



| UNR



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERÍA Y AGRIMENSURA

Modificación de las propiedades fotovoltaicas de películas delgadas de PZT mediante dopaje

Autora: Lic. María Belén Di Marco
Director: Dr. Marcelo Stachiotti
Codirectora: Dra. María Virginia Roldán

Tesis requerida para optar por el título de Doctora en Física
Realizada en el Laboratorio de Materiales Cerámicos del
Instituto de Física de Rosario

Rosario, Argentina
Junio de 2024

CONICET



I

F

I

R



Una vez me dijeron
que el viento de cola te ayuda a avanzar,
pero es el viento en contra el que te hace volar.

Agradecimientos

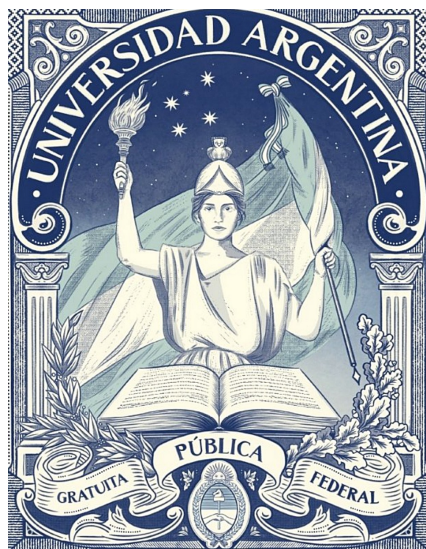
Quisiera agradecer a todos aquellos que han colaborado en la realización de esta tesis. En especial a Virginia, que fue la principal persona en brindarme su apoyo y su consejo durante estos años de trabajo conjunto. A Marcelo y a Nora por su guía y su asesoramiento, que resultaron fundamentales para mi doctorado. A Luz, Lucía, Seba y Cristian, quienes colaboraron con gran parte de los resultados que aquí se presentan. Quiero expresar mi agradecimiento a todos mis compañeros del LMC por sus valiosos aportes y su ayuda constante, y por los lindos momentos que compartimos más allá de lo estrictamente profesional.

Gracias a todos los investigadores de la Universidad de Zaragoza y de la Universidad Nacional del Litoral que colaboraron con las mediciones realizadas en dichas instituciones.

También quiero agradecer a todos los responsables del proyecto MELON por haberme dado la oportunidad de realizar una estancia en la Universidad de Groningen. Especialmente a mis supervisoras, la Prof. Beatriz Noheda y la Dra. Mónica Acuautla Meneses, por haberme recibido de forma cálida y amena. A todos mis colegas y amigos de ZIAM y de ENTEG.

Agradezco a mi familia y amigos que me acompañaron durante todo este tiempo. Muy especialmente quiero dejar un abrazo para mis amigos del IFIR por los días de picnic al sol, las risas, por las salidas y por ser una red de contención en este clima de incertidumbre laboral que varios estamos atravesando.

Por último quiero agradecer a la UNR y a CONICET por formarme como profesional durante todos estos años.



Resumen

Con el Sol proporcionando energía abundante, limpia y renovable constantemente, la forma de utilizar esta energía de manera eficaz constituye un área de investigación atractiva y desafiante. Entre las tecnologías fotovoltaicas de la próxima generación, las basadas en materiales ferroeléctricos con estructura de perovskita han despertado el interés de la comunidad científica debido a sus características únicas. A diferencia de las celdas convencionales que utilizan una unión $p-n$ entre semiconductores, en los materiales ferroeléctricos (que poseen una polarización eléctrica espontánea) la separación de cargas fotogeneradas tiene lugar en el seno de un único material, y el fotovoltaje V_{OC} no está en este caso restringido por el *bandgap* del material. Sin embargo, el principal inconveniente que presentan es la baja eficiencia en la conversión de energía debida a los altos valores de *bandgap* ($2,7 - 4,0$ eV) que acotan su absorción óptica. Diversas estrategias han sido consideradas para resolver esta limitación, como por ejemplo el dopaje del material con iones iso o heterovalentes, y/o la fabricación de sistemas compuestos en combinación con materiales semiconductores o metálicos, en diferentes geometrías.

En esta tesis se describe la síntesis y caracterización de películas delgadas basadas en zirconato-titanato de plomo (PZT). El PZT es el ferroeléctrico más ampliamente utilizado en el mundo debido a sus excelentes propiedades, que incluyen polarización remanente y coeficiente piezoeléctrico elevados. Se estudiaron dos modificaciones diferentes de las películas de PZT: (i) mediante dopaje con iones magnéticos Fe^{3+} , y (ii) a través de la incorporación de nanopartículas de plata metálica (Ag-NPs), con el principal objetivo de aumentar su absorción óptica y de evaluar su funcionalidad para su utilización como material ferroeléctrico fotovoltaico. Adicionalmente se realizaron investigaciones preliminares en sistemas de PZT dopados con nanopartículas semiconductoras de óxido de cobre.

Tanto las películas delgadas ferroeléctricas como las nanopartículas fueron sintetizadas en nuestro laboratorio por métodos químicos. En particular, las películas delgadas se sintetizaron utilizando una técnica sol-gel modificada, y se depositaron por *Spin-Coating* sobre sustratos de silicio platinizados y sobre sustratos de óxidos conductores transparentes. Para todos los sistemas en estudio se obtuvieron películas delgadas homogéneas y libres de fisuras, con fase pura de perovskita y excelentes propiedades ferroeléctricas. Adicionalmente, las muestras dopadas con hierro presentaron propiedades multiferroicas a temperatura ambiente (ferroelectricidad y ferromagnetismo débil). Los resultados muestran que tanto el dopaje con iones Fe^{3+} como la incorporación de Ag-NPs mejoran las propiedades fotovoltaicas de las películas de PZT. El dopaje con Fe^{3+} incrementa la absorción de luz en el rango visible debido a la disminución del *bandgap* del material. Por otro lado, la incorporación de Ag-NPs en la matriz de PZT produce un aumento de la densidad de fotocorriente bajo iluminación UV. Esta mejora es atribuida a un efecto de resonancia del plasmón de superficie en las nanopartículas metálicas embebidas en la película. Las muestras estudiadas son por lo tanto adecuadas para explorar nuevas funcionalida-

des relacionadas con sus propiedades fotovoltaicas, y los resultados obtenidos muestran una tendencia prometedora para el desarrollo de materiales ferroeléctricos fotovoltaicos basados en PZT.

Contenido

Resumen	vii
1. Introducción	1
1.1. Comportamientos eléctrico y fotovoltaico de los materiales	1
1.1.1. Clasificación de materiales según sus propiedades de conducción . .	1
1.1.2. Materiales dieléctricos	2
1.1.3. Materiales ferroeléctricos	5
1.1.4. Efecto fotovoltaico	6
1.1.5. Efecto ferroeléctrico fotovoltaico	9
1.2. Películas delgadas ferroeléctricas y FE-PV	11
1.2.1. Películas delgadas	11
1.2.2. Películas delgadas de PZT	11
1.2.3. Películas delgadas de (1-x)PZT-xPFN	13
1.2.4. Películas delgadas ferroeléctricas dopadas con nanopartículas me- tálicas	15
1.2.5. Películas delgadas ferroeléctricas dopadas con nanopartículas semi- conductoras	19
1.3. Motivación y objetivos	20
2. Técnicas experimentales	21
2.1. Generalidades sobre los métodos de síntesis empleados	21
2.1.1. Síntesis de películas delgadas por depósito de solución química . . .	21
2.1.2. Fabricación de microcapacitores	22
2.1.3. Síntesis química de nanopartículas	24
2.2. Introducción a las principales técnicas de caracterización utilizadas	25
2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	25
2.2.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	27
2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	29
2.2.5. Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)	30
2.2.6. Caracterización dieléctrica	31
2.2.7. Caracterización ferroeléctrica	32
2.2.8. Caracterización magnética	34
2.2.9. Caracterización fotovoltaica	34

2.3.	Listado del equipamiento principal utilizado en la tesis	35
2.3.1.	Equipos utilizados para la síntesis de muestras	35
2.3.2.	Equipos utilizados para la caracterización de las muestras	36
3.	Películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de plata	39
3.1.	Introducción y objetivos específicos del capítulo	39
3.2.	Síntesis de nanopartículas de plata	40
3.2.1.	Síntesis	40
3.2.2.	Caracterización	42
3.3.	Preparación de películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de plata	46
3.3.1.	Síntesis de las soluciones precursoras	46
3.3.2.	Técnicas de depósito empleadas y tratamiento térmico	48
3.4.	Caracterización	51
3.4.1.	Caracterización estructural	51
3.4.2.	Caracterización morfológica	52
3.4.3.	Caracterización óptica	55
3.4.4.	Caracterización eléctrica	58
3.4.5.	Caracterización fotovoltaica	60
3.5.	Conclusiones de este capítulo	62
4.	Películas delgadas de PZT sobre sustratos de óxidos conductores transparentes	63
4.1.	Introducción y objetivos específicos del capítulo	63
4.2.	Preparación de películas delgadas de PZT sobre sustratos de FTO	64
4.3.	Caracterización	65
4.3.1.	Caracterización estructural	65
4.3.2.	Caracterización morfológica	66
4.3.3.	Caracterización óptica	68
4.3.4.	Caracterización eléctrica	69
4.4.	Conclusiones de este capítulo	73
5.	Películas delgadas de (1-x)PZT-xPFN	75
5.1.	Introducción y objetivos específicos del capítulo	75
5.2.	Síntesis de las soluciones precursoras	76
5.3.	Preparación de películas delgadas de (1-x)PZT-xPFN	78
5.4.	Caracterización	78
5.4.1.	Caracterización estructural	78
5.4.2.	Caracterización morfológica	81
5.4.3.	Caracterización óptica	83
5.4.4.	Caracterización eléctrica y magnética	85
5.4.5.	Resultados complementarios: cálculos de primeros principios	89

5.5. Conclusiones de este capítulo	93
6. Conclusiones y perspectivas	95
A. Películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de óxido de cobre	97
A.1. Introducción	97
A.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido cuproso	98
A.3. Síntesis y caracterización de películas delgadas de PZT dopadas con nano- partículas de óxido cuproso	101
A.4. Conclusiones de este capítulo	106
B. Producción científica y actividades asociadas a la tesis	107
B.1. Publicaciones en revistas científicas indexadas	107
B.2. Trabajos presentados en congresos	107
B.3. Estancia de investigación en la Universidad de Groningen	109
Bibliografía	111

1. Introducción

1.1. Comportamientos eléctrico y fotovoltaico de los materiales

1.1.1. Clasificación de materiales según sus propiedades de conducción

La conductividad eléctrica de un material está determinada por la manera en que sus electrones responden a un campo eléctrico aplicado. La Teoría de Bandas nos permite entender los fenómenos de conducción eléctrica en los materiales sólidos y distinguir entre aislantes, semiconductores y conductores.

En un átomo individual existen niveles discretos de energía que pueden ser ocupados por sus electrones. Los electrones pueden experimentar transiciones entre los diferentes niveles cuando pierden o ganan energía, por ejemplo, por la emisión o absorción de un fotón con energía igual a la diferencia de energía entre los dos niveles.

Cuando dos átomos forman una molécula, los orbitales atómicos individuales de cada átomo se combinan y forman orbitales moleculares (dos orbitales moleculares por cada combinación de orbitales atómicos). Este concepto puede ser extendido a moléculas más grandes, *clusters* y materiales en forma de *bulk*. A medida que aumenta el número de átomos que conforman la molécula, aumenta el número de orbitales atómicos que se combinan y forman orbitales moleculares, lo que deriva en un aumento del número de niveles de energía disponibles. Cuando el tamaño del material supera el límite de *bulk*, los niveles de energía son tan numerosos y cercanos entre sí que forman un continuo, al cual llamamos banda de energía.

Entre las bandas de energía que se encuentran ocupadas por electrones, la de energía más alta se denomina banda de valencia; la banda de energía más baja entre las que están vacías es llamada banda de conducción. Las regiones entre las bandas energéticas disponibles son zonas que no pueden ser ocupadas por los electrones (bandas prohibidas). La diferencia entre la energía de la banda de conducción y de la banda de valencia se denomina *bandgap*.

La existencia de estas bandas de energía permite diferenciar tres tipos de materiales en función de sus propiedades de conducción:

- **Aislantes:** Los electrones de valencia se encuentran ligados a los átomos del cristal, por lo que no pueden moverse libremente en el material. El *bandgap* es elevado

(típicamente mayor a 3 eV), lo cual significa que se requieren energías muy altas para que los electrones experimenten transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción. Como resultado, habrá escasa concentración de electrones de conducción aún a altas temperaturas (Figura 1-1).

- **Semiconductores:** El *bandgap* es menor que para el caso de los aislantes. A cero absoluto los electrones de la banda de valencia están ligados a los átomos del cristal (en general forman enlaces covalentes) y el semiconductor se comporta como un aislante. Cuando la temperatura aumenta, algunos electrones pueden liberarse de los enlaces y volverse electrones libres, es decir, pueden ocurrir transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción, fenómeno que incrementa la conductividad del cristal.
- **Conductores (metales):** En este caso la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran superpuestas. La concentración de electrones libres es elevada, ya que los electrones de valencia pueden desplazarse libremente en el material. Por esta razón los metales poseen alta conductividad aún a bajas temperaturas [1, 2].

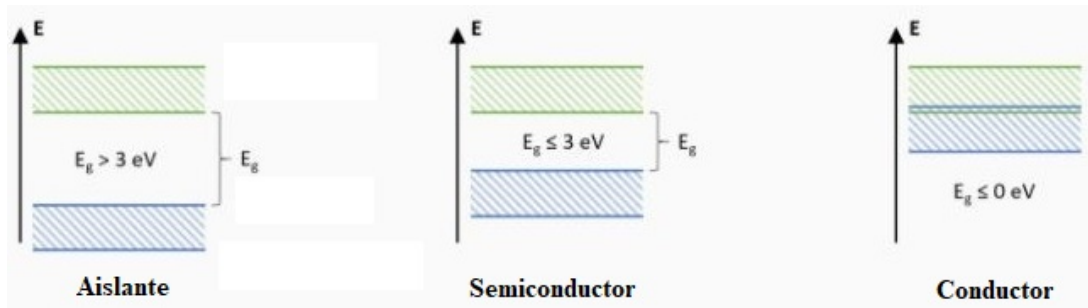


Figura 1-1.: Esquemas de las bandas de energía para aislantes, semiconductores y conductores. Tomadas de [1].

1.1.2. Materiales dieléctricos

En un material dieléctrico o aislante las cargas eléctricas están fuertemente ligadas a los átomos o moléculas del material, por lo que la densidad de portadores de carga es prácticamente nula.

Para explicar ciertas características de los materiales dieléctricos utilizaremos el concepto de condensador de placas paralelas. Se denomina condensador de placas paralelas a un dispositivo formado por dos conductores planos separados una distancia d , capaces de recibir y almacenar cargas del mismo valor y signo contrario. La capacidad de un condensador de placas paralelas en el vacío puede calcularse como

$$C_0 = \frac{Q}{V_0}$$

donde Q es la carga que adquiere el condensador cuando la diferencia de potencial entre las placas es V_0 . Si introducimos un bloque de material dieléctrico entre las placas, manteniendo constante la carga Q , observaremos que el potencial disminuye a un valor V que depende de las características del dieléctrico. En consecuencia, la capacidad se incrementa hasta un valor

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

Este resultado solo puede ser explicado por una disminución del campo eléctrico en el interior de las placas desde un valor $E_0 = V_0/d$ hasta un valor $E = V/d$ debido a la presencia del aislante, donde d es la separación entre las placas del condensador. Es decir, el dieléctrico produce a un apantallamiento parcial del campo eléctrico.

Dicho fenómeno es consecuencia del comportamiento del material a nivel molecular. En ausencia de un campo eléctrico externo, las agrupaciones de carga que constituyen la materia (átomos, iones, moléculas) están distribuidas de forma tal que el momento dipolar medio es nulo en el interior del dieléctrico. La presencia de un campo eléctrico externo genera un desplazamiento relativo de las cargas positivas y negativas en direcciones opuestas, que induce un momento dipolar medio $\langle \mu_{ind} \rangle$ en el material.

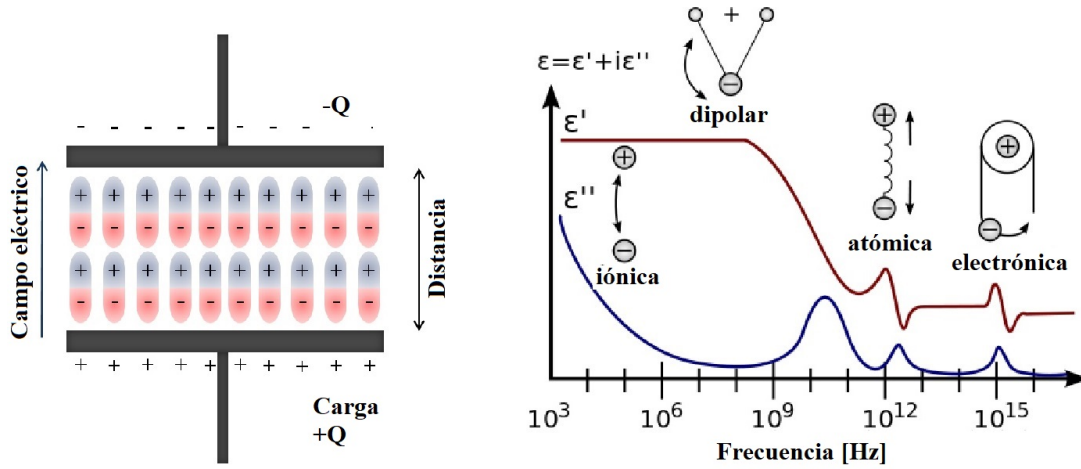


Figura 1-2.: Representación esquemática de un condensador de placas paralelas (izquierda). Tomada de [3]. Esquema del comportamiento de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado (derecha). Tomada de [4].

El estado de polarización de un dieléctrico se define mediante una magnitud macroscópica denominada vector polarización

$$P = N \langle \mu_{ind} \rangle$$

donde N es el número de moléculas por unidad de volumen del material. En el caso de un condensador de placas paralelas, puede demostrarse que la densidad de carga de polarización volumétrica es nula en el interior del dieléctrico, mientras que la densidad de

carga de polarización superficial es $\sigma_P = \pm P$. El campo eléctrico generado por esta carga superficial es el responsable de la disminución del campo en el interior del material.

Por otra parte, la capacitancia en el vacío para un condensador plano de placas paralelas de área A , separadas una distancia d , se define como

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

donde ϵ_0 es la permeabilidad del vacío. Cuando un material dieléctrico está presente entre las placas del capacitor, la capacidad se incrementa.

$$C = \frac{\epsilon A}{d}$$

El cociente entre la capacidad del condensador en ambas condiciones coincide con la constante dieléctrica relativa ϵ_r , que se define como la relación entre la constante dieléctrica o permitividad del medio y la constante dieléctrica en el vacío

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0}$$

Un capacitor real, debido a fenómenos de polarización característicos de una señal alterna, sufre pérdidas de la energía eléctrica aplicada que se disipan en forma de calor. La permitividad dieléctrica de un capacitor real puede expresarse de manera compleja como:

$$\epsilon_r^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

donde ϵ' se conoce como componente capacitivo y está relacionado con la energía almacenada en el dieléctrico, y ϵ'' es el componente de conducción y está asociado con la pérdida de energía por conducción o pérdida dieléctrica. Ambas componentes son función de la frecuencia. Los mecanismos básicos de polarización de los materiales dieléctricos son los siguientes:

- Polarización electrónica: la nube electrónica de los átomos o iones se desplaza respecto del núcleo al aplicar un campo eléctrico.
- Polarización atómica o iónica: en los sólidos formados por iones, al aplicar un campo eléctrico ocurre un desplazamiento en direcciones opuestas de los iones de signo diferente.
- Polarización orientacional o dipolar: cuando las moléculas que constituyen el material poseen un momento dipolar permanente, los dipolos tienden a orientarse en la dirección del campo hacia una posición de energía potencial mínima.
- Polarización interfacial o efecto de Maxwell-Wagner: este efecto aparece en un gran número de materiales no homogéneos, y se manifiesta como un aumento de la parte

real de la constante dieléctrica a bajas frecuencias. Ocurre debido a la acumulación de cargas libres en las regiones límite entre las fases que componen un dieléctrico, bordes de grano, e interfases entre el material y el sustrato [5, 6].

En los dos primeros casos, la aplicación de campos alternos de frecuencia elevada puede originar fenómenos de resonancia debido a la naturaleza elástica de ambos procesos de polarización. Por otro lado, el movimiento de dipolos y/o cargas que tiene lugar a bajas frecuencias obedece a procesos de relajación. Los efectos de estos fenómenos sobre la parte real de la constante dieléctrica ϵ'_r y sobre su parte imaginaria ϵ''_r se representan en la Figura 1-2, y sus consecuencias en la caracterización dieléctrica del material serán retomados en la Sección 2.2.6.

