



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



**INSTITUTO
TECNOLÓGICO
SUPERIOR DE LIBRES**

INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE LIBRES

Organismo Público Descentralizado del Gobierno del Estado de Puebla

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DEL
SISTEMA BaTiO₃:Cu”**

OPCIÓN I:

TESIS PROFESIONAL

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO ELECTROMECAÁNICO**

PRESENTA:

JORGE LUIS CABRERA PEÑA

LIBRES, PUEBLA, OCTUBRE, 2019



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Fecha: 11 de octubre de 2019.

Asunto: Liberación de proyecto para la titulación integral.

Ing. Silvia Salazar Pérez
Jefa del Departamento de Estudios Profesionales
P r e s e n t e.

Por este medio informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la titulación integral:

Nombre del estudiante y/o egresado: Jorge Luis Cabrera Peña
Carrera: Ingeniería Electromecánica
No. de control: 14940120
Nombre del proyecto: "Síntesis Y Caracterización De Películas Delgadas Del Sistema BaTiO₃:Cu"
Producto: I, Tesis Profesional.

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados.

ATENTAMENTE
"POR UNA CULTURA CIENTÍFICA, TECNOLÓGICA Y SUSTENTABLE"

ING. LUIS ALBERTO ARAGÓN PARRA
ENCARGADO DE LA DIVISIÓN DE INGENIERÍA ELECTROMECAÁNICA



S.E.P.

Ing. Humberto Morales Suárez
Asesor

Ing. Abraham Anibal Victoria
Revisor

INSTITUTO TECNOLÓGICO SUPERIOR DE LIBRES
DIVISIÓN DE INGENIERÍA ELECTROMECAÁNICA

Ing. Rafael Ortuño Lucas
Revisor
Ing. Luis Alberto Aragón Parra
Revisor

DEDICATORIA

A mis padres

Luis Cabrera Martínez y Camelia Peña Arenas por su apoyo incondicional en todo momento, por sus consejos, por los valores que me han inculcado los cuales me han hecho crecer como persona, y por la motivación constante que día a día hicieron que pudiera culminara de esta meta.

A mis hermanas

Dany, Uche, Rosita, Chely y Liz por el cariño y confianza que siempre me han brindado.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis Dr. Fernando Daniel Cortes Vega, por su apoyo desde el inicio de este proyecto, así como también la paciencia y atenciones que tuvo conmigo en el cumplimiento de esta tesis.

A mi Co-asesor de tesis Dr. José Martín Yáñez Limón, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

A mi asesor interno del Instituto Tecnológico Superior de Libres Ing. Humberto Morales Suarez por su apoyo en revisión de esta tesis.

Un agradecimiento al Ing. Abraham Aníbal Victoria Rojas y al Ing. Rafael Ortuño Lucas, por la revisión de esta tesis así como las aportaciones hechas.

Al Dr. Rafael Ramírez Bon, por facilitarme los recursos para el desarrollo de este trabajo.

Al centro de investigación y de estudios avanzados del IPN Unidad Querétaro por permitirme hacer uso de sus laboratorios para el desarrollo experimental de este trabajo.

A LIDTRA por otorgarme las facilidades en el uso de la infraestructura a través de los proyectos LN-295261 y LN-254119 así como a la asistencia técnica; Ribelino Flores Farías, Joaquín Raboño Borbolla, Adair Jiménez, Agustín Galindo Sifuentes.

A la SEP por la beca otorgada mediante el proyecto de Fortalecimiento de cuerpos académicos, Prodep 2018, Clave Cinvestav-CA-17.

A mis profesores del Instituto Tecnológico Superior de Libres por sus conocimientos compartidos durante mi formación como Ingeniero Electromecánico.

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis, procesamiento y caracterización de películas delgadas de BaTiO₃ puro y BaTiO₃ dopado con Cu²⁺. Los materiales base fueron preparados mediante la ruta química sol-gel y depositados por la técnica spin-coating, sobre laminillas comerciales de vidrio y cuarzo recubiertas con Indium tin oxide (ITO). Las películas fueron sometidas a una etapa de secado de 150 °C por 10 min y posteriormente, tratadas térmicamente por calentamiento convencional y Rapid thermal annealing (RTA). Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante, difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), perfilometría, histéresis ferroeléctrica, reflectancia difusa (RD), efecto fotovoltaico mediante curvas de corriente-voltaje, y resistividad eléctrica.

INTRODUCCIÓN

La ferroelectricidad es una propiedad de los materiales dieléctricos no centrosimétricos que presentan una polarización espontánea, la cual puede ser revertida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Entre los materiales que presentan esta característica, encontramos una gran variedad, tanto de carácter orgánico, como inorgánico, que han sido ampliamente utilizados en la fabricación de diversos dispositivos electrónicos como capacitores, actuadores, memorias no volátiles, sensores piezoeléctricos, celdas solares y fotodetectores. Entre los materiales ferroeléctricos cerámicos el BaTiO_3 es uno de los materiales ferroeléctricos más ampliamente estudiados y ha sido utilizado para la fabricación de capacitores, dispositivos piezoeléctricos y más recientemente en dispositivos optoelectrónicos. Particularmente, su aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos ha llamado la atención de la comunidad científica, proyectándose como una opción prometedora para el desarrollo de nuevas tecnologías como fotodetectores, fotodiodos, fotorresistencias y otras tecnologías de conversión de energía como las celdas solares.

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis, procesamiento y caracterización de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de BaTiO_3 y BaTiO_3 dopado Cu ($\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$).

El contenido de este trabajo de tesis se encuentra estructurado como se describe a continuación:

En el capítulo 1 se denota como generalidades enmarca el planteamiento del problema, objetivos generales y específicos, hipótesis, justificación y los alcances del presente trabajo.

En el capítulo 2 se presentan los conceptos generales fundamentos teóricos básicos para facilitar el entendimiento de la parte experimental y discusión de resultados. Conjuntamente, en este capítulo se presenta una breve explicación acerca de cada una de las técnicas de caracterización empleadas.

En el Capítulo 3 se presenta desarrolladamente la metodología experimental bajo la cual se realizó este trabajo, desde la síntesis química, hasta la preparación de las películas delgadas y su caracterización.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales y las películas delgadas fabricadas, así como su análisis y discusión.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I GENERALIDADES

1.1	Planteamiento del problema.....	2
1.2	Objetivos	2
1.2.1	Objetivo general.....	2
1.2.2	Objetivos específicos.....	2
1.3	Hipótesis	3
1.4	Justificación.....	3
1.5	Alcances.....	4
1.6	Limitaciones	4

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

2.1	Materiales dieléctricos.....	6
2.1.1	Materiales ferroeléctricos.....	6
2.1.2	Materiales piezoeléctricos	8
2.1.3	Materiales piroeléctricos	9
2.2	Estructura tipo perovskita.....	9
2.2.1	Titanato de bario.....	10
2.2.2	Soluciones solidas.....	11
2.3	Películas delgadas	12
2.3.1	Técnica de fabricación de películas.....	13
2.3.1.1	Spin-Coating	13
2.4	Sol-Gel	13
2.5	Dispositivos optoelectrónicos	14
2.5.1	Fotodetectores.....	14
2.5.2	Dispositivos generadores de luz.....	16

2.5.3	Celdas fotovoltaicas.....	17
2.5.3.1	Efecto fotovoltaico.....	17
2.6	Técnicas de Caracterización.....	18
2.6.1	Perfilometría.....	18
2.6.2	Difracción de rayos X.....	18
2.6.3	Ciclo de histéresis ferroeléctrica.....	19
2.6.4	Curvas I-V.....	20
2.6.5	Método de las cuatro puntas.....	20
2.6.6	Reflectancia difusa.....	22
2.6.7	Microscopia electrónica de barrido.....	23
CAPÍTULO III METODOLOGÍA		
3.1	Proceso experimental.....	25
3.2	Síntesis de BaTiO ₃ y BaTiO ₃ :Cu.....	26
3.3	Condiciones y equipo de caracterización.....	27
3.3.1	Perfilometría.....	27
3.3.2	Difracción de rayos x.....	28
3.3.3	Histéresis ferroeléctrica.....	28
3.3.4	Reflectancia difusa.....	29
3.3.5	Curvas corriente voltaje (I-V).....	30
3.3.6	Medición cuatro puntas.....	31
3.3.7	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	31
CAPÍTULO IV RESULTADOS		
4.1	Análisis de resultados.....	34
4.1.1	Perfilometría.....	34
4.1.2	Reflectancia difusa.....	37

4.1.3	Difracción de rayos X.....	39
4.1.4	Microscopia electrónica de barrido	41
4.1.5	Análisis ferroeléctrico.....	43
4.1.6	Curvas I-V.....	46
4.1.7	Medición de resistividad	48

CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1	Glosario.....	52
5.2	Fuentes de información.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Esquema de clasificación de los materiales dieléctricos según las propiedades que presentan.....	6
Figura 2.2.	Ciclo típico de histéresis ferroeléctrica. Dónde: Polarización PR es la polarización remanente, PS es la polarización de saturación y E es el campo eléctrico externo aplicado.....	7
Figura 2.3.	Esquema general del efecto piezoeléctrico.	8
Figura 2.4.	Estructura cristalina tipo perovskita, donde A y B representan cationes de diferentes radios iónicos y X corresponde al átomo de oxígeno ^[14]	9
Figura 2.5.	Transiciones de fase en función de la temperatura real del ferroeléctrico BaTiO ₃	10
Figura 2.6.	Tipos de soluciones sólidas. a) Solución solida sustitucional y b) Solución solida intersticial.	11
Figura 2.7	Estructura de BaTiO ₃ donde se observa la posición en la que se incorporan los iones de Cu ²⁺	12
Figura 2.8.	Proceso de recubrimiento por spin-coating.	13
Figura 2.9.	Diagrama esquemático de ruta química sol-gel para obtención de recubrimientos y polvos.....	14
Figura 2.10.	Esquema interno de un fotodiodo.....	15

Figura 2.11. Funcionamiento básico de un optoacoplador.	16
Figura 2.12. Esquema del efecto fotovoltaico. Relación de dispersión de portadores en la banda de energía de semiconductores con portadores positivos llamados huecos.	18
Figura 2.13. Esquema del principio de difracción de rayos x.	19
Figura 2.14. Relación entre la variación de potencial y fotocorriente.	20
Figura 2.15. Configuración del método de cuatro puntas.	22
Figura 2.16. Diagrama interno sobre la incidencia de fotones reflejados.	23
Figura 2.17. Volumen de interacción MEB.	23
Figura 3.1. Proceso para la obtención de películas delgadas.	25
Figura 3.2. Interferómetro Bruker modelo ContourGT.	28
Figura 3.3. Equipo de difracción de rayos X: a) Rigaku. b) Interior del difractograma.	28
Figura 3.4. Equipo para medir curvas de histéresis. a) Arreglo para medir películas delgadas. b) Equipo Radiant Technologies Inc.	29
Figura 3.5. a) Equipo para medir reflectancia difusa. b) Mortero.	30
Figura 3.6. Equipo Keithley 4200-SCS de caracterización fotovoltaica.	30
Figura 3.7. Equipo de cuatro puntas para la determinación de la resistividad.	31
Figura 3.8. a) DETON-VACUUM. b) Equipo SEM marca JSM-7610F.	32
Figura 4.1. Películas de BaTiO ₃ depositadas por spin coating. a) Escalón entre sustrato y película. b) Líneas de interferencia. c) Rugosidad. d) Escalón antes del tratamiento.	34
Figura 4.2. Películas de BaTiO ₃ :Cu 0.005 y 0.01. a) Diferencia entre sustrato y película. b) Rugosidad para películas de BaTiO ₃ :Cu 0.005. c) Rugosidad promedio para BaTiO ₃ :Cu 0.01. d) Muestra de sustrato y película. e) Muestra de imperfección creado al arrojar gota en películas dopadas. f) Escalón mostrando su respectiva línea de interferencia.	35
Figura 4.3. Películas de ambos compuestos mostrando imperfecciones en los extremos del sustrato los cuales indican donde existe menor espesor.	36
Figura 4.4. Reflectancia difusa a partir de polvo de BaTiO ₃ . A) Ban gap y b) Absorbancia.	37

Figura 4.5. Polvo de BaTiO ₃ :Cu 0.005. a) Band gap y b) Absorbancia.	38
Figura 4.6. Reflectancia para polvo de BaTiO ₃ :Cu 0.01. a) Ban gap. B) Absorbancia.	38
Figura 4.7. Obtención de DRX de las películas de BaTiO ₃ tratadas en RTA y depositadas sobre vidrio recubierto con ITO.	39
Figura 4.8. DRX para películas de BaTiO ₃ Y BaTiO ₃ :Cu 0.01 tratadas convencionalmente a 800°C.	40
Figura 4.9. DRX obtenido para BaTiO ₃ puro y BaTiO ₃ :Cu 0.005 a diferentes temperatura.	41
Figura 4.10. Película de BaTiO ₃ tratada en RTA a 800°C por 60s.Topografía mostrada en MEB a diferentes escalas.	42
Figura 4.11. MEB, topografía visualizada a diferentes escalas para la película de BaTiO ₃ tratadas a 850°C en RTA.	42
Figura 4.12. Histéresis ferroeléctrica de películas de BaTiO ₃ tratadas en RTA. a) Contactos de Oro. B) Contactos de Grafito. C) Contactos de Grafito.	44
Figura 4.13. Histéresis ferroeléctrica de películas tratadas en horno convencional por 30 min. a) BaTiO ₃ puro 800°C. b) BaTiO ₃ :Cu 0.005, 600°C. c) BaTiO ₃ :Cu 0.01, 600°C.	45
Figura 4.14. Medición de histéresis, para película de BaTiO ₃ en RTA a 800°C, con contacto de Oro a un voltaje de 0.5 V. a) Campo eléctrico en función del tiempo y corriente en función del tiempo. b) Ciclo de histéresis de corriente eléctrica (J-E). c) Polarización eléctrica (P-E).	46
Figura 4.15. Curva (I-V) obtenida de película de BaTiO ₃ tratada en RTA a 800°C polarizada en +P directa.	47
Figura 4.16. Curva (I-V) obtenida de película de BaTiO ₃ tratada en RTA a 800°C polarizada en -P inversa.	48

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Cantidades por solución para el BaTiO ₃ y BaTiO ₃ :Cu.	27
Tabla 4.1. Mediciones espesor promedio antes y después del tratamiento térmico y rugosidad de las películas.	36
Tabla 4.2. Resistividad de las diferentes películas.	49

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Planteamiento del problema

En la actualidad, el incremento acelerado de la población mundial ha generado una gran demanda energética, la cual es sostenida mediante la utilización de los llamados combustibles fósiles como el petróleo, gas natural y el carbón. En el año 2010 se reportó que la demanda energética global era cubierta mayormente por combustibles fósiles en un (86% aproximadamente) [1]–[3], lo cual ha generado una fuerte problemática de contaminación ambiental y en consecuencia problemáticas graves de salud. Además, los combustibles fósiles son una fuente no renovable de energía, la cual está destinada a ser agotada eventualmente. Por lo tanto, la búsqueda y desarrollo de nuevas tecnologías basadas en la utilización de fuentes limpias y renovables como la energía solar es un tema de sumo interés a nivel mundial.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

- Sintetizar, preparar y caracterizar películas delgadas del sistema BaTiO_3 y $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ para determinar sus propiedades estructurales ópticas-eléctricas y posibles aplicaciones optoelectrónicas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar BaTiO_3 y $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ mediante la ruta química de sol-gel, usando ácido acético.
- Preparar películas delgadas mediante la técnica spin-coating.
- Tratar térmicamente las películas mediante calentamiento convencional y RTA.
- Determinar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas fabricadas para posibles aplicaciones optoelectrónicas.

1.3 Hipótesis

Los materiales cerámicos ferroeléctricos libres de plomo, y en particular el BaTiO_3 puede ser una opción viable para ser utilizado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como fotodetectores. Así mismo, el dopaje de BaTiO_3 con metales de transición como el cobre (Cu) podría mejorar el desempeño de estos dispositivos mediante la modificación de las propiedades físicas.

1.4 Justificación

Los materiales ferroeléctricos hoy en día se han proyectado como una opción deseable y tangible para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos, en particular el BaTiO_3 puesto que ya ha sido utilizado en aplicaciones como memorias USB, micrófonos, capacitores, por mencionar algunos casos; por lo tanto; esta investigación sobre las propiedades del BaTiO_3 , su síntesis, depósito y caracterización permitirá obtener mayor conocimiento para proponer mejoras en cuanto a su elaboración así mismo, en sus características optoelectrónicas, por medio de la ruta mencionada sol-gel y usando una técnica simples de depósito como spin-coating. Hoy en día el impulso que se está generando hacia el área de la Ciencia de los materiales es un campo multidisciplinario que estudia conocimientos fundamentales sobre las propiedades físicas de la materia y los aplica en varias áreas de la ciencia y la ingeniería, ha llegado a entrelazarse con la Ingeniería Electromecánica, ya que ésta también se ha enfocado al diseño de nuevos materiales y tecnologías que provengan de materiales de bajo costo y que tengan alta disponibilidad, además de ser de fácil procesamiento y no representan riesgos a la salud y el medio ambiente. Es por ello, que este trabajo de obtención y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas a base de BaTiO_3 elaboradas por la ruta sol-gel y depositadas por spin Coating permitirá fortalecer esa relación y tener la oportunidad de proponer y experimentar como Ingeniero Electromecánico el desarrollo de técnicas para la creación de nuevos materiales los cuales sean

tangibles para su posible aplicación en la generación y desarrollo de nuevas tecnologías y contribuir de esta manera a la sociedad y al medio ambiente.

1.5 Alcances

Elaborar películas delgadas semiconductoras a base de BaTiO_3 y $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ con diferentes concentraciones de dopaje de Cu^{2+} mediante la técnica química sol-gel estableciendo condiciones prácticas para obtener recubrimientos bien adheridos al sustrato. Conocer sobre los parámetros de depósito y tratamientos térmicos para hornear las muestras sin ser destruidas y finalmente analizar y estudiar las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de las diferentes películas obtenidas.

1.6 Limitaciones

Debido a la gran cantidad de estudiantes que recibe el Cinvestav unidad Querétaro y al tiempo establecido para la realización de este trabajo de tesis, se mencionan algunos contratiempos que no permitieron culminar el trabajo de acuerdo a los objetivos planteados, de forma satisfactoria desde una perspectiva personal.

