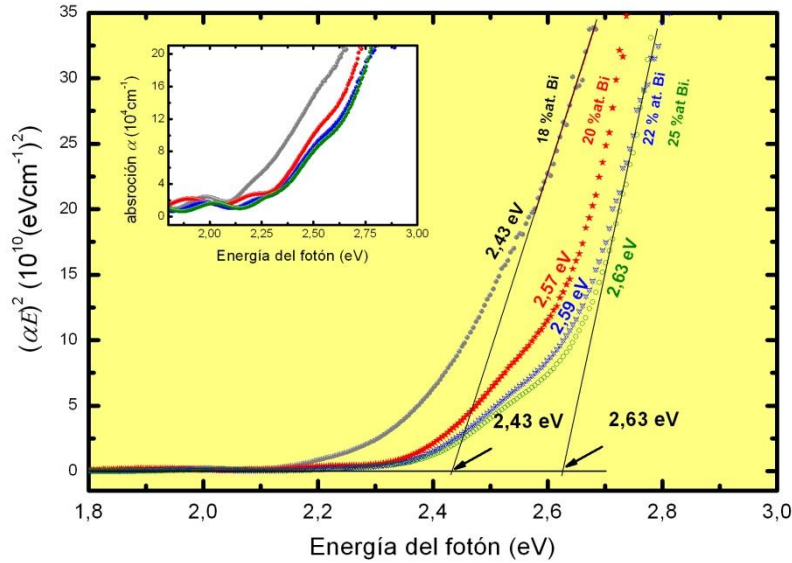


Figura 76. Cálculo del valor de banda prohibida a partir de $(\alpha E)^2$ en función de la energía de los fotones.

Los cálculos de banda prohibida a partir de las gráficas de $(\alpha E)^2$ versus E provienen de un método que es resultado de un modelo propuesto para materiales amorfos, en este trabajo se realizó el mismo procedimiento por motivos de comparación con otros trabajos publicados (13; 26). Por lo tanto tratándose aquí con materiales cristalinos, se procedió a graficar α^2 en función de E con lo cual a partir de una extrapolación lineal y el corte con el eje x se puede determinar la banda prohibida. Los valores obtenidos con este procedimiento coinciden en gran medida con los resultados obtenidos por el método descrito arriba.

Entonces, se puede concluir que el valor de banda prohibida en las películas depositadas se incrementa conforme el contenido atómico de bismuto aumenta. Ya se había mencionado que en otros trabajos en los que han depositado películas delgadas mediante diferentes técnicas como *sputtering* y *spin coating*, han reportado valores de banda prohibida que van desde 2.6 hasta casi 2.8 eV, lo cual es ligeramente superior al valor obtenido para la muestra más pura depositada en este trabajo, que alcanzó un valor de banda prohibida de 2.57 eV. Aumentando el contenido de bismuto hasta 25 %at se logró aumentar el valor de esta propiedad hasta 2.63 eV, pero esto aun sigue estando por debajo de lo óptimo para este tipo de material. Es evidente que, el aumento del valor de la banda prohibida en las películas (aunque que con valores inferiores a lo esperado desde un inicio) es un efecto ocasionado por los excesos de bismuto, pero también está claro que esta propiedad óptica no se encuentra dentro de los valores óptimos. Estos valores reducidos pueden deberse a que las muestras presentan vacancias de oxígeno (57; 6), y la desviación de la estequiometría por parte del oxígeno lleva a fluctuación de la valencia de los iones de Fe (de estado +3 a estado +2) en el BiFeO_3 , generando esto alteraciones en la banda prohibida. Consecuentemente al aumentar el contenido de bismuto hasta llegar a excesos de este

elemento puede promover a disminuir las vacancias de oxígeno logrando así incrementar el ancho de la banda prohibida.

Los resultados obtenidos por medio de elipsometría quedaron de acuerdo a lo obtenido por medio de UV-Vis. El borde de absorción sufre corrimientos hacia valores de energía mayores a medida que aumenta el contenido de bismuto en las películas, haciendo que el valor de banda prohibida aumente también.

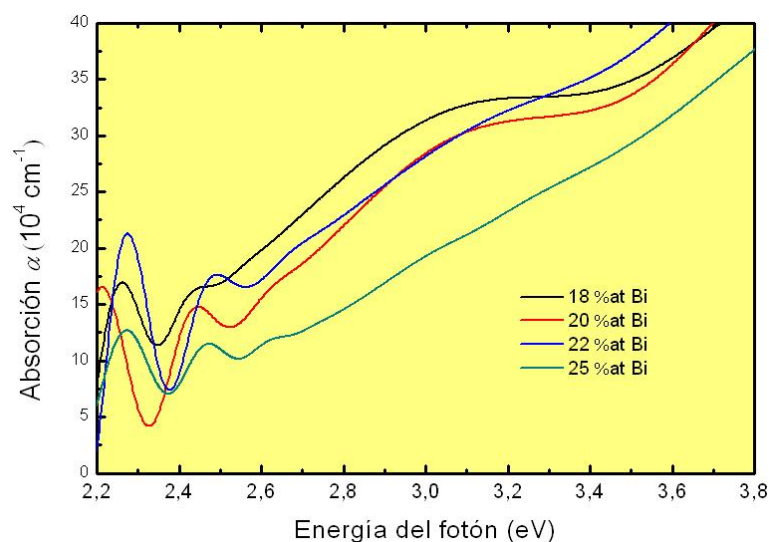


Figura 77. Espectros de absorción de las películas de BFO con diferente composición.

Los modelos construidos para ajustar los espectros adquiridos por medio de elipsometria se basaron en el hecho de que las películas presentaron mezcla de fases. Según los resultados obtenidos por medio de difracción de rayos x, las películas con excesos de bismuto presentaron fases secundarias que corresponden a BiFeO_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, aquellas con déficit de bismuto presentan picos de difracción correspondientes a las fases BiFeO_3 y Fe_2O_3 y las que están muy cercanas a la estequiometria del BiFeO_3 , sólo exhiben picos correspondientes a esta fase. Una característica común en las diferentes muestras fue que para lograr buenos ajustes se tuvo que ubicar una capa superior compuesta de una parte amorfa, una parte representando la fase predominante en la película (que en todos los casos es BiFeO_3) y otra parte de aire, lo cual esta simulando la rugosidad de la muestra. Esto está representado en la figura 78.