1.1.3. Materiales ferroeléctricos

En general, los materiales dieléctricos presentan una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico aplicado. Algunos materiales dieléctricos, denominados ferroeléctricos, no obedecen este comportamiento, exhibiendo fenómenos de histéresis, como se esquematiza en la Figura 1-3.

Un ferroeléctrico puede presentar una polarización espontánea, es decir, puede encontrarse polarizado aún cuando el campo eléctrico aplicado sea nulo. Además, en este tipo de materiales es posible revertir la dirección de la polarización mediante la aplicación de un campo eléctrico adecuado.

En ausencia de campo eléctrico externo (1), los dominios y los dipolos están orientados al azar, de forma que el momento dipolar total es nulo. Al aparecer un campo externo (2), los dipolos intentan orientarse en la dirección de éste. La polarización aumenta al aumentar el campo. Para cierto valor de $E = +E_{max}$ la polarización alcanza un valor máximo o de saturación (3). Los dominios adquieren la misma orientación.

Al anular la intensidad del campo (4) el material retiene gran parte de la polarización inducida. La polarización en este punto recibe el nombre de polarización remanente P_r . El material se comporta como un dipolo permanente, aunque no exista campo polarizante. El valor remanente es menor que el de saturación debido a que algunos dominios se desalinean como consecuencia de excitaciones térmicas.

La disminución continuada del campo eléctrico (es decir, el aumento del campo eléctrico en el sentido contrario al establecido anteriormente) produce en determinado valor (5) la anulación del momento dipolar total. El campo capaz de anular la polarización es llamado de campo coercitivo E_c . Los dominios se orientan de tal forma que la contribución de cada uno anula el momento dipolar total del material. Al continuar disminuyendo el campo, en cierto punto (6) vuelve a alcanzarse la saturación dipolar. En este punto los dipolos están orientados de forma opuesta a como lo estaban por la acción del campo en el primer cuadrante (3). Aplicando campos eléctricos crecientes se cierra el ciclo de histéresis [7].

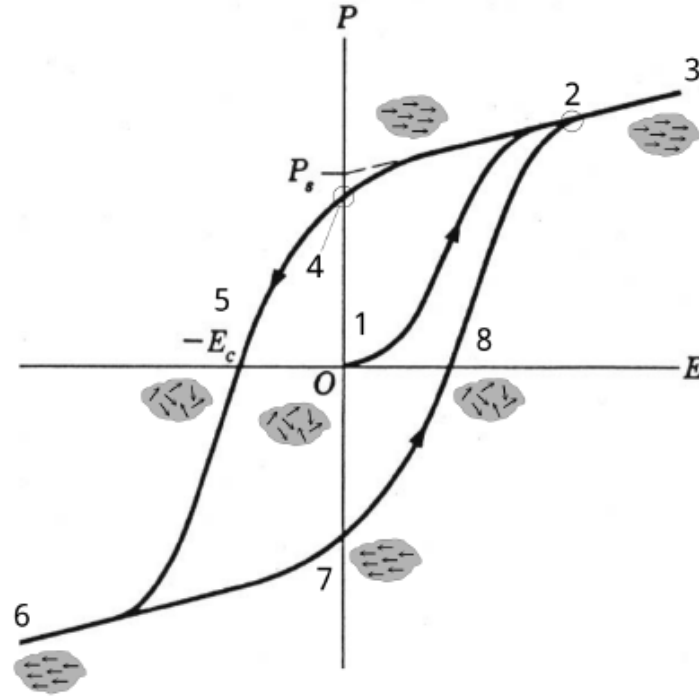


Figura 1-3.: Curva de histéresis de un material ferroeléctrico.

El fenómeno de ferroelectricidad aparece en ciertos materiales cerámicos como consecuencia de la baja simetría que presenta su estructura cristalina. Por encima de una temperatura T_C denominada temperatura ferroeléctrica de Curie, la histéresis desaparece y la relación entre la polarización y el campo eléctrico se vuelve lineal. A esta temperatura de transición de la fase ferroeléctrica a la no ferroeléctrica ocurre un cambio en la estructura cristalina del material a una estructura de mayor simetría [5].

1.1.4. Efecto fotovoltaico

La palabra “fotovoltaico” hace referencia a la conversión directa de la luz del Sol en energía eléctrica. El efecto fotovoltaico fue descubierto en el año 1839 por el físico francés Alexandre Edmond Becquerel. Sin embargo, el gran desarrollo de las tecnologías de celdas solares se dio después de 1950, impulsado por la industria aeroespacial [8].

Cuando la luz incide sobre un material semiconductor o aislante, los fotones pueden ser absorbidos por éste si su energía $E = \hbar\omega = hf$ es mayor o igual que el *bandgap* E_g , donde $\hbar$ y ω son la constante de Planck y la frecuencia angular de cada fotón. En estas circunstancias, el fotón confiere a un electrón la energía necesaria para que este se libere de su enlace, dejando un estado desocupado en el cristal denominado hueco o *hole*. Este proceso se denomina generación de un par electrón-*hole* (también llamado excitón), y está esquematizado en la Figura 1-4. El proceso inverso, en el que el electrón adquiere una posición en el material en la que falta un electrón, se denomina recombinación. El *hole* se

modeliza como una partícula cargada positivamente.

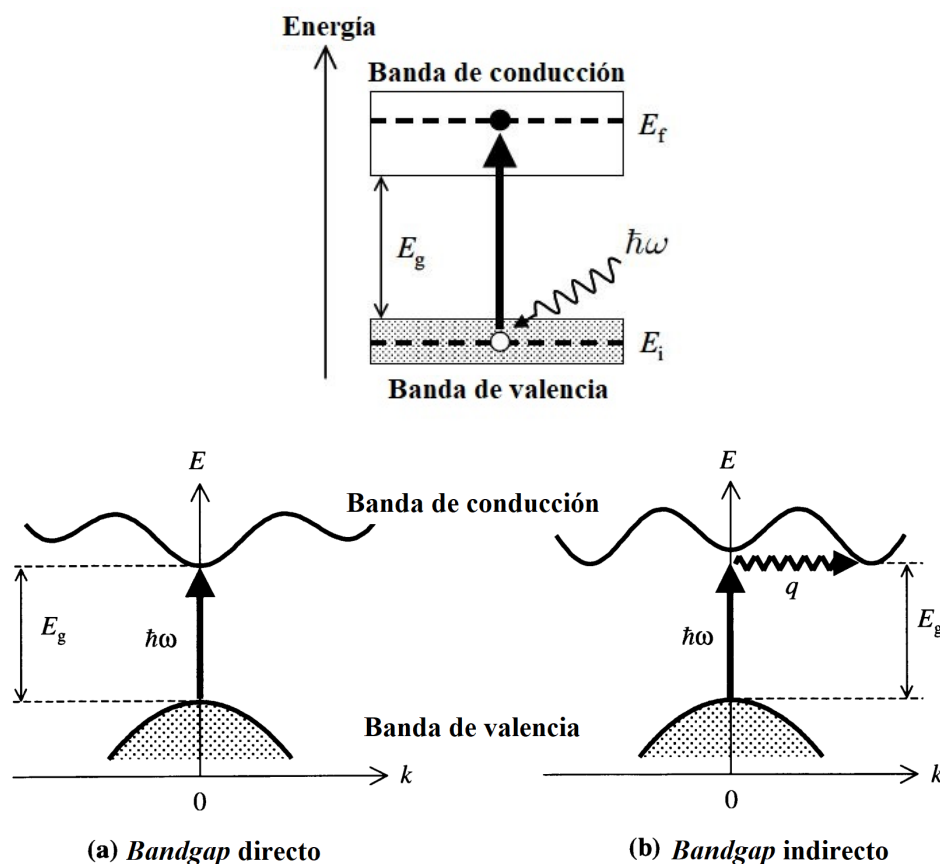


Figura 1-4.: Esquema de absorción óptica interbanda entre un estado inicial de energía E_i en la banda de valencia y un estado final de energía E_f en la banda de conducción (arriba) y de transiciones correspondientes a sólidos con *bandgap* directo e indirecto (abajo). Imágenes tomadas de [9].

Dentro de transiciones interbanda que pueden tener lugar en los sólidos podemos diferenciar a las transiciones directas e indirectas. La diferencia principal está relacionada con las posiciones relativas del mínimo de la banda de conducción y del máximo de la banda de valencia en la zona de Brillouin, que no coinciden si la transición es indirecta (ver Figura 1-4). En los materiales con *bandgap* indirecto (como por ejemplo el silicio), el vector de onda del electrón debe cambiar significativamente al saltar desde la banda de valencia hasta el fondo de la banda de conducción. Este tipo de transición no es realizable solamente mediante la absorción de un fotón, sino que se requiere de un fonón (un cuanto de vibración de red) para conservar el momento. Esto contrasta con un material de *bandgap* directo en el cual el proceso puede tener lugar sin la participación de fonones. Debido a la necesidad de interacción con un fonón, los materiales de banda prohibida indirecta tienden a tener una menor eficiencia en dispositivos optoelectrónicos.

Al generarse un par electrón-*hole* en un semiconductor o aislante, si se aplica una tensión eléctrica el campo eléctrico que se establece produce la separación del par; los

electrones se aceleran en dirección al polo positivo de la fuente, y los *holes* viajan hacia el polo negativo. La intensidad de la corriente eléctrica que se genera depende de la radiación incidente y del tipo y área de la celda fotovoltaica.

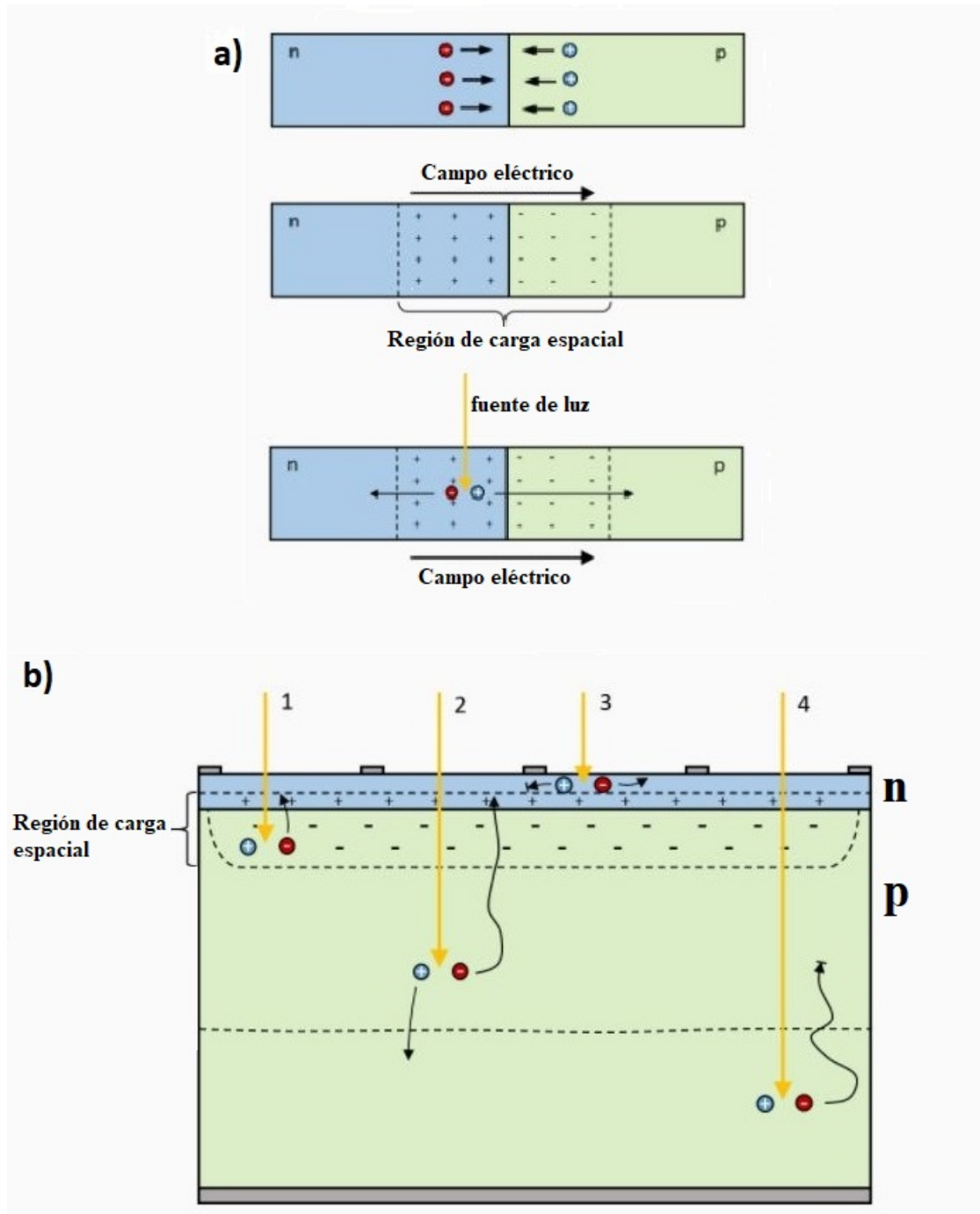


Figura 1-5.: a) Representación de una unión p-n y efectos de la unión sobre los portadores de carga. b) Sección transversal de una celda solar de silicio. Los cuatro pares electrón-hole señalados poseen diferentes probabilidades de contribuir a la fotocorriente. Tomadas de [1].

Actualmente, las tecnologías derivadas de las celdas solares de silicio son las más ampliamente utilizadas en todo el mundo, cubriendo más del 80 % del mercado de la energía solar fotovoltaica. Su funcionamiento está basado en la unión de dos placas de silicio dopadas con pequeños porcentajes de átomos de otros elementos; esta configuración aumenta considerablemente el número de portadores disponibles a temperatura ambiente y genera un campo eléctrico en la interfaz entre los materiales que tiende a separar los excitones, por lo que la corriente eléctrica se genera sin necesidad de aplicar un campo eléctrico externo sobre el sistema.

La Figura 1-5 a muestra lo que ocurre cuando dos piezas de silicio, una dopada con impurezas donoras y la otra con impurezas aceptoras, se ponen en contacto creando una unión p-n. Inicialmente ninguno de los trozos individuales de material está cargado eléctricamente. Pero al entrar en contacto ambos materiales, parte de los portadores del semiconductor de tipo n (en su mayoría electrones) atraviesa la interfaz y se recombina con los portadores de semiconductor de tipo p (mayormente *holes*). Este desequilibrio de cargas en la región de la unión p-n establece un campo eléctrico, que acelera ambos tipos de portadores en direcciones opuestas, generando una fotocorriente.

1.1.5. Efecto ferroeléctrico fotovoltaico

La energía solar es considerada como una de las fuentes de energía limpia y renovable más adecuadas para reemplazar a los combustibles fósiles debido a la enorme disponibilidad de este recurso. Sin embargo, el costo de la energía de origen fotovoltaico es todavía muy elevado para competir con los combustibles fósiles, a pesar de que su precio ha ido disminuyendo considerablemente en conjunto con el rápido desarrollo de las tecnologías implicadas. En la última década, se ha desarrollado una gran variedad de tecnologías fotovoltaicas, que involucran tecnologías solares de película delgada, celdas solares orgánicas, celdas solares multiunión y celdas solares basadas en materiales con estructura de perovskita, entre otras [1].

Entre las tecnologías fotovoltaicas emergentes, los ferroeléctricos fotovoltaicos (FE-PV) presentan características únicas. El principio de funcionamiento de los dispositivos FE-PV es completamente diferente del de las celdas fotovoltaicas basadas en uniones p-n. Los materiales ferroeléctricos presentan un campo eléctrico interno que se origina por la polarización eléctrica del material, y que es responsable de la separación de los pares electrón-*hole* en los FE-PV [10]. El fenómeno se esquematiza en la Figura 1-6. La principal ventaja de estos dispositivos radica en que la separación de los portadores de carga ocurre a lo largo de todo el volumen del ferroeléctrico, ya que el campo eléctrico no está restringido a una región específica de carga espacial, a diferencia de los dispositivos basados en uniones p-n. Además, el principio de funcionamiento de los FE-PV permite invertir la dirección de la fotocorriente al modificar la orientación de la polarización espontánea del material.

Otra de las particularidades de los dispositivos FE-PV es que el voltaje (voltaje de circuito abierto V_{oc}) no está limitado por el *bandgap* del material como en los semi-

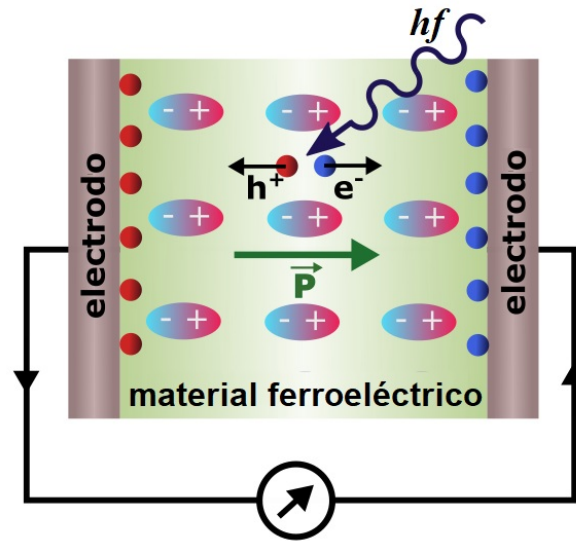


Figura 1-6.: Esquema del efecto fotovoltaico en los materiales ferroeléctricos.
Tomado de [11].

conductores, sino que se ha observado experimentalmente que éste es proporcional a la magnitud de la polarización eléctrica y a la distancia entre los electrodos [12, 13, 14]. Como resultado se logra un efecto fotovoltaico anómalo donde el voltaje obtenido puede ser varios órdenes de magnitud mayor que el *bandgap* del material ferroeléctrico [14, 15, 16, 17].

Otras ventajas de los FE-PV respecto de las celdas comerciales de silicio recaen en la posibilidad de fabricar estos dispositivos en forma de películas delgadas, con una mayor simplicidad en el diseño y una reducción considerable en la energía y la cantidad de material necesarias para su fabricación [1].

Sin embargo la baja eficiencia en la conversión de energía en los dispositivos FE-PV ha hecho difícil su aplicación, debido principalmente al bajo valor de la fotocorriente que se produce [18, 19, 20]. Uno de los factores más importantes que limitan la obtención de fotocorriente en los FE-PV es la débil absorción de luz visible debida al alto valor del *bandgap* en los óxidos ferroeléctricos ($2,7 - 4,0\text{eV}$), lo que sólo permite el aprovechamiento del 8-20 % del espectro solar que corresponde principalmente a la región UV [21]. Diversas estrategias han sido consideradas para resolver esta limitación, como por ejemplo el dopaje del material con iones iso o heterovalentes, y/o la fabricación de sistemas compuestos en combinación con materiales semiconductores o metálicos, en diferentes geometrías [22]. Estos enfoques serán abordados en detalle en las siguientes secciones.

1.2. Películas delgadas ferroeléctricas y FE-PV

1.2.1. Películas delgadas

Tanto las nanopartículas como las películas delgadas muestran comportamientos significativamente diferentes respecto de los mismos materiales en *bulk*. Esto es consecuencia de la mayor relación superficie/volumen del material, y tiene origen en fenómenos tales como la asimetría en la direccionalidad de las fuerzas de enlace en los átomos de la superficie y en la microestructura y morfología del material, que pueden verse afectadas por el proceso de fabricación del mismo.

El límite de espesor para que un material sea considerado una “película delgada” está determinado, entonces, por las dimensiones en que los fenómenos de superficie cobran relevancia, y depende de la propiedad en estudio [23]. En la práctica suelen considerarse valores de espesor menores o iguales a $1\ \mu\text{m}$ [24].

Debido al creciente interés por el desarrollo de nuevas tecnologías orientadas a la integración y miniaturización de dispositivos electrónicos y ópticos, las películas delgadas de materiales ferroeléctricos han sido intensamente estudiadas para una gran cantidad de aplicaciones como memorias no-volátiles, memorias dinámicas de acceso aleatorio, detectores infrarrojos, sensores piroeléctricos y piezoeléctricos, dispositivos optoelectrónicos, etc. [7]. También se ha aplicado tecnología de películas delgadas a sectores como la industria automotriz, la metal-mecánica, la construcción, la electromecánica, el saneamiento y la alimentación, entre otros [23].

Las películas delgadas se obtienen por deposición de material sobre un sustrato, formando capas. Existen varios métodos de deposición, tanto físicos como químicos; en este trabajo se utiliza un método de depósito químico a partir de precursores en solución líquida (CSD, del inglés *Chemical Solution Deposition*) por la técnica sol-gel, que será abordado en detalle en la Sección 2.1.1.