- Existe escasa bibliografía de acuerdo a la temática para la elaboración de películas de BaTiO_3 y $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$, mediante la ruta química sol-gel, así como tratamientos térmicos.
- Cantidad limitada de reactivos por parte de la institución para el desarrollo de prácticas y así obtener la elaboración de las diferentes síntesis (estructuras).
- Tiempo de demora en la de entrega de la materia prima, ocasionando retrasos en el proceso práctico. Y revisión de los resultados de cada proceso.
- No se cuenta con el equipo de protección personal necesaria, específicamente con las mascarillas para la colocación de contactos de oro.
- Tiempo de espera para realizar la respectiva caracterización de las muestras ya sea estructural, óptica o eléctrica afectando los muestreos y obtención del análisis.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales dieléctricos

Un material dieléctrico es comúnmente designado como un mal conductor de electricidad (aislante eléctrico). Además, los materiales dieléctricos tienen la característica de que al ser sometidos a la acción de un campo eléctrico externo forman dipolos eléctricos. Así, podemos decir que todos los materiales dieléctricos son aislantes, pero no todos los aislantes son dieléctricos.

Los materiales dieléctricos se subdividen en tres grupos distintos según las propiedades físicas que presentan, como se observa en la Figura 2.1. Según este esquema, podemos observar que todos los materiales ferroeléctricos presentan un conjunto de propiedades piroeléctricas, piezoeléctricas y dieléctricas. Sin embargo, existen materiales piroeléctricos que no son ferroeléctricos, así como piezoeléctricos que no son exhiben piroelectricidad ni ferroelectricidad [4].

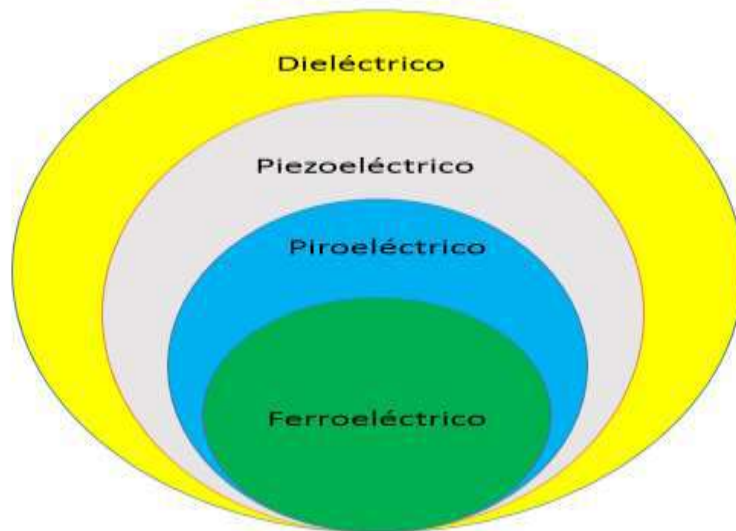


Figura 2.1. Esquema de clasificación de los materiales dieléctricos según las propiedades que presentan.

2.1.1 Materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que poseen una polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo, en donde el vector de polarización espontánea, puede cambiar su orientación. La Figura 2.2 muestra un ciclo típico de

histéresis ferroeléctrica donde se observa el efecto orientacional que tiene un campo eléctrico externo sobre los dominios ferroeléctricos. Inicialmente, los dominios ferroeléctricos se encuentran orientados al azar como se muestra en el (punto 1), posteriormente, al incrementarse la intensidad del campo eléctrico externo, los dominios comienzan a alinearse progresivamente en la dirección del campo (punto 2), hasta un punto donde todos los dominios se encuentran alineados en la misma dirección (punto 3), alcanzando la polarización máxima o de saturación (PS). Si se reduce el campo eléctrico externo, hasta cero ($E = 0$), cierta cantidad de dominios quedan alineados en la misma dirección, mientras que otros regresan a la posición original en la que se encontraban antes de ser sometidos a la acción del campo eléctrico externo. La parte de los dominios que permanecen alineados fuera de la acción de un campo eléctrico se conoce como polarización remanente (PR). Al incrementarse el campo eléctrico en dirección opuesta, los dominios ferroeléctricos son nuevamente orientados, ocurriendo los mismos fenómenos de alineación de dominios ferroeléctricos pero con signo contrario, formando un ciclo de histéresis ferroeléctrica típico (ver Figura 2.2) [5], [6]

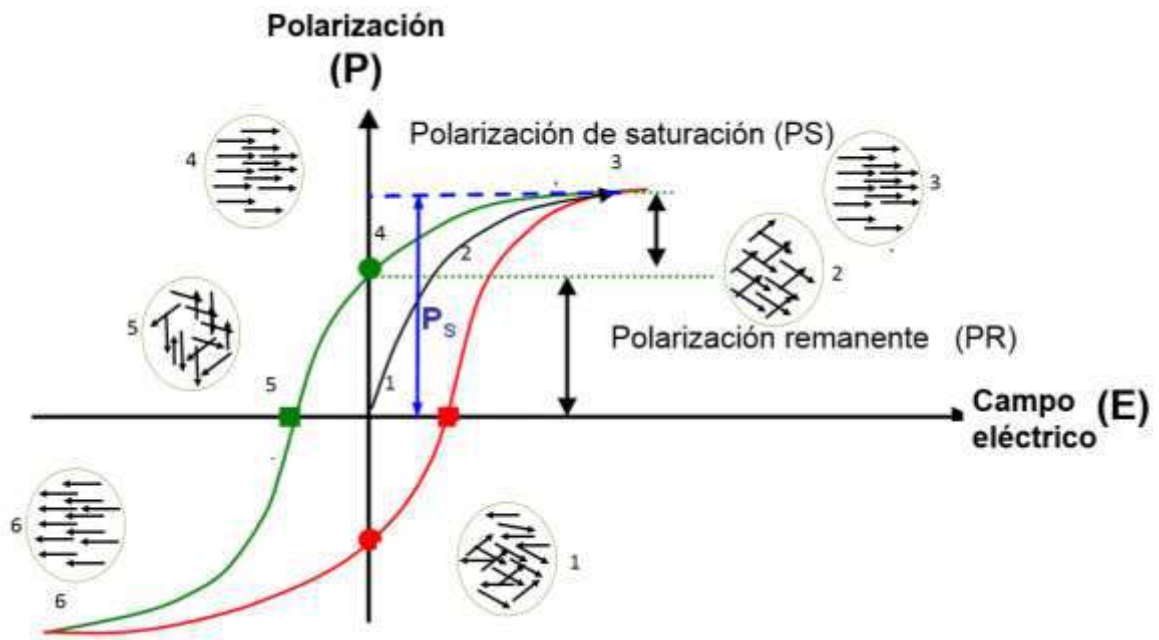


Figura 2.2. Ciclo típico de histéresis ferroeléctrica. Dónde: Polarización PR es la polarización remanente, PS es la polarización de saturación y E es el campo eléctrico externo aplicado.

Los materiales ferroeléctricos experimentan varias transiciones de fase las cuales conduce a fuertes anomalías en las propiedades estructurales, eléctricas, elásticas y térmicas. Particularmente en cerámico ferroeléctrico BaTiO_3 atraviesa diferentes transiciones de fase con respecto al cambio de temperatura [7], siendo la más importante, la transición donde el material pierde sus características ferroeléctricas para comportarse como un material puramente paraeléctrico. Esta transición se observa en la llamada temperatura de Curie (TC) [8].

2.1.2 Materiales piezoeléctricos

Los materiales piezoeléctricos se caracterizan por adquirir una polarización eléctrica al ser sometidos a tensiones mecánicas, produciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie como se muestra en la Figura 2.3. Por otro lado, las aplicaciones de la piezoelectricidad están relacionadas con la transformación de tensiones mecánicas en señales eléctricas y viceversa (captadores de presión, de fuerza o de aceleración, transductores electroacústicos). Sin embargo, el uso de BaTiO_3 para aplicaciones piezoeléctricas está limitado por el pequeño coeficiente piezoeléctrico de la fase tetragonal, estable a temperatura ambiente [9], [10].

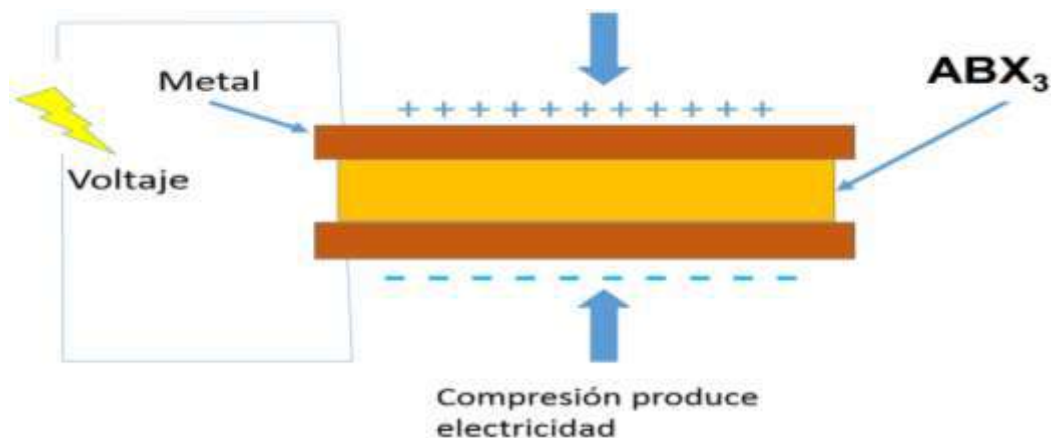


Figura 2.3. Esquema general del efecto piezoeléctrico.

2.1.3 Materiales piroeléctricos

El efecto piroeléctrico consiste en la polarización eléctrica de un material cuando este experimenta un cambio de temperatura, por lo que dicho cambio de temperatura induce campo eléctrico en el interior del material. El efecto piroeléctrico ha sido utilizado para la fabricación de una gran variedad de dispositivos, como son pirómetros, sensores infrarrojos, detectores de llamas, detectores de CO₂, entre otros [11].

2.2 Estructura tipo perovskita

Las perovskitas son una familia de materiales cerámicos ferroeléctricos con una estructura común ABX₃ derivada del mineral Titanio y Calcio (CaTiO₃). De acuerdo a la estructura ABX₃, A y B son cationes de distintos tamaños, mientras que X es un anión, típicamente el oxígeno que está dispuesto en forma octaédrica, por lo que A y B tienen una carga total de 6⁺ para alcanzar la neutralidad del compuesto. Su estructura puede describirse como octaedros de BX₆ donde el catión A está ocupando los huecos octaédricos como se representa en la Figura 2.4 [12]–[14].

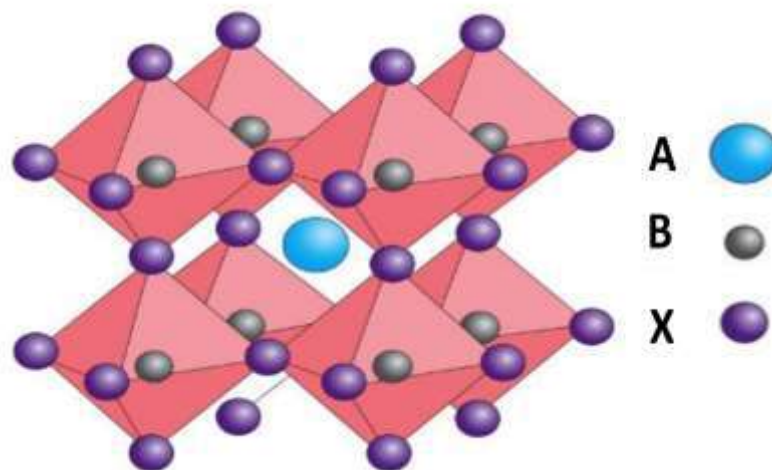


Figura 2.4. Estructura cristalina tipo perovskita, donde A y B representan cationes de diferentes radios iónicos y X corresponde al átomo de oxígeno ^[14].

2.2.1 Titanato de bario

El Titanato de bario es uno de los materiales electro cerámicos más estudiados, esto debido a las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas que presenta. El BaTiO_3 fue el primer material ferroeléctrico descubierto, y se utiliza ampliamente en la fabricación de diversos dispositivos y componentes electrónicos. Sus propiedades dieléctricas le han convertido en un material básico en la fabricación de condensadores cerámicos. Sin embargo, algunos aspectos relacionados con los mecanismos físicos y químicos que gobiernan las propiedades y comportamiento del material, aún son objeto de discusión. Los continuos avances del procesamiento aportan nuevos datos que obligan a revisar algunos de los análisis de los materiales efectuados anteriormente.

El BaTiO_3 presenta una simetría tetragonal atravesando por diferentes transiciones de fase con la temperatura, como se muestra en el diagrama de la Figura 2.5. El BaTiO_3 exhibe una red cristalina romboédrica a temperaturas inferiores a -87°C . Al aumentar la temperatura en un rango de aproximadamente -88 a 0°C en la que se establece una estructura ortorrómbica, la estructura cristalina adquiere una simetría tetragonal de 1 a 130°C y a temperaturas superiores de 131°C y hasta 1460°C se establece una simetría cubica, y finalmente superiores a 1460°C aparece la fase hexagonal [8], [15], [16].

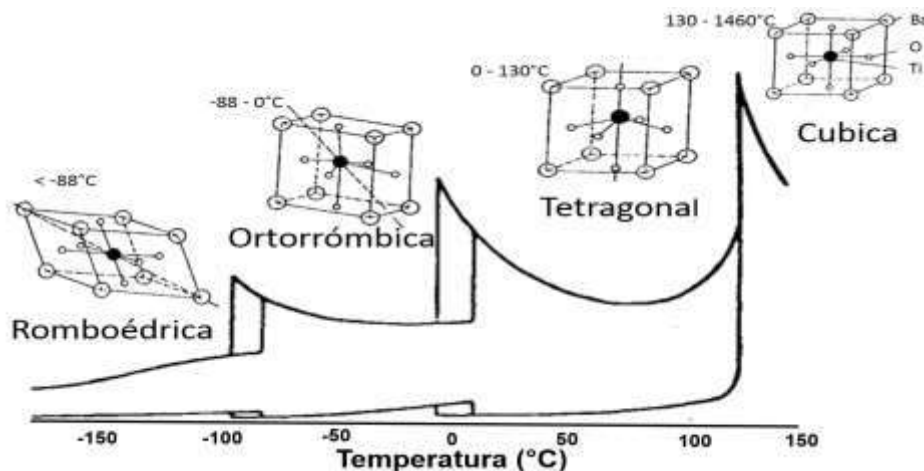


Figura 2.5. Transiciones de fase en función de la temperatura real del ferroeléctrico BaTiO_3 .

2.2.2 Soluciones solidas

La mezcla homogénea de dos o más clases de átomos en estado sólido se le conoce como solución sólida. Se denomina solvente a la mezcla más abundante y soluto a la mezcla menos abundante. Las soluciones solidas se pueden dividir en dos grandes grupos, sustitucionales e intersticiales, como se observa en la Figura 2.6 [17]. Para que una solución solida pueda formarse, debe cumplir con las llamadas reglas de Hume-Rothery la cual dice que los dos átomos del elemento deben ser similares en radio atómico, estructura cristalina, electro-negatividad y valencia.

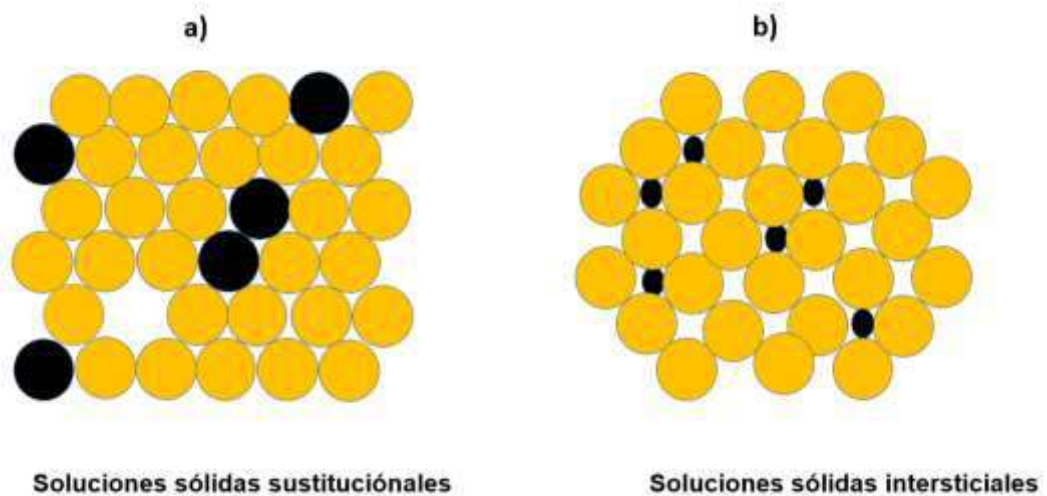


Figura 2.6. Tipos de soluciones sólidas. a) Solución solida sustitucional y b) Solución solida intersticial.

- a) Soluciones solidas sustitucionales:** En las soluciones sólidas de sustitución, los átomos de soluto (impureza) sustituyen, en términos de posición a átomos de la matriz [18].
- b) Soluciones sólidas intersticiales:** En las soluciones sólidas intersticiales, los átomos de soluto se sitúan en los espacios que hay entre los átomos de la matriz. Se pueden formar soluciones sólidas intersticiales solo cuando el átomo de la matriz es mucho mayor que el otro, de modo que los espacios de la matriz sean suficientemente grandes para que el soluto (impureza) se posicione en los espacios [19].

En la literatura se encuentran reportados diversos estudios referentes al dopaje, de BaTiO_3 , como el $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$, $\text{BaTiO}_3:\text{Ni}$, $\text{BaTiO}_3:\text{Cr}$ y $\text{SrTiO}_3:\text{Pt}$, entre otros. El dopaje de materiales tiene la finalidad de mejorar el desempeño del BaTiO_3 mediante la mejora de las propiedades del material base. En la Figura 2.7 se muestra la celda unitaria del BaTiO_3 , y el proceso de dopaje por sustitución [20]–[22].