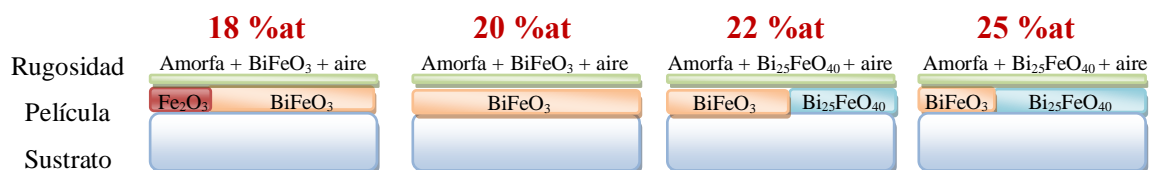


Figura 78. Representación esquemática de los modelos utilizados para ajustar los espectros elipsométricos adquiridos.

La parte amorfa en la capa superior que muestran las mediciones, se adjudica al hecho de que los iones o especies que arriban al sustrato llevan la suficiente energía como para subplantarse en la película y en la superficie de esta se genera una capa amorfa producto de los elementos que intervienen en el depósito.

La rugosidad de las películas obtenidas por medio de elipsometría se mantuvieron entre 12 y 52 nm, y por medio de perfilometría para las mismas muestras se midieron rugosidades desde 16 hasta 63 nm. Los espesores estimados por medio de elipsometría coinciden en buena medida con las mediciones por medio de perfilometría. Las diferencias en las mediciones con las diferentes técnicas se encuentran por debajo del 10 %, excepto para la muestra con un 29 %at Bi, en la cual la diferencia en el espesor ascendió hasta 213 nm. El porcentaje de mezcla de fases también se puede estimar. En la tabla 4 se muestra el contenido de fases en las diferentes películas. Los resultados están de acuerdo a los experimentos en los cuales el contenido de bismuto aumenta controladamente pasando de muestras con déficit de bismuto o excesos de hierro (muestras etiquetadas con 16 y 18 %at Bi) y muestras puras (20 %at Bi) hasta muestras con excesos de bismuto.

Muestra	Perfilometría nm	Elipsometria nm	% BiFeO₃ % de fase	% Bi₂₅FeO₄₀ % de fase	% Fe₂O₃ % de fase
16 %at Bi	195	223	91	0	9
18 %at Bi	700	740	90	0	10
20 %at Bi	600	625	100	0	0
22 %at Bi	664	628	72	28	0
25 %at Bi	644	857	63	37	0

Tabla 4. Comparación de los espesores calculados por medio de perfilometría y elipsometria y porcentaje de fases estimados por medio de elipsometría.

Esta comparación sirve como una primera evaluación para comprobar que el modelo que se está usando es adecuado. Para calcular el espesor, se ajusta el espectro en la región transparente de la muestra que es donde se observan las oscilaciones de los espectros (1.5 hasta 2.5 eV como se puede ver en las figuras 8), estas oscilaciones son debidas a la interferencia. En el procedimiento seguido en estas mediciones primero se ajustaron los espectros en este intervalo transparente y se comprobó que los espesores estuvieran cercanos a lo obtenido por medio de perfilometría, posteriormente se amplió el intervalo hasta 5 eV tomando en cuenta entonces también la parte absorbente de las muestras (2.5 hasta 5 eV) la cual es responsable de las propiedades ópticas del material analizado.

Los espectros elipsométricos se ajustaron satisfactoriamente con valores de χ^2 desde 0.75 hasta 1.82 como se puede observar en la figura 79.

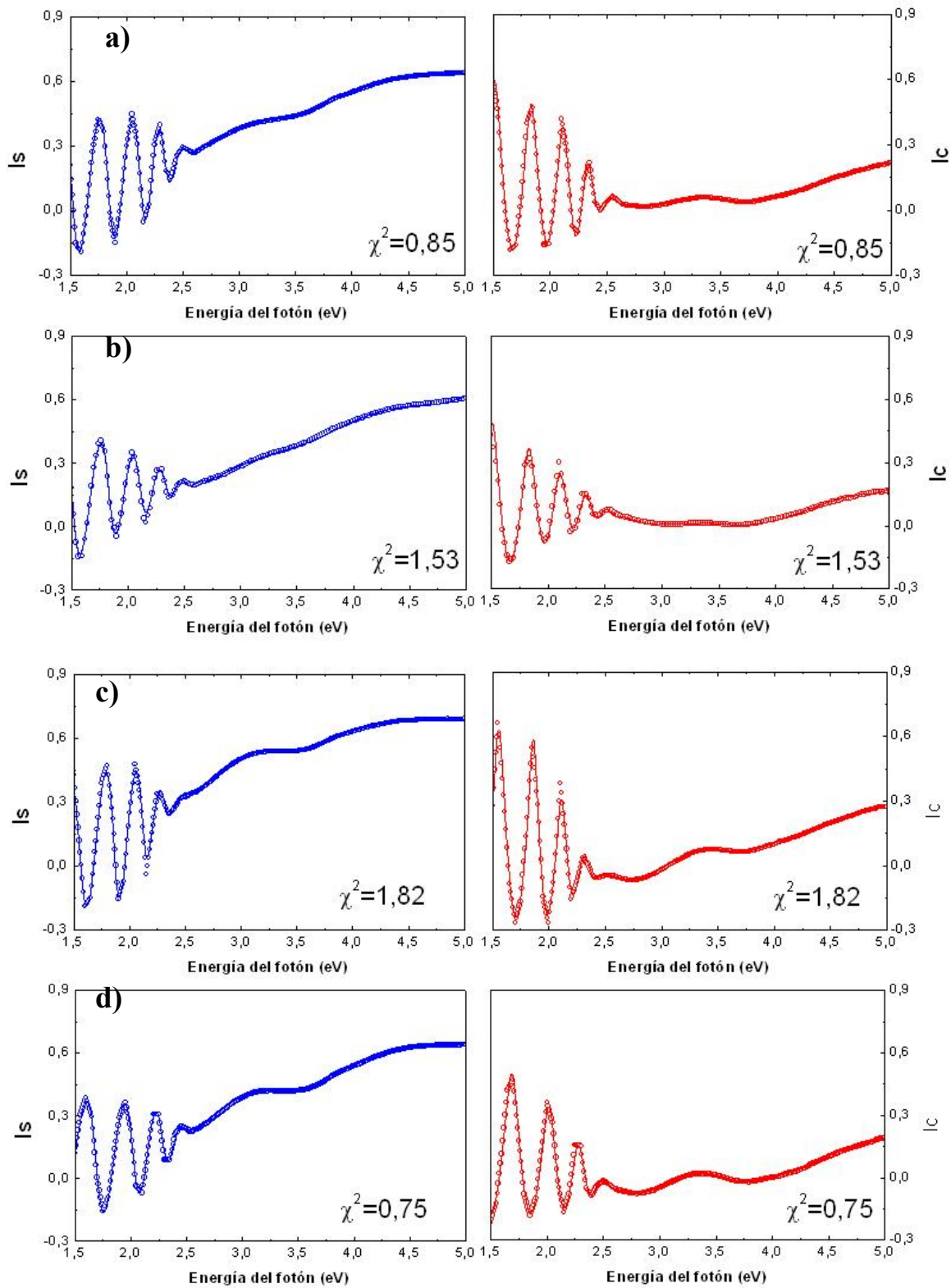


Figura 79. Mediciones elipsométricas adquiridas de los parámetros $|s|$ - $|c|$ y el respectivo ajuste para las muestras de BFO. a) 18 %at Bi, b) 20 %at Bi, c) 22 %at Bi y d) 25 %at Bi.