1.2.2. Películas delgadas de PZT

Los materiales cerámicos de tipo zirconato-titanato de plomo o PZT constituyen una de las familias de materiales ferroeléctricos y piezoeléctricos mas ampliamente utilizados en todo el mundo debido a sus excelentes propiedades, que incluyen polarización remanente y coeficiente piezoeléctrico elevados.

El PZT es una solución sólida de $PbZrO_3$ y $PbTiO_3$, cuya fórmula general es $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Posee estructura de perovskita con el Pb^{+2} en los sitios A (vértices de la celda) y los iones Zr^{+4} o Ti^{+4} ocupando el sitio B central, aleatoriamente (ver Figura 1-7). Los átomos de oxígeno se ubican formando un octaedro BO_6 .

A temperaturas mayores a la temperatura de Curie, la perovskita tiene una estructura inicial de simetría cúbica (centrosimétrica). Por debajo de la temperatura de Curie ocurre una transición de fase hacia estructuras tetragonal o romboédrica, caracterizadas por una leve distorsión de los sitios octaédricos. Los iones positivos (Pb^{+2} , Zr^{+4} o Ti^{+4})

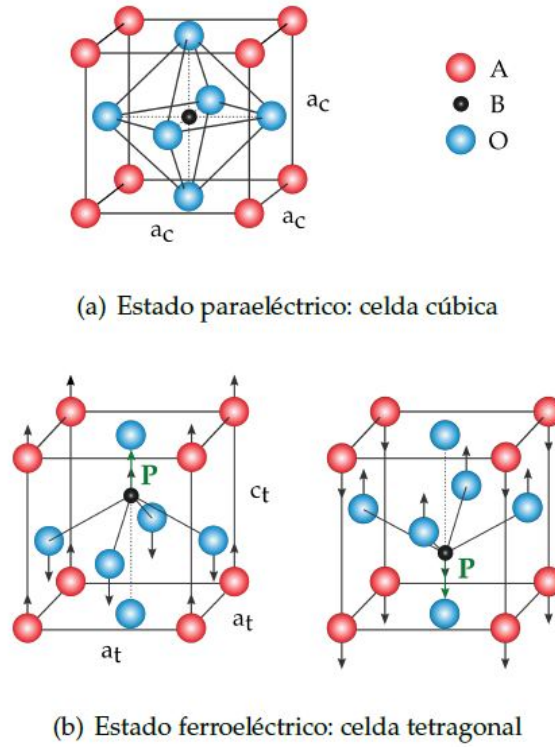


Figura 1-7.: Estructura cristalina del PZT (perovskita) en el estado paraeléctrico (por encima de la temperatura de Curie) y ferroeléctrico. Tomada de [25].

se desplazan en dirección opuesta al octaedro de oxígeno. Como resultado del corrimiento de los centros de carga positivo y negativo, aparece un momento dipolar permanente en la dirección del desplazamiento. Aplicando un campo eléctrico en sentido opuesto puede invertirse el sentido del corrimiento de los centros de carga, reorientándose el momento dipolar (material ferroeléctrico).

Las mejores propiedades ferroeléctricas observadas en el material corresponden a la composición $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$, donde aparece un límite de fases morfotrópico, que puede observarse en la Figura 1-8. En este límite se da la coexistencia de las fases cristalinas tetragonal y romboédrica, que facilitan una mayor y mejor reorientación de los dominios, generando un aumento en la polarizabilidad del material. La polarización espontánea se da a lo largo de los ejes (100) en la fase tetragonal y (111) en la fase romboédrica. La temperatura de Curie para esta composición se ubica entre $350^\circ C$ y $400^\circ C$ [4].

En la síntesis química del PZT suele aparecer una fase secundaria conocida como piroclórica, cuya estructura cristalina es cúbica y deriva de la fluorita, con fórmulas generales $A_2B_2O_6$ o $A_2B_2O_7$. Aunque esta fase es dieléctrica, carece de las propiedades ferroeléctricas deseadas, por lo que es importante evitar su formación. Por ello, es crucial regular la temperatura y el tiempo de los tratamientos térmicos, ya que ambos factores influyen directamente en la estructura cristalina que adoptará el material. Además, la

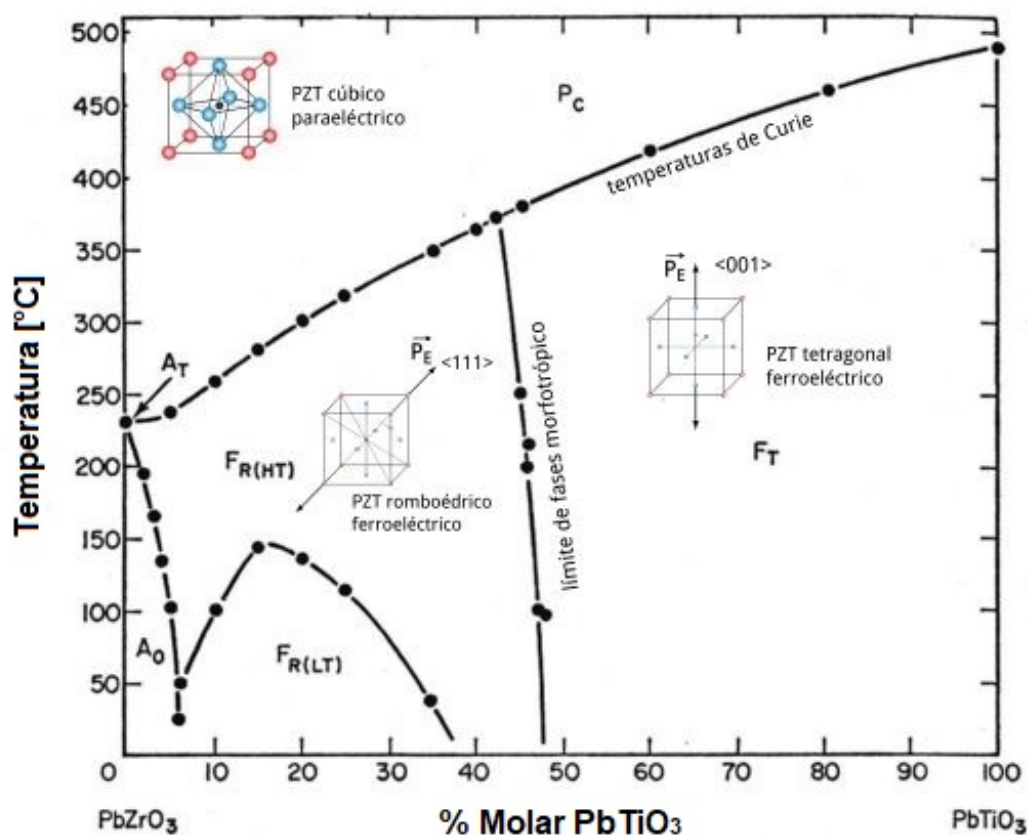


Figura 1-8.: Diagrama de fases del PZT. Tomada de [4].

pérdida de cationes como Pb^{2+} puede promover la formación de la fase piroclórica, especialmente cerca de bordes de grano o interfases, por lo que también debe controlarse la volatilización de PbO durante el tratamiento térmico de las muestras.

Como se mencionó en la Sección 1.1.5, el elevado valor del *bandgap* en los óxidos ferroeléctricos (entre ellos el PZT) es una desventaja para su uso como ferroeléctrico fotovoltaico, debido a que limita la absorción de luz, dando como resultado una baja eficiencia en la conversión de energía. En las siguientes secciones se abordarán sistemas basados en películas delgadas de PZT modificados por dopaje con el objetivo de mejorar la absorción óptica de estos materiales.

1.2.3. Películas delgadas de $(1-x)\text{PZT}-x\text{PFN}$

Los materiales $(1-x)\text{PZT}-x\text{PFN}$ (o PZT-PFN) son soluciones sólidas de PZT y $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN), con iones Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} y Nb^{5+} ocupando el sitio B en la estructura de perovskita. La propuesta de fabricar estos materiales ha cobrado interés en el marco de la búsqueda de nuevos materiales que sean a la vez ferroeléctricos y magnéticos, y que presenten un acople magnetoelectrónico a temperatura ambiente que los haga

aplicables a nuevos dispositivos.

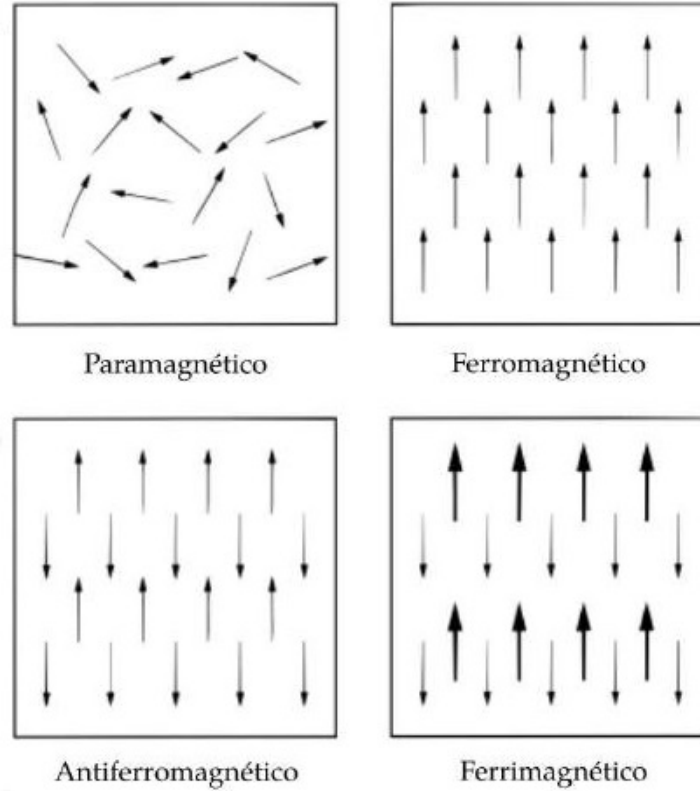


Figura 1-9.: Distintos tipos de orden magnético presentes en los materiales.
Tomada de [25].

Los distintos tipos de orden magnético que pueden presentar los materiales se esquematizan en la Figura 1-9. En los materiales ferromagnéticos existe una temperatura de transición por debajo de la cual aparece una magnetización espontánea y macroscópica que no desaparece en ausencia del campo. La magnetización macroscópica surge debido a que los momentos magnéticos de los átomos (que en la fase paramagnética de alta temperatura se encuentran orientados de manera aleatoria) tienden a ordenarse todos en la misma dirección. La reorientación de dominios que se obtiene de aplicar un campo magnético externo H resulta en un comportamiento de histéresis en la magnetización M .

Si bien ciertos compuestos con estructura de perovskita como el PFN y el PZT-PFN presentan un orden antiferromagnético a temperatura ambiente, estudios previos realizados en el Laboratorio de Materiales Cerámicos [25] permitieron medir ciclos de histéresis ferromagnéticos en composiciones $(1-x)\text{PZT}-x\text{PFN}$ con $0,35 \leq x \leq 0,5$. Estos sistemas exhibieron propiedades multiferroicas al combinar ferromagnetismo débil con un excelente comportamiento ferroeléctrico.

El interés en el estudio de estos sistemas que se presenta en esta tesis se debe a que se ha observado una disminución significativa en la energía de *bandgap* del PZT al doparlo con iones de hierro y niobio. Este fenómeno ha sido reportado tanto en cerámicas

sintetizadas por reacciones de estado sólido [26] como en películas delgadas depositadas por PLD [27], demostrando que es posible modificar la absorción óptica de las soluciones sólidas PZT-PFN al manipular su composición.

1.2.4. Películas delgadas ferroeléctricas dopadas con nanopartículas metálicas

Típicamente, las nanopartículas (NPs) se definen como aglomeraciones de átomos y moléculas, denominadas *clusters*, en el rango de 1 a 100 nm. Pueden estar compuestas de uno o más elementos de la tabla periódica. Como ya se mencionó anteriormente, en estas dimensiones los materiales presentan comportamientos que no poseen en la escala macroscópica, que derivan de la mayor relación superficie/volumen de los nanomateriales. En los últimos años se han estudiado NPs con nuevas y excepcionales propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, catalíticas y mecánicas, con aplicación en áreas como tecnologías de la información, bioingeniería, energía, salud y medio ambiente, entre otras [28].

Las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales dependen no solo de su composición, sino también de su tamaño y forma. Son ejemplos la temperatura de fusión de las NPs metálicas (que desciende junto con su tamaño, para diámetros menores a 20 nm), la reactividad química, el coeficiente volumétrico de expansión térmica, la temperatura de Debye, la energía de activación de la difusión, la energía de formación de vacancias y las temperaturas críticas de transición ferromagnética, ferroeléctrica y superconductora.

Las propiedades ópticas de las NPs son de particular interés para este trabajo, y se desarrollarán con mayor profundidad en las siguientes secciones.

Se denomina resonancia del plasmón de superficie a la oscilación colectiva de los electrones de conducción de partículas metálicas cuando sobre éstas se hace incidir radiación electromagnética. Este fenómeno se localiza en la interfaz entre las partículas metálicas y un material dieléctrico circundante. Para el caso de pequeñas NPs esféricas, las oscilaciones se esquematizan en la Figura 1-10.

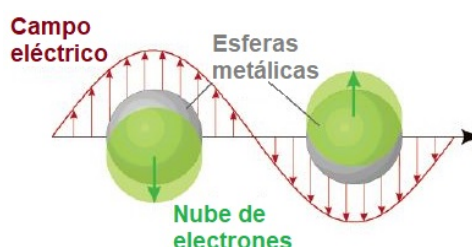


Figura 1-10.: Representación de la resonancia del plasmón de superficie de una nanopartícula esférica metálica. Se esquematiza el desplazamiento de la nube electrónica respecto de los iones positivos ligados a la red cristalina del metal. Tomada de [29].

El campo eléctrico oscilante proveniente de la radiación produce una fuerza que tiende a desplazar la nube electrónica respecto de los iones positivos fijos en la red cris-

talina del metal. En estas condiciones, aparece una fuerza Coulombiana atractiva entre los electrones y los iones, que se opone al desplazamiento relativo de las cargas. La acción de estas dos fuerzas de sentido contrario produce una oscilación de la nube electrónica respecto de la red del material [29].

La interacción entre nanopartículas de metales nobles y la luz visible y ultravioleta genera un espectro de absorción, cuya forma depende de la relación entre las dimensiones de las NPs y la longitud de onda de la radiación. Si las NPs son mucho más pequeñas que la longitud de onda de la radiación incidente, el campo electromagnético puede considerarse uniforme en toda la partícula y los electrones de conducción se mueven en fase produciendo oscilaciones dipolares (Figura 1-11 A), que se manifiestan como una única banda de absorción en el espectro UV-Vis [30].

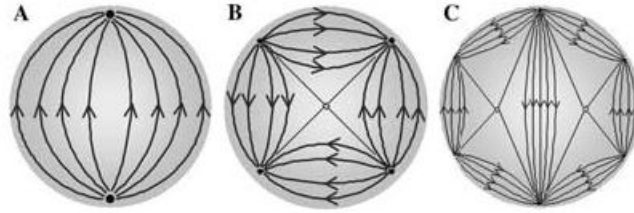


Figura 1-11.: Diagramas de las líneas de campo eléctrico en NPs esféricas, correspondientes a la resonancia del plasmón de superficie A) dipolar, B) cuadrupolar, C) octupolar. Tomada de [31].

Para pequeñas nanopartículas esféricas, utilizando el modelo de Drude para metales y asumiendo que la partícula está sumergida en aire, la frecuencia de resonancia se calcula como

$$\omega_{SPR} = \sqrt{\frac{Ne^2}{3m_e\epsilon_0}}$$

donde N es la densidad electrónica, e y m_e son la carga y la masa efectiva de los electrones de conducción, y ϵ_0 es la permitividad del vacío. En el caso de nanopartículas de plata y oro, esta frecuencia de resonancia (que es menor que la frecuencia de plasma correspondiente a los mismos materiales en *bulk* en un factor $1/\sqrt{3}$) se encuentra en la región UV/azul del espectro. En materiales reales, la oscilación del plasma puede verse amortiguada debido a la dispersión de los electrones por impurezas, fonones e interfases.

En los metales nobles, la aproximación dipolar es generalmente válida para partículas de diámetros entre 10 y 50 nm. Para mayores tamaños de NPs el campo electromagnético deja de ser uniforme en las partículas y se producen oscilaciones multipolo de mayor orden (por ejemplo cuadrupolos y octupolos), que puede observarse en el espectro UV-Visible como un ensanchamiento del pico dipolar acompañado de un corrimiento hacia longitudes de onda mayores (Figuras 1-11 B y C y 1-12) [30]. En cambio, en el caso de nanopartículas más pequeñas, con radios inferiores a 10 nm, como lo describen Schinca y Scaffardi para nanopartículas de Ag, la posición del pico de absorción se mantiene

constante independientemente del tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, otras características espectrales como el ancho de la banda de absorción muestran una correlación con el tamaño [32].

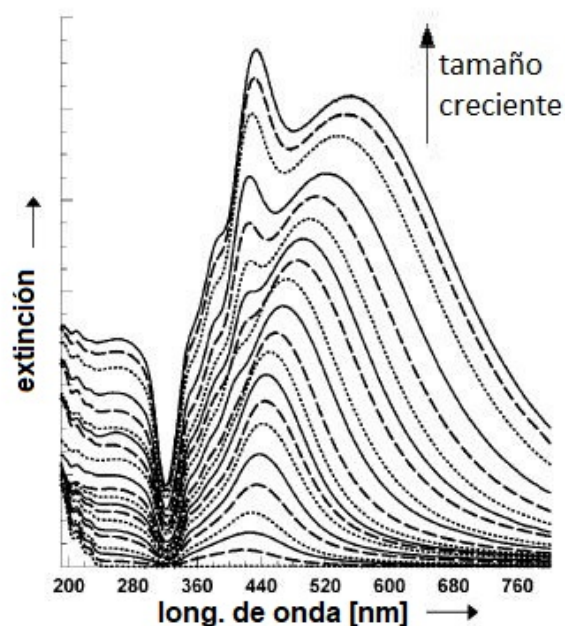


Figura 1-12.: Espectros de extinción UV-Visible de nanopartículas esféricas de plata de diferentes tamaños. Tomada de [31].

En la Figura 1-12 puede observarse que las nanopartículas más pequeñas tienen un único máximo de absorción correspondiente a la resonancia de plasmón superficial dipolar. A medida que aumenta el tamaño de partícula, el pico de absorción se hace más ancho y el máximo se desplaza a mayores longitudes de onda. En los espectros de las partículas de mayor tamaño (de más de 70 nm de diámetro) se observa la aparición de un segundo pico, correspondiente a la resonancia cuadrupolar, mientras que la absorción del dipolo continúa desplazándose hacia el rojo [30].

Cuando las nanopartículas tienen formas no esféricas, como barras, discos triangulares o prismas, el espectro de absorción presenta varias bandas, según la morfología de la partícula.

Las características dieléctricas del medio también afectan la resonancia del plasmón de superficie, ya que la oscilación de los electrones de conducción induce una polarización en el medio que rodea a la partícula, que tiende a disminuir la fuerza restauradora y, en consecuencia, la frecuencia de resonancia. Cuanto mayor es la constante dieléctrica del entorno de la partícula, mayor es el efecto del medio, provocando un desplazamiento de la frecuencia de resonancia hacia el rojo. La temperatura del sistema y la naturaleza de los ligandos unidos a la superficie de la partícula también influyen en el proceso de absorción óptica [30]. Como ejemplo se muestra, en la Figura 1-13, el espectro de absorción de

una película delgada compuesta por nanopartículas de oro de $6 - 7 \text{ nm}$ incrustadas en un dieléctrico orgánico con constante dieléctrica $\epsilon \approx 2,5$. Puede observarse claramente un pico de absorción plasmónica intenso centrado en 580 nm ($2,1 \text{ eV}$). Cuando las nanopartículas están en suspensión coloidal en agua, en cambio, la resonancia ocurre a frecuencias más altas debido a la menor permitividad del medio dieléctrico. La resonancia de absorción en este caso se encuentra en la región espectral verde, y el coloide adquiere al ojo una tonalidad roja en lugar del color dorado usual del metal en *bulk* [9].

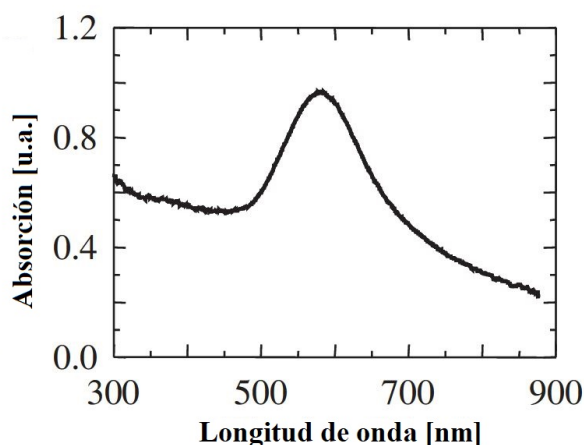


Figura 1-13.: Espectro de absorción de una película delgada de un dieléctrico orgánico de constante dieléctrica $\epsilon \approx 2,5$, con nanopartículas de oro de $6 - 7 \text{ nm}$. Tomada de [9].