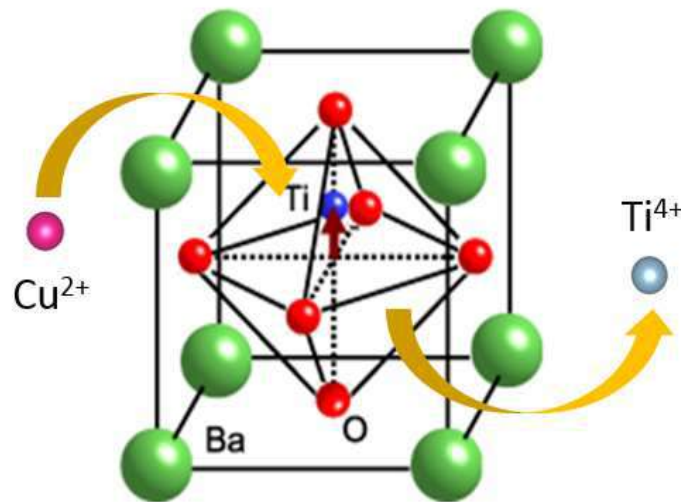


Figura 2.7 Estructura de BaTiO_3 donde se observa la posición en la que se incorporan los iones de Cu^{2+}

2.3 Películas delgadas

Las llamadas películas delgadas, son capas de materiales de diferente naturaleza, ya sean materiales metálicos, cerámicos y/o sustancias orgánicas con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros, por lo que se puede despreciar efectos físicos. La fabricación de películas delgadas es ampliamente conocida como una tecnología bien establecida, debido a que ha estado presente en nuestras vidas desde hace mucho tiempo en el desarrollo de aplicaciones tales como dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos y celdas solares [23].

2.3.1 Técnica de fabricación de películas

2.3.1.1 Spin-Coating

El recubrimiento por spin-coating (ver Figura 2.8) se ha utilizado durante muchos años como una técnica sencilla y de bajo costo para el depósito de películas delgadas. El proceso típico consiste en depositar un líquido de interés sobre la superficie del sustrato, entre 3000 y 5000 revoluciones por minuto (RPM), para formar una cepa delgada y homogénea del líquido sobre el sustrato. Posteriormente, la película formada es sometida a una etapa de secado, para eliminar el exceso de disolvente. El espesor final de la película y otras propiedades dependerán de la naturaleza del compuesto (viscosidad, velocidad de secado) [24]–[27].

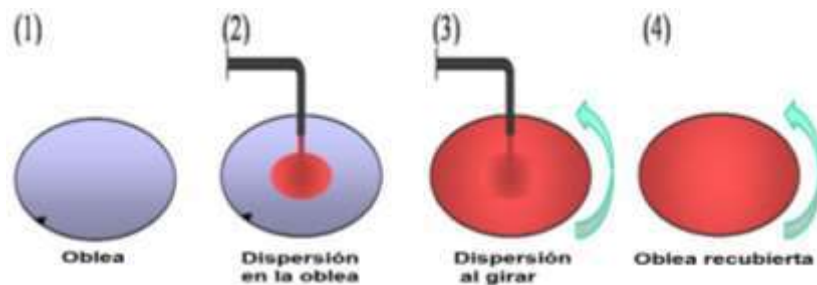


Figura 2.8. Proceso de recubrimiento por spin-coating.

2.4 Sol-Gel

El proceso sol-gel (Figura 2.9) es una ruta química que permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un

tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada [16], [28]–[31].

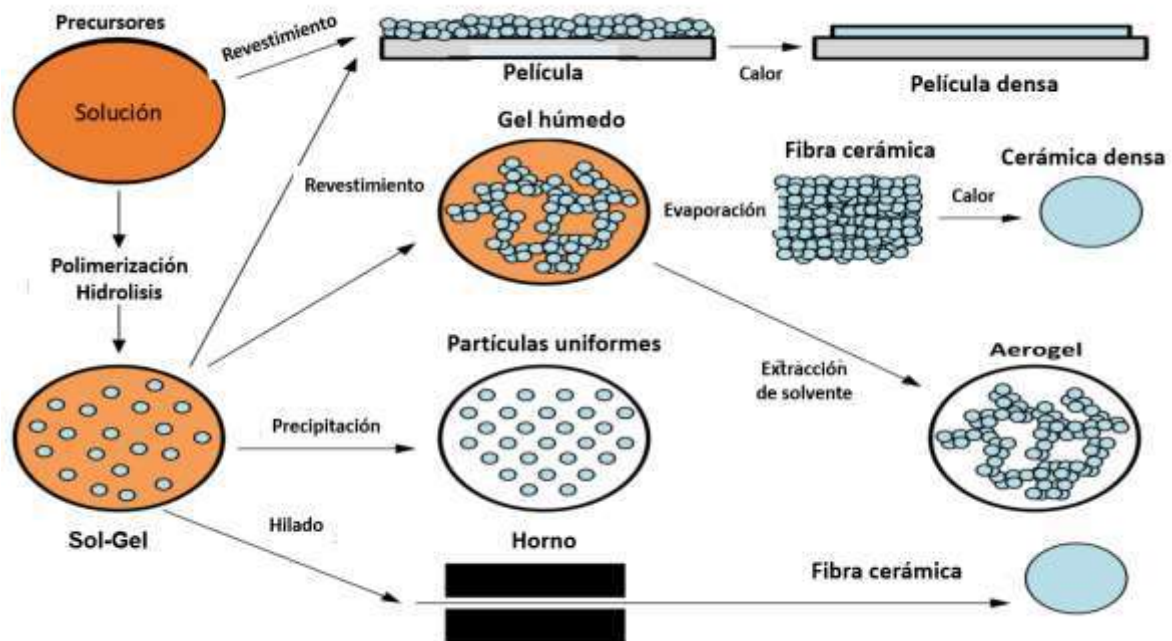


Figura 2.9. Diagrama esquemático de ruta química sol-gel para obtención de recubrimientos y polvos.

2.5 Dispositivos optoelectrónicos

El uso de los semiconductores en la actualidad tiene una amplia gama de aplicaciones, entre las cuales destaca su utilización en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Esta clase de dispositivos permiten convertir señales ópticas en señales electrónicas o viceversa estos dispositivos se derivan en 3 clases:[32], [33].

- Fotodetectores.
- Dispositivos generadores de luz.
- Celdas solares.

2.5.1 Fotodetectores

- **Fotodiodo:** Es un semiconductor construido con el tipo de unión P-N, este elemento es sensible a la presencia de luz visible e incluso infrarroja, está

construido de modo tal que la luz pueda alcanzar la juntura P-N y generar portadores debido al efecto fotoeléctrico. De este modo, se producirá una corriente eléctrica proporcional a la intensidad de la luz incidente (Figura 2.10). El funcionamiento del fotodiodo radica en la separación de los pares electrón-hueco generados por la radiación que atraviesa la zona desierta de la juntura P-N. El campo eléctrico presente en la juntura es el que evita una rápida recombinación de los pares generados, que son arrastrados hasta las regiones de conducción generando así una corriente eléctrica.

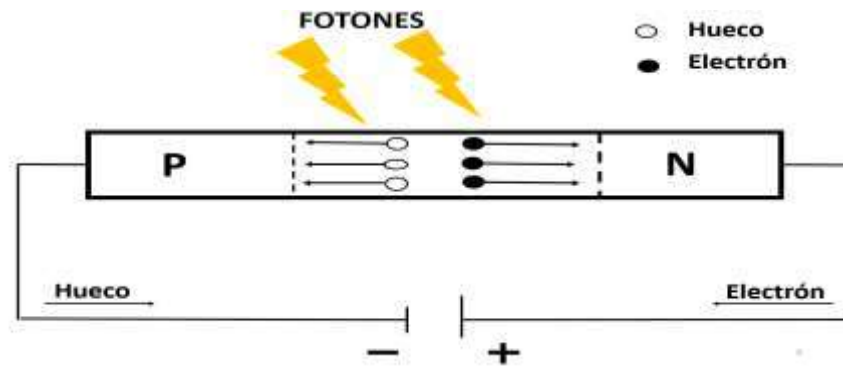


Figura 2.10. Esquema interno de un fotodiodo.

- **Fototransistor:** Un fototransistor es un elemento electrónico que se basa en la luz como el mecanismo de control de compuerta y regulador de corriente. La mayoría de los fototransistores se fabrican con forma de un transistor, lo que significa que se utiliza una estructura de base-colector-emisor. La principal diferencia es que el material semiconductor base está diseñado para que sea sensible a una fuente de iluminación. A medida que los fotones entran en la estructura base, se convierten en un flujo de corriente, estos dispositivos se utilizan en muchos circuitos eléctricos que tienen importantes sensibilidades a la luz. Esto puede incluir alarmas de incendio y equipos de computadora como reproductores de CD o dispositivos infrarrojos.

Optoacoplador: Un optoacoplador es un componente electrónico el cual se utiliza como transmisor y receptor óptico es decir pueden transmitir de un punto a otro una señal eléctrica sin necesidad de conexión física ni cables

(por el aire), mediante una señal luminosa, Por lo que también se llaman opto Interruptor la Figura 2.11 muestra el funcionamiento interno de este al recibir la señal.



Figura 2.11. Funcionamiento básico de un optoacoplador.

- **Fotorresistencia:** Una fotorresistencia es un componente electrónico cuya resistencia disminuye con el aumento de intensidad de luz incidente. Un fotorresistor está hecho de un semiconductor de alta resistencia. Si la luz que incide en el dispositivo es de alta frecuencia, los fotones son absorbidos por la elasticidad del semiconductor dando a los electrones la suficiente energía para saltar la banda de conducción. El electrón libre que resulta (y su hueco asociado) conduce electricidad, de tal modo que disminuye la resistencia. Un dispositivo fotoeléctrico puede ser intrínseco o extrínseco. En dispositivos intrínsecos el fotón debe tener bastante energía (longitud de onda corta) para excitar a los electrones. Los dispositivos extrínsecos tienen impurezas agregadas, que permiten que fotones con menor energía (es decir, de mayor longitud de onda) provoquen variaciones en la resistencia del dispositivo.

2.5.2 Dispositivos generadores de luz

- **Diodo emisor de luz:** El diodo emisor también conocido como LED es un dispositivo semiconductor, el cual emite luz cuando se polariza de forma directa. El color (longitud de onda) depende del material semiconductor empleado en la construcción del diodo y puede variar

desde el ultravioleta, pasando por el visible, hasta el infrarrojo. El funcionamiento físico se basa en que al recombinarse un electrón con un hueco se libera energía. Esta energía se puede manifestar en forma de calor, pero también se puede manifestar mediante la emisión de un fotón, con una amplitud, una dirección y una fase aleatoria.

2.5.3 Celdas fotovoltaicas

Una celda solar al igual que los fotodetectores es sensible a la luz solar, el cual a partir de partículas luminosas genera el efecto fotoeléctrico y así genera una fotocorriente para crear flujo de electrones [34].

2.5.3.1 Efecto fotovoltaico

La Figura 2.12 muestra el efecto fotovoltaico (EFV) el cual transforma la luz solar en electricidad. La luz solar está compuesta por fotones, o partículas energéticas. Estos fotones son de diferentes energías, correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar. Cuando los fotones inciden sobre una célula, pueden ser reflejados o absorbidos, sin embargo, solamente los fotones absorbidos generan electricidad. El efecto fotovoltaico ocurre cuando los fotones de luz incidente son absorbidos por el material, provocando que los electrones de los átomos pasen de la banda de conducción a la banda de valencia, donde pueden escapar más fácilmente por la acción de un voltaje asociado y formar una corriente en un circuito eléctrico [35].

Los materiales utilizados en la fabricación de las células fotovoltaicas son los semiconductores. La principal propiedad de este tipo de materiales es que la energía necesaria para separar a ciertos electrones de su núcleo es similar a la energía de los fotones que constituyen la luz solar [36], [37].

la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio [39].

El fenómeno de la difracción puede describirse mediante la Ley de Bragg, la cual se ejemplifica en Figura 2.13, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$\lambda = 2d \operatorname{Sen} \theta$$

Donde:

λ = longitud de onda del rayo incidente.

d = distancia entre dos planos cristalinos A y B.

θ = ángulo formado entre el haz incidente y el haz difractado.

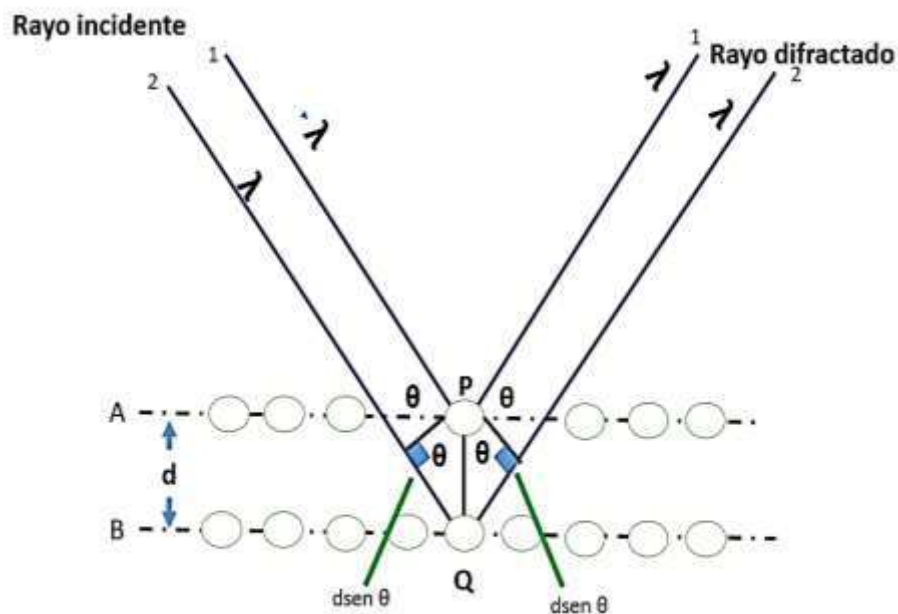


Figura 2.13. Esquema del principio de difracción de rayos x.

2.6.3 Ciclo de histéresis ferroeléctrica

Esta técnica permite conocer las propiedades ferroeléctricas de un material mediante la alineación de sus dominios ferroeléctricos al aplicar un campo eléctrico externo de

corriente alterna. De esta forma se obtiene un ciclo de histéresis ferroeléctrica el cual describe el comportamiento del material cuando se encuentra bajo la acción de un campo eléctrico externo. A partir de un ciclo de histéresis se pueden obtener valores de polarización máxima, polarización remanente y campo coercitivo [40].

2.6.4 Curvas I-V

La medición de curvas corriente - voltaje es la técnica que permite conocer el efecto fotovoltaico en materiales semiconductores, en la que el material se somete a una diferencia de potencial conocida la cual es independiente de la intensidad de la onda electromagnética incidente sobre el material. El efecto ocurre cuando los electrones inciden en la banda de valencia los cuales de acuerdo a su energía y band gap del material saltaran hacia la banda de conducción rompiendo la barrera de potencial para generar una eficiencia la cual será proporcional a la luz aplicada (ver Figura 2.14) [41], [42].

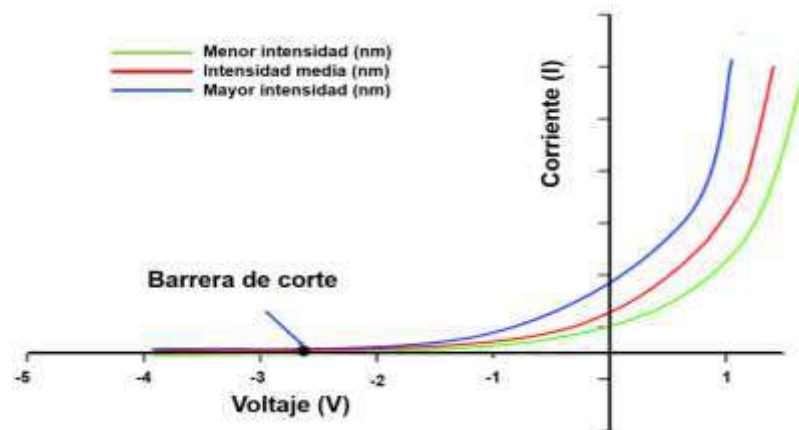


Figura 2.14. Relación entre la variación de potencial y fotocorriente.

2.6.5 Método de las cuatro puntas

Es el método más empleado para la resistividad en películas delgadas de materiales semiconductores. Esta técnica consiste en colocar cuatro puntas colineales en una configuración como lo que se observa en la Figura 2.15, separadas por una distancia del orden del espesor de la película de interés. Las puntas de los extremos son las

que proporcionan a la muestra una corriente constante conocida, mientras que las dos centrales miden la caída de voltaje [43]–[45].

Por la ley de Ohm, el valor de la resistencia de la película delgada (R), se obtiene como:

$$R = \frac{V}{I}$$

Donde:

R = resistencia dada en Ω .

V = voltaje dado en V .

I = corriente dada en A .

Sin embargo, se debe considerar un factor de corrección que varía de acuerdo a las condiciones de la medición.

$$k = \frac{\pi}{\ln 2} = 4.53$$

Donde:

K = factor de corrección.

Por lo que:

$$R = 4.53 \frac{V}{I}$$

Este valor también se relaciona con la resistividad, de la siguiente manera: que despejando R de la ecuación anterior.

$$\rho = R \frac{WxT}{L}$$

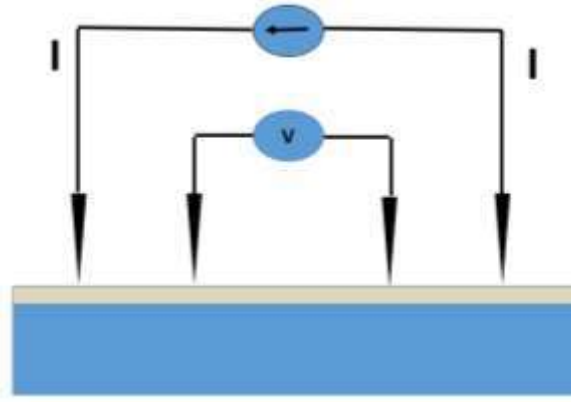


Figura 2.15. Configuración del método de cuatro puntas.

Donde:

L= largo de la muestra.

W= ancho de la muestra.

T= grosor de la muestra.

ρ = resistividad.

2.6.6 Reflectancia difusa

La reflectancia difusa es una técnica no destructiva que es ampliamente utilizada para la caracterización óptica de materiales, y en específico en la estimación de la llamada banda prohibida (band-gap). Esta técnica consiste en derivar las diferencias entre dispersión y absorción de luz como se ilustra en la Figura 2.16. La técnica es utilizada solo en caso de tener una superficie rugosa, es bien sabido que dependiendo de las características físicas de la superficie del material, así como de las longitudes de onda que inciden, es la cantidad y distribución de la energía radiante que este reflejará [46].

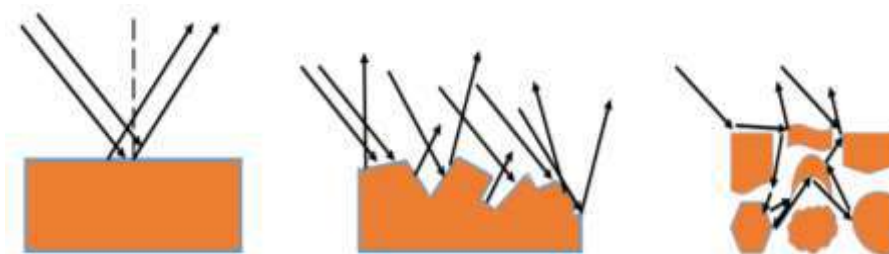


Figura 2.16. Diagrama interno sobre la incidencia de fotones reflejados.