Los espectros de reflectancia y transmitancia de las muestras analizadas se pueden ver en las figuras 80 y 81.

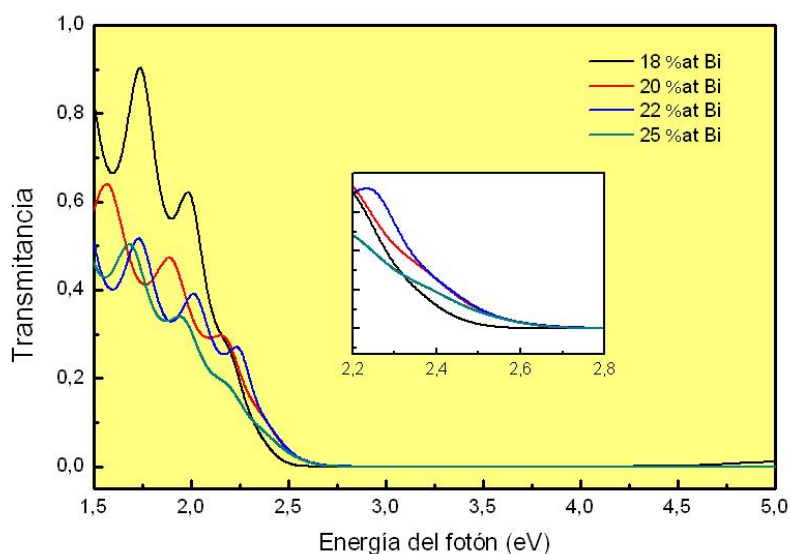


Figura 80. Espectros de transmitancia de las películas de BFO medidos por medio de elipsometría.

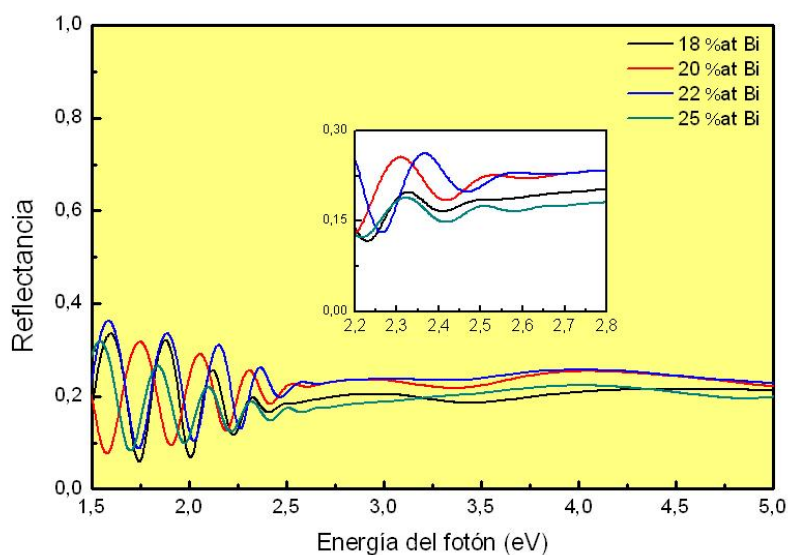


Figura 81. Espectros de reflectancia de las películas de BFO obtenidos por medio de elipsometría.

De la misma forma que para los datos obtenidos por espectroscopia en el UV-Visible, la banda prohibida de las películas depositadas fue determinada por medio de los datos de absorción. La gráfica de α^2 versus E arrojó resultados parecidos a los obtenidos en la gráfica $(\alpha E)^2$ (figura 82) por medio de ajustes lineales y la intercepción con el eje x.

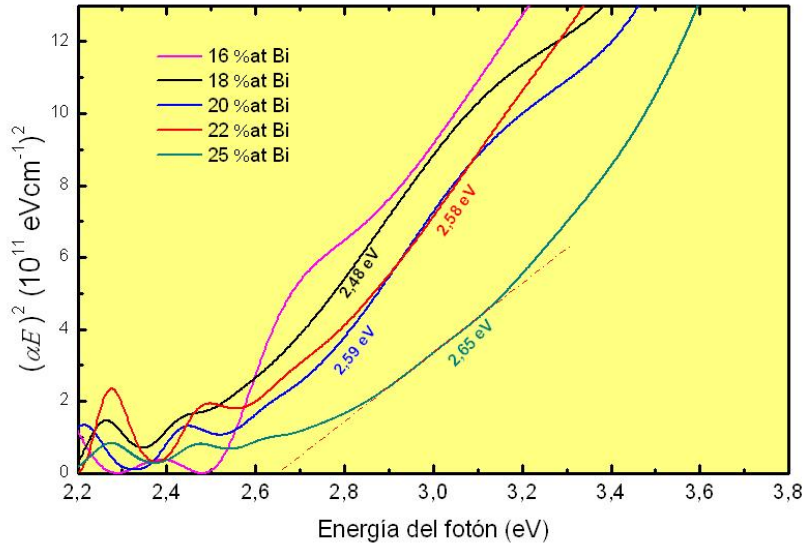


Figura 82. Gráfica de $(\alpha E)^2$ vs E de las películas de BFO depositadas.

En este caso también se agregó el espectro de una muestra con déficit de bismuto (espectro color rosa en la figura 82) y se puede notar que la banda prohibida disminuyó ligeramente con respecto al valor de la muestra pura.

6.3.6 Propiedades eléctricas de las películas de BFO depositadas

Dentro de las propiedades eléctricas de interés para este trabajo se encuentran la determinación de las corrientes de fuga, y la medición de las propiedades ferro y piezoeléctricas.