En el campo de aplicación de las tecnologías fotovoltaicas, se ha demostrado que la guía y concentración de luz mediante la utilización de diversas geometrías plasmónicas permite mejorar la absorción óptica, abriendo camino al potencial desarrollo de diseños completamente nuevos de celdas solares. En particular la concentración de luz utilizando nanopartículas metálicas puede producirse al aprovechar el fuerte aumento del campo local alrededor de las nanopartículas metálicas, producido por la excitación de plasmones de resonancia, para aumentar la absorción en el material semiconductor circundante. Las nanopartículas actúan entonces como antenas efectivas para la luz solar incidente (ver ejemplo en la Figura 1-14). Este efecto funciona particularmente bien para partículas pequeñas (de diámetro $5 - 20 \text{ nm}$). Se han demostrado mejoras en la eficiencia de celdas solares orgánicas de película ultradelgada dopadas con nanopartículas de *Ag* de 5 nm de diámetro. También se han reportado celdas solares orgánicas mejoradas mediante plasmones utilizando *Ag* electrodepositado. Además se han publicado numerosos trabajos en los que se hace uso de este efecto para mejorar la eficiencia de celdas solares orgánicas multiunión, celdas solares sensibilizadas por colorantes, celdas solares inorgánicas y celdas de silicio [33].

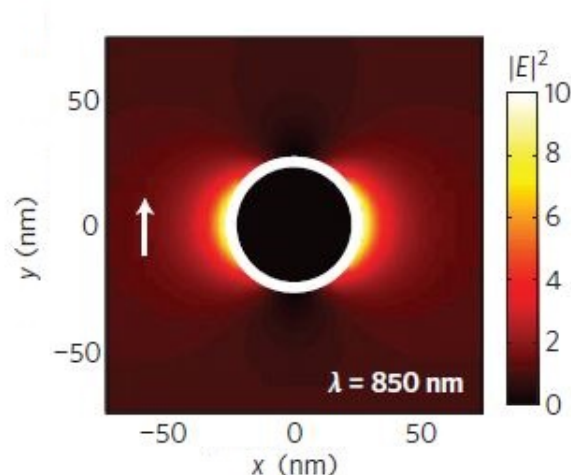


Figura 1-14.: Se muestra la intensificación del campo cercano alrededor de una partícula de Au de 25 nm de diámetro incrustada en un medio con índice de refracción $n = 1,5$ (pico de resonancia plasmónica en 500 nm). La luz incidente tiene una longitud de onda $\lambda = 850\text{ nm}$ y está polarizada como indica la flecha vertical. La magnitud de la intensidad del campo eléctrico E se indica mediante la escala de colores. Tomada de [33].

1.2.5. Películas delgadas ferroeléctricas dopadas con nanopartículas semiconductoras

Como se mencionó anteriormente, otra de las estrategias consideradas para incrementar la absorción de luz en los ferroeléctricos fotovoltaicos consiste en la síntesis de materiales compuestos en combinación con semiconductores, en diferentes geometrías. De esta manera se busca crear estructuras de dos o más materiales absorbentes diferentes (similar a lo que ocurre en las celdas solares de tipo tándem) en las que ambos materiales contribuyen a la generación de pares electrón-*hole*, mientras que la separación de portadores de carga se produce principalmente por efecto del ferroeléctrico. Por su parte el material semiconductor aumenta la generación de pares electrón-*hole*, ya que al poseer un *bandgap* menor que el del ferroeléctrico posibilita la absorción de fotones de menor energía.

Entre los ejemplos reportados en la bibliografía, Yang et al. estudiaron el efecto de la incorporación de nanopartículas de *bandgap* reducido, en este caso de Ag_2O ($E_g \approx 1,3\text{ eV}$), en películas de PZT ($E_g \approx 3,5\text{ eV}$). Ambos materiales fueron depositados por *sputtering* en una geometría de capas, incluyendo una única capa de nanopartículas de diámetro menor a 50 nm entre dos capas sucesivas de PZT. En este trabajo se logró un aumento de ≈ 80 veces en la fotocorriente generada en las películas delgadas con la incorporación de nanopartículas de Ag_2O , respecto de la película simple de PZT [34].

También se han publicado investigaciones de películas de PZT combinadas con óxido de cobre en estructuras multicapa. Song et al. estudiaron películas compuestas PZT/ CuO

sintetizadas por *dip-coating*, encontrando que tanto la densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} como la eficiencia en la conversión de energía se incrementan ≈ 6 veces en comparación con las medidas para la película simple de PZT. Los autores de este trabajo atribuyeron el aumento en la respuesta fotovoltaica al campo eléctrico interno generado en la unión p-n PZT/ CuO , que desempeñaría un papel importante en la separación de los portadores foto-generados [35]. Por otra parte Cao et al. estudiaron películas compuestas PZT/ Cu_2O , donde las capas de PZT y de Cu_2O fueron sintetizadas por sol-gel y por *sputtering*, respectivamente. En este caso se demostró que inclusión de la capa de óxido cúprico entre la película de PZT y el electrodo de platino aumenta la fotocorriente de cortocircuito ≈ 120 veces y la eficiencia de conversión de energía ≈ 72 veces, y también se concluyó que la unión Cu_2O /PZT proporciona un alineamiento de niveles de energía que resulta favorable para la extracción eficiente de electrones en el cátodo [36].

1.3. Motivación y objetivos

El objetivo de esta tesis de Doctorado en Física comprende la síntesis y caracterización de películas delgadas basadas en PZT, para aplicaciones fotovoltaicas. Para tal fin se estudian dos modificaciones diferentes de las películas de PZT: (i) mediante dopaje con iones magnéticos Fe^{3+} , y (ii) a través de la incorporación de nanopartículas de plata metálica (Ag-NPs) y de óxido de cobre (Cu_2O), con el principal objetivo de aumentar su absorción óptica y de evaluar su funcionalidad para su utilización como material ferroeléctrico fotovoltaico.

Para la síntesis de películas delgadas de PZT y PZT-PFN y de nanopartículas de Ag se plantea utilizar rutas químicas de síntesis desarrolladas previamente en nuestro laboratorio [37, 38, 39], modificando y/o combinando los procesos de síntesis en función de los objetivos específicos de cada capítulo. En particular se plantea la necesidad de adaptar la síntesis de películas delgadas para su depósito sobre sustratos de óxidos conductores transparentes, que resultan más adecuados para la caracterización óptica y fotovoltaica de las muestras.

A fin de evaluar la funcionalidad de estos sistemas para su utilización como ferroeléctricos fotovoltaicos, la caracterización de estos materiales se enfocará principalmente en técnicas que permitan la medición de sus propiedades eléctricas y ópticas. Además, se planea diseñar e instalar el equipamiento necesario para medir la corriente fotogenerada en las muestras bajo condiciones de iluminación.

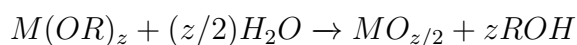
2. Técnicas experimentales

2.1. Generalidades sobre los métodos de síntesis empleados

2.1.1. Síntesis de películas delgadas por depósito de solución química

Los métodos de depósito por solución química (CSD) permiten sintetizar películas delgadas a partir de la preparación de una solución homogénea que luego es depositada sobre un sustrato. En esta tesis se utilizaron métodos de síntesis por CSD por rutas sol-gel. La síntesis típica comienza con la preparación de una solución a partir de la mezcla de precursores órgano-metálicos o sales inorgánicas de metal disueltas en un solvente apropiado. La solución evoluciona a una suspensión coloidal o sol (partículas sólidas en suspensión, en un medio líquido), que se utiliza para recubrir un sustrato, en este caso mediante *Spin-Coating*. La rápida evaporación del solvente durante el depósito da lugar a la formación de un delgado recubrimiento de un gel de óxido, en el cual las partículas sólidas se interconectan formando una red macromolecular tridimensional, que contiene poros en los que el solvente queda atrapado. El gel es sometido a un secado a fin de evaporar los restos del solvente, luego a un tratamiento térmico a bajas temperaturas (entre 200 y 400°C) para eliminar los residuos orgánicos y, finalmente, a un tratamiento térmico a temperaturas elevadas (en general superiores a 400°C), que permite la densificación y cristalización del material [7].

Las transiciones sol-gel deben ser bien controladas durante la síntesis para la obtención de soluciones precursoras estables y películas delgadas de buena calidad. Los procesos químicos básicos involucrados son reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos $M(OR)_z$, a partir de las cuales tiene lugar la formación de enlaces metal-oxígeno-metal $M - O - M$. La reacción general tiene la forma



En ocasiones la técnica sol-gel se modifica, introduciendo en la etapa de síntesis del sol precursor un agente quelante o ligando. Esta sustancia reacciona con los alcóxidos metálicos produciendo modificaciones a nivel molecular, reduciendo la sensibilidad de los alcóxidos a la reacción de hidrólisis. De esta manera se obtienen soluciones menos reactivas que son fácilmente manipulables en atmósfera normal de aire.

Para la conformación del recubrimiento por *Spin-Coating* se utiliza un instrumento denominado *Spin-Coater*, que consta de un eje vertical hueco con un soporte en el extremo superior, donde se coloca el sustrato. La conexión de este eje con una bomba de vacío permite mantener inmovilizado el sustrato durante la rotación. Usualmente se distribuye una cantidad abundante de solución sobre el sustrato; luego este es rotado a grandes velocidades a fin de extender el fluido de manera uniforme, como consecuencia del movimiento rotacional. El espesor que puede alcanzarse en cada capa es función de la velocidad angular con que gira el sustrato, de las características de los solutos presentes en la solución y del tipo de solvente. La velocidad y el tiempo de rotación pueden modificarse para obtener películas más finas o gruesas. El proceso puede repetirse, luego del secado o del tratamiento térmico, para obtener una película multicapa de mayor espesor. El método de *Spin-Coating* ofrece ventajas significativas relacionadas con la reproducibilidad y la uniformidad de las muestras depositadas por este método. Además es un método simple y de bajo costo, y permite utilizar una gran variedad de materiales como sustrato.

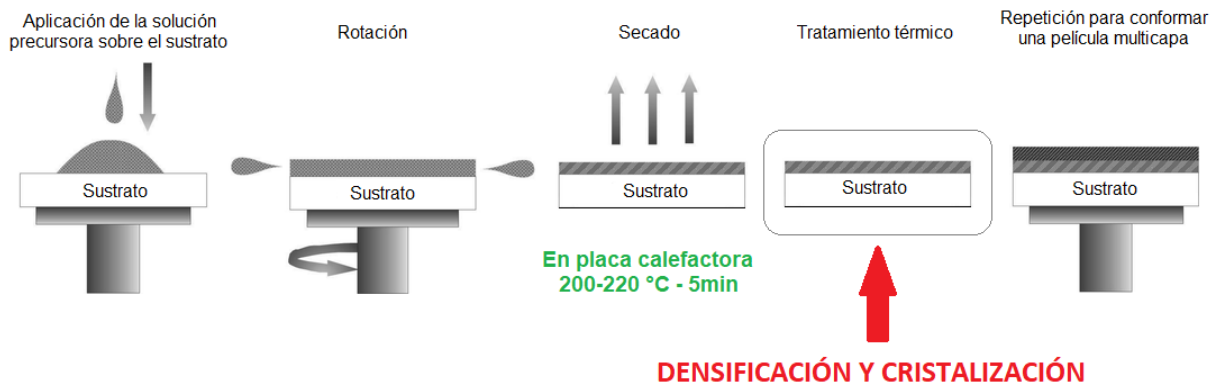


Figura 2-1.: Etapas del depósito de películas delgadas por *Spin-Coating*.

Los tratamientos térmicos utilizados en esta tesis fueron tratamiento en horno convencional (CFA) y tratamiento rápido o *rapid thermal annealing* (RTA). En este último la forma de transferencia de calor es mediante energía radiante emitida por un sistema de lámparas halógenas en una cámara aislada de manera apropiada para alcanzar un calentamiento y temperatura óptimos. El tiempo de calentamiento varía desde unos pocos segundos a algunos minutos. Es importante remarcar que los tipos de tratamiento térmico y las temperaturas utilizadas impactan directamente en los procesos de densificación y cristalización de las películas, así como también en la calidad de las mismas, por lo que su correcta elección resulta esencial para obtener películas densas, libres de *cracks* o defectos en la superficie, y de la fase cristalina deseada [25].

2.1.2. Fabricación de microcapacitores

Para llevar a cabo la caracterización de las películas delgadas, fue imprescindible fabricar microcapacitores que incorporaran la película como dieléctrico. Este paso es crucial

para integrar las muestras en los circuitos utilizados en la medición de sus propiedades eléctricas y fotovoltaicas. Por lo tanto, se requiere utilizar sustratos que tengan una capa de material conductor sobre la cual se depositan las muestras. Una vez sintetizada la película delgada ferroeléctrica, se aplican electrodos conductores sobre esta para completar la fabricación de los capacitores.

Para el depósito de electrodos superiores sobre las películas delgadas se utilizó la técnica de pulverización catódica o *sputtering*. Este método implica la ionización de un gas, típicamente argón, mediante un intenso campo eléctrico para formar un plasma. La diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo acelera los iones hacia el material que se desea depositar (blanco), desprendiendo átomos de su superficie con suficiente energía para lograr que estos se adhieran a la película.

El depósito por *sputtering* se realizó con un blanco de platino, aplicando una corriente de 40 mA durante 600 s. En la Figura 2-2 se muestran electrodos de platino de 0,6 mm de diámetro depositados sobre una muestra de PZT utilizando una máscara metálica. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico en un horno convencional a $\approx 300^{\circ}\text{C}$ durante 10 min para mejorar tanto la resistencia mecánica como el contacto eléctrico entre el platino y la película. El contacto con el electrodo inferior (capa conductora del sustrato) se realizó pintando con pintura de plata una esquina de la muestra previamente raspada con un elemento punzante.

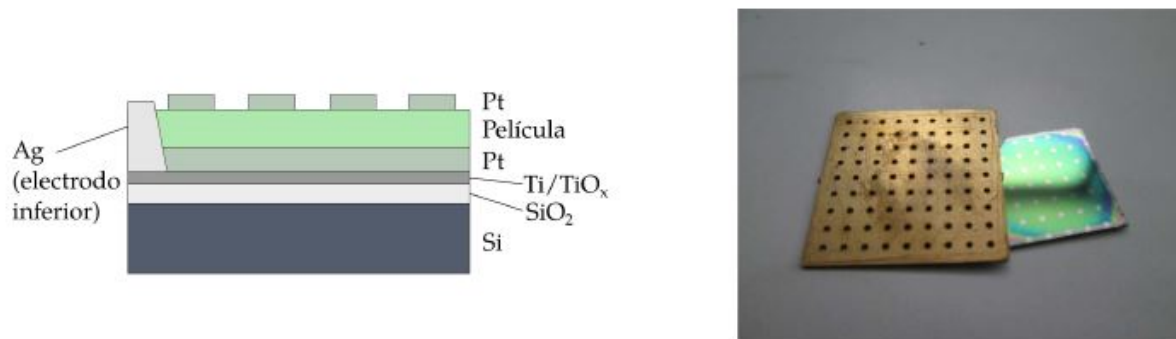


Figura 2-2.: Diagrama de corte transversal de una muestra depositada sobre un sustrato multicapa de silicio platinizado, con electrodos superiores de Pt (izquierda) y foto de muestra con electrodos depositados y la mascarilla que se utilizó durante el *sputtering* (derecha). Imágenes tomadas de [25].

Como se desarrollará en el capítulo 4, los sustratos utilizados normalmente en el Laboratorio de Materiales Cerámicos para la síntesis de muestras ferroeléctricas son las obleas de silicio platinizado $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ o $Pt/Ti/SiO_2/Si$ con orientación (100), debido a la buena calidad de las películas delgadas que se obtienen sobre éstos. Sin embargo, dado que los objetivos de esta tesis incluían caracterizaciones ópticas y fotovoltaicas, fue necesario investigar la síntesis de películas delgadas sobre sustratos de óxidos conductores transparentes para permitir el paso de fotones hacia la muestra, como se esquematiza en la Figura 2-3.

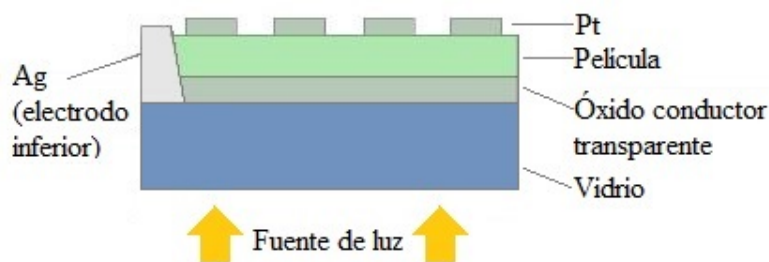


Figura 2-3.: Diagrama de una muestra depositada sobre un sustrato de vidrio con recubrimiento de óxido conductor transparente, apropiado para la caracterización óptica y fotovoltaica de las muestras.

2.1.3. Síntesis química de nanopartículas

Existen dos enfoques fundamentales para la síntesis de NPs: los métodos *top-down*, que consisten en la descomposición de un sólido macroscópico en partículas más pequeñas, y los métodos *bottom-up*, que permiten la síntesis de nanopartículas a partir transformaciones atómicas o condensaciones moleculares en líquidos o gases [40]. En éste último grupo se incluyen los métodos químicos de síntesis coloidal empleados en este trabajo.

En general, los métodos de síntesis de tipo *bottom-up* en fase líquida constan de dos etapas fundamentales: nucleación y crecimiento. Para que el proceso de nucleación tenga lugar, la solución debe alcanzar la sobresaturación a altas temperaturas o presiones, o bien mediante la acción de reactantes químicos. En estas condiciones, se crean pequeñas agrupaciones de átomos llamadas *clusters* que se agregan para formar nanopartículas. El proceso de nucleación finaliza cuando el sistema alcanza el límite de sobresaturación crítico. En este punto, tiene inicio la etapa de crecimiento, en la cual las nanopartículas formadas durante la etapa de nucleación se ensamblan para formar nanoestructuras de mayor tamaño [41].

Las NPs en suspensión coloidal son termodinámicamente inestables, puesto que tienden a disminuir su energía superficial ya sea por adsorción de las moléculas del entorno o por disminución del área de la superficie a través de la coagulación y la aglomeración. Las fuerzas de atracción que intervienen en estos procesos son de tipo Van der Waals. Por este motivo, es conveniente, al momento de la síntesis, utilizar un método de estabilización electrostática (la adsorción de aniones genera repulsión Coulombiana entre las partículas) o estérica (por recubrimiento de las NPs con polímeros, surfactantes o ligandos).

En este trabajo se utilizó un método de estabilización estérica basado en la adsorción de moléculas de un polímero en la superficie de las partículas, que forma una capa protectora o barrera estérica alrededor de las mismas. La elección del polímero depende tanto de precursor metálico como del solvente a utilizar, siendo los polímeros vinílicos con grupos polares laterales como la polivinilpirrolidona (PVP) muy útiles y ampliamente utilizados.

Es conveniente destacar que el uso de este tipo de modificadores superficiales como estabilizantes ha sido vinculado con el crecimiento anisotrópico de las nanopartículas. Por ejemplo, se ha reportado el crecimiento de discos triangulares en síntesis de nanopartículas de Au, Ag, Pt y Pd que involucran el uso del polímero PVP como estabilizante [42].

Actualmente son objeto de intensas investigaciones métodos de síntesis con capacidad de producción en grandes cantidades, con control de la forma y tamaño y estabilización eficientes de las partículas obtenidas, aunque se ha demostrado que pequeños cambios en las condiciones de síntesis producen grandes modificaciones en la estructura de las partículas obtenidas, el tamaño medio, la distribución de tamaños, la estabilidad y los patrones de autoensamblado [30, 39].

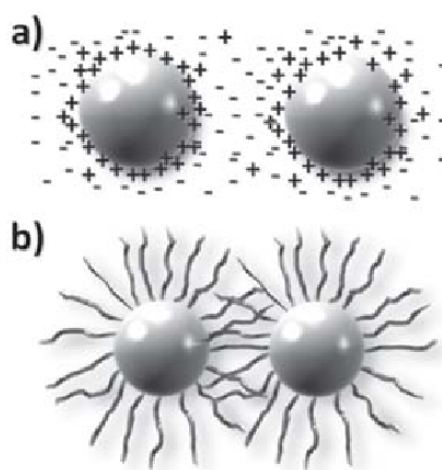


Figura 2-4.: Tipos de estabilización coloidal: a) estabilización electrostática y b) estabilización estérica. Tomada de [43].