2.6.7 Microscopia electrónica de barrido

La técnica de microscopia electrónica de barrido, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para esto el equipo cuenta con un filamento que es calentado para emitir un haz de electrones que ilumina la muestra como se muestra en la Figura 2.17, con diferentes detectores se recogen los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, obteniendo información de las formas, texturas, composición química, defectos, frontera de grano en un rango muy amplio desde el orden de μm hasta escala casi atómica [5], [47].

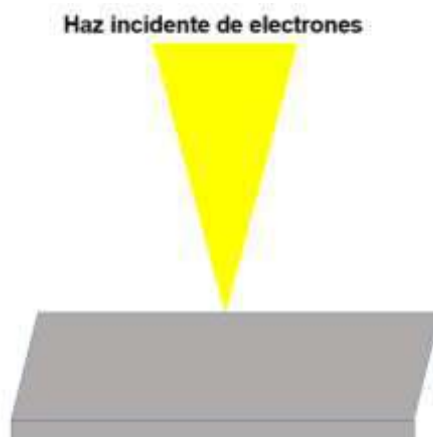


Figura 2.17. Volumen de interacción MEB.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 Proceso experimental

En este capítulo se describe detalladamente la metodología experimental que se siguió para la síntesis de BaTiO₃ Y BaTiO₃:Cu, preparación de las películas delgadas y su caracterización como se muestra en la figura 3.1.

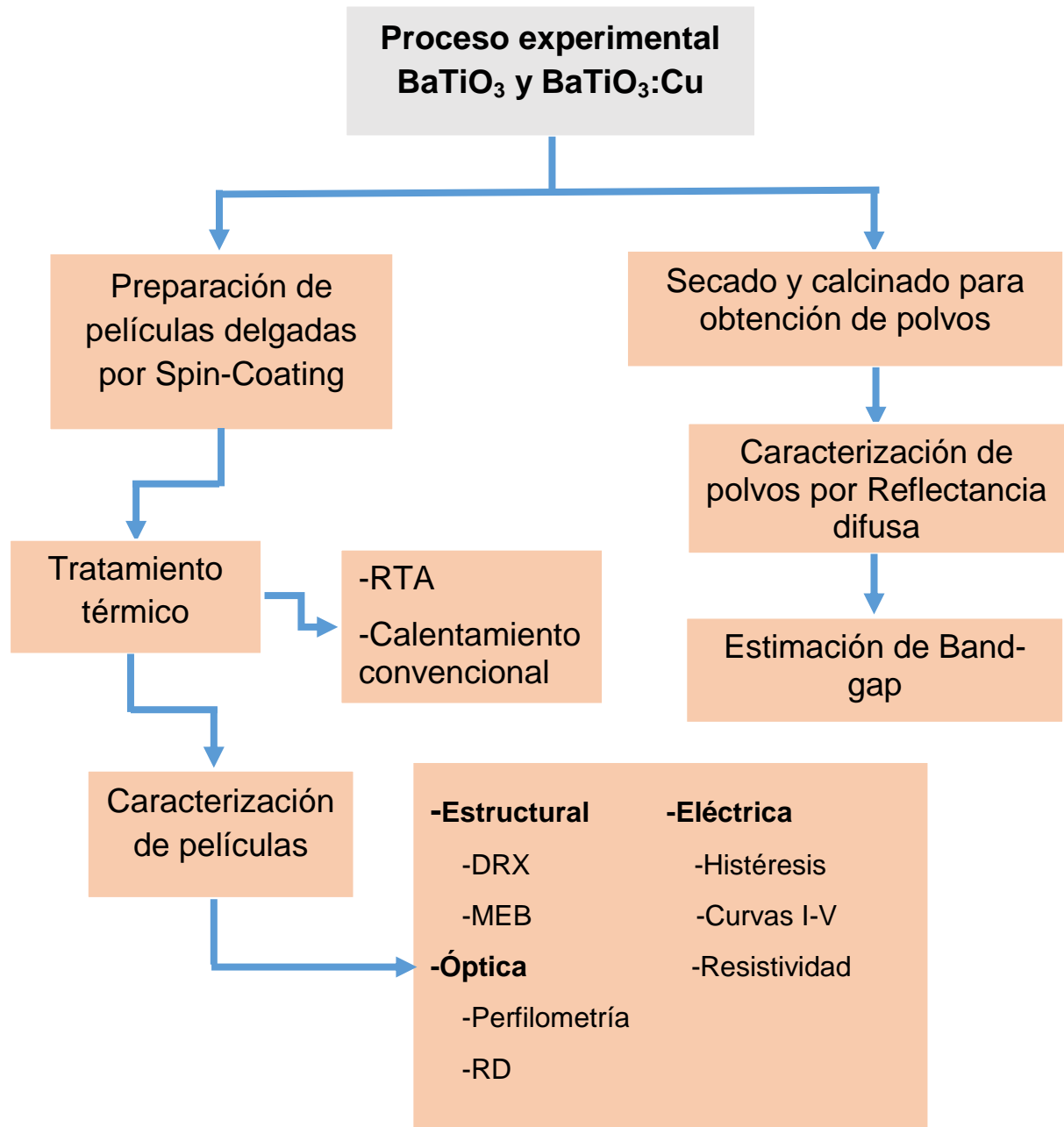


Figura 3.1. Proceso para la obtención de películas delgadas.

3.2 Síntesis de BaTiO₃ y BaTiO₃:Cu

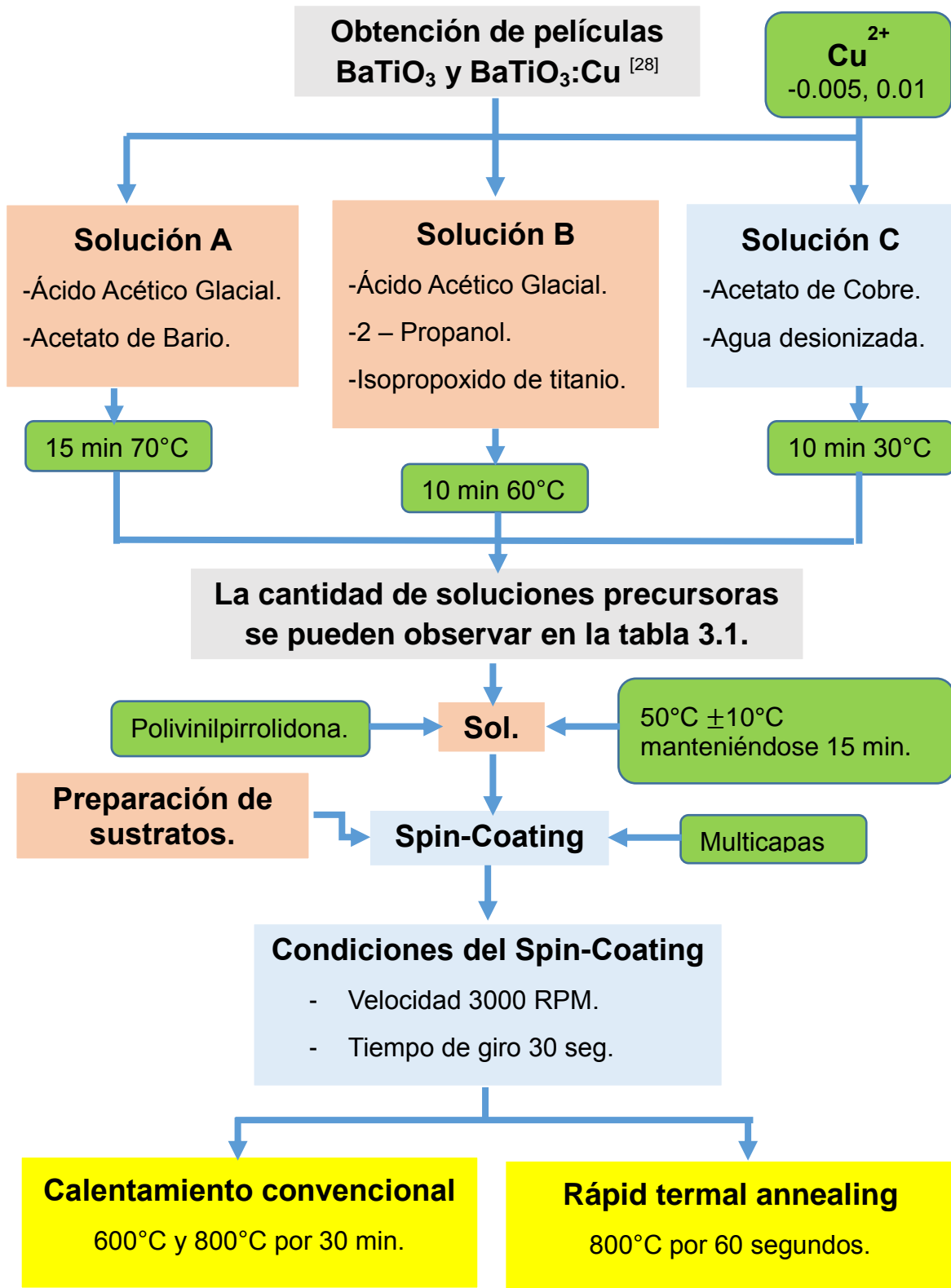


Tabla 3.1. Cantidades por solución para el BaTiO₃ y BaTiO₃:Cu.

BaTiO ₃	Formula	Solución		
		A	B	
Isopropoxido de titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti		6.5 mL	
2- Propanol	C ₃ H ₈ O		10 mL	
Ácido Acético Glacial	C ₂ H ₄ O ₂	10 mL	10mL	
Acetato de Bario ACS	C ₄ H ₆ BaO ₄	5.4932 gr		
Agua Desionizada	H ₂ O	15mL		
BaTiO ₃ :Cu	Formula	Solución		
		A	B	C
Isopropoxido de titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti		7.5mL	
2- Propanol	C ₃ H ₈ O		10 mL	
Ácido Acético Glacial	C ₂ H ₄ O ₂	10 mL	10mL	
Acetato de Bario ACS	C ₄ H ₆ BaO ₄	6.4049gr		
Agua Desionizada	H ₂ O			15mL
Acetato de cobre	(CH ₃ COO) ₂ Cu			0.0250gr
	*H ₂ O			0.0500gr

3.3 Condiciones y equipo de caracterización

3.3.1 Perfilometría

El espesor de las películas obtenidas se midió en un microscopio óptico 3D Contour GT (Figura 3.2). Antes de realizar cada medición fue necesario preparar cada una de las películas realizando su limpieza con etanol en el escalón, ya que con cualquier impureza, la probabilidad de que la medición sea exacta disminuye hasta en un 50%, afectado para posteriores análisis, para la medición se utilizó el objetivo 5 ya que este nos proporciona un mayor rango de visualización de la muestra.

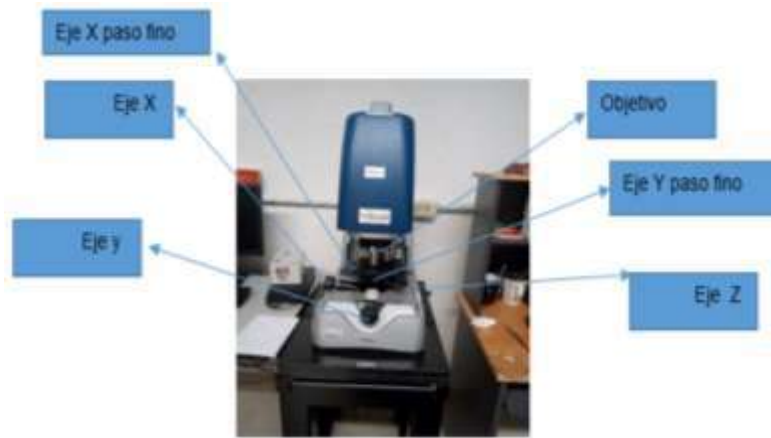


Figura 3.2. Interferómetro Bruker modelo ContourGT.

3.3.2 Difracción de rayos x

El equipo que se utilizó para hacer las mediciones se muestra en la Figura 3.3, el cual es un Difractómetro de rayos X marca Rigaku, las mediciones se realizaron con un tamaño de paso de 0.02° , una velocidad de escaneo de 5° por minuto, un ángulo de incidencia de 1° , un voltaje de operación del tubo de 40kV y una corriente de 30mA, los datos fueron procesados con ayuda de Jade 6 para la identificación de fase y estructura.

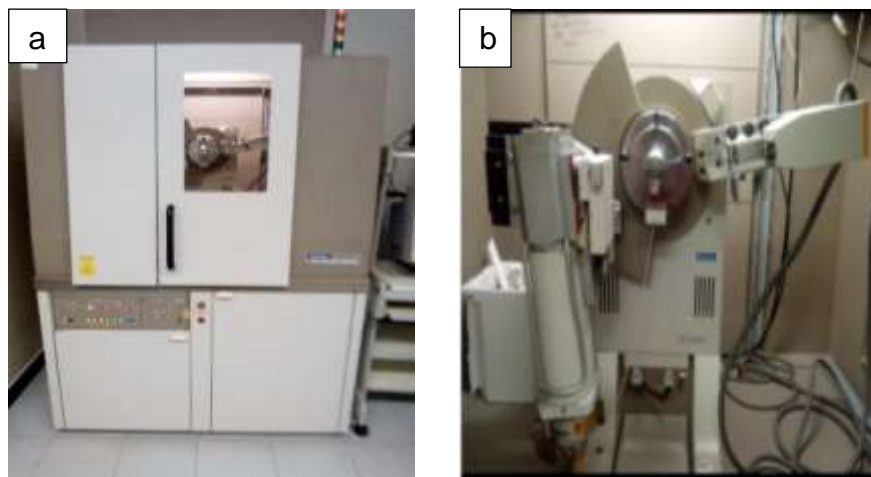


Figura 3.3. Equipo de difracción de rayos X: a) Rigaku. b) Interior del difractograma.

3.3.3 Histéresis ferroeléctrica

La medición de los ciclos de histéresis ferroeléctrica se realizaron utilizando un equipo Radiant Technologies Inc acoplado a una fuente de voltaje externa de 4000 V

marca TREK 609E-6, la cual se puede observar en la Figura 3.4 b. La fuente de voltaje externa se utiliza únicamente para la medición de muestras en volumen.

Para llevar a cabo la medición se aplicó un voltaje máximo de 1.2 V, con un tiempo de ciclo de 1ms equivalente a 1000 Hz, el perfil de voltaje fue cargado de un archivo externo en el cual se varió el voltaje de 0.2 en 0.2 hasta un voltaje máximo 1.2 V, Sobre los contactos se colocó una punta conductora para pasar el campo eléctrico la Figura 3.4 a, muestra la configuración para colocar las películas.

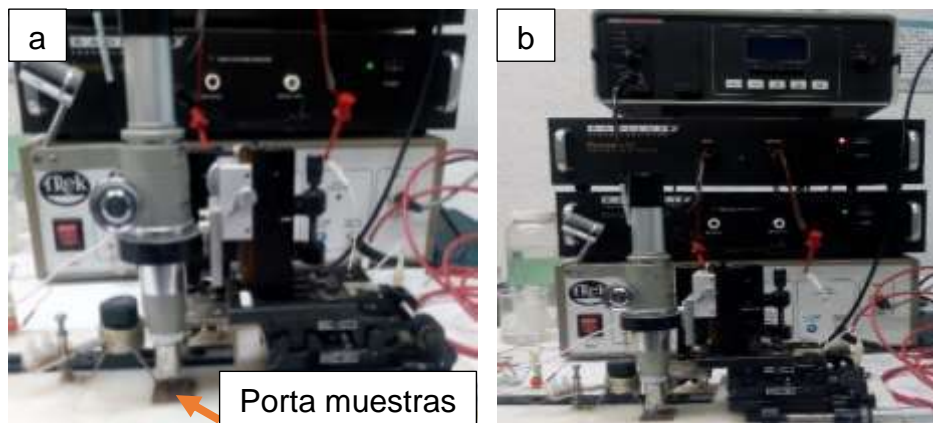


Figura 3.4. Equipo para medir curvas de histéresis. a) Arreglo para medir películas delgadas. b) Equipo Radiant Technologies Inc.

3.3.4 Reflectancia difusa

Para la obtención de las medidas se usó el equipo Ocean optics Inc First Photonics (Figura 3.5 a), el cual nos genera un haz de luz visible en el rango de 200-1000 nm, acoplado a un Ocean optics Inc QE65000 el cual detecta la señal reflejada, enviándola a un monitor para posteriormente procesarla y obtener el gap y absorbancia de cada muestra.

Para hacer la medición como primer paso se calcino la solución sol gel a una temperatura de 800°C durante dos horas usando el horno Felisa, posteriormente se usó un mortero con el fin de homogeneizar nuestro polvo (Figura 3.5 b).

Finalmente se colocó el polvo en el porta muestras haciendo incidir el haz de luz el cual nos arroja un porcentaje de reflectancia, por lo que este dato es analizándolo mediante la ley de Tauc $(\alpha hv)^2 (hv - E_g)$ donde α es coeficiente de

absorción o absorbancia obtenido por la ley de Kubelka-Munk $\frac{(1-R)^2}{2R}$, donde R es la reflectancia, λ es la longitud de onda en metros, $h\nu$ es la energía del fotón obtenida $h\nu=hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck $4.13567 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$ y C es la velocidad de la luz 300000000 m/s , lo cual se grafica $(\alpha h\nu)^2$ contra longitud de onda para obtener el gap, se multiplica elevado al cuadrado de acuerdo a lo reportado tenemos un gap directo [48], [49].

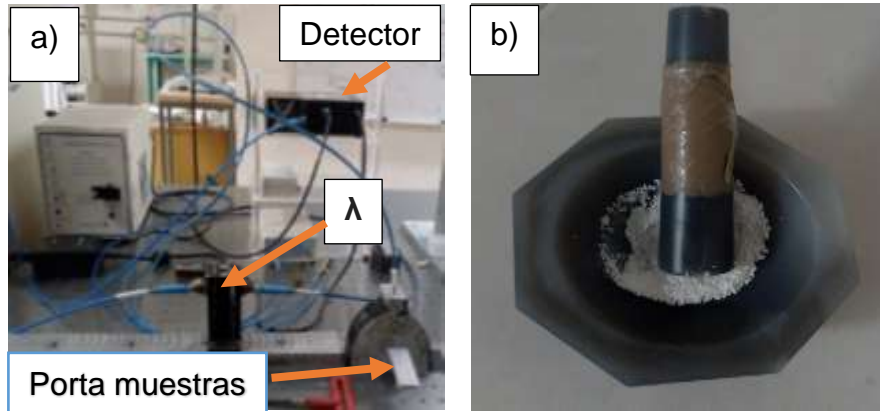


Figura 3.5. a) Equipo para medir reflectancia difusa. b) Mortero.