La medición de las corrientes de fuga es una parte muy importante para evaluar las características ferroeléctricas y piezoeléctricas de un material. Se requiere que el material presente las menores corrientes de fuga posibles, ya que de esta forma se garantizaría que el campo eléctrico aplicado induzca la mayor cantidad de dipolos eléctricos y los más bajos niveles de conducción eléctrica.

Las películas se depositaron sobre diferentes sustratos conductores como láminas de Nicromel e ITO/cuarzo, y posterior al depósito de la película, se recubrió con pequeños contactos de oro uniformemente distribuidos en la superficie de la muestra con el propósito de obtener contactos conductores encima y debajo de la película, lo cual garantiza que las mediciones eléctricas se realicen a través del espesor y no solo en la superficie.

En la figura 83 se muestra la densidad de corriente (J) en función del campo eléctrico aplicado (E) de las muestras de BFO con diferente composición. Todas las curvas J - E se ven simétricas bajo campos eléctricos positivos y negativos. Sin embargo se puede ver una diferencia significativa al cambiar la composición en las películas. La tendencia es clara, a

medida que el contenido de bismuto aumenta la densidad de corriente disminuye. La película con un 16 %at. de bismuto presenta una densidad de corriente de fuga casi dos órdenes de magnitud mayor que aquella con un 23 %at. Lo cual muestra un mejoramiento significativo en la disminución de las corrientes de fuga al aumentar la incorporación de bismuto. Como lo mencionan Benfang y sus colaboradores (58), las altas corrientes de fuga en el BiFeO_3 ya sea dopado o puro, se originan principalmente a partir de defectos de carga tales como vacancias de oxígeno V_{O}^{2+} y de bismuto V_{Bi}^{3-} . Las vacancias V_{O}^{2+} provienen principalmente de la volatilidad del bismuto y de las transiciones de Fe^{3+} a Fe^{2+} . En las películas con menores corrientes de fuga, la volatilidad del bismuto es compensada con el exceso de este elemento gracias a la posibilidad de incrementar la densidad del plasma.

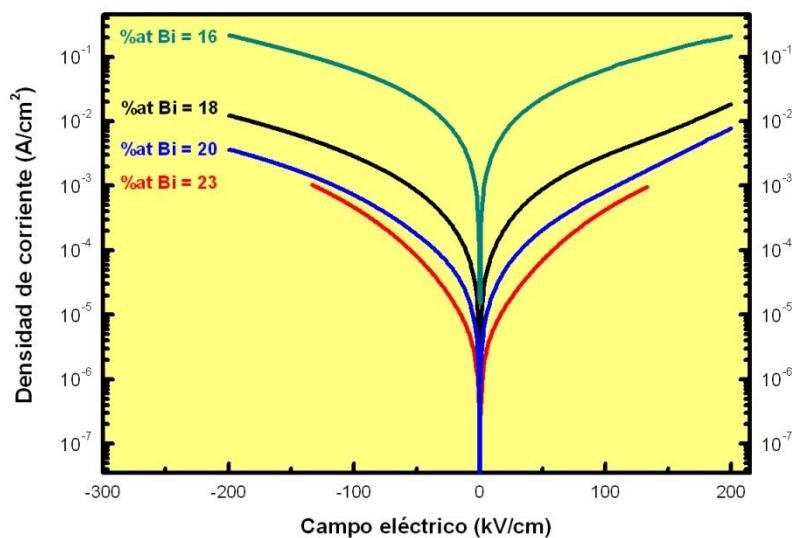


Figura 83. Medición de las corrientes de fuga en las películas de BFO depositadas.

La figura 84 muestra las curvas de histéresis ferroeléctrica ($P-E$) de la muestra con un 23 %at. de bismuto a una frecuencia de 1 kHz. La respuesta ferroeléctrica en esta muestra es pobre, apenas exhibiendo un valor de polarización de $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ al aplicarse un campo eléctrico de 240 kV/cm.

Las muestras que tuvieron un 16 y 18 %at. de bismuto no exhibieron una curva de histéresis característica del comportamiento ferroeléctrico sino más bien de un dieléctrico con fugas. La muestra que presentó un 20 %at. de bismuto la cual concuerda con la estequiometría del BiFeO_3 presentó una curva de histéresis con una forma bastante redondeada, lo cual manifiesta la contribución de conducción eléctrica (corrientes de fuga).

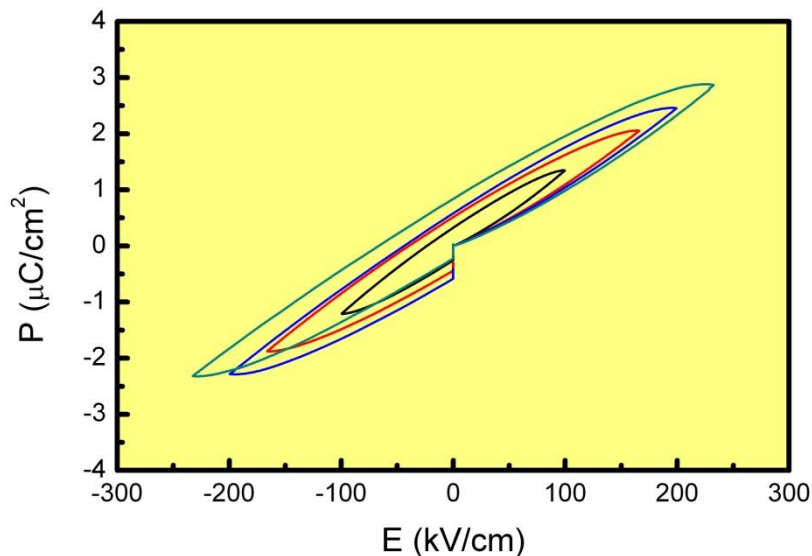


Figura 84. Curvas de histéresis P - E a temperatura ambiente y 1 kHz para la muestra con un 23 %at. de bismuto.

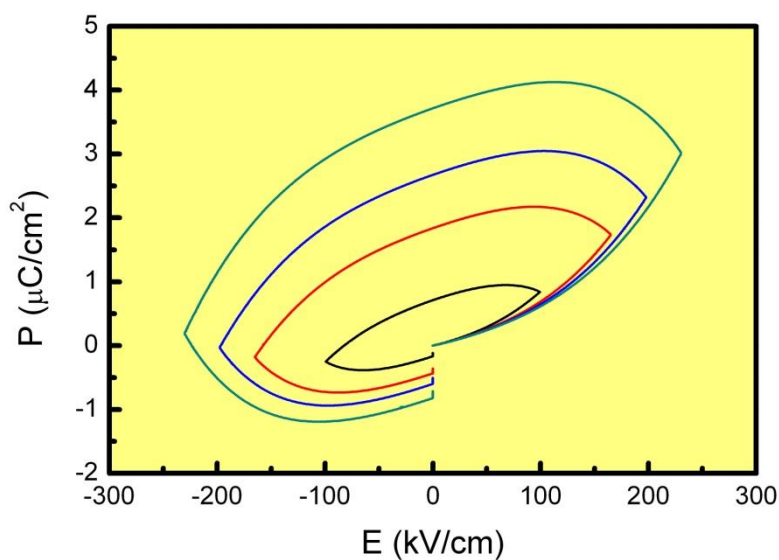


Figura 85. Curvas de histéresis P - E a temperatura ambiente y 1 kHz para la muestra con un 20 %at. de bismuto.