2.2. Introducción a las principales técnicas de caracterización utilizadas

2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

El fenómeno de difracción en sólidos cristalinos puede explicarse mediante la Ley de Bragg. Cuando un material es irradiado con rayos X, los haces son reflejados especularmente por los diferentes planos cristalinos, conservándose la longitud de onda de la radiación incidente. Los haces reflejados en los distintos planos pueden interferir entre sí de manera constructiva o destructiva; la interferencia constructiva sucede cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos procedentes de planos sucesivos paralelos es igual a un número entero de longitudes de onda de la radiación incidente:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, que forman un ángulo θ sobre un conjunto de planos paralelos pertenecientes a la familia (hkl) separados entre sí una distancia d_{hkl} [4].

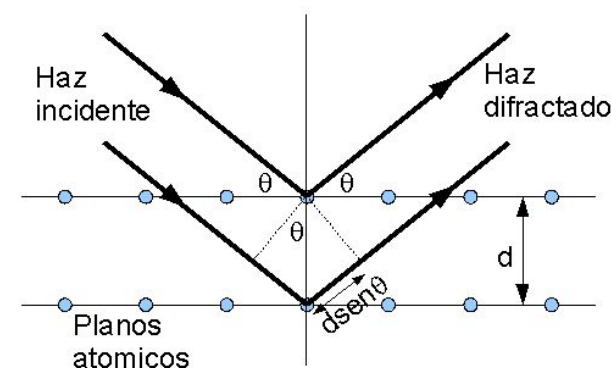


Figura 2-5.: Esquema de la reflexión en planos cristalinos.

Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad de la radiación dispersada en función del ángulo de difracción 2θ . Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son la posición de los máximos de difracción, expresada en valores de 2θ , y la intensidad y el perfil de los picos correspondientes.

Las direcciones en las que un haz de una determinada longitud de onda es difractado dependen del sistema cristalino al que pertenece el material y de sus parámetros de red. En conjunto, los valores de las posiciones e intensidades de los picos de una fase cristalina constituyen una huella dactilar de esa fase y hacen esta técnica especialmente útil en la identificación de estructuras cristalinas. En adición, al medir difractogramas de rayos X de materiales nanoestructurados, es común observar el ensanchamiento de los picos debido a tamaños de grano o de partículas reducidos, que pueden ser cuantificados mediante análisis de Scherrer.

El análisis de polvos se llevó a cabo utilizando la configuración de Bragg-Brentano $\theta/2\theta$, que se construye a partir de un goniómetro de radio fijo como se muestra en la Figura 2-6.

En las muestras de bajo espesor, como las películas delgadas, suele utilizarse la técnica de rayos X por incidencia rasante (GI-XRD), en la cuál el ángulo entre la superficie de la muestra y el haz incidente es pequeño y constante (entre 1° y 5°), y se varía el ángulo del detector. El hecho de que el ángulo de incidencia sea pequeño hace que el camino que recorren los rayos X en la muestra se incremente significativamente; de esta forma, se puede maximizar la señal del proveniente de la muestra respecto de la que corresponde al sustrato [44].

En algunos de los sistemas estudiados en esta tesis se utilizó refinamiento de Rietveld para determinar con precisión la estructura cristalina de las películas delgadas policristalinas sintetizadas. Esta técnica realiza una optimización por mínimos cuadrados entre un difractograma medido y uno calculado, optimizando parámetros como posiciones atómi-

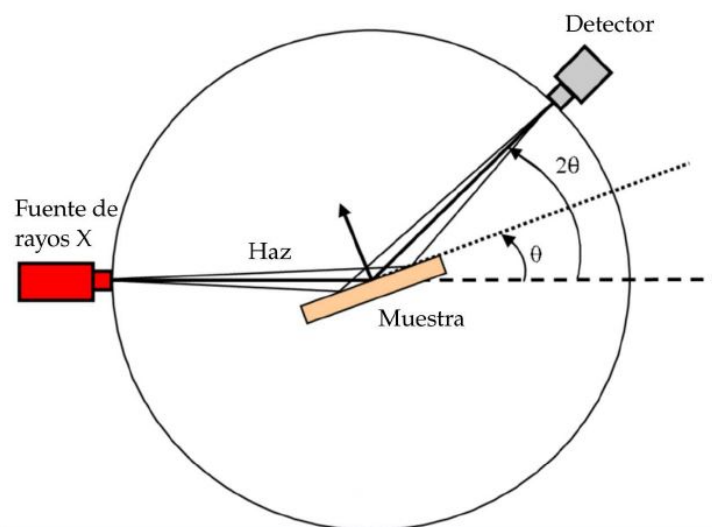


Figura 2-6.: Esquema de la configuración de Bragg Brentano utilizada para la obtención de difractogramas de polvos. Tomada de [25].

cas, parámetros de red y perfiles de picos. A diferencia de otros métodos, Rietveld considera efectos complejos como microdeformaciones y tensiones residuales, proporcionando un modelo detallado que explica tanto la disposición atómica como las características microestructurales del material.

2.2.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un dispositivo que se utiliza para la visualización y caracterización de muestras a dimensiones nanométricas. La parte más importante del AFM es el *tip*, una punta extremadamente pequeña y afilada que está montada en el extremo de un cantiléver. El cantiléver permite que la punta pueda moverse verticalmente a medida que ésta recorre la muestra. Las características de la punta y el cantiléver determinan la resolución del instrumento.

El equipo posee también un mecanismo de detección, que monitorea el movimiento de la punta. Un láser incide en el extremo del cantiléver, sobre la punta, y es reflejado hacia un detector (fotodiodo). A medida que se escanea la muestra, la punta se mueve y el cantiléver se curva de acuerdo a la topografía de la misma, y el ángulo de reflexión del láser cambia, lo cual produce un cambio en la intensidad de cada cuadrante del fotodiodo (Figura 2-7).

Otra parte muy importante del AFM es el mecanismo de escaneo, el cual está compuesto por un transductor piezoeléctrico. Al aplicarse una diferencia de potencial al piezoeléctrico, este se expande; este proceso es tan sensible que, a partir de una señal eléctrica suficientemente limpia, puede comprimirse el piezoeléctrico con una precisión de dimensiones atómicas. El movimiento de la muestra puede ser controlado en las tres direcciones

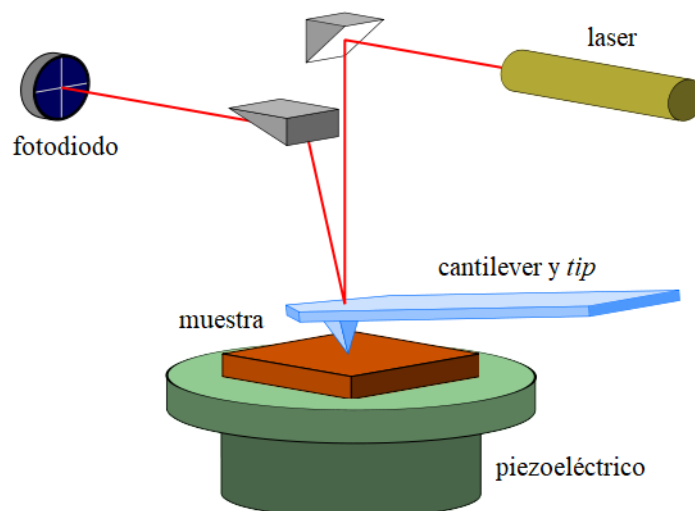


Figura 2-7.: Esquema del equipo AFM utilizado.

ortogonales. Esto permite posicionar la muestra extremadamente cerca de la punta del AFM, o incluso poner a ambas en contacto, manteniendo constante la interacción punta-superficie mientras se escanea en las direcciones x e y para obtener una imagen topográfica de la superficie de la muestra.

El AFM permite obtener imágenes en diversos modos, que se diferencian en el tipo de interacción que ocurre en cada caso entre la punta y la muestra. Los dos modos principales de operación son el modo de contacto y *tapping*. En el primero se mantiene constante la fuerza entre la punta y la superficie de la muestra, conservando la deflexión del cantilever durante el escaneo. En el *tapping*, el cantilever se hace oscilar con una amplitud fija cerca de su frecuencia de resonancia libre y lo que se busca es mantener constante esa amplitud, que depende fuertemente de la distancia punta-muestra.

2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es una técnica que permite obtener imágenes de alta resolución (del orden de $100 \text{ \AA}$) de superficies e información de su composición química, mediante el escaneo de las mismas con un haz de electrones.

El SEM genera electrones a partir de una fuente de emisión, que puede ser de diferentes tipos, como filamentos de tungsteno, cátodos de emisión de campo (FEG), entre otros. El tipo de fuente influye en la resolución y la calidad de las imágenes que se pueden obtener. Los electrones son acelerados en la columna del microscopio mediante una diferencia de potencial que varía entre 1000 V y 30000 V , y son enfocados por una serie de lentes. Se utilizan bobinas deflectoras para barrer el haz de electrones sobre la muestra.

Al incidir el haz de electrones sobre la muestra, se producen diversos efectos que son captados por el equipo:

- **Electrones secundarios:** se producen cuando un electrón colisiona inelásticamente con un átomo de la muestra. El electrón se dispersa y transfiere parte de su energía a uno o varios de los electrones de la muestra, que escapan de la misma. Estos electrones secundarios son de muy baja energía (por debajo de 5 eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Un detector de electrones secundarios (SE) colocado en el equipo permite lograr una imagen topográfica de alta resolución de la superficie examinada.
- **Rayos X:** durante la colisión inelástica, la energía que transfieren los electrones a los átomos de la muestra pueden también dar lugar a la emisión de rayos X; la energía de éstos es característica de cada elemento presente en la muestra. Un detector EDS recoge los fotones de rayos X procedentes de la muestra, clasificándolos según su energía. El análisis por EDS ofrece un resultado cualitativo de la composición elemental con una profundidad de muestreo de $1 - 2\text{ }\mu\text{m}$. Los rayos X también pueden usarse para formar mapas o perfiles de línea, que muestran la distribución de los elementos constituyentes del material en la superficie de la muestra.
- **Electrones retro-dispersados:** se producen cuando un electrón del haz choca elásticamente con un átomo de la muestra, siendo repelido sin variación de su energía cinética. Un detector de electrones retro-dispersados (BSE) permite lograr una imagen topográfica de la superficie, aunque esta es de menor resolución que la generada por el SE. A su vez, permite obtener información sobre la composición de la muestra, ya que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie de la misma.

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El Microscopio de Transmisión de Electrones (TEM) es una poderosa herramienta que permite caracterizar muestras de muy bajos espesores. Su funcionamiento se basa en un haz de electrones que, al atravesar la muestra, interactúa con ésta, lo que permite obtener una imagen que es magnificada y proyectada sobre una pantalla fosforescente o un sensor CCD de una cámara digital.

Los electrones son producidos por un filamento, generalmente de tungsteno, y son acelerados mediante una diferencia de potencial que puede alcanzar los 200 keV [45]. Cuanto mayor es el voltaje aplicado menor es la longitud de onda del electrón y se alcanza mayor resolución. Típicamente las muestras son colocadas sobre una grilla de un metal delgado recubierta por una película de plástico o carbono. Esta grilla se coloca en el camino del haz de electrones entre el filamento y un disco de fósforo que se ilumina cuando los electrones alcanzan su superficie. Los electrones de los átomos de la muestra interrumpen el camino del haz de electrones generado por la fuente y aparecen como zonas oscuras en medio de una imagen clara que se registra cuando el camino del haz no es interrumpido.

Los elementos de mayor número atómico dan lugar a un mayor contraste en la imagen por lo que metales pesados como plata y oro pueden diferenciarse de compuestos orgánicos.

Una de las características más importantes del TEM es que permite realizar análisis de difracción de electrones que proporcionan información detallada sobre la estructura cristalina y los parámetros de red, entre otros. El patrón de difracción siempre puede correlacionarse con la imagen del área de la muestra de donde proviene. Esta información es de mucha utilidad para los científicos de materiales y nanotecnólogos [46].

2.2.5. Espectroscopía UV-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Visible consiste en el análisis de la transmisión de un haz de luz a través de una muestra, para caracterizar el espectro de extinción de la misma. La fuente es un sistema de lámparas (de hidrógeno y deuterio) que emiten fotones correspondiente a tres zonas diferentes del espectro electromagnético: radiación ultravioleta cercana, luz visible e infrarroja cercana, entre 200 *nm* y 1100 *nm*. Los espectros que se obtienen resultan de la medición de la pérdida de la intensidad de la luz al pasar por la muestra. Mediante un detector se cuantifica la radiación transmitida o la absorbida dependiendo del modo elegido [45].

A partir del análisis del espectro UV-Visible puede obtenerse información orientativa sobre la evolución de tamaño y forma de nanopartículas durante una síntesis [30]. Los espectros de absorción de nanopartículas de plata coloidales son de interés para registrar la correspondiente absorción del plasmón de superficie, desarrollado en la Sección 1.2.4. Los UV-Vis de estos sistemas son realmente espectros de extinción, e incluyen las contribuciones debidas a los efectos de absorción y dispersión. Sin embargo, para nanopartículas de plata de tamaños menores a 30 *nm* la contribución de la dispersión es prácticamente despreciable.

La técnica de espectrometría UV-Vis también permite determinar la banda de energía prohibida (*bandgap*) de un material semiconductor o aislante a partir de datos experimentales de absorbancia óptica, ya sea de nanopartículas en suspensión medidas dentro de una cubeta o de películas delgadas depositadas sobre un sustrato. El análisis se realiza a través de la representación gráfica del correspondiente *Tauc plot* y la extrapolación de las gráficas, como se describe a continuación:

La energía E de un fotón está dada por la expresión

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

donde h es la constante de Planck, f es la frecuencia del fotón, c es la velocidad de la luz en el vacío y λ es la longitud de onda. Al reemplazar los valores de las constantes h y c se obtiene

$$E \approx \frac{1240}{\lambda}$$

donde el valor de λ está expresado en nm y E en unidades de eV .

Por otro lado, a partir de la medición de la absorbancia A en función de la longitud de onda por la técnica de UV-Vis es posible calcular el coeficiente de absorción α mediante la fórmula:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot A}{L}$$

donde A es la absorbancia y L es la longitud de la cubeta empleada o el espesor de la muestra, en cm . El valor de α se obtiene en unidades de cm^{-1} .

Posteriormente, se grafica la expresión:

$$(\alpha \cdot hf)^n = (\alpha \cdot E)^n$$

en función de $hf = E$, donde n puede tomar diferentes valores según el material experimente transiciones ópticas directas o indirectas:

- Si el *bandgap* es directo, $n = 2$.
- Si el *bandgap* es indirecto, $n = \frac{1}{2}$.

Finalmente se busca la región lineal de la gráfica y se realiza un ajuste lineal. Esta región lineal corresponde a la transición de la absorbancia desde el estado fundamental al estado excitado más bajo posible, que está relacionado con la energía del *bandgap* del material. Extrapolando a la abscisa, se obtiene dicha energía de *bandgap*.

2.2.6. Caracterización dieléctrica

La capacitancia en el vacío para un condensador plano de placas paralelas de área A , separadas una distancia d , se define como

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

donde ϵ_0 es la permeabilidad del vacío. Como se indicó en el Sección 1.1.2, cuando un material dieléctrico está presente entre las placas del capacitor, la capacidad se incrementa en una cantidad ϵ_r , conocida como permitividad relativa o constante dieléctrica relativa.

$$C = \frac{\epsilon A}{d} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

De esta forma, es posible determinar la constante dieléctrica de un material, a través de la medición de su capacitancia, como

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}$$

Otra propiedad característica de los condensadores es la tangente de ángulo de pérdidas, también conocida como factor de disipación (D_F). En un capacitor ideal, la corriente inducida se encuentra desfasada 90° respecto del voltaje alterno aplicado:

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt}$$

$$V(t) = V_0 e^{j\omega t}$$

$$I(t) = j\omega C V(t)$$

La impedancia Z de un capacitor se define como:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} = \frac{d}{j\omega \epsilon_0 \epsilon_r A} = \frac{V(t)}{I(t)}$$

Un capacitor real, debido a fenómenos de polarización característicos de una señal alterna, sufre pérdidas de la energía eléctrica aplicada que se disipan en forma de calor. La permitividad dieléctrica de un capacitor real puede expresarse de manera compleja como:

$$\epsilon_r^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

donde ϵ' se conoce como componente capacitivo y está relacionado con la energía almacenada en el dieléctrico, y ϵ'' es el componente de conducción y está asociado con la pérdida de energía por conducción o pérdida dieléctrica. Ambas componentes son función de la frecuencia.

Finalmente, en un capacitor real el desfase entre corriente y voltaje resulta $(90 - \delta)^\circ$, donde

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

se conoce como ángulo de pérdidas, y su tangente representa la fracción de energía perdida por ciclo o factor de pérdidas (D_F). En un buen material dieléctrico el ángulo de pérdida es pequeño y presenta poca dispersión con la frecuencia [4, 6].

2.2.7. Caracterización ferroeléctrica

Como se desarrolló en la Sección 1.1.3, la característica más importante de un material ferroeléctrico es su ciclo de histéresis. Para observar dicha curva en las películas se utilizó un circuito Sawyer-Tower modificado, esquematizado en la Figura 2-8.

El circuito emplea una diferencia de potencial alterna, suministrada a la muestra ferroeléctrica de capacidad C , que está conectada en serie con un capacitor lineal de referencia de capacidad conocida C_0 . Como los capacitores están conectados en serie, la carga inducida es la misma en ambos; esto permite establecer la carga inducida en el capacitor ferroeléctrico midiendo la carga del capacitor de referencia [7]. La capacidad de referencia debe ser mucho mayor que la capacidad de la muestra ferroeléctrica, para que

la mayor parte de la tensión de entrada caiga sobre el capacitor ferroeléctrico, y se pueda considerar la señal de entrada como la señal aplicada a la muestra.

$$V_C = V - V_0$$

$$Q = C_0 V_0 = C_0 (V - V_C)$$

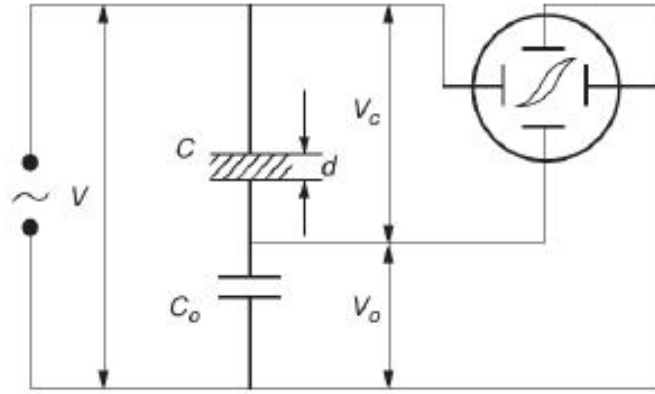


Figura 2-8.: Esquema del circuito Sawyer-Tower utilizado para medir ciclos de histéresis en las películas delgadas. Tomada de [4].

El voltaje en el capacitor de referencia es proporcional a la polarización del cristal, y su señal va conectada a la entrada del barrido vertical de un osciloscopio. Finalmente, los potenciales en los ejes x e y del osciloscopio pueden aproximarse como

$$V_x = V_C \approx V$$

$$V_y = V \frac{C}{C_0} = V_0$$

La polarización en el eje y puede calcularse finalmente a partir del área de las placas del capacitor A y los parámetros conocidos del capacitor de referencia V_0 y C_0 .

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{C_0 V_0}{A}$$

Esta aproximación de la carga total contenida en el capacitor ferroeléctrico puede hacerse debido a que la carga almacenada en el vacío tiene un valor despreciable frente a la carga de polarización que aporta el material ferroeléctrico.

El campo eléctrico aplicado en la muestra se obtiene a partir del voltaje tomado en el osciloscopio en el eje x y del espesor d de la muestra ferroeléctrica como:

$$E_C = \frac{V_C}{d}$$

Los materiales ferroeléctricos no ideales presentan cierta conductividad, que puede afectar las curvas de histéresis ocasionando una deformación de los ciclos. Las contribuciones no ferroeléctricas ocasionan que la polarización remanente deducida de un ciclo experimental resulte mayor que la real, dado que incluye contribuciones de carga eléctrica asociada a la capacidad y resistencia finitas de la película estudiada. El equipo Sawyer–Tower empleado para realizar las mediciones ferroeléctricas cuenta con una modificación diseñada para compensar la conducción y la capacidad lineal de la muestra [47].

2.2.8. Caracterización magnética

Las mediciones de magnetización en función del campo aplicado $M(H)$ a temperatura ambiente se realizaron con un magnetómetro comercial de tipo *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID). El elemento básico de un magnetómetro SQUID es un anillo superconductor con una o dos junturas Josephson. El flujo magnético que atraviesa el anillo está cuantizado en unidades $h/2e$, lo que permite medir muestras con señales magnéticas tan pequeñas como 10^{-6} emu . El campo magnético en un SQUID es producido por bobinas superconductoras, lo que hace que la medición sea más lenta en comparación con otro tipo de equipamiento para caracterización magnética. El campo magnético aplicado puede llegar hasta 50 kOe [25].