3.3.5 Curvas corriente voltaje (I-V)

La caracterización consistió en la medición de las curvas corriente contra voltaje (I-V) las cuales se realizaron en un equipo de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS que se muestra en la Figura 3.6. Las mediciones se realizaron en condiciones de oscuridad (sin incidencia de radiación), luz visible UV de 313 y 344 nm en un rango de voltaje de -5 a 5 V.

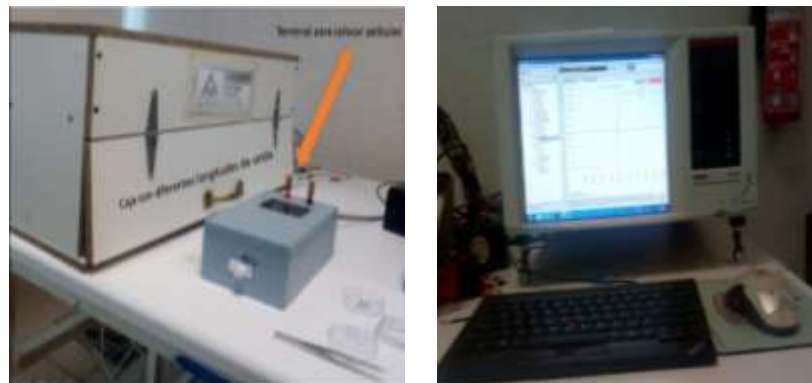


Figura 3.6. Equipo Keithley 4200-SCS de caracterización fotovoltaica.

3.3.6 Medición cuatro puntas

La resistividad de las películas fabricadas se calculó utilizando un equipo comercial DC Tektronix Pws4721 que se muestra en la Figura 3.7, el cual consta de una fuente generadora de voltaje, multímetro 3440^a y un porta muestra donde se encuentran las puntas metálicas. La técnica consiste en suministrar un voltaje y corriente conocida por las puntas externas mientras que en las internas se mide el voltaje inducido el cual es medido con el multímetro y analizado con las fórmulas descritas anteriormente.



Figura 3.7. Equipo de cuatro puntas para la determinación de la resistividad.

3.3.7 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para el análisis estructural solamente se realizó a las películas de BaTiO_3 tratadas en RTA 800 Y 850°C para observar su estructura y tamaño de grano. Lo cual para preparar la película y obtener la imagen primeramente se depositó, una capa de Oro sobre la superficie con el equipo DETON VACUUM que se muestra en la Figura 3.8 a. Una vez obtenida la capa conductora se llevó acabo la obtención de topografías de las diferentes muestras en el equipo SEM marca Philips Modelo ZL30ESESEM mostrado en la Figura 3.8 b.



Figura 3.8. a) DETON-VACUUM. b) Equipo SEM marca JSM-7610F.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 Análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y la discusión pertinente de la caracterización física de las películas delgadas ferroeléctricas de BaTiO_3 puro y $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$.

4.1.1 Perfilometría

El análisis óptico por perfilometría se realizó con la finalidad de conocer la topografía de las películas fabricadas, así como su espesor. En la Figura 4.1 se pueden observar las imágenes que corresponden al escalón de una película de BaTiO_3 y la rugosidad. En la Figura 4.2 se observan comparativamente las rugosidades y escalones de las películas dopadas con Cu, tanto $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ 0.005, como $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ 0.01. Aquí se aprecia que la adición de Cu incrementa el valor de la rugosidad promedio de las películas, siendo la película de BaTiO_3 puro la que exhibe una menor rugosidad, y la película de $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ 0.01 la que presenta mayor rugosidad. En la Tabla 4.1 se enlistan los valores de espesores de las películas antes y después de ser tratadas térmicamente, además de los valores de rugosidad para todas las películas fabricadas.

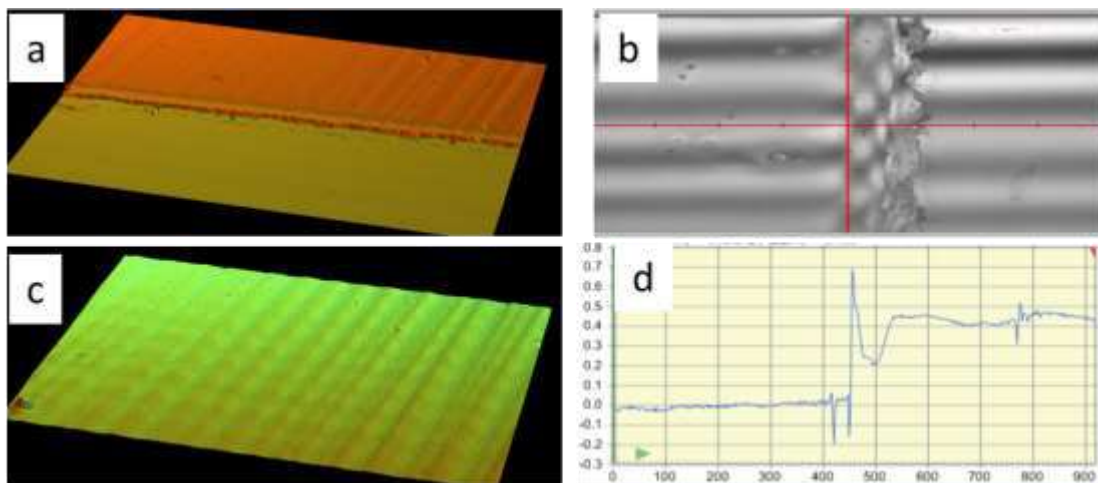


Figura 4.1. Películas de BaTiO_3 depositadas por spin coating. a) Escalón entre sustrato y película. b) Líneas de interferencia. c) Rugosidad. d) Escalón antes del tratamiento.

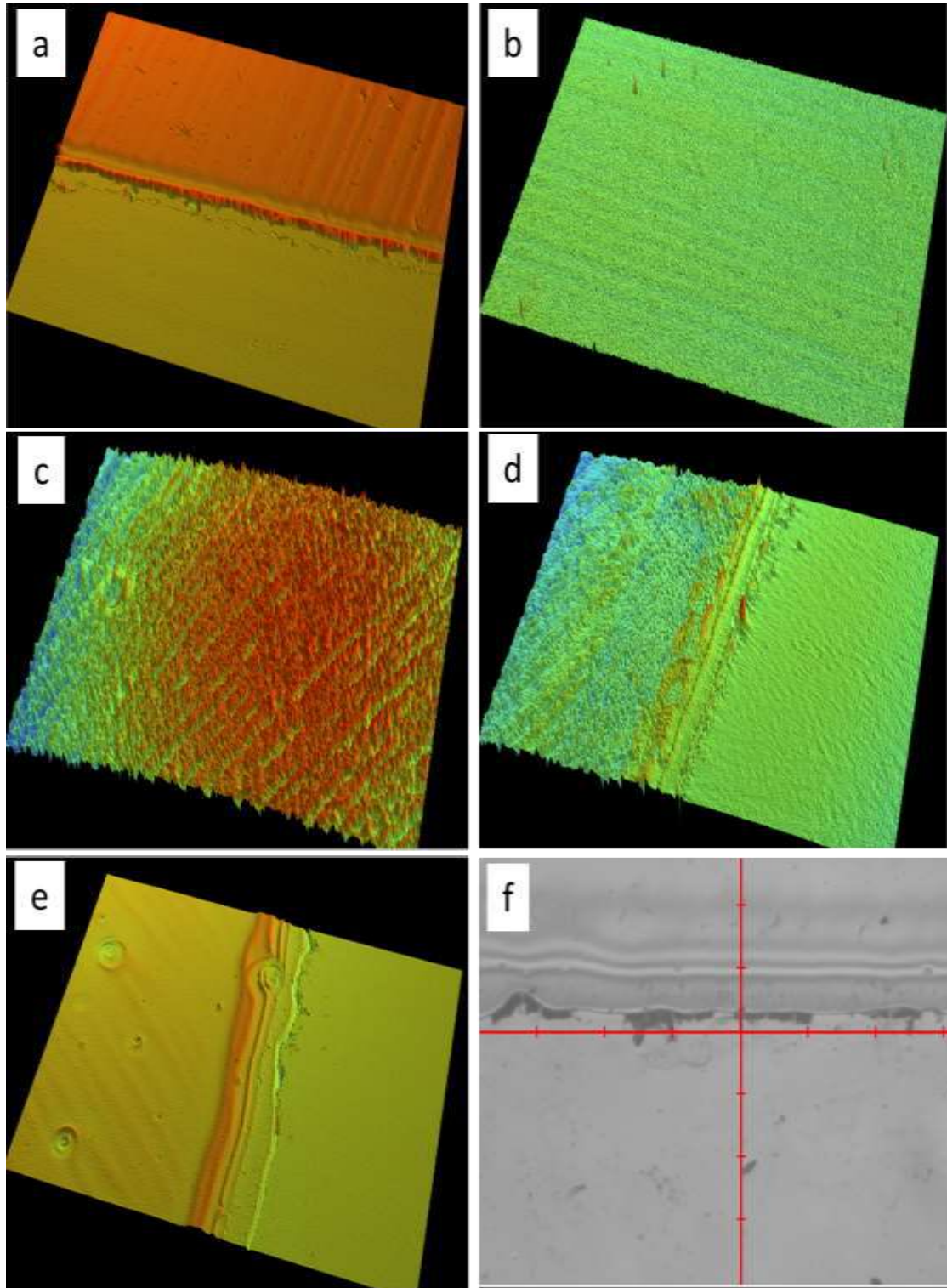


Figura 4.2. Películas de BaTiO₃:Cu 0.005 y 0.01. a) Diferencia entre sustrato y película. b) Rugosidad para películas de BaTiO₃:Cu 0.005. c) Rugosidad promedio para BaTiO₃:Cu 0.01. d) Muestra de sustrato y película. e) Muestra de imperfección creado al arrojar gota en películas dopadas. f) Escalón mostrando su respectiva línea de interferencia.

Tabla 4.1. Mediciones espesor promedio antes y después del tratamiento térmico y rugosidad de las películas.

Películas	Antes del tratamiento	Después del tratamiento	Densificación	Rugosidad promedio Ra
BaTiO ₃	350 nm	203 nm	147 nm	15 nm
BaTiO ₃ :Cu 0.005	360 nm	215 nm	145 nm	17 nm
BaTiO ₃ :Cu 0.01	360 nm	227 nm	133 nm	20 nm

En La Figura 4.3 se muestran los análisis de espesor de la superficie de las películas delgadas de BaTiO₃ puro mediante la utilización de una escala de colores que es dependiente de la profundidad de la superficie. Según la escala de colores se puede observar que las áreas en color azul pertenecen al sustrato del material, y que al mismo tiempo es la zona de mayor profundidad. Por otro lado, el escalón o el inicio de las películas delgadas se puede observar como una zona de transición en color verde mayormente, la cual puede visualizarse como un espesor intermedio. En contraste, la zona que aparece en color rojo es la zona de mayor espesor y corresponde al interior de la película. La homogeneidad de color indica un espesor constante, así como la ausencia de imperfecciones.

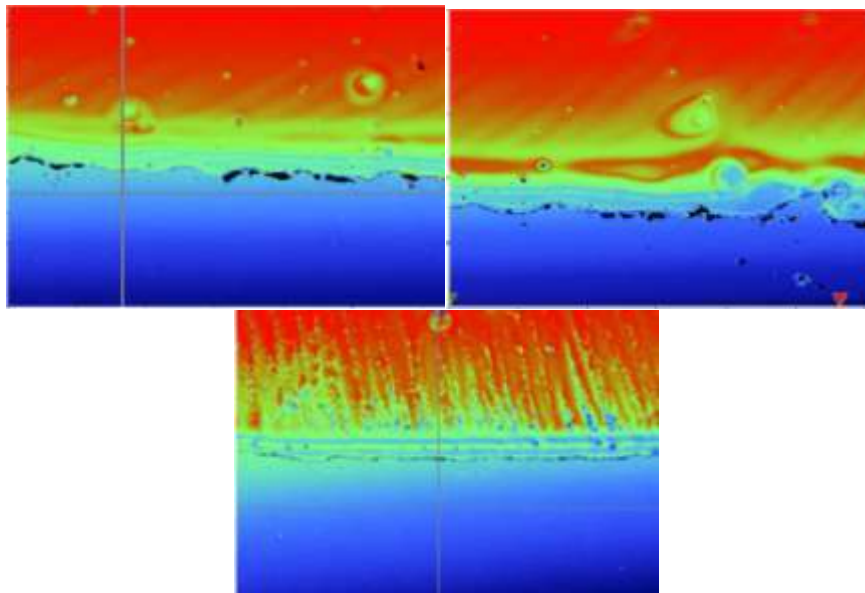


Figura 4.3. Películas de ambos compuestos mostrando imperfecciones en los extremos del sustrato los cuales indican donde existe menor espesor.

4.1.2 Reflectancia difusa

En las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se observan los gráficos de la absorbancia y el band-gap para las muestras BaTiO_3 , $\text{BaTiO}_3:0.005\text{Cu}$ y $\text{BaTiO}_3:0.01\text{Cu}$, respectivamente. La absorbancia, o en su defecto, el coeficiente de absorción, que es proporcional a la absorbancia, fue estimado mediante la relación de Kubelka-Munk. Posteriormente, los datos obtenidos fueron utilizados para realizar el cálculo del band-gap mediante la ecuación de Tauc. Comparativamente, se pueden observar que la adición e incremento del Cu^{2+} tiene un efecto evidente en la magnitud del band-gap, disminuyendo de un valor inicial de 3.54 eV para el BaTiO_3 puro, hasta 3.50 y 3.47 eV para las muestras dopadas con 0.005 y 0.01 de Cu^{2+} . Esta reducción del band gap nos indica que la absorción de radiación de los materiales dopados se recorre hacia longitudes de onda mayores y más cercanas a la longitud del espectro visible.

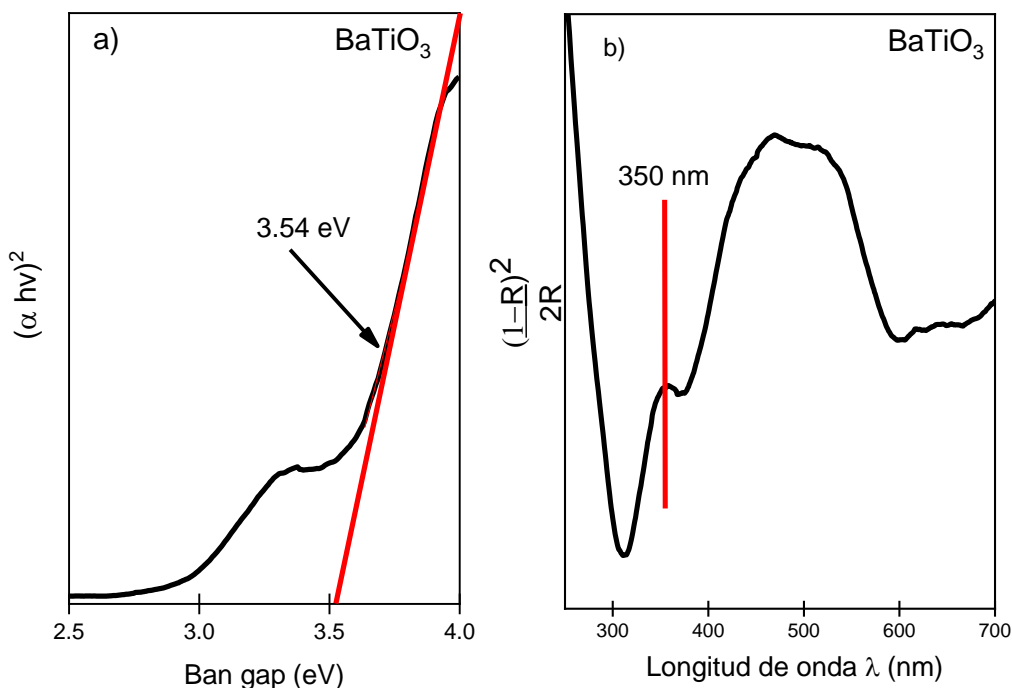


Figura 4.4. Reflectancia difusa a partir de polvo de BaTiO_3 . A) Ban gap y b) Absorbancia.

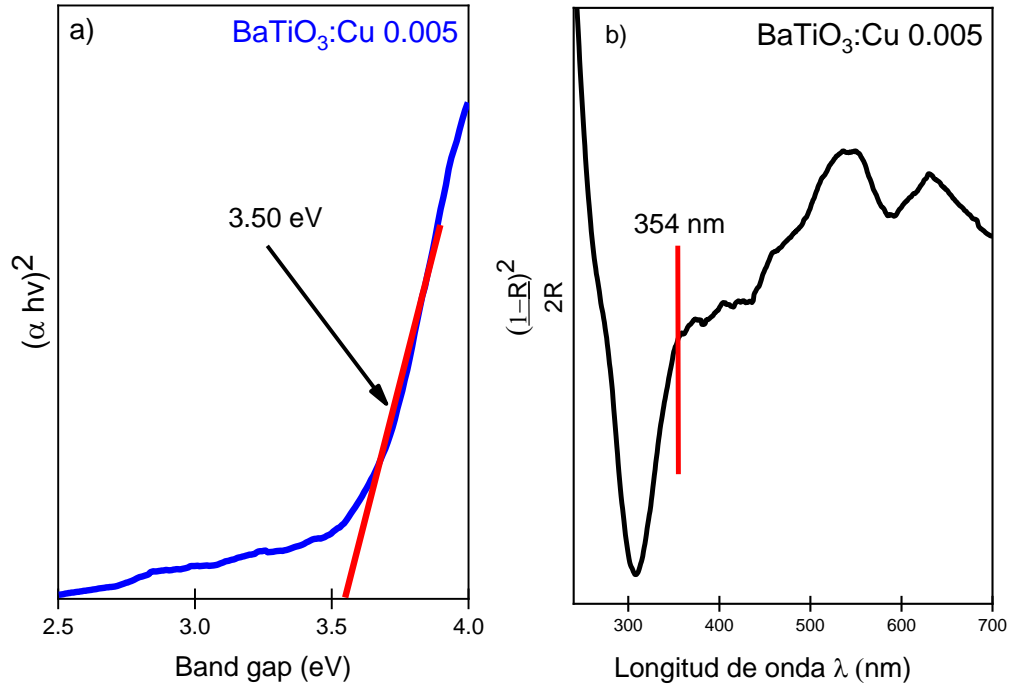


Figura 4.5. Polvo de BaTiO₃:Cu 0.005. a) Band gap y b) Absorbancia.