La pobre respuesta ferroléctrica en las muestras se le atribuye después de todo a la existencia de vacancias de oxígeno. Aunque se dijo anteriormente que el exceso de bismuto compensa la volatilidad de este mismo elemento y por consiguiente disminuye las vacancias de oxígeno, entonces solo se logró hacer de forma parcial.

En su reporte G.L. Yuan (57), señala la importancia de comprender el comportamiento de las vacancias de oxígeno en el BiFeO_3 y menciona que incluso pequeñas desviaciones de la estequiometría por parte del oxígeno, puede incrementar en gran medida la densidad de

portadores (n) y sus relacionadas corrientes de fuga, relajar esfuerzos en la película o disminuir todas sus propiedades en cierto nivel.

La respuesta piezoeléctrica de las películas fue confirmada a escala nanométrica por medio de PFM. La imagen de topografía que se puede ver en la figura 86 muestra cristalitas con dimensiones que van desde 50 hasta 250 nm aproximadamente, que son tamaños bastante superiores a lo estimado por medio de difracción de rayos x con lo que se señalaron tamaños de grano entre 60 y 80 nm. Esto es debido a que la punta utilizada en este caso no es la apropiada para tomar imágenes de topografía, el propósito de esta punta es realizar mediciones de PFM. Pero es importante tomar las imágenes de topografía ya que las correspondientes imágenes que representan la respuesta piezoeléctrica se adquieren simultáneamente con las de topografía. Las imágenes de amplitud y fase PFM demuestran que muchos de los granos exhiben una respuesta piezoeléctrica.

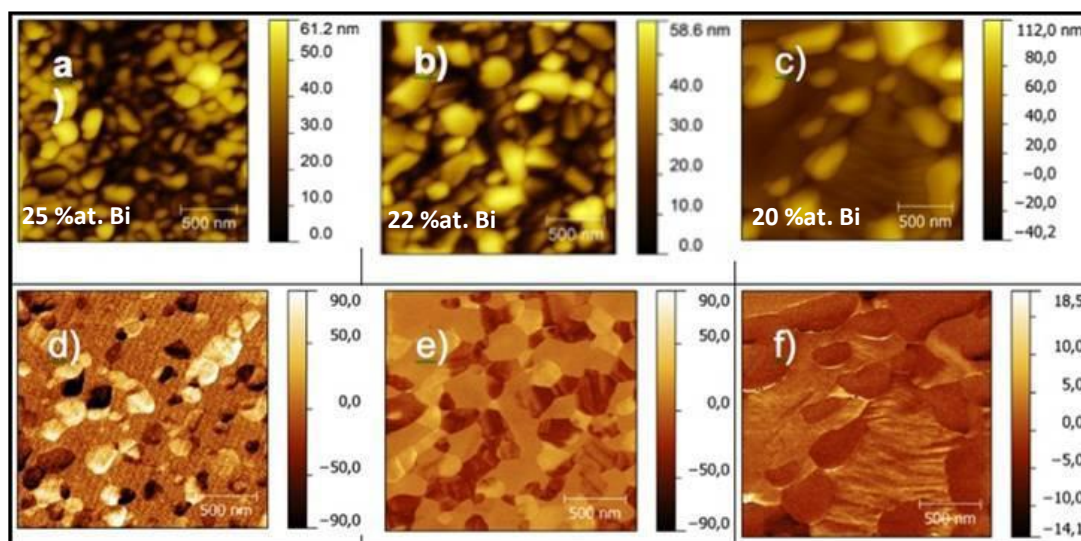


Figura 86. Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de las películas de BFO depositadas. a), b) y c) Imágenes de topografía, d), e) y f) son las imágenes de fase PFM.

En la figura 86, de izquierda a derecha se muestran las imágenes de las películas ordenadas de mayor a menor contenido atómico de bismuto, lo cual ordena las figuras de acuerdo a la disminución en la presencia de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Las imágenes 86 d, e y f, son las correspondientes a la fase PFM, hay dominios claros y oscuros que representan las dos direcciones del vector de polarización y tienen características piezoeléctricas, los dominios con el color oscuro constituyen una orientación de polarización mientras que el color claro representa la orientación contraria.

Las imágenes de fase mostradas presentan mayor contraste en las películas con mayor contenido de bismuto, por lo tanto la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ debe ser la responsable de la actividad piezoeléctrica exhibida.

De manera local se realizaron mediciones de las curvas de histéresis piezoeléctrica en muchos de los granos escogidos de manera aleatoria en las diferentes películas y en diferentes ubicaciones para evaluar también la homogeneidad de las muestras. Confirmando lo observado en las imágenes de fase, la muestra con mayor contenido de bismuto presentó el mayor valor de coeficiente piezoeléctrico ($d_{33} = 29 \text{ pm/V}$). La magnitud del coeficiente piezoeléctrico obtenido en esta muestra es elevada. En otros trabajos concernientes a este han publicado para este mismo material valores inferiores al obtenido aquí (59; 60).