2.2.9. Caracterización fotovoltáica

Para la caracterización fotovoltáica de las muestras fue necesario el diseño e instalación de equipamiento específico. En la Figura 2-9 se muestra una fotografía del sistema montado para medir fotocorriente. El mismo consta de una fuente de luz en línea con un dispositivo giratorio de *choppeo* óptico que permite el paso de fotones a intervalos regulares de tiempo hacia la muestra. Un sistema de microposicionadores permite realizar el contacto eléctrico con los distintos electrodos, de forma de poder medir con un picoamperímetro la corriente fotogenerada en cada capacitor.

Este equipamiento está actualmente siendo reformado para optimizar y ampliar las mediciones que pueden realizarse con el mismo. Por un lado, la baja señal de las corrientes y la alta sensibilidad de las mediciones plantea la necesidad de aislar el equipo de vibraciones mecánicas y campos electromagnéticos externos que puedan afectar las mediciones, además de adicionar un sistema de microposicionadores con sistema óptico que permita medir en capacitores de área reducida de manera eficiente. Por otra parte, se están realizando adaptaciones para permitir la polarización previa de las muestras antes de proceder con la caracterización fotovoltáica. También se están llevando a cabo ajustes para medir las correspondientes curvas I-V.

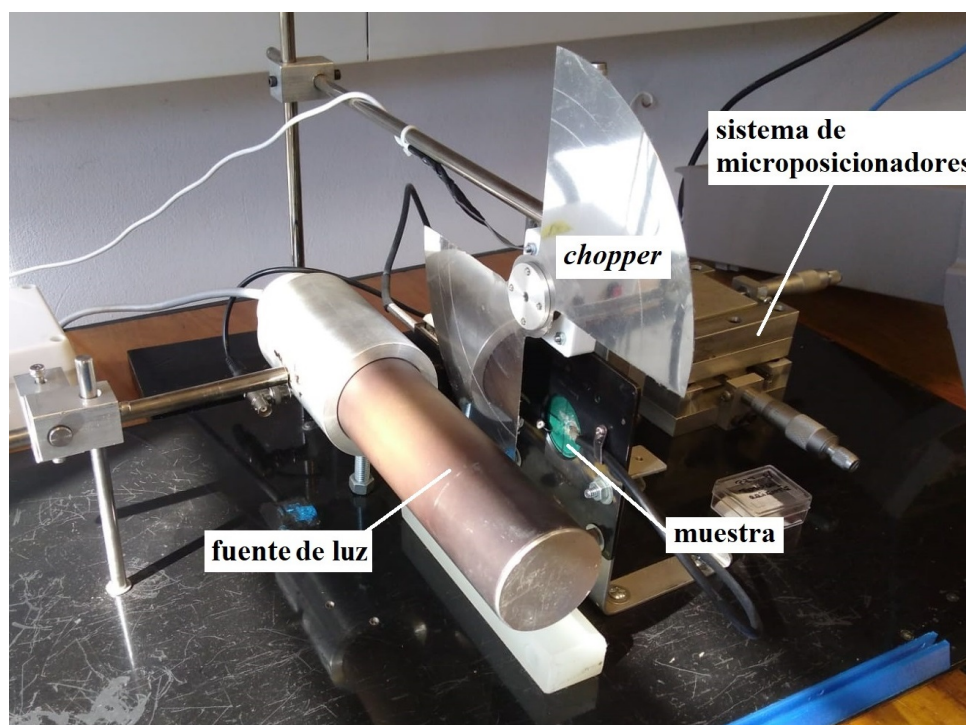


Figura 2-9.: Foto de la estación de medición de fotocorriente instalada en el Laboratorio de Materiales Cerámicos.

2.3. Listado del equipamiento principal utilizado en la tesis

A continuación se lista el principal equipamiento usado durante el trabajo experimental:

2.3.1. Equipos utilizados para la síntesis de muestras

- **Agitadores magnéticos**
- **Balanza electrónica** analítica BOECO modelo BBI-31 con capacidad de 230 g y precisión de 0,0001 g
- **Ultrasonido** ELMA Transsonic Modelo 660/H
- **Centrífuga** de mesa Rolco Modelo 2036
- **Cámara de Guantes** de Atmósfera Controlada, de fabricación propia del Laboratorio de Materiales Cerámicos
- **Rotavapor** BOECO modelo RVO 400 SD

- **Spin-Coater** Laurell Modelo WS-400BZ-6NPP/LITE. Ubicado en una campana de flujo laminar con atmósfera limpia de calidad electrónica, en una sala limpia clase 100.
- **Sputter-Coater** Cressington 108 auto
- **Placas calefactoras**
- **Estufa** de laboratorio marca O.R.L. Hornos eléctricos S.A.
- **Horno** eléctrico tipo *Rapid Thermal Annealing* (RTA) de fabricación propia del Laboratorio de Materiales Cerámicos, equipado con tres lámparas halógenas de 1500 W y dos de 1000 W, dispuestas en un arreglo semicircular dentro de una cámara aislada y provista de paredes reflectantes, abierta a la atmósfera.
- **Horno** para alta temperatura marca O.R.L. Hornos eléctricos S.A.

2.3.2. Equipos utilizados para la caracterización de las muestras

- Difractómetro de rayos X **XRD** Phillips X-PertPro 2000. Equipado con una fuente de rayos X de Cu K α de longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ y un monocromador de grafito, bajo tensión de 40 kV y corriente de 30 mA. Datos analizados con el Highscore suite plus.
- Difractómetro de rayos X **XRD** Empyrean Panalytical. Equipado con una fuente de rayos X de Cu K α de longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ y un detector PIXcel^{3D} de 256 x 256 pixels, bajo tensión de 40 kV y corriente de 40 mA. Datos analizados con el Highscore suite plus.
- Microscopio de Fuerza Atómica **AFM** NanoTec Electrónica S.L.
- Microscopio electrónico de barrido **SEM** FEI Quanta 200 FE-SEM. Equipado con detectores de electrones secundarios y retrodifundidos (SE), detectores para análisis de composición mediante espectrometría por dispersión de energía (EDS) y detectores para análisis de microtextura por difracción de electrones retrodifundidos (EBSD).
- Microscopio electrónico de transmisión con unidad de barrido **TEM/STEM** JEOL modelo JEM2100plus.
- **Espectrofotómetro UV-Visible** de doble haz marca Jasco modelo V-530 con rango espectral entre 200 y 1100 nm.
- **Impedancímetro** QuadTech 7600 Plus.

- **Circuito Sayer-Tower** de fabricación propia del Laboratorio de Materiales Cerámicos, equipado con un Osciloscopio digital GW instek GDS-820C y una fuente Agilent 33220A.
- **Estación de medición de fotocorriente** de fabricación propia del Laboratorio de Materiales Cerámicos, equipada con fuentes de luz UV (lámpara de mercurio LOT-Oriel con pico principal de emisión en 365 nm) y Visible (lámpara de Xenón Super Vision HID) y picoamperímetro Keithley 6485.

Equipamiento disponible en otros institutos:

- **Espectrofotómetro UV-Visible** de fibra óptica Ocean Optics Flame (Instituto de Física del Litoral, Santa Fe, Argentina).
- Microscopio electrónico de transmisión **TEM** FEI Titan3 con detector HAADF-STEM, y Microscopio electrónico de barrido **SEM** con sistema de haz de iones enfocados (FIB) FEI Dual Beam Helios Nanolab 650 (Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España).
- **Impedancímetro** Agilent 4294A (Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España).
- **Magnetómetro** comercial de tipo *superconducting quantum interference device* (SQUID) (Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España).

3. Películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de plata

3.1. Introducción y objetivos específicos del capítulo

Como se discutió en la Sección 1.2.4, distintas geometrías de diseño a escala nanométrica basadas en plasmónica han demostrado ser capaces de mejorar la absorción de luz en dispositivos fotovoltaicos [33]. En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de plata metálica (Ag-NPs). El objetivo principal es modificar las propiedades ópticas de las muestras a través de la incorporación de las Ag-NPs en diferentes configuraciones, sin deteriorar la ferroelectricidad del PZT, a fin de aumentar la respuesta fotovoltaica de las muestras. Para ello se estudiaron dos estrategias distintas de integración de las nanopartículas en la matriz de PZT: incorporación por capas entre capas de PZT, e incorporación en el volumen de la matriz ferroeléctrica. Se aborda en detalle la síntesis y caracterización de estas muestras.

Las rutas de síntesis de nanopartículas de plata y de películas delgadas de PZT fueron desarrolladas por las Dras. María Virginia Roldán y Lucía Imhoff, respectivamente [39, 38], ambas integrantes del Laboratorio de Materiales Cerámicos del IFIR. Las Ag-NPs fueron sintetizadas a partir de la reducción química de AgNO_3 en etanol, en baño térmico a 78°C y utilizando PVP como estabilizante. Por otro lado, las películas delgadas de $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ se sintetizaron por depósito de solución en fase líquida (CSD) por *Spin-Coating* y sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$, utilizando un método sol-gel modificado con acetoin como agente quelante. Se realizó un tratamiento térmico en horno convencional (CFA) a 650°C .

Los resultados de este capítulo fueron plasmados en un artículo científico publicado recientemente [48].

3.2. Síntesis de nanopartículas de plata

3.2.1. Síntesis

Como se mencionó en la Sección 2.1.3, en este trabajo de tesis se emplearon métodos químicos de síntesis para la obtención de nanopartículas coloidales.

El método más frecuentemente utilizado para la síntesis de nanopartículas de plata coloidales estables en solventes acuosos u orgánicos es el de reducción química, en el que generalmente participan una fuente de iones Ag^+ , un reductor y un estabilizante, todos disueltos en un solvente adecuado.

En este caso, la síntesis se realizó a partir de la reducción química de nitrato de plata en etanol, en concentración de AgNO_3 igual a 12 mM, en base a una ruta de síntesis desarrollada en nuestro laboratorio [39]. Se utilizó como estabilizante el polímero polivinilpirrolidona (PVP) de peso molecular promedio $Mw = 29000$ en proporción $R=5$, donde R es la razón en moles de unidades de repetición del PVP a iones Ag^+ . La proporción de PVP fue estudiada previamente a fin de encontrar la mínima concentración del polímero que garantizara la estabilidad del sistema [49].

REACTIVO	FÓRMULA	PUREZA	MARCA
Nitrato de plata	AgNO_3	$\geq 99.8\%$	MERCK
Alcohol etílico absoluto	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99.5 %	CICARELLI
Polivinilpirrolidona $Mw = 29000$ (PVP)	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	-	ALDRICH

Tabla 3-1.: Reactivos y solventes utilizados en la síntesis de Ag-NPs.

Primero se disolvieron 1,465 g de PVP en 50 ml de etanol, en agitación magnética. Por otro lado se incorporaron 0,448 g de AgNO_3 en 170 ml de etanol, y se llevó esta solución a ultrasonido por un tiempo aproximado de 10 min, hasta la disolución del reactivo. Luego se mezclaron ambas soluciones y se colocó la solución final (inicialmente incolora) en reflujo.

El dispositivo de reflujo fue montado a partir de un balón de dos bocas, de 250 ml de capacidad, acoplado a un refrigerante o condensador vertical, que se mantuvo con flujo constante de agua a fin de evitar la evaporación del solvente. El balón se colocó inmerso en un baño termostatzado; para ello se utilizaron un equipo con platina calentadora y agitador magnético, y un controlador digital de temperatura.

La mezcla se mantuvo en reflujo a temperatura regulada en 78°C (temperatura de ebullición del solvente) con agitación continua. Durante el proceso de síntesis fue posible apreciar el cambio de color del sistema, mostrando el progreso de la reacción con el tiempo. En adición, se empleó la técnica de espectrofotometría UV-Visible para realizar un seguimiento de la síntesis, como puede observarse en la Figura 3-2. A tal fin, se tomaron alícuotas del coloide a intervalos regulares de tiempo, los cuales fueron diluidos en etanol a una concentración aproximada de $\approx 1,09 \text{ mM}$ y luego medidos en cubetas de

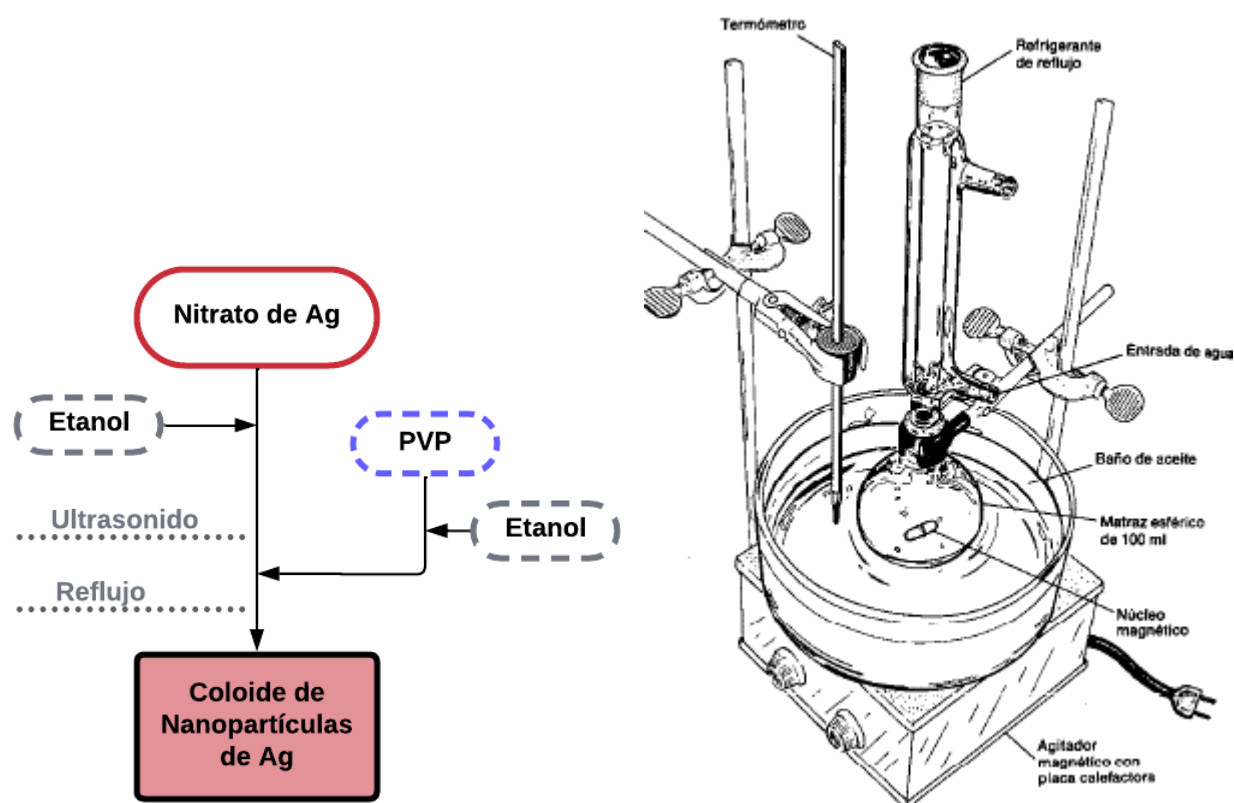


Figura 3-1.: Esquemas de la ruta utilizada para la síntesis de nanopartículas de Ag y de dispositivo utilizado para el proceso de reflujo (tomado de [30])

cuarzo de 1 *cm* de camino óptico, utilizando etanol como referencia. La síntesis se detuvo cuando los espectros UV-Visible mostraron la estabilización en la intensidad de la banda de absorción debida a la resonancia del plasmón de superficie, tras aproximadamente 7 horas, momento en el cual se dio por concluido el proceso de nucleación. Al finalizar el proceso se obtuvo una suspensión coloidal de color cobrizo, atribuido a la resonancia del plasmón de superficie de nanopartículas esféricas. Esta hipótesis fue confirmada por medio de imágenes TEM.

Como se describirá en la Sección 3.3, la mayor parte de las nanopartículas de Ag utilizadas en esta tesis para el dopaje de películas delgadas fueron incorporadas a las mismas posteriormente al proceso de nucleación, mientras que una de las muestras fue dopada con una alícuota del coloide con una posterior etapa de crecimiento.

Varios autores han reportado diferentes métodos de síntesis de Ag-NPs consistentes de una etapa de nucleación, a partir de la cuál se obtienen nanopartículas esféricas, seguida otra etapa de crecimiento. El crecimiento de las nanopartículas sería consecuencia de procesos de transferencia de masa, ya sea de tipo maduración de Ostwald (las nanopartículas de mayor tamaño crecen a expensas de las más pequeñas debido a la diferencia en su energía superficial) o bien por migración y coalescencia de partículas [50].

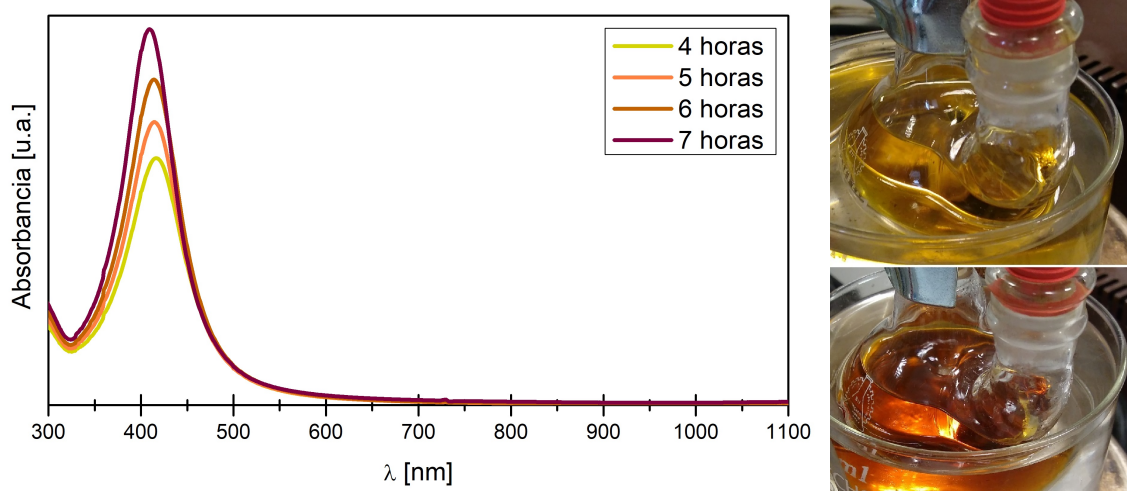


Figura 3-2.: Espectros UV-Visible de nanopartículas de Ag para distintos tiempos de nucleación (izquierda) y fotos del coloide en las que se puede apreciar la evolución de su color (derecha).



Figura 3-3.: Foto del coloide varios días después de la nucleación.

Como se mencionó anteriormente, el uso de PVP como estabilizante ha sido vinculado con el crecimiento anisotrópico de nanopartículas de Ag. Si bien no es claro cuál el mecanismo causante del crecimiento anisotrópico de éstas nanopartículas, se cree que es debido a la afinidad del PVP con ciertas orientaciones cristalinas de la plata, que presenta estructura FCC. De esta forma, la formación de prismas triangulares podría ser atribuida al depósito de Ag^0 en las facetas (110) [51].

El proceso de crecimiento podría ser incentivado térmicamente y/o por el uso de irradiación con luz de diferentes longitudes de onda [30]; sin embargo, en este caso se decidió no acelerar esta etapa, y se utilizó un coloide con 70 días de maduración en reposo en refrigerador, dado que en estudios previos propios [49] se había observado que las nanopartículas en suspensión coloidal tendían a crecer espontáneamente tras varias semanas de conservación, lo que se hace evidente en primera instancia por el cambio de color del coloide hacia tonos verdes (ver Figura 3-3).

3.2.2. Caracterización

A continuación se presentan los espectros UV-Visible de los coloides de nanopartículas de Ag empleados para el dopaje de películas delgadas de PZT (Figura 3-4).