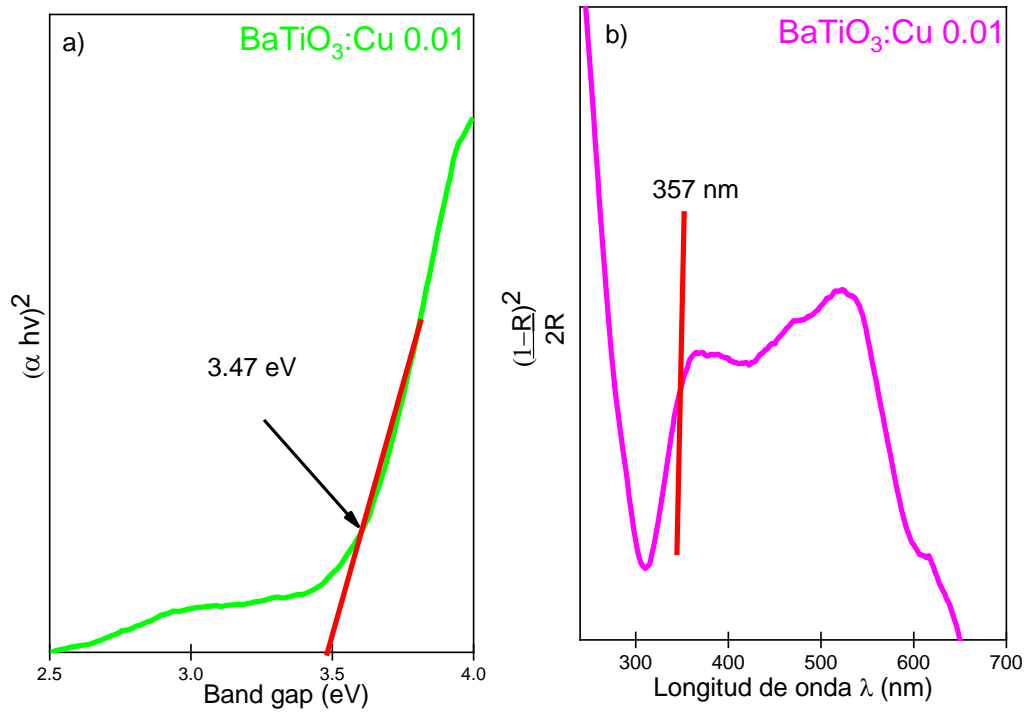


Figura 4.6. Reflectancia para polvo de BaTiO₃:Cu 0.01. a) Ban gap. B) Absorbancia.

4.1.3 Difracción de rayos X

En la Figura 4.7 se muestran los análisis de DRX de las películas de BaTiO_3 puro sobre sustratos de vidrio/ITO tratadas térmicamente a 800 y 850 °C mediante la técnica de RTA. Ambas películas muestran una estructura cristalina puramente tetragonal como lo dicta la aparición de las reflexiones (001), (101), (111), (002), (201) y (211) en buena concordancia con la tarjeta cristalográfica de referencia PDF#05-0626. Paralelamente, se pueden observar reflexiones adicionales asociadas con el sustrato de ITO, las cuales fueron identificadas como los planos (211), (222), (400) y (411) de la tarjeta cristalográfica de referencia PDF#06-0416.

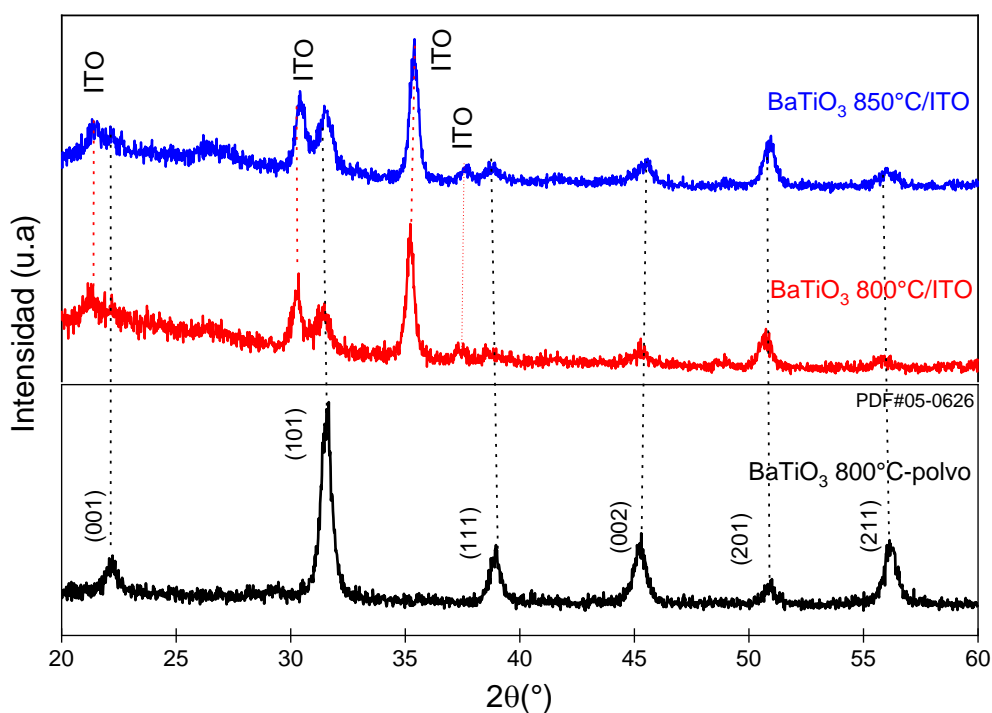


Figura 4.7. Obtención de DRX de las películas de BaTiO_3 tratadas en RTA y depositadas sobre vidrio recubierto con ITO.

En la Figura 4.8 se presentan los patrones de DRX correspondientes a las películas fabricadas de BaTiO_3 y $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ 0.01 sobre sustratos de cuarzo/ITO. A diferencia de las películas preparadas sobre sustratos de vidrio/ITO estas fueron tratadas térmicamente a 800°C mediante calentamiento convencional por un tiempo de 30 min. Ambas composiciones muestran la estructura cristalina tetragonal con la aparición de reflexiones (001), (101), (111), (002), (201) y (211) identificadas con la

tarjeta de referencia PDF#05-0626 sin embargo aparece una reflexión no perteneciente a la estructura tetragonal del BaTiO₃ la cual fue identificada como un óxido de estaño como lo dicta la reflexión (110) de la tarjeta cristalográfica de referencia PDF#41-1445.

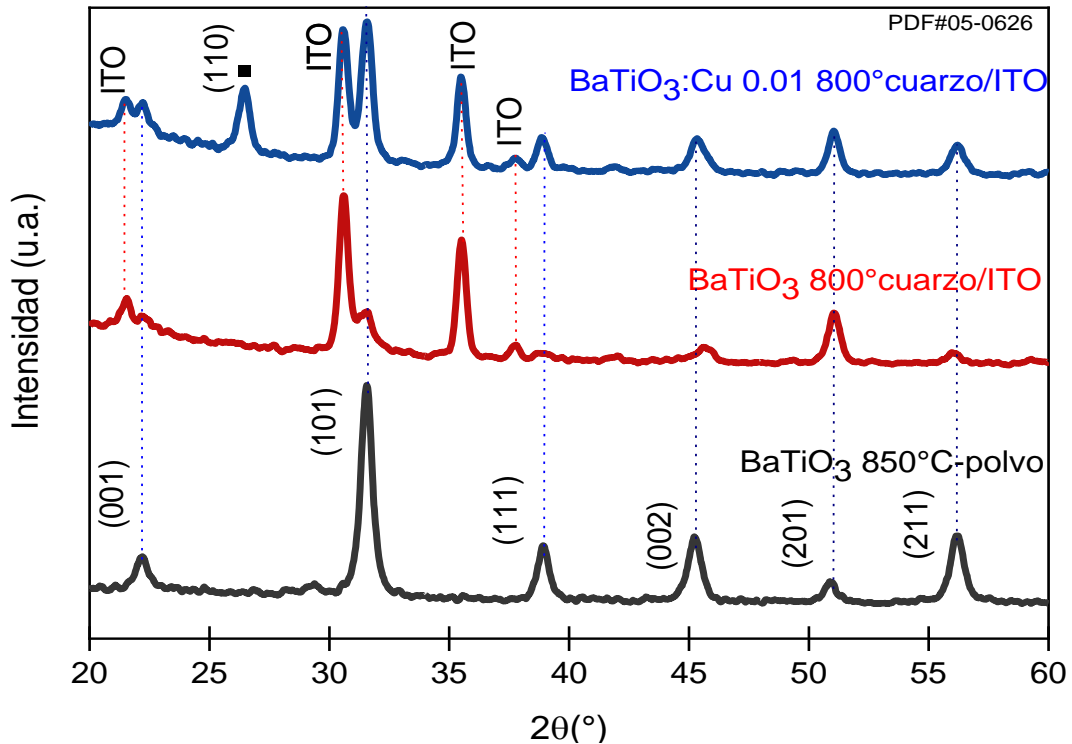


Figura 4.8. DRX para películas de BaTiO₃ Y BaTiO₃:Cu 0.01 tratadas convencionalmente a 800°C.

La Figura 4.9 muestra los difractogramas para las películas BaTiO₃ y BaTiO₃:Cu 0.005 en sustratos de cuarzo/ITO tratadas térmicamente a 800°C y 600°C por calentamiento convencional por un tiempo de 30 min . Aquí se observa que en ambos casos los espectros obtenidos coinciden con la estructura tetragonal identificada con la tarjeta cristalográfica de referencia PDF#05-0626, sin la presencia de fases secundarias. En este caso se evita la formación de fases no deseadas al disminuir la temperatura hasta 600 °C, lo cual nos indica que la formación de fases secundarias esta activada por la temperatura.

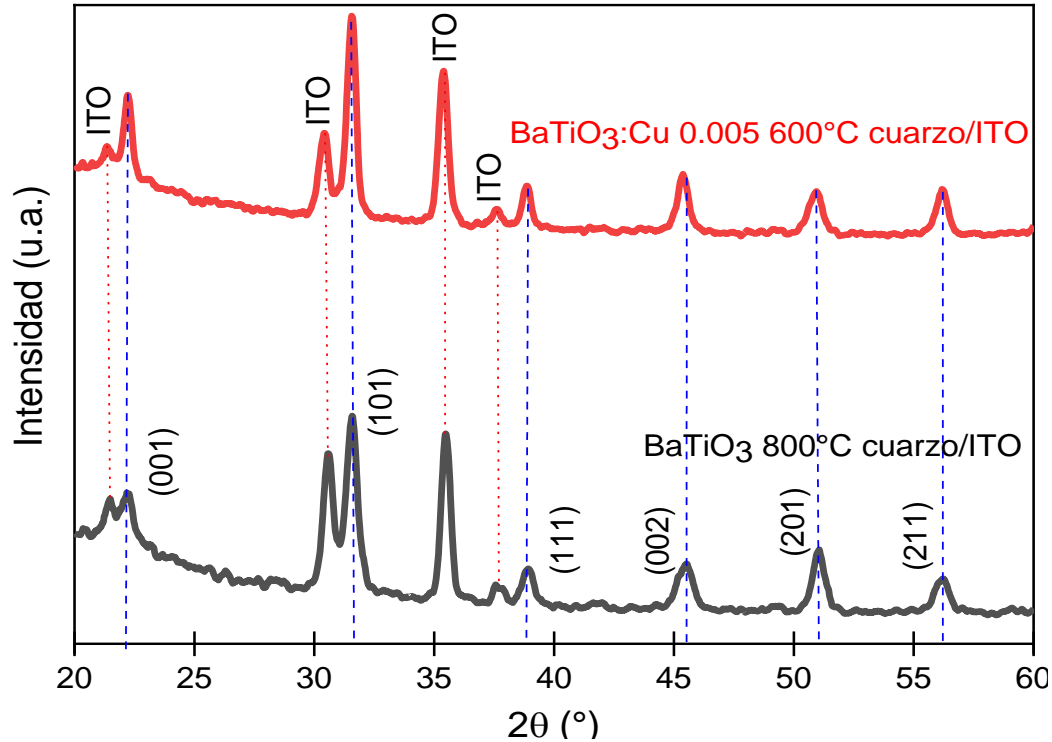


Figura 4.9. DRX obtenido para BaTiO₃ puro y BaTiO₃:Cu 0.005 a diferentes temperatura.

4.1.4 Microscopia electrónica de barrido

Las superficies de las películas de BaTiO₃ tratadas térmicamente en RTA a 800 °C durante 60s y depositadas sobre vidrio recubierto con ITO fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido y se observan en la Figura 4.10. En estas imágenes se pueden observar zonas con imperfecciones cristalinas como grietas y fracturas que probablemente se forman durante la etapa de secado al evaporarse el solvente. Por otro lado, las imágenes mostradas en la Figura 4.11 no muestran fracturas evidentes, lo que podría ser atribuido al incremento de la temperatura del tratamiento térmico, mejorando la densificación del material depositado. La microestructura no pudo observarse debido a que los tratamientos térmicos por RTA son demasiado cortos, en el orden de minutos o segundos, lo cual limita la difusión de masa entre los granos y por lo tanto, evita un crecimiento significativo de grano.

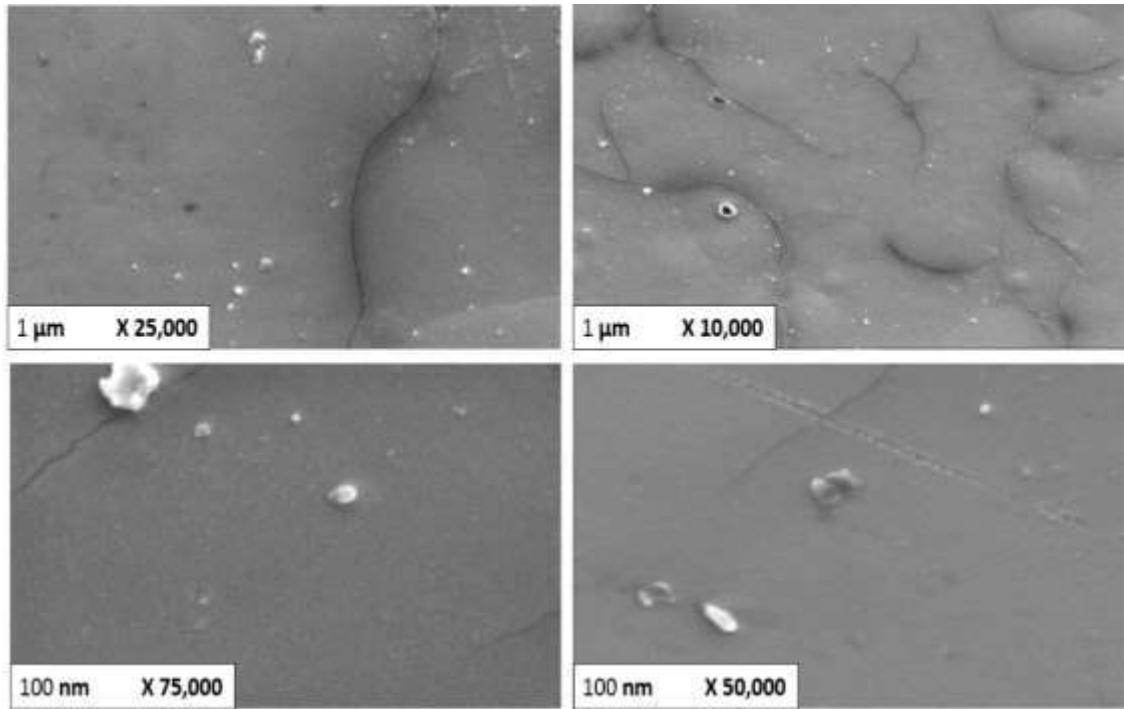


Figura 4.10. Película de BaTiO₃ tratada en RTA a 800°C por 60s. Topografía mostrada en MEB a diferentes escalas.

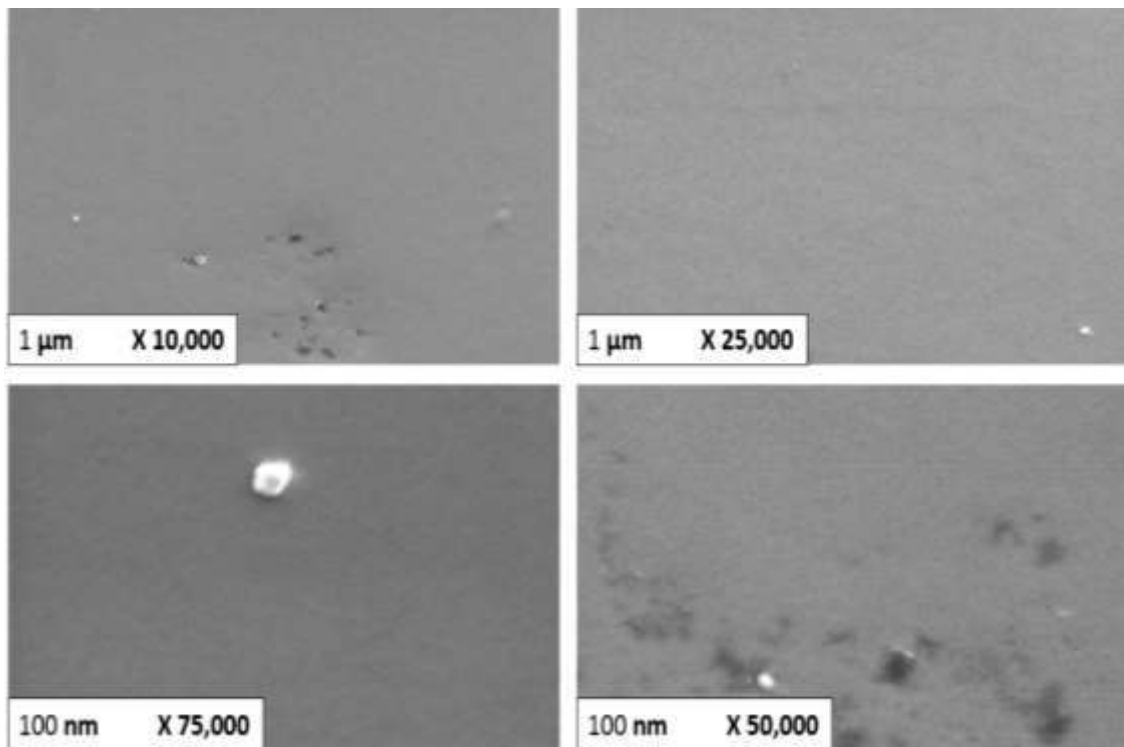


Figura 4.11. MEB, topografía visualizada a diferentes escalas para la película de BaTiO₃ tratadas a 850°C en RTA.