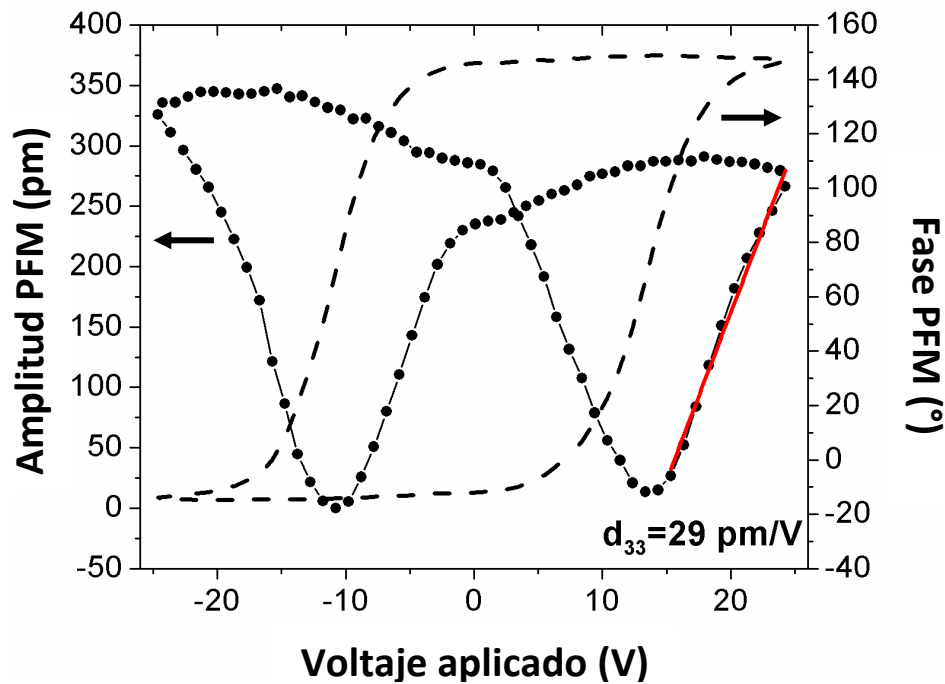


Figura 87. Curva de histéresis piezoeléctrica de uno de los granos de la muestra con 26 %at. de bismuto.

Entonces las figuras 86 y 87 indican que el vector de polarización en las películas puede ser conmutado en dos estados estables, según lo muestran el alto contraste en las imágenes 86 d, e y f y también como lo muestran cuantitativamente las curvas de histéresis piezoeléctrica obtenidas en las muestras.

7 Conclusiones

Se comprobó una forma novedosa de sintetizar películas delgadas de BFO de óptima calidad. Se trata de la de ablación láser simultánea de dos blancos simples (en este caso de Bi y de Fe_2O_3) utilizando una atmósfera reactiva.

En este trabajo se mostró la ventaja de utilizar dos blancos al querer sintetizar películas delgadas de BFO con diferente composición. Convencionalmente en otros trabajos han utilizado un solo blanco, pero de este se requiere que cuente previamente con la composición buscada, de tal forma que si se pretende depositar películas con diferente composición se deben adquirir diferentes blancos, y obtener óxido de bismuto férrico en bulto presenta mayores dificultades que la preparación de los dos blancos utilizados en este trabajo.

De manera innovadora se utilizaron los parámetros de plasma como condiciones experimentales para controlar diferentes propiedades de las películas tales como la tasa de depósito, la composición y la estructura atómica. Lo cual se comprobó para diferentes tipos de materiales en forma de películas delgadas depositadas tanto por medio de ablación láser convencional como de ablación láser de haces cruzados.

Se encontró que **la energía cinética de los iones** en ciertos casos afectó directamente a las propiedades estructurales de las películas sintetizadas (específicamente la orientación preferencial en las películas de bismuto puro y de óxido de hierro). En los experimentos combinando plasmas, la relación de las **densidades de ambos plasmas** se usó para modificar de manera controlada la incorporación de alguno de los elementos químicos presentes en el blanco (bismuto o hierro) en las películas sintetizadas. Y la tasa de depósito se pudo controlar teniendo en cuenta la razón N_p/E_p (**densidad de plasma-energía cinética de los iones**).

El control de la composición de las películas BFO, permitió modificar la microestructura de las películas, lo cual a su vez permitió variar las propiedades ópticas y eléctricas del material formado.

Las corrientes de fuga en las películas presentaron niveles bajos, pero las propiedades ferroeléctricas exhibieron niveles de polarización muy reducidos, lo cual puede estar ocasionado por la presencia de vacancias de oxígeno en la película. Es probable que los tiempos de recocido fueran muy prolongados o ciertas condiciones de depósito específicamente la presión de trabajo o la proporción de la mezcla de gases no fueron las adecuadas para disminuir apropiadamente los niveles de vacancias introducidas.

8 Expectativas

Dentro de las conclusiones de este trabajo se manifestó que las corrientes de fuga afectaron contraproducentemente el desempeño ferroeléctrico de las películas debido quizás a la presencia de vacancias de oxígeno. Se debería comprobar si menores tiempos de recocidos pueden favorecer la disminución de estas vacancias, aunque se tiene que tomar en cuenta que la cristalización de las películas es necesaria y por lo tanto los tiempos quizás no puedan ser muy reducidos. Por lo tanto se hace interesante un estudio en el cual se optimicen los tratamientos térmicos no solamente en cuestión de tiempo sino también en cuanto a la atmósfera de control.

En este trabajo se ensayaron diferentes tipos de sustratos como por ejemplo pequeñas barras de Nicromel debido a que este material es conductor y se puede usar como contacto inferior en la caracterización eléctrica, y además soporta las temperaturas necesarias para obtener el material requerido. Sin embargo se podría comprobar el desempeño ferroeléctrico de las películas sobre otro tipo de sustratos como por ejemplo platino (ya que su función de trabajo es diferente) y comprobar si los contactos construidos a partir de este sustrato permiten diferencias en las propiedades eléctricas del material depositado.

Con la información obtenida en este trabajo acerca del control por medio de las condiciones de plasma se pueden optimizar los experimentos con la intención de realizar depósitos en los cuales las películas sintetizadas modifiquen sus propiedades estructurales, específicamente, la orientación preferencial, lo cual es de suma importancia al evaluar el desempeño de las propiedades multiferroicas a nivel macroscópico.

En este trabajo solo se utilizó una geometría determinada en la ubicación de los blancos. Por supuesto modificar esto representa grandes cambios en el esquema que ya se tiene instalado en el laboratorio del ININ. Sin embargo resultaría bastante interesante comprobar otras ubicaciones del sustrato ya que presenta menos dificultades que cambiar la posición de los blancos y determinar cómo afecta esto a factores tales como la homogeneidad y la tasa de depósito.