En la gráfica de arriba, que corresponde a una alícuota del coloide tomada al dar por finalizado el proceso de nucleación (Coloide 1), puede observarse un único pico centrado en la longitud de onda $\lambda \approx 414 \text{ nm}$, atribuido a la resonancia del plasmón de superficie

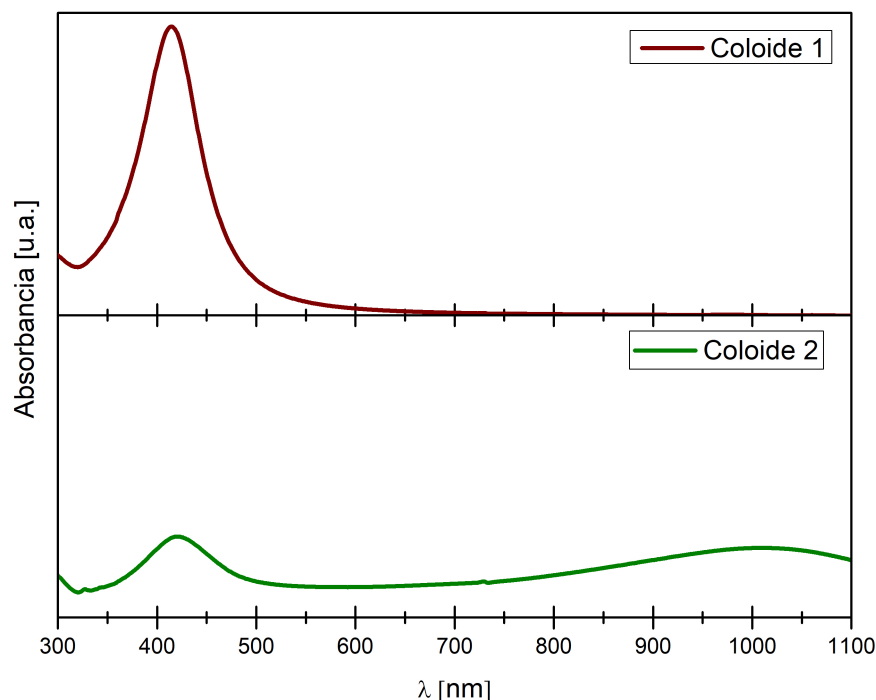


Figura 3-4.: Espectros UV-Visible de los coloides de Ag-NPs al finalizar la etapa de nucleación (arriba) y tras crecimiento en reposo (abajo).

de nanopartículas de plata esféricas. Por otro lado, la gráfica de abajo corresponde a la fracción del coloide que fue separada y conservada en refrigeración en reposo (Coloide 2). En este caso se observa un leve corrimiento del pico correspondiente a nanopartículas esféricas hacia $\lambda \approx 420 \text{ nm}$, conjuntamente con una disminución en la intensidad del mismo. Además, aparecen un pico de poca intensidad en $\lambda \approx 327 \text{ nm}$ y una marcada banda de absorción con máximo en $\lambda \approx 1010 \text{ nm}$, asociados con un aumento de anisotropía del sistema. De esta forma, el espectro presentado sería representativo de una suspensión coloidal donde coexisten nanopartículas esféricas y discos triangulares, y la evolución en las intensidades relativas de los picos indicaría que las partículas más grandes (los discos triangulares) crecen a expensas de las más pequeñas en un proceso similar a la maduración de Ostwald [30]. El proceso de crecimiento se vio acompañado, además, por un cambio de coloración del coloide hacia tonalidades verdes.

La morfología de las nanopartículas fue estudiada por TEM operando a 200 kV . Las muestras se prepararon depositando una o dos gotas del coloide sobre grillas de cobre con soporte formvar/carbono y dejando evaporar el solvente. Las imágenes obtenidas se procesaron con el software ImageJ y se realizó un análisis estadístico de los datos para el cálculo de la distribución de tamaños para cada muestra analizada.

Como puede observarse en la Figura 3-5, el análisis del coloide de Ag-NPs en el que

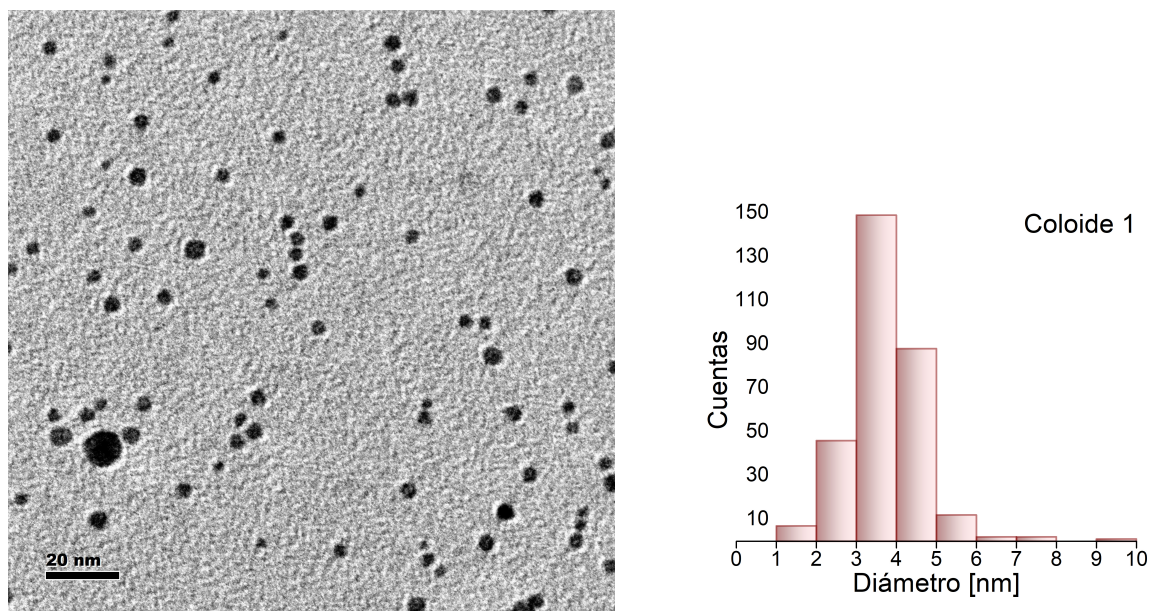


Figura 3-5.: Imagen TEM y análisis estadístico de tamaño de Ag-NPs correspondientes al coloide en el que únicamente se realizó etapa de nucleación.

únicamente se realizó etapa de nucleación mostró nanopartículas esféricas de diámetro medio 4 nm ($SD = 1 \text{ nm}$). Por otro lado, en el coloide que experimentó crecimiento en reposo (Figura 3-6) se pueden diferenciar claramente dos poblaciones: una correspondiente a nanopartículas esféricas de diámetro medio 6 nm ($SD = 4 \text{ nm}$) y otra correspondiente a escasa cantidad de prismas triangulares de punta truncada, de longitud de la base 90 nm ($SD = 30 \text{ nm}$). Estos resultados confirman el crecimiento de discos triangulares a expensas de las nanopartículas esféricas más pequeñas, en concordancia con lo inferido a partir de los espectros UV-Visible.

Para el análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas, el Coloide 2 fue secado depositándolo por goteo sobre un sustrato de silicio ubicado en una placa caliente, dejando evaporar el solvente. Esta muestra fue medida con un equipo Philips X'Pert Pro en configuración de haz rasante con ángulo de incidencia $\alpha = 5^\circ$, paso de $2\theta = 0,05^\circ$ y tiempo por paso de 20 s . No fue posible aplicar satisfactoriamente esta técnica con el Coloide 1, ya que el menor tamaño de las nanopartículas dificultaba obtener una señal clara de las mismas con este equipo. Por esta razón, el Coloide 1 fue concentrado en un rotavapor y luego secado en una cámara de vacío y molido hasta obtener un polvo, que posteriormente se midió con un equipo Empyrean Panalytical equipado con un detector PIXcel^{3D} de 256×256 pixels, en configuración de Bragg-Brentano con paso de $2\theta = 0,0262606^\circ$ y tiempo por paso de $596,190 \text{ s}$.

La Figura 3-7 muestra los difractogramas de rayos X de ambos coloides. El correspondiente al coloide de Ag-NPs tras crecimiento en reposo (abajo) muestra picos de difracción a $2\theta = 38,15^\circ$, $2\theta = 44,4^\circ$ y $2\theta = 64,5^\circ$, atribuidos a las difracciones de los

planos (111), (200) y (220) de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) de la plata metálica. Los picos intensos y bien definidos en el difractograma confirman la excelente cristalinidad de estas nanopartículas. Por otro lado, en el patrón XRD del polvo sintetizado a partir del Coloide 1 tras el proceso de nucleación solo es posible apreciar un único pico correspondiente a la difracción del plano (111). En este caso, el pico que se observa es ancho y de baja intensidad, debido al pequeño tamaño de las nanopartículas esféricas presentes en la muestras. Se ha incluido un difractograma de PVP, medido en las mismas condiciones experimentales que el Coloide 1, para su comparación. En ninguno de los casos se observa la presencia de óxido de plata ni de fases secundarias.

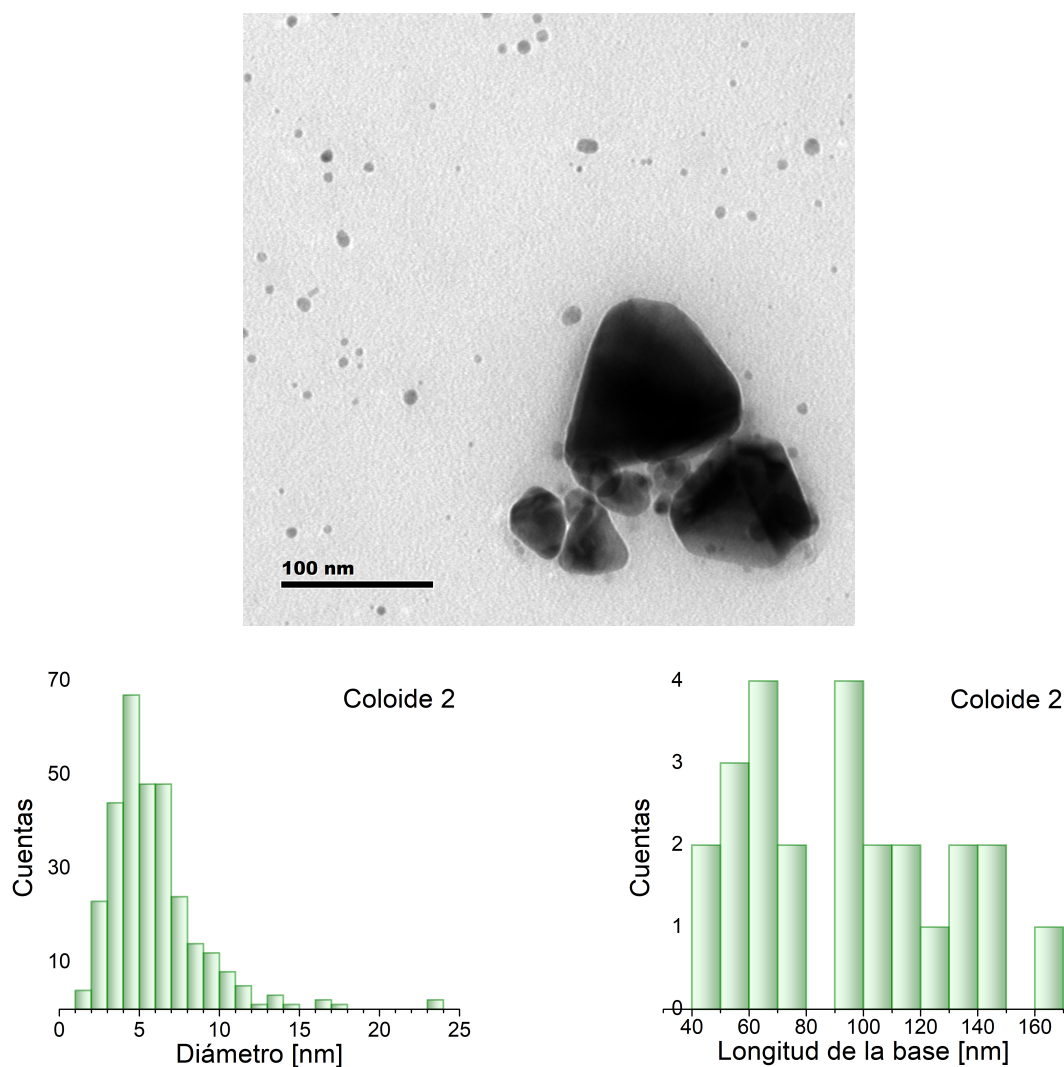


Figura 3-6: Imagen TEM y análisis estadístico de tamaño de Ag-NPs del coloide tras crecimiento en reposo. Se presentan por separado los histogramas correspondientes a las mediciones de nanopartículas esféricas (diámetro) y triangulares (longitud de la base).

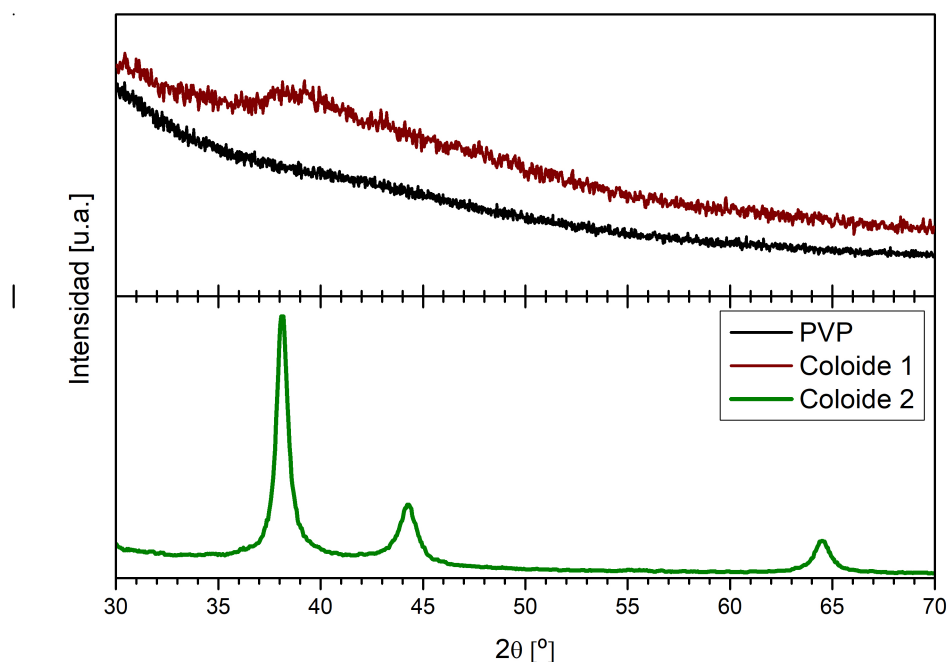


Figura 3-7.: Difractogramas de rayos X de los coloides de Ag-NPs al finalizar la etapa de nucleación (arriba) y tras crecimiento en reposo (abajo).

3.3. Preparación de películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de plata

3.3.1. Síntesis de las soluciones precursoras

Para la síntesis del sol precursor de PZT se utilizó un método sol-gel modificado, con 3-hidroxibutanona (acetoin) como agente quelante. Como precursores metálicos se utilizaron acetato de plomo, propóxido de zirconio y butóxido de titanio. El solvente utilizado fue 1-propanol (ver Tabla 3-2).

La concentración de zirconio utilizada fue $x = 0,52$ (equivalente a la composición $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$), correspondiente al límite de fase morfotrópico del PZT. La concentración final del sol fue $0,2\text{ M}$. Se utilizó un 20 % de exceso de acetato de plomo, a fin de compensar la pérdida por volatilización durante el tratamiento térmico de las películas delgadas.

Como se señaló anteriormente, la ruta de síntesis de PZT fue tomada de [38]. Esta se modificó levemente, incorporando agua destilada a la solución, a fin de favorecer la reacción de hidrólisis característica del proceso sol-gel.

REACTIVO	FÓRMULA	PUREZA	MARCA
Propóxido de Zirconio (IV)	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	70 %	ALDRICH
Butóxido de Titanio (IV)	$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	99 %	ALDRICH
Acetato de Plomo (II) trihidratado	$Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$	$\geq 99 \%$	ALDRICH
3-hidroxi-2-butanona (acetoín)	$CH_3COCH(OH)CH_3$	$\geq 97,0 \%$	ALDRICH
1-Propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	99,5 %	MERCK
Agua destilada	H_2O	-	-

Tabla 3-2.: Reactivos y solventes utilizados en la preparacion de los soles precursores de PZT

REACTIVO	CANTIDAD
Propóxido de Zirconio (IV)	1,217 g
Butóxido de Titanio (IV)	0,825 g
Acetato de Plomo (II) trihidratado	2,299 g
3-hidroxi-2-butanona (acetoín)	0,935 g
1-Propanol	Cantidad necesaria
Agua destilada	0,36 g

Tabla 3-3.: Cantidad de reactivos y solventes utilizados para 25 ml de sol precursor de PZT

Debido a la alta reactividad del propóxido de Zr y del butóxido de Ti con el agua presente en la atmósfera del laboratorio, los dos primeros pasos de la síntesis debieron realizarse en cámara seca con una humedad relativa menor al 10 %. Primeramente se procedió a la estabilización de un volumen diluido de propóxido de zirconio con acetoín. Para esto se tomó una cantidad definida del alcóxido (ver cantidades en Tabla 3-3) y se disolvió en un volumen de 1-propanol correspondiente a aproximadamente 2/5 del volumen final del sol. A continuación se agregó acetoín en proporción $Zr/acetoín = 1/4$ ($R_a = 4$) y se llevó la mezcla a un agitador magnético hasta la completa disolución del quelante, por un período aproximado de 3 *hs* a temperatura ambiente.

Transcurrido este tiempo se agregó a la solución, dentro de la cámara seca, la cantidad de butóxido de Ti correspondiente a la proporción Zr/Ti deseada. La solución estabilizada de Zr y Ti fue llevada a agitación magnética a temperatura ambiente por unas 20 *hs*.

Luego se incorporó agua destilada en proporción $PZT/H_2O = 1/4$ ($R_{H_2O} = 1/4$), a fin de favorecer la disolución del precursor sólido de plomo. Se llevó a agitación magnética durante algunos minutos, y luego se agregó la cantidad necesaria de acetato de plomo, previamente molido en cámara seca. A la cantidad estequiométrica de Pb (equivalente en moles a la suma de los moles de Zr y Ti totales) se le añadió un exceso de 20 %. Inme-

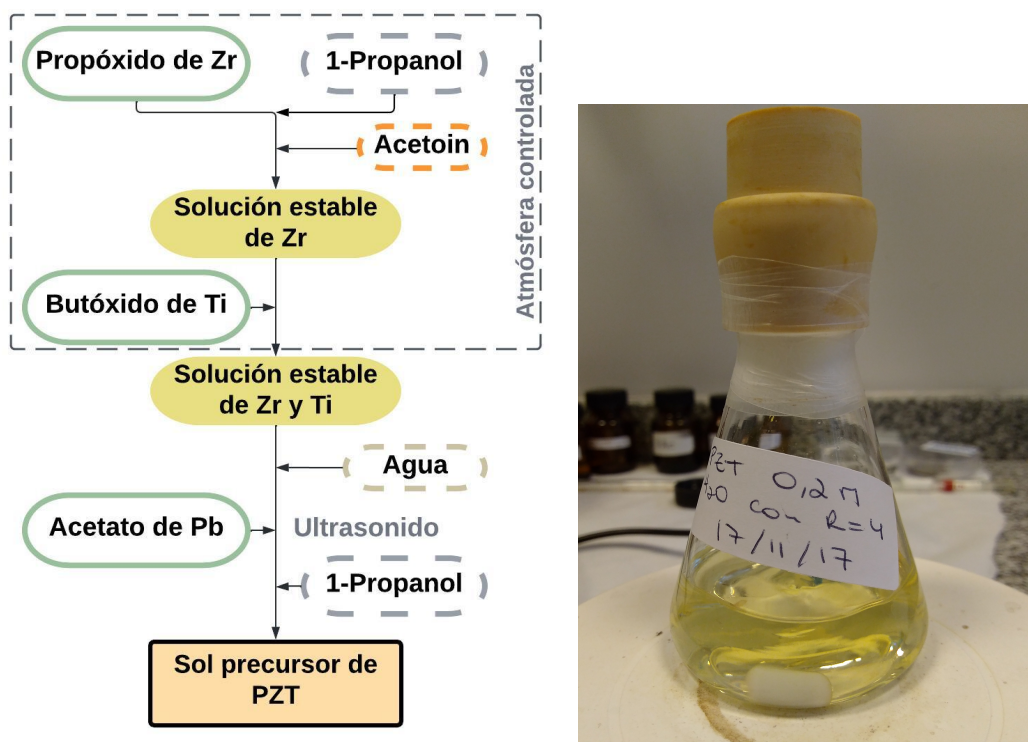


Figura 3-8.: Esquema de la ruta de síntesis utilizada y foto del sol precursor de PZT.

diatamente después de la incorporación del acetato de Pb, el sol fue llevado a ultrasonido por un tiempo aproximado de 15 minutos, hasta la disolución total de éste precursor.

Finalmente se incorporó 1-propanol hasta el volumen correspondiente a la concentración 0,2 M. El sol final obtenido resultó estable, homogéneo y manipulable en condiciones normales de laboratorio, y pudo ser conservado en refrigeración durante varias semanas sin evolución apreciable.

3.3.2. Técnicas de depósito empleadas y tratamiento térmico

El sol de PZT fue preparado según la ruta de síntesis explicada en la Sección 3.3.1. El recubrimiento de las películas se realizó por *Spin-Coating* sobre sustratos de $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$. Primero se colocó el sustrato en el equipo y se esparció sobre el mismo el sol precursor utilizando una jeringa con filtro de $2\ \mu m$. Posteriormente se inició la rotación del sustrato, acelerándolo durante 5 s hasta la velocidad de 4000 rpm y manteniendo esta velocidad constante durante 15 s más.