4.1.5 Análisis ferroeléctrico

En la Figura 4.12 a y 4.12 b se muestra el análisis de los ciclos de histéresis ferroeléctrica de las películas de BaTiO₃ puro depositada sobre sustratos de vidrio ITO con contactos de oro y de grafito, respectivamente. El tratamiento térmico para su densificación fue de 800°C por 60 s por la técnica de RTA. Por otro lado, el ciclo de histéresis mostrado en la Figura 4.12 c corresponde a la película de BaTiO₃ tratada a una temperatura de 850 °C por 60 s. Las condiciones de medición utilizadas fueron de 0.2 a 1.2 V para el voltaje aplicado y 1 ms de frecuencia. El comportamiento observado para todas las películas no corresponde a un ciclo de histéresis ferroeléctrico típico como el que se puede observar en el BaTiO₃ puro en materiales en volumen, sino que se observan ciclos semiesféricos. Este tipo de comportamiento ha sido reportado y explicado previamente por Li Jin y colaboradores [50]–[52], atribuyéndose a un resistor lineal, lo que significa que la resistencia o la capacitancia cambia con respecto al campo eléctrico. Para los resistores lineales el ciclo ferroelectrico es simetrico con respecto a los ejes de campo eléctrico y polarización como se parecia en la Figura 4.12. En el caso de estudio, este efecto en los ciclos de histeresis ferroelectrica puede estar asociado a la gran cantidad de defectos generados en el material, principalmente, porosidad y vacancias oxigeno generadas durante los tratamientos termicos de secado y densificacion de las películas.

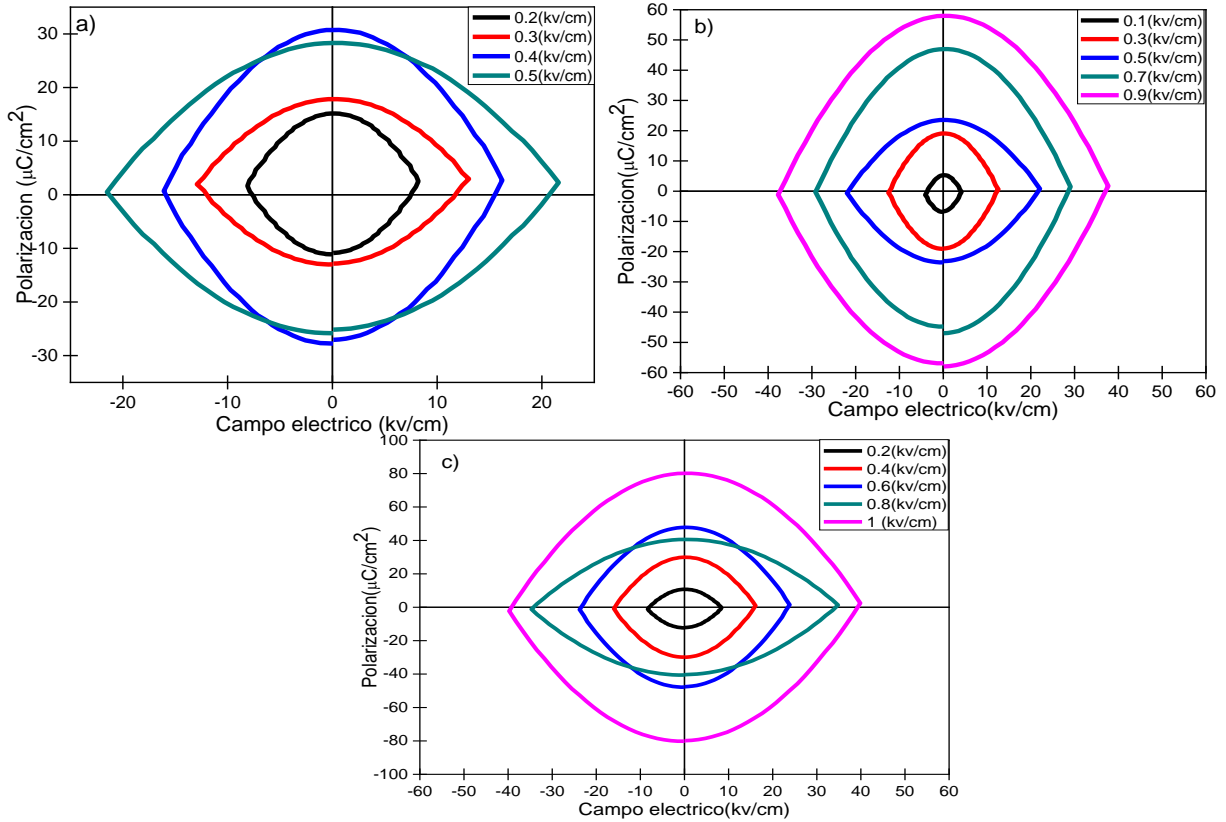


Figura 4.12. Histéresis ferroeléctrica de películas de BaTiO₃ tratadas en RTA. a) Contactos de Oro. B) Contactos de Grafito. C) Contactos de Grafito.

Para el análisis ferroeléctrico de las películas depositadas sobre laminillas de cuarzo recubiertas con ITO, y tratadas en horno convencional, se observó un comportamiento ferroeléctrico similar al de la Figura 4.12. Como se mencionó anteriormente, las películas delgadas pueden contener altas concentraciones de defectos cristalinos los cuales pueden ser minimizados mediante la aplicación de tratamientos térmicos más largos y mayor temperatura para aumentar la densificación del material, así como el uso de atmósferas de oxígeno que permitieran la difusión de oxígeno hacia las vacancias presentes en el material (ver Figura 4.13).

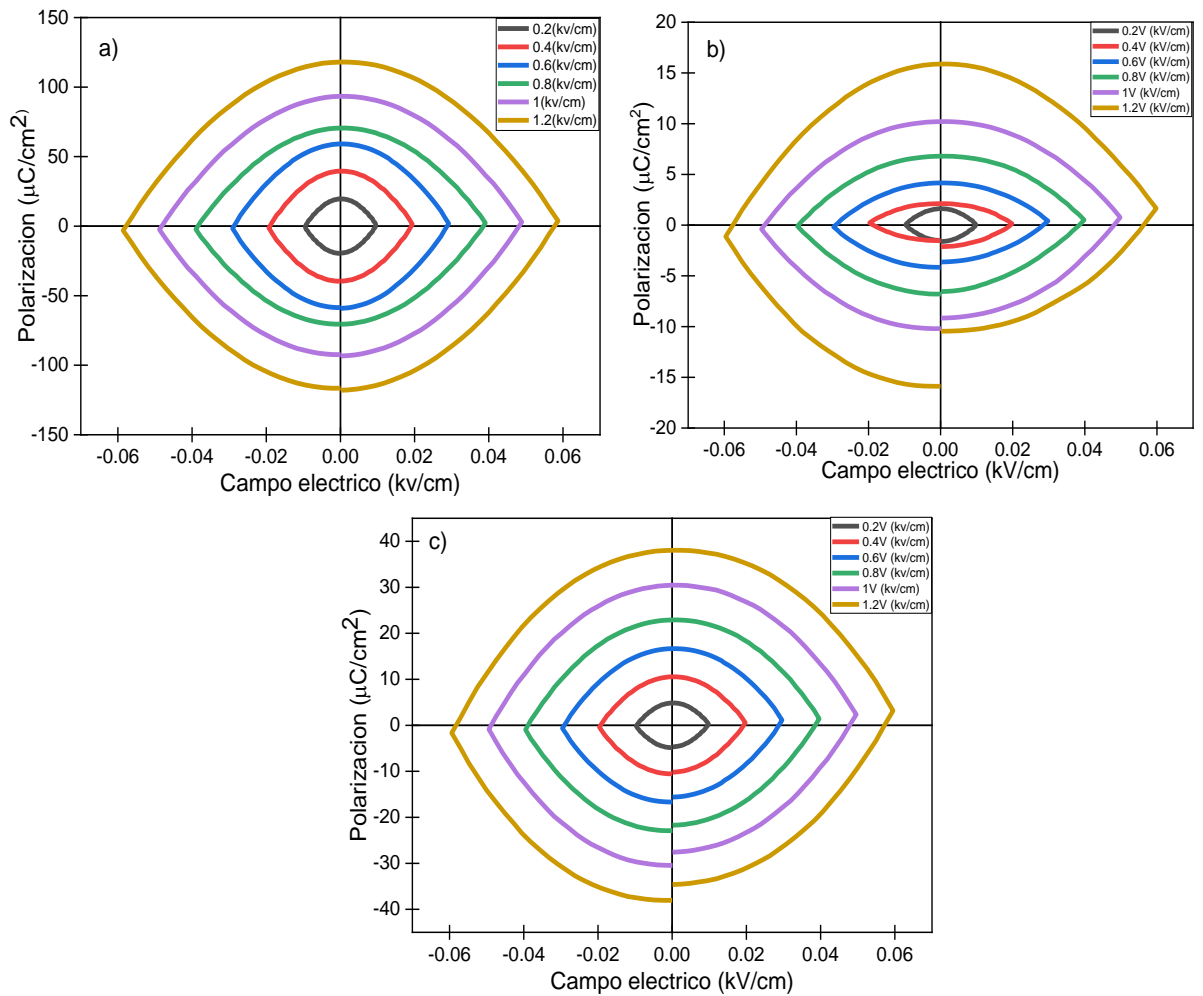


Figura 4.13. Histéresis ferroeléctrica de películas tratadas en horno convencional por 30 min. a) BaTiO₃ puro 800°C. b) BaTiO₃:Cu 0.005, 600°C. c) BaTiO₃:Cu 0.01, 600°C.

Para analizar el significado de las curvas mostradas anteriormente se realizó el análisis mostrado por H. Yan y colaboradores [40], donde se explica que contribuyen a conductividad eléctrica. La Figura 4.14 a, muestra la polarización eléctrica (P) usando la forma de onda triangular la cual muestra que conforme aumenta el campo eléctrico (E), la densidad de corriente (J) también esta aumentado esta se puede entender de acuerdo a la ley de Ohm la cual enuncia que la corriente (I) es directamente proporcional al voltaje (V). La Figura 4.14 b tiene contribución a la conductividad eléctrica ya que esta elimina el campo eléctrico interno permitiendo el flujo de dominios. Finalmente la Figura 4.14 c es atribuida al switch de dominios, corrientes de fuga y vacancias de oxígeno.

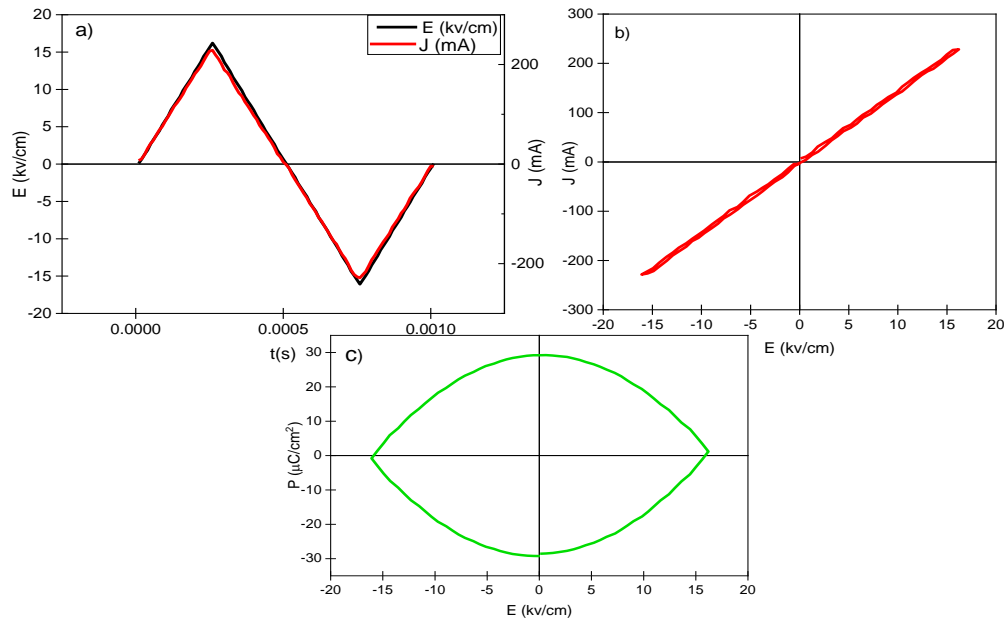


Figura 4.14. Medición de histéresis, para película de BaTiO_3 en RTA a 800°C , con contacto de Oro a un voltaje de 0.5 V. a) Campo eléctrico en función del tiempo y corriente en función del tiempo. b) Ciclo de histéresis de corriente eléctrica (J-E). c) Polarización eléctrica (P-E).

4.1.6 Curvas I-V

Los resultados de las curvas I-V se realizaron con el propósito de estudiar las propiedades fotovoltaicas de las películas fabricadas. Las mediciones realizadas se llevaron a cabo únicamente para las películas de BaTiO_3 puro debido a que las películas dopadas no presentaron señal fotovoltaica, lo que es probablemente asociado al incremento de defectos cristalinos (vacancias), lo que genera una película altamente conductiva. Por otro lado, las películas de BaTiO_3 procesadas por RTA a 800°C por 60 seg mostraron un efecto fotovoltaico activado por luz UV de distintas longitudes de onda. Las longitudes de onda que se utilizaron fueron de 313 y 340 nm, observándose diferentes comportamientos para las curvas I-V. En la Figura 4.15 se presentan las curvas de I-V medidas sin luz (dark) y con luz UV de 313 y 340 nm, iradiando la muestra simultáneamente. Aquí se puede observar que la curva I-V que corresponde a la medición con luz incrementa su corriente a voltajes positivos menores en comparación a la medición realizada sin luz. Por lo tanto, el BaTiO_3 es una opción viable que podría ser utilizado para la fabricación de fotodetectores de detección de radiación UV [53], [54].

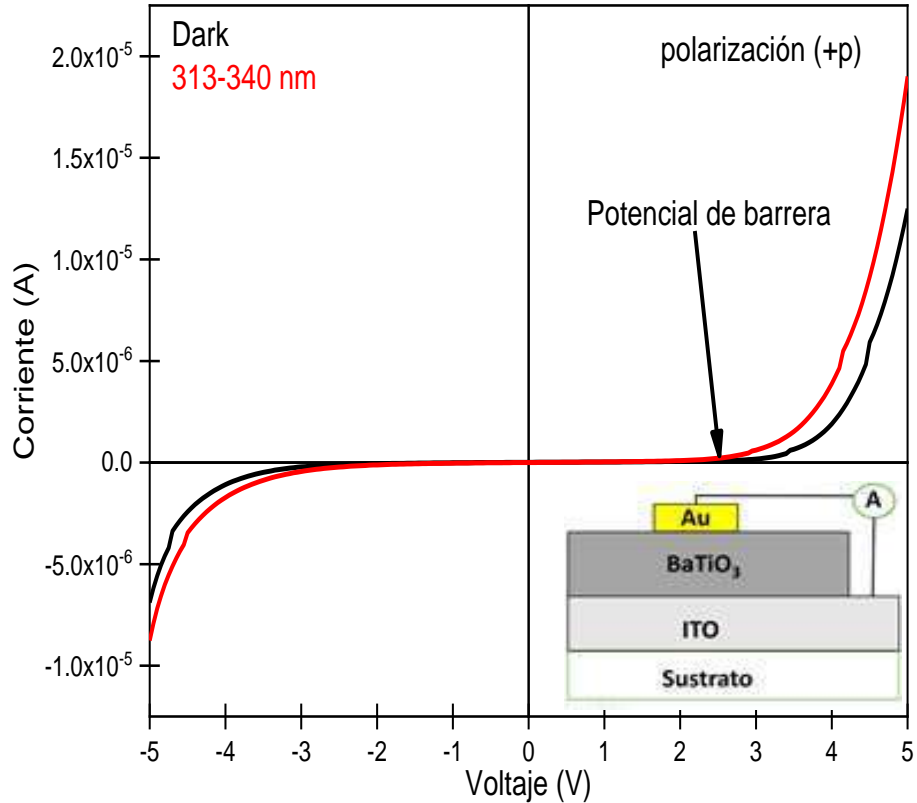


Figura 4.15. Curva (I-V) obtenida de película de BaTiO₃ tratada en RTA a 800°C polarizada en +P directa.

Adicionalmente, se realizó la medición de las curvas I-V de BaTiO₃ con las siguientes condiciones de iluminación: sin luz, 313 nm, 340 nm y la combinación de 313 y 340 nm. Los resultados demuestran que la señal fotovoltaica es afectada de diferente manera para cada una de las condiciones de medición, por lo cual el BaTiO₃ podría ser utilizado para la detección de diferentes longitudes de onda.

Otro efecto importante que se distingue en las curvas I-V de la Figura 4.16 es el efecto de la dirección de polarización, ya sea positiva o negativa (+P y P-). Observando el cuadrante positivo de la Figura 4.16 es evidente que la corriente generada incrementa de forma exponencial a un voltaje de aproximadamente 1 V, mientras que en el sentido contrario se necesita un voltaje de alrededor de 2 V para que se genere un flujo de corriente. Este fenómeno se atribuye a que la dirección de polarización y los campos internos del BaTiO₃ y los contactos se encuentran

alineados en la misma dirección, lo cual genera un campo eléctrico total mayor y por lo tanto un flujo de corriente a un voltaje menor.