9 Bibliografía

1. *Effect of chromium substitution on structure and magnetic properties of Bi₂Fe₄O₉*. **Y. Du, Z.X. Cheng, S.X. Dou, X.L. Wang**. 2010, *Materials Letters*, Vol. 64, pp. 2251–2254.
2. *Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of Bi₂Fe₄O₉*. **Zhanga, H. Yanga, T. Xiana, Z.Q. Weib, J.L. Jiang, Y.C. Feng, X.Q. Liu**. 2011, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 809-812.
3. *Tunable Morphology and Magnetic Properties of Bi₂Fe₄O₉ Nanocrystal Synthesized by Hydrothermal Method*. **Yi Du, Zhenxiang Cheng, Shixue Dou, and Xiaolin Wang**. 2011, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, pp. 2691–2695.
4. *Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites*. **Alessio Filippetti, Nicola A. Hill**. 195120, 2002, *Physical Review B*, Vol. 65.
5. *Ferroelectric properties of multiphase Bi–Fe–O thin films*. **S. Fujino, M. Murakami, S.-H. Lim, M. Wuttig, L.G. Salamanca-Riba, I. Takeuchi**. 2007, *Solid State Ionics*, Vol. 178, pp. 1257–1261.
6. *BiFeO₃ thin films: Novel effects*. **V R Palkar, R Pinto**. 5, Mumbai : Indian Academy of Sciences, 2002, Vol. 58.
7. *Pulsed-laser deposition and growth studies of Bi₃Fe₅O₁₂ thin films*. **Robert Lux, Andreas Heinrich, Stephan Leitenmeier, Timo Körner, Michael Herbort, and Bernd Stritzker**. 113511, 2006, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100.
8. *Bi₃Fe₅O₁₂ Thin Film Visualizer*. **S. Kahl, A. M. Grishin, S. I. Khartsev, K. Kawano, and J. S. Abell**. 1, July 2001, *IEEE Transactions On Magnetics*, Vol. 3.
9. *Comparison of Bi₃Fe₅O₁₂ film giant Faraday rotators grown on (111) and (001) Gd₃Ga₅O₁₂ single crystals*. **P. Johansson, S.I. Khartsev, A.M. Grishin**. 2006, *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 477 – 480.
10. *Ferroelectric and Magnetoelectric Properties of BiFeO₃ Thin Films Prepared on a Membrane Structure*. **Seiji Nakashima, Kwi-Young Yun, Yoshitaka Nakamura, Masanori Okuyama**. 2, 2007, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 51.
11. *Growth, Structure and Properties of BiFeO₃-BiCrO₃ Films obtained by Dual Cross Beam PLD*. **R. Nechache, C. Harnagea, L. Gunawan, L.-P. Carignan, C. Maunders, D. Ménard², G. A. Botton and A. Pignolet**. 12, 2007, *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, Vol. 54.

12. *Growth and properties of BiFeO₃ thin films deposited on LaNiO₃-buffered SrTiO₃(0 0 1) and (1 1 1) substrates by PLD.* **J. Zhu, W.B. Luo, Y.R. Li.** 2008, Applied Surface Science, Vol. 255, pp. 3466–3469.
13. *Characterization of electronic structure and defect states of thin epitaxial BiFeO₃ films by UV-visible absorption and cathodoluminescence spectroscopies.* **A. J. Hauser, J. Zhang, L. Mier, R. A. Ricciardo, P. M. Woodward, T. L. Gustafson.** 222901, 2008, Applied Physics Letters, Vol. 92.
14. *Effects of annealing process and Mn substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ films.* **Zheng Wen, Guangda Hu, Suhua Fan, Changhong Yang, Weibing Wu, Ying Zhou, Xuemei Chen and Shougang Cui.** 2009, Thin Solid Films, Vols. 517 pages 4497–4501.
15. *Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films.* **A. Lahmar, K. Zhao, S. Habouti, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni.** 2011, Solid State Ionics, Vol. 202, pp. 1–5.
16. *Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures.* **ZHENG, H., J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd y R. Ramesh.** 5658, 2004, Science, Vol. 303, pp. 661-663.
17. *Why Are There So Few Magnetic Ferroelectrics?* **HILL, N. A.** 2000, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, pp. 6694-6709.
18. *Synchrotron Radiation Study Of Structural Tendencies In Aurivillius Ceramics.* **FUENTES, L., J.F. Fernández, M.E. Fuentes, L. Lascano, M.E. Montero and R. Olivera.** 2006, Ferroelectrics, Vol. 339, pp. 209-218.
19. *The renaissance of magnetoelectric multiferroics.* **SPALDIN, N. A. y M. Fiebig.** 5733, 2005, Science, Vol. 309, pp. 391-392.
20. *Enhanced dielectric properties in single crystal-like BiFeO₃ thin films grown by flux-mediated epitaxy.* **S.-H. Lim, M. Murakami, J. H. Yang, S.-Y. Young, J. Hattnick-Simpers, M. Wuttig.** 1, 2008, Applied Physics Letters, Vol. 92.
21. *Enhanced multiferroic properties of the high-valence Pr doped BiFeO₃ thin film.* **Benfang Yu, Meiya Li, Zhongqiang Hu, Ling Pei, Dongyun Guo, Xingzhong Zhao, and Shuxiang Dong.** 182909, 2008, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 93.
22. **E Ascher, H Rieder, H Stossel, H Schmid.** 1404, 1966, J. Appl. Phys., Vol. 37.

23. *Nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ ultrafine fibers by sol-gel based electrospinning.* **S. H. Xie, J. Y. Li, Roger Proksch, Y. M. Liu, Y. C. Zhou, Y. Y. Liu, Y. Ou.** 222904, 2008, Applied Physics Letters, Vol. 93.
24. *Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO₃ nanowires.* **F. Gao, Y. Yuan, K. F. Wang, X. Y. Chen, F. Chen, J.-M. Liu, and Z. F. Ren.** 102506, 2006, Applied Physics Letters, Vol. 89.
25. *β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃.* **R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan, and J. F. Scott.** 0114110, 2008, APS Physical Review B, Vol. 77.
26. *Photoconductivity in BiFeO₃ thin films.* **S. R. Basu, L. W. Martin, Y. H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. C. Rai, X. Xu, and J. L. Musfeldt.** 091905, 2008, Applied Physics Letters, Vol. 92.
27. *Optical band gap of BiFeO₃ grown by molecular-beam epitaxy.* **J. F. Ihlefeld, N. J. Podraza, Z. K. Liu¹, R. C. Rai, X. Xu, T. Heeg, Y. B. Chen, J. Li, R. W. Collins, J. L. Musfeldt, X. Q. Pan, J. Schubert, R. Ramesh, and D. G. Schlom.** 142908, 2008, Applied Physics Letters, Vol. 92.
28. **Hongri Liu, Xiuzhang Wang.** 2008, Journal Physics D: Appl. Phys., Vol. 41, p. 175411.
29. *Specific Features of BiFeO₃ Formation in a Mixture of Bismuth(III) and Iron(III) Oxides.* **M. I. Morozov, N. A. Lomanova, and V. V. Gusarov.** 11, 2003, Russian Journal of General Chemistry, Vol. 73.
30. **Toropov, N.A., et al.** *Phase Diagrams of Silicate Systems: Reference Book.* Moscow : Nauka, 1965.
31. **M.W. Lufaso, T.A. Vanderach, M. Pazos, I. Levin, R.S. Roth, J.C. Nio, V. Provenzano, P.K. Schenck.** 2006, J. Solid State Chem., Vol. 179, p. 3900.
32. **M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford.** 5431, 2007, Chem. Mater., Vol. 19.
33. *Electrical and magnetic properties of single-phased and highly resistive ferroelectromagnet BiFeO₃ ceramic.* **P Y Wang, G L Yuan, X Y Chen, J-M Liu, Z G Liu.** 2006, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 39.
34. *Electrical and Magnetic Properties of the System SrFeO₃-BiFeO₃.* **MacCHESNEY, J. B., et al.** 12, 1966, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 49.

35. **G.Hubler, D. B. Chrisey and.** *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. New York : HublerJohn Wiley & Sons, 1994. Vol. 5.
36. *POGRAMA DE CÓMPUTO PARA EL DIAGNÓSTICO DE PLASMAS CON SONDAS ELECTROSTÁTICAS*. **E. Camps, R. Ondarza, G. Anguiano.** 5, 1992, Revista Mexicana de Física, Vol. 38, pp. 825-835.
37. *PLASMA DIAGNOSTIC TECHNIQUES*. **R.H. Huddleston, S.L. Leonard.** 1965, Academic Press (USA).
38. *DOUBLE LAYER EFFECTS IN LASER-ABLATION PLASMA PLUMES*. **N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, O.G. Bobrenok.** 2000, Physical Review, Vol. 62, pp. 5624-5635.
39. **Sánchez-Ake, C.** *INTERACCIÓN DE DOS PLASMAS DE ABLACIÓN LÁSER APLICADA AL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE CARBONO - Tesis doctorado*. [ed.] UNAM. 2007.
40. **W.K. Chu, J.M. Mayer and M.A. Nicolet.** *Backscattering Spectrometry*. New York : Academic Press, N.Y., 1978.
41. *First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite*. **Axel Lubk, S. Gemming, and N. A. Spaldin.** 104110, 2009, Phys. Rev. B, Vol. 80.
42. **Ikeda, T.** *Fundamentals of Piezoelectricity*. New York : Oxford University Press., 1996.
43. http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_crystallography. *X-ray crystallography*. s.l. : Wikipedia, 2008.
44. **Hall, E.O.** London : Proc. Phys. Soc., 1951, Vol. 64.
45. **S.J. Sandoval, L. Escobar Alarcón, M.A. Camacho López.** *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la caracterización de materiales*. México : Innovación editorial lagares, 2011.
46. *Optical interference method for the approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer*. **Goodman, A. M.** 1978, Applied Optics, Vol. 17, págs. 2779-2787.
47. *Electronic processes in non-crystalline materials*. **Davis, N.F. Mott and E.A.** Oxford, Inglaterra : s.n., 1971, Clarendon Press,.

48. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium.* **J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu.** 1966, Phys. stat. sol., Vol. 15, pp. 627-637.
49. *Structural disorder and optical gap fluctuations in amorphous silicon.* **A.P. Sokolov, A.P. Shebanin, O.A. Golikova, M.M. Mezdrogina.** 1991, Journal of Physics: Condens. Matter, Vol. 3, pp. 9887-9894.
50. *Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon.* **G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein.** 1981, Physical review letters, Vol. 47, pp. 301-304.
51. *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photo-electrochemical water-splitting.* **Murphy, A.B.** 2007, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91, pp. 1326–1337.
52. **Zúñiga, C. I. Romero.** *Obtención de películas delgadas de $(\text{CdO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$ por la técnica de sol-gel y su caracterización.* México : Instituto Politécnico Nacional IPN, tesis de maestría, 2011.
53. Downs R T (2006) The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. 003-13.
54. **Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team.** NIST Atomic Spectra Database. [Online] National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. . <http://physics.nist.gov/asd>.
55. *Structural distortion and magnetism of BiFeO_3 epitaxial thin films: A Raman spectroscopy and neutron diffraction study.* **H. BÉA, M. BIBES, S. PETIT, J. KREISEL, A. BARTHÉLÉMY.** 3–4, March–April 2007, Philosophical Magazine Letters, Vol. 87, pp. 165–174.
56. *Structure properties of BiFeO_3 films studied by micro-Raman scattering.* **Y. Yang, J. Y. Sun, K. Zhu, Y. L. Liu, L. Wan.** 093532, 2008, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 103.
57. *Behavior of oxygen vacancies in $\text{BiFeO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ and $\text{DyScO}_3(100)$ heterostructures.* **G.L. Yuan, A. Uedono.** 132905, 2009, Applied Physics Letters, Vol. 94.
58. *Effects of ion doping at different sites on electrical properties of multiferroic on BiFeO_3 ceramics.* **Benfang Yu, Meiya Li, Jun Liu, Dongyun Guo, Ling Pei, Xingzhong Zhao.** 065003, 2008, JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, Vol. 41.

59. *Piezoresponse force microscopy and magnetic force microscopy characterization of $g\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ nanocomposite/ $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ multiferroic bilayers.* **Olivier Gautreau, Catalin Harnagea, Lina Gunawan, Riad Nechache, M.P. Singh, P.Fournier, Gianluigi A.Botton, AlainPignolet.** 2009, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 321, pp. 1799–1802.
60. *Probing of local ferroelectricity in BiFeO_3 thin films and $(\text{BiFeO}_3)_m(\text{SrTiO}_3)_m$ superlattices.* **R. Ranjith, U. Luders, W. Prellier, A. Da Costa, I. Dupont, R. Desfeux.** 2009, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 321, pp. 1710–1713.
61. **V.S Filip'ev, N.P Smolyaninov, E.G Fesenko, I.N. Belyaev.** 6, 1960, Kristallografiya, Vol. 5.
62. **H. Koizumi, N. Niizeki, T Ikeda.** 8, 1964, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 3.
63. *Magnetolectric complex-oxide heterostructures.* **R. RAMESH, F. ZAVALICHE, Y. H. CHU, L. W. MARTIN, S. Y. YANG, M. P. CRUZ, M. BARRY, K. LEE, P. YANG and Q. ZHAN.** 2007, Philosophical Magazine Letters, Vols. 87, 155–164.
64. *X-ray diffraction of III-nitrides.* **Vickers, M A Moram and M E.** s.l. : Rep. Prog. Phys., 2009, Vol. 72 .
65. **S. Kasap, P. Capper.** *Handbook of Electronic and Photonic Materials.* USA : Springer, 2006.