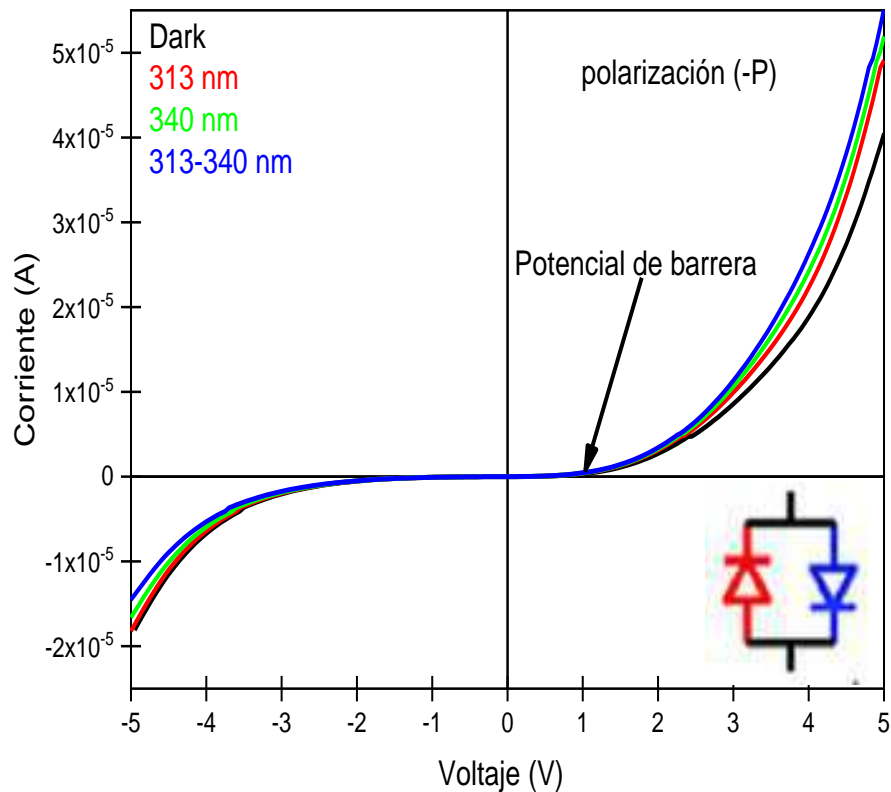


Figura 4.16. Curva (I-V) obtenida de película de BaTiO₃ tratada en RTA a 800°C polarizada en -P inversa.

4.1.7 Medición de resistividad

La resistividad de las diferentes películas de BaTiO₃ puro y dopado se midió a diferentes voltajes, y los resultados obtenidos se encuentran enlistados en la Tabla 4.2. Notablemente, la resistividad de todas las composiciones fue relativamente baja, incluyendo al BaTiO₃ puro, el cual es conocido por ser un material dieléctrico no conductor. Sin embargo, la gran concentración de defectos cristalinos asociados a los materiales base, incluyendo la adición de átomos dopantes, provoca una reducción adicional de la resistividad. Aunque para la fabricación de este tipo de dispositivos es de vital importancia que el material ferroeléctrico presente baja conductividad eléctrica, la utilización de óxidos conductores también tiene una amplia variedad de aplicaciones en otro tipo de dispositivos. Por lo tanto, según los

resultados de resistividad obtenidos (ver tabla 4.2), los materiales procesados podrían surgir como una opción viable para la fabricación de óxidos conductores de bajo costo, reemplazando incluso a materiales como el ITO y los óxidos conductores (FTO), de uso común y de costos elevados [8], [55], [56].

Tabla 4.2. Resistividad de las diferentes películas.

Voltaje (V)	Corriente (mA)	Voltaje inducido	BaTiO₃	BaTiO₃:Cu 0.005	BaTiO₃:Cu 0.01
10	0.006	0.5	0.0099	0.00309	0.00535
10	0.007	0.5	0.00848	0.00551	0.00459
10	0.007	0.5	0.00742	0.00482	0.00401
70	0.100	3.8	0.00451	0.00293	0.00244
60	0.100	3.2	0.0038	0.00247	0.00205
50	0.100	2.6	0.00309	0.00201	0.00167
Total promedio de resistividad Ω*cm			0.00620	0.00402	0.00335

CAPÍTULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Por medio de la ruta química del ácido acético por sol gel se prepararon soluciones de BaTiO_3 y $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ para realizar depósitos sobre sustratos de vidrio y cuarzo recubiertas con ITO, con un tiempo de preparación de la solución de 1h, la solución gelifica en un periodo de 1 hora es recomendable realizar el depósito por spin coating tan pronto como se obtenga la solución. Para obtener buenos recubrimientos se determinó que con un tratamiento térmico de 800°C durante 30 minutos es posible obtener películas de BaTiO_3 con la fase cristalina perovskita tetragonal.

En el caso del $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ se determinó que con un tratamiento térmico de 600°C durante 30 minutos es posible obtener películas con la fase cristalina perovskita tetragonal, las caracterizaciones realizadas a las películas de BaTiO_3 y $\text{BaTiO}_3:\text{Cu}$ son satisfactorias en cuanto a la fase cristalina esperada y sus propiedades estructurales, sin embargo la caracterización ferroeléctrica nos dice que es necesario tener mejores resultados en la estructura de las películas así como también un mejor manejo, debido a las fugas presentes en los ciclos de histéresis, que pueden ser atribuidas a cierta falta de homogeneidad en la superficie así como debido al manejo de la película durante el depósito. Con los tratamientos térmicos realizados las películas de 600 y 800°C es posible disminuir la rugosidad de las películas y de esta manera obtener mejores ciclos de histéresis con menores corrientes de fuga que las obtenidas durante la sintetización.

Mediante MEB se obtuvieron las imágenes de las películas donde se encontró que con un mayor número de capas es posible observar el tamaño de grano, lo que es recomendable obtener películas con un mayor espesor.

De acuerdo con el análisis óptico se observó que entre mayor es la concentración del cobre, el espesor aumenta, al igual que para la reflectancia conforme aumenta el dopaje absorbe en rangos mayores de energía, disminuyendo la brecha de energía prohibida.

Mediante el análisis eléctrico de cuatro puntas, se determinó que las películas son altamente conductoras por lo que su resistividad se encuentra en magnitudes de 10^{-3} Ohm-cm, lo cual lo hace un óxido conductor transparente, con potenciales aplicaciones.

Finalmente de acuerdo al análisis de sus propiedades las películas son candidatas para aplicaciones optoelectrónicas y dispositivos de conversión como las celdas solares.

5.1 Glosario

Ferroeléctricos: Materiales con una polarización instantánea.

Dipolo: Dos cargas de igual magnitud, pero de signo distinto separadas.

Estequiometria: Cálculo de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y productos en el transcurso de una reacción química.

Precursor: Compuesto químico para producir un nuevo compuesto.

Morfología: Estructura interna de un material color tamaño.

Piezoeléctrico: Material que genera en energía al aplicar un esfuerzo mecánico.

Piroeléctrico: Material que genera energía al aplicar esfuerzo mecánico o al hacer incidir una longitud de onda o calor.

Longitud de onda: Luz generada por el sol con diferente intensidad.

Absorbancia: Capacidad de un material con respecto a cuanta luz retiene.

Reflectancia: Luz que el material refleja.

Transmitancia: Energía solar que un material logra traspasar sin ser funcional.

Curvas histéresis: Comportamiento eléctrico sobre el material, cuanta carga retiene.

Resistencia: Oposición al flujo de electrones al moverse a través de un conductor.

Resistividad: Comportamiento de un material frente al paso de corriente eléctrica.

Permitividad: Tendencia de un material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material.

Soluto: Mezcla menos abundante en una solución.

5.2 Fuentes de información

- [1] Ortega Navarro Hermilio O. Valle Pereña Julio A., "Prospectiva de Energías Renovables," *Secr. Energ.*, vol. 1, p. 156, (2012).
- [2] Bravo Prez Hector. Castro Ramirez Juan C. Gutierrez Andrade Miguel A. & Omaña Pulido Elsa., "Evaluación de una política de sustitución de energías fósiles para reducir las emisiones de carbono," vol. LXXXIV, no. 1, pp. 137–164, (2017).
- [3] Ferrari L., "Energías Fosiles, diagnostico, perspectivas e implicaciones economicas," vol. 59, no. October, pp. 36–43, (2013).
- [4] Ochoa Guerrero Diego A., "Respuesta extrínseca y comportamiento no lineal en materiales cerámicos piezoeléctricos," vol. 1, p. 169, (2008).
- [5] Ortiz Reyes Myriam C., "Estudiio de la respuesta ferroelectrica en compositos $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$," vol. 1, no. 1, pp. 11–62, (2010).
- [6] Fernandez J F. Duran P. & Moure C., "Materiales cerámicos ferroelectricos y sus aplicaciones," vol. 32, pp. 5–15, (1993).
- [7] Damjanovic Dragan., *Propiedades ferroeléctricas, dieléctricas y piezoeléctricas de películas delgadas ferroeléctricas y cerámicas*, vol. 61, no. 9. (1998).
- [8] Caballero A. Fernández J., "Titanato de bario Cerámico," *Española De Cerámica*, vol. 33, pp. 5–21, (1994).
- [9] Sánchez López Miguel., "Preparación y caracterización de materiales compuestos en forma de films de PMMA relleno con partículas submicrométricas de Titanato de Bario Preparación y Caracterización de materiales compuestos en forma de films de PMMA relleno con partículas submicro," *Univ. Carlos III Madrid*, p. 69, (2014).
- [10] Aulet Alina., "Cerámicas piezocomposites 1-3 (PZT-Polímero) para emisión-recepción de ultrasonidos," vol. 3, no. May, (2014).
- [11] Gonzalez Ballesteros R. & Suaste Gomez E., "Determinación del coeficiente

piroeléctrico del cerámico ferroeléctrico del sistema $Pb_{0.88}Ln_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ (Ln=La, Sm, Eu) y su aplicación en detectores de infrarrojo,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 43, no. 6, pp. 915–918, (2011).

- [12] Fuente Ferreiro Borja., “Síntesis, caracterización y propiedades dieléctricas de perovskitas híbridas de interés fotovoltaico,” p. 49.
- [13] Jian Quing. Hrisheekesh Thachoth Chandran. Horg Tao Xue. Zhi Qiang. Tai Li Liu. & Sai Wing Tsang., “Simple fabrication de perovskita. células solares que usan acetato de plomo como fuente de plomo a baja temperatura,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 27, pp. 12–17, (2015).
- [14] Almedeida Dominguez Israel. Esparsa Diego. & Rivas Martinez Jesus M., “Obtención de propiedades optoelectrónicas de celdas solares de Perovskitas por medio de simulación,” *Rev. Ing. Innov.*, vol. 1, no. 1, pp. 28–36, (2017).
- [15] Fernandez Perdomo Claudia. Rivera Figueroa Edison. & Rodriguez Paez Enrique., “Rutas químicas para la síntesis de $BaTiO_3$ cúbico,” pp. 9–19, (2010).
- [16] Vijatic Petrvic M. Stojanovic B. & Bobic J., “Historia y desafíos del titanato de bario: Parte I,” *Sci. Sinter.*, vol. 40, no. 2, pp. 155–165, (2008).
- [17] Casals Merino y Concepción M., “Diagramas y transformaciones de fase 3: Soluciones sólidas,” *Reduca*, vol. 4, no. 3, pp. 96–122, (2012).
- [18] Campbell F C., “Soluciones solidas y fases de transformacion,” pp. 15–40, (2012).
- [19] Chapple Paula., “Soluciones sólidas,” pp. 2–4, (2010).
- [20] Ning Xu. Yongping Pu. Haidong Wu. & Kai Chen., “Comportamiento mecánico y dieléctrico mejorado de los compuestos $BaTiO_3/Cu$,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 141–146, (2012).
- [21] Theo Langhammer Hans. Muller Thomas. Bottcher Rolf. & Abicht Hans P., “Estructura cristalina y propiedades relacionadas de la cerámica de titanato de bario dopado con cobre,” *Solid State Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 965–971, (2003).

- [22] Brzozowski E. Castro Miriam M, “Estudio del perfil de defectos y de las propiedades eléctricas de BaTiO₃ dopado con Nb y La,” no. May 2014, pp. 2–7, (2011).
- [23] Verduco Reyes Alejandro., “Síntesis y caracterización de películas delgadas transparentes y conductoras (base ZnO) para el aprovechamiento de la energía solar,” pp. 1–131, (2015).
- [24] Tyona M D., “Estudio teórico sobre la técnica de recubrimiento por rotación,” vol. 2, no. 4, pp. 195–208, (2013).
- [25] Petrovic Milos. Chellappan Viajila. & Ramskrishana., “Perovskitas: células solares y aplicaciones de ingeniería: desarrollo de materiales y dispositivos,” *Sol. Energy*, vol. 122, pp. 678–699, (2015).
- [26] Mera Cordova Jenny A. Cordoba Maria Angelica. Barahona Carlos A., “Técnica de recubrimiento por centrifugación para obtener películas finas nanométricas,” vol. 26, no. 44, pp. 123–131, (2016).
- [27] Kumar Singh Sushil. & Ishiware Hiroshi., “Propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente de películas delgadas de BiFeO₃ sustituidas con Mn depositadas en electrodos de Pt usando deposición de solución química,” no. March 2014, pp. 3–6, (2006).
- [28] Veith Michael. Mathur Sanjay. Lecerf Nicolas. Huch Volker. & Decker Timo., “Síntesis de sol-gel de óxidos de nanoescala de BaTiO₃, BaZrO₃ y BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ a través de precursores de alcóxido de fuente única y rutas de semialcóxido,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 17, no. 2, pp. 145–158, (2000).
- [29] Kareiva Aivaras. & Jorgensen Jens E., “Sol-gel sinytesis y caracterizacion de titanato de batio,” no. June (2016).
- [30] Cruz Hernandez Daniel. & Lessard Roger A., “Fabricacion de peliculas delgadas por el proceso de sol-gel,” no. March, (2015).
- [31] Sharma H B. & Mansingh A., “Cerámica de titanio de bario procesada con sol-gel y películas delgadas,” *Sci. Mater.*, vol. 3, pp. 4455–4456, (1998).

- [32] S. S. Ionics *et al.*, “Estructura y defectos de BaTiO₃ dopado con Cu,” vol. 20, pp. 55–59, (1986).
- [33] Sweeney Stephen., “Manual Springer de Materiales Electrónicos y Fotónicos,” *Springer Handb. Electron. Photonic Mater.*, no. July, p. 37, (2017).
- [34] Arencibia Carballo Gustavo., “La importancia del uso de paneles solares en la generación de energía eléctrica,” vol. 17, pp. 1–5, (2016).
- [35] Barbera Santos Daniel., “Introducción a la Energía Fotovoltaica,” pp. 1–20.
- [36] Min Liao Zhi. Yu Dapeng. xu Jun. Min Zhang Jing., “Efecto fotovoltaico y almacenamiento de carga en ZnO NW individuales,” no. July, pp. 1–4, (2008).
- [37] Ishizuka Hiroaki . & Nagaosa Naoto., “Fotoexcitación local de la corriente de cambio en sistemas no centrosimétricos Fotoexcitación local de la corriente de cambio en sistemas no centrosimétricos,” *Physics (College. Park. Md).*, (2017).
- [38] Herreño Cuesta Alberto F., “Metodología para caracterización de rugosidad superficial,” p. 213, (2017).
- [39] Sanchez Barceinas. & Hernandez A., “Ordenamiento atómico de los sólidos,” vol. 1, no. 1, p. 27.
- [40] Yan Haixue. Inam Fawad. Viola Guisepe. Ning Huanpo. Zhang Hongtao. Jiang Qinghui. Zeng Tao. Gao Zhipeng. & J Reece Mike., “Contribución de la conductividad eléctrica, permitividad dieléctrica y conmutación de dominio en buces de histéresis ferroeléctrica,” vol. 1, no. 1, pp. 107–118, (2011).
- [41] Barone Federico. & Uribarri Gonzalo., “Efecto fotoelectrico,” p. 5, (2011).
- [42] Chen Bin. Zuo Zhenghu. Liu Yiwei. Zhan Feng. Xie Yali. Yang Huali. Dai Guohong. Zhixiang Li. Xu Gaojie. & Wei Li Run., “Efectos fotovoltaicos sintonizables encapacitores Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 17, pp. 0–4, (2012).
- [43] Honsberg C. & and Stuart Bowden., “Medicion de resistividad de de cuatro puntos,” *PVEducation*, vol. 33, no. 2, pp. 1–9, (2019).

- [44] T. Julien., V. Jean., and Daoudi Mohamed., “Estudio de micrograbados controlados en polímeros conductores para aplicación en sensores,” *Vis. Comput.*, vol. 24, no. 3, pp. 155–172, (2008).
- [45] Ohring Milton., *La ciencia de los materiales de películas delgadas*. San Diego New York Boston, (1992).
- [46] Medina Juana. & Carranga Jasmin., “Propuesta De Un Método De Medición De Reflectancia Difusa,” no. 1, p. 6, (2012).
- [47] E. Auger, “Interacción de los electrones con la materia,” pp. 1–11, (2012).
- [48] Anurag Gaur. & Neha Sharma., “Propiedades estructurales, ópticas y ferroeléctricas de BaTiO₃ sinterizado a diferentes temperaturas,” *Int. J. Math. Comput. Stat. Nat. Phys. Eng.*, vol. 7, no. 12, pp. 1203–1206, (2013).
- [49] Dzimbeg Malcic Vesna. Barbaric Mikocevic Zelika. & Itric Katarina., “Teoría KUBELKA-MUNK al describir las propiedades ópticas del papel,” vol. 1, no. 1, pp. 117–124, (2011).
- [50] Evans. & Joe T., “Caracterización de materiales ferroeléctricos,” *Radiant Technol. Inc*, p. 141, (2011).
- [51] Jin Li. Li Fei. & Zhang Shujun., “Decodificando de los circuitos ferroeléctricos: comprensión de las propiedades y estructuras de los materiales,” vol. 97, no. 33900, p. 27, (2014).
- [52] Stewart M. & Cain M G., “Medición y análisis de histéresis ferroeléctrica,” no. May, p. 51, (1999).
- [53] Lopez Varo Pilar. Bertoluzzi Luca. Bisquert Juan. Marin Alexe Mariona Coll. Jisnsong Huaang. Jimenez Tejeda Juan A. Kirchartz Thomas. Nechache Riad Rosei Federico. & Yuan Yongbo., “Aspectos físicos de los semiconductores ferroeléctricos para la conversión de energía solar fotovoltaica,” *ELSEVIER*, vol. 653, no. August, pp. 1–40, (2016).
- [54] Zhang Feng. Li Meiya. Zhu Yongdan. Zhao Meng. Xie Shuai. Wei Maocai. Li

Yimgwei. Hu Zhongqiang. & Li Min., “Mejora de la polarización ferroeléctrica de los efectos fotovoltaicos en la heteroestructura de BaTiO_3 $\text{BiFeO}_3/\text{TiO}_2$ mediante la introducción de capas de doble función,” vol. 695, pp. 3178–3182, (2017).

[55] Quiñores Segura Cesar A., “Síntesis de películas transparentes y conductoras utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorantes,” *Elementos*, vol. 2, no. 2, p. 12, (2015).

[56] Vazquez Parraguirre Sarai., “Fabricación y caracterización de óxidos conductores transparentes depositados por medio de Sputtering para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos,” p. 74, (2016).