El tratamiento térmico a emplear en estas muestras fue definido en experimentos de la autora previos a la tesis [49]. Las películas fueron tratadas en horno convencional (*conventional furnace annealing*, CFA) como se detalla:

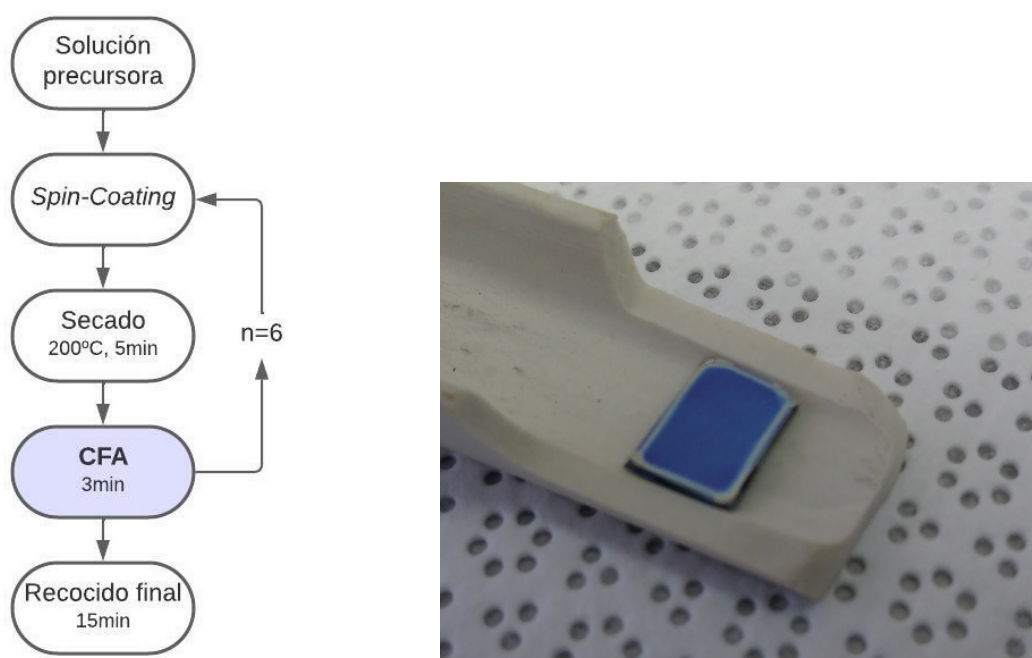


Figura 3-9.: Esquema general de la síntesis por CFA (izquierda) y fotografía de película delgada de PZT (derecha).

CFA: luego de depositar cada capa de la película se realizó un secado en placa caliente a 200°C durante 5 min . Luego se introdujo la muestra durante 3 min en un horno precalentado a 650°C , dejando posteriormente enfriar en aire. La película final de 6 capas fue llevada nuevamente al horno precalentado para un recocido final de 15 min .

Para la incorporación de las nanopartículas de Ag en las películas delgadas de PZT se evaluaron dos estrategias diferentes:

1. Incorporación por capas, depositando el coloide de nanopartículas entre capas sucesivas de PZT por *Spin-Coating*
2. Incorporación volumétrica, a través de la incorporación de las nanopartículas directamente en el sol precursor de PZT, antes de depositar

En el primer caso, se realizaron pruebas para determinar la velocidad de *Spin-Coating* óptima para el depósito de nanopartículas. Para esto, se depositó una capa de sol precursor de PZT sobre un sustrato platinizado, que fue sometido a un tratamiento térmico a 650°C para conformar una película delgada de una única capa. Sobre esta película se depositó el coloide de nanopartículas a la velocidad de rotación deseada y se realizó un secado a 200°C . Este procedimiento fue repetido a distintas velocidades de rotación, visualizando y contabilizando a través de AFM la cantidad de Ag-NPs depositadas en cada caso. Como no se observó una correlación directa entre la velocidad de rotación y la concentración de nanopartículas depositadas se decidió, por simplicidad, utilizar el mismo programa que se había definido para el depósito de las capas de PZT (a 4000 rpm).

En este caso las muestras se confeccionaron comenzando según se detalló anteriormente. Luego de tratar térmicamente la segunda capa de PZT, se depositó sobre ésta una capa de coloide de Ag-NPs diluido en etanol (concentración 4 mM) por *Spin-Coating*. Luego se llevó a placa caliente a 200°C durante 5 min para su secado. El procedimiento se repitió hasta obtener películas finales de 6 capas de PZT con dos capas de Ag-NPs intermedias (Figura 3-10). Tras el tratamiento térmico de la sexta capa de PZT se realizó el recocido final de la muestra dopada.

Para la incorporación volumétrica se intentó en primera instancia separar las nanopartículas de su solvente a través del secado total del coloide en cámara de vacío o rotavapor, y por centrifugado, a fin de re-suspender posteriormente las nanopartículas en el sol precursor de PZT; sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados ya que no se logró una resuspensión homogénea. Por lo tanto la estrategia utilizada en este caso fue la incorporación por goteo directo del coloide de Ag-NPs en el sol precursor de PZT, en distintas proporciones. La concentración de Ag-NPs se definió teniendo en cuenta la estabilidad de la suspensión final y la formación de precipitados, que fueron estudiadas por inspección visual y mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis, y en base a la bibliografía consultada [52]. En este caso se decidió incorporar 1,5 ml de suspensión coloidal de Ag-NPs, por goteo, en 3 ml de sol precursor de PZT bajo agitación magnética continua. El sol de PZT con nanopartículas fue utilizado para crear una película de 6 capas finales, con el tratamiento térmico CFA ya explicado. La concentración estimada de Ag-NPs fue calculada en 0,75 % V/V (equivalente a 0,6 % atómico). A continuación se muestra un esquema de las distintas muestras:

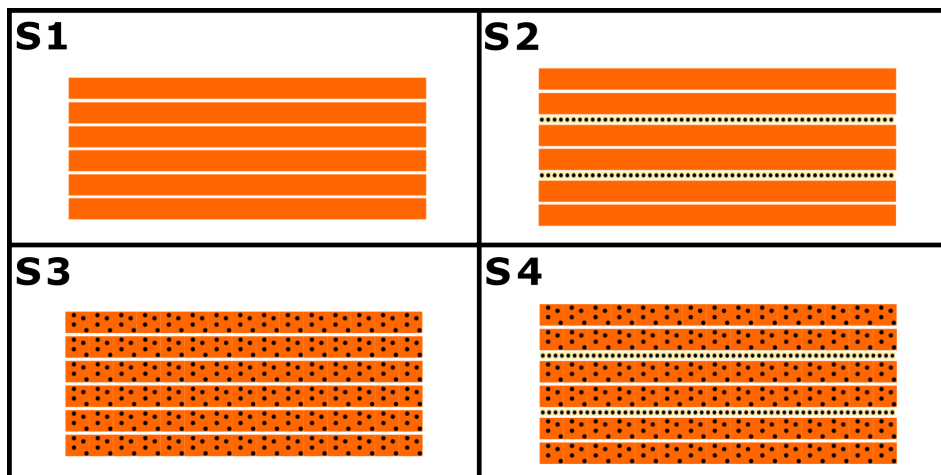


Figura 3-10.: Esquemas de las muestras de PZT con nanopartículas de plata sintetizadas.

- S1:** Película delgada de 6 capas de PZT
- S2:** Película delgada dopada por capas (6 capas de PZT con dos capas de Ag-NPs intermedias)
- S3:** Película delgada con incorporación de Ag-NPs en la matriz de PZT

S4: Película delgada con Ag-NPs incorporadas tanto por capas como en la matriz ferroeléctrica

Todas las muestras mencionadas se sintetizaron utilizando el coloide de Ag-NPs en el que solo se realizó etapa de nucleación (nanopartículas esféricas de diámetro medio $\approx 4 \text{ nm}$). Además también se fabricó una quinta muestra **S5** con incorporación en volumen de nanopartículas triangulares, cuyo coloide había sido sometido a instancia previa de crecimiento. Sin embargo, la muestras **S5** no presentó propiedades dieléctricas debido al gran tamaño en las nanopartículas que contenía, en comparación con el espesor de cada capa de película delgada (estimada en $\approx 40 \text{ nm}$ por capa de PZT). Por esta razón, esta muestra no será tenida en cuenta en la siguiente sección de caracterización.

3.4. Caracterización

3.4.1. Caracterización estructural

Las películas delgadas de PZT con nanopartículas de plata se sintetizaron como se describió en la sección anterior. La Figura **3-11** muestra los difractogramas de rayos X correspondientes, medidos empleando difracción de rayos X con incidencia rasante a $\alpha = 5^\circ$, a una velocidad de escaneo de $0,02^\circ/s$. En todos los casos pueden apreciarse los picos de difracción de la fase cristalina perovskita del PZT y los picos correspondientes a los sustratos de silicio platinizados, que han sido indexados en la Figura. No se observa presencia de picos relacionados con fases secundarias (piroclórica) ni con reactivos sin reaccionar [25], lo cual indica que las muestras han cristalizado en fase de perovskita pura, consistente con la fase ferroeléctrica deseada. Además es necesario remarcar que no se observan fases cristalinas correspondientes a Ag ni a Ag_2O , lo cual se atribuye a la baja concentración de Ag-NPs (en todos los casos menor al 1 % V/V) presente en las muestras.

Los difractogramas han sido normalizados tomando como referencia el pico correspondiente a la dirección (110) en cada muestra, a fin de comparar la textura cristalográfica de las diferentes películas delgadas. Como puede observarse, el pico correspondiente a la dirección (001) posee una intensidad mayor en las muestras S3 y S4, en las cuales se han incluido Ag-NPs en la matriz de PZT por goteo directo del coloide de nanopartículas en el sol precursor de PZT antes de realizar los recubrimientos. Esto indica que la incorporación de las nanopartículas por esta estrategia afecta la textura cristalográfica de las muestras, incrementando la cristalización según la orientación (001).

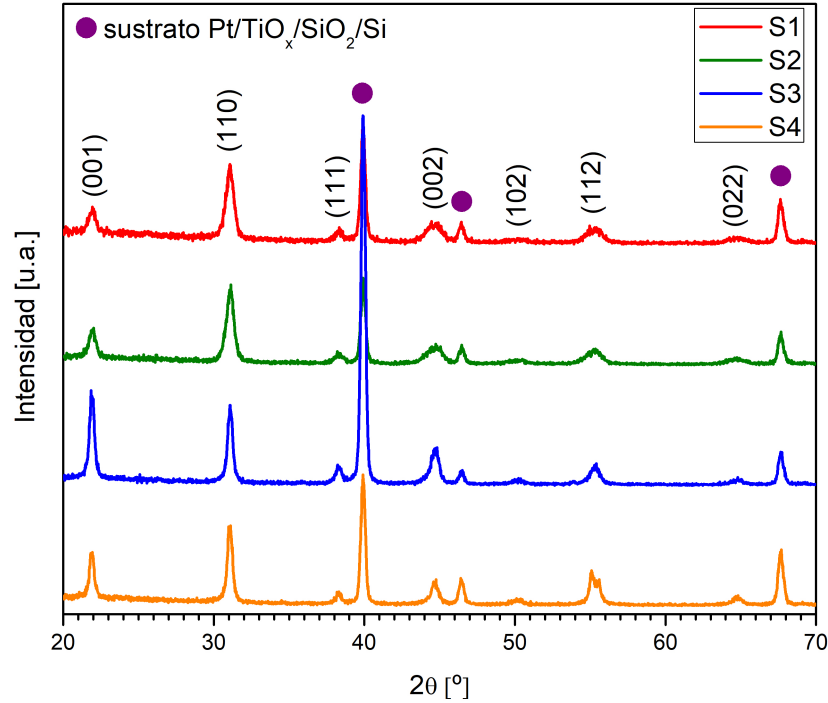


Figura 3-11.: Difractogramas de rayos X de las muestras de PZT sin dopar (S1) y películas delgadas compuestas PZT/Ag-NPs (S2, S3 y S4).

3.4.2. Caracterización morfológica

Todas las muestras sintetizadas resultaron libres de *cracks*. La Figura **3-12** muestra imágenes topográficas tomadas con microscopía de fuerza atómica de las distintas películas delgadas. Las mismas fueron adquiridas en modo *tapping* con una punta de silicio de frecuencia de resonancia 80 *kHz* y fuerza constante de 2,7 *N/m*. Se puede observar que las muestras presentan una estructura de granos finos de forma redondeada, con similar distribución de tamaño de grano, como se detalla en la Tabla **3-4**:

MUESTRA	TAMAÑO DE GRANO [nm]	SD [nm]	RUGOSIDAD [nm]
S1	85	22	9
S2	83	18	3
S3	94	18	3
S4	79	20	6

Tabla 3-4.: Análisis estadístico de tamaño de grano y rugosidad de las distintas muestras, medidos por AFM.

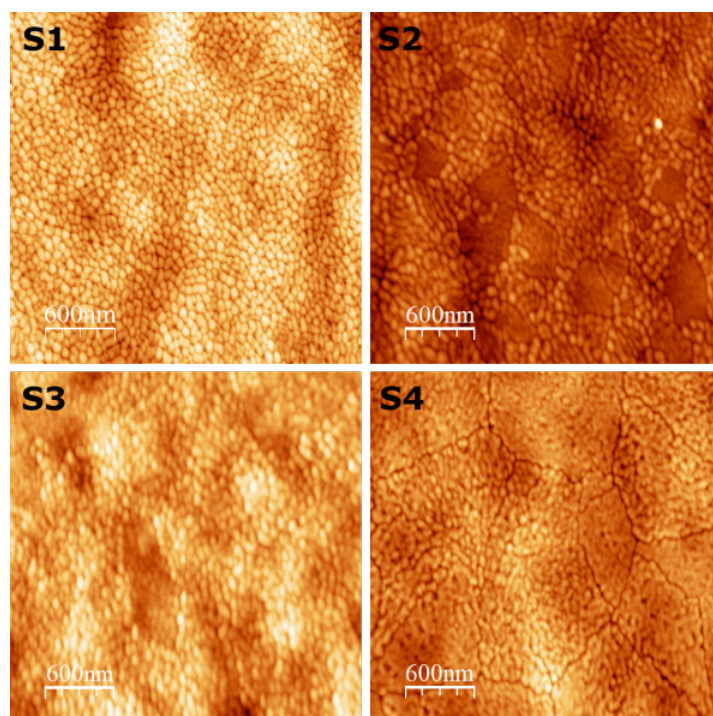


Figura 3-12.: Imágenes AFM topográficas para las distintas muestras de PZT y PZT/Ag-NPs sintetizadas.

El espesor de las películas delgadas fue determinado por microscopía electrónica de barrido. Para tal fin, se cortaron pequeñas porciones de las muestras en zonas libres de efectos de borde, a fin de obtener imágenes SEM claras de los perfiles de las muestras. En la Figura 3-13 se muestran las imágenes correspondientes, en las cuales es posible distinguir con claridad el recubrimiento de PZT o PZT/Ag-NPs (capa superior) sobre las distintas capas del sustrato de $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$. Los espesores de las películas delgadas fueron estimados en 230 nm, 270 nm, 200 nm, 200 nm para las muestras S1, S2, S3 y S4, respectivamente. Cabe aclarar que el espesor en las muestras S3 y S4 resultó menor en comparación con la muestra sin dopar (S1) ya que la inclusión de nanopartículas de plata en estos casos involucró el goteo directo del coloide de Ag-NPs en el sol precursor de PZT, reduciendo la concentración final de la mezcla.

Dada la baja concentración de nanopartículas de plata y el pequeño tamaño de las mismas, no fue posible constatar su presencia en las películas delgadas finales PZT/Ag-NPs con las técnicas de caracterización disponibles en nuestros laboratorios del Instituto de Física de Rosario. Por tal motivo, las muestras fueron enviadas a instalaciones de la Universidad de Zaragoza (España) donde se utilizó un microscopio electrónico de barrido equipado con haz de iones focalizados (FIB) para fabricar lamelas de sección transversal de las películas multicapa, para posteriormente analizarlas por microscopía electrónica de transmisión.

La Figura 3-14 a muestra una imagen de baja magnificación obtenida mediante STEM-HAADF de la sección transversal de la muestra S2, revelando la película con Ag-

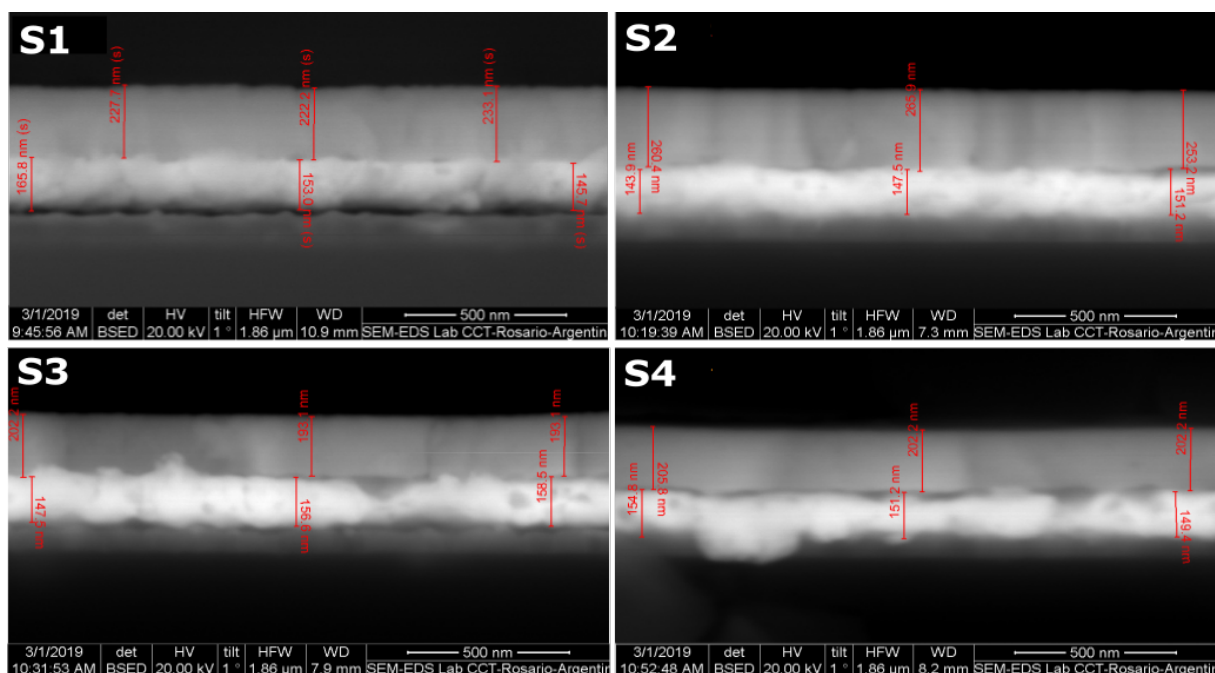


Figura 3-13.: Imágenes SEM de los perfiles de muestras de PZT y PZT/Ag-NPs a partir de las cuales fue estimado el espesor de los recubrimientos.

NPs depositadas entre las capas de PZT y las diferentes capas del sustrato. Los espesores de los recubrimientos medidos por esta técnica resultaron consistentes con los medidos previamente por SEM. Las seis capas depositadas de las películas resultan claramente distinguibles y cabe destacar la presencia de pequeños poros entre las mismas. Si bien estos poros son visibles en la imagen, no afectaron el comportamiento eléctrico de las películas (ver Sección 3.4.4). En la Figura 3-14 b se muestra una imagen de alta resolución de una región altamente orientada (grano), la cual se acompaña de las orientaciones cristalinas de los granos con las correspondientes FFT.

Las Figuras 3-14 c y d corresponden a imágenes de la muestra con Ag-NPs incorporadas en la matriz de PZT (S3). El diagrama de EDS mostrado en la Figura 3-14 c fue medido a lo largo de la sección transversal del recubrimiento, y muestra una buena correlación entre los porcentajes atómicos y la estequiometría de las soluciones precursoras de PZT. Las correspondientes cuantificaciones fueron realizadas utilizando el software AZTEC. Aún utilizando esta técnica, la detección de las Ag-NPs resulta compleja dado que la concentración de nanopartículas en la película es alrededor del 0,6 % atómico. Este valor se encuentra muy cerca del límite de detección de la medición, estimado en 1-2 %. Sin embargo, en las imágenes de alta resolución fue posible observar la presencia de puntos brillantes de alrededor de 1 nm de diámetro, como se muestra en la Figura 3-14 d. Como puede observarse, el EDS que acompaña la imagen presenta un pico pequeño de Ag en el sector de la muestra correspondiente al punto más brillante. Por lo tanto, estos puntos brillantes presentes en la imagen de alta resolución podrían ser asignados a las

nanopartículas presentes en las películas finales de PZT/Ag-NPs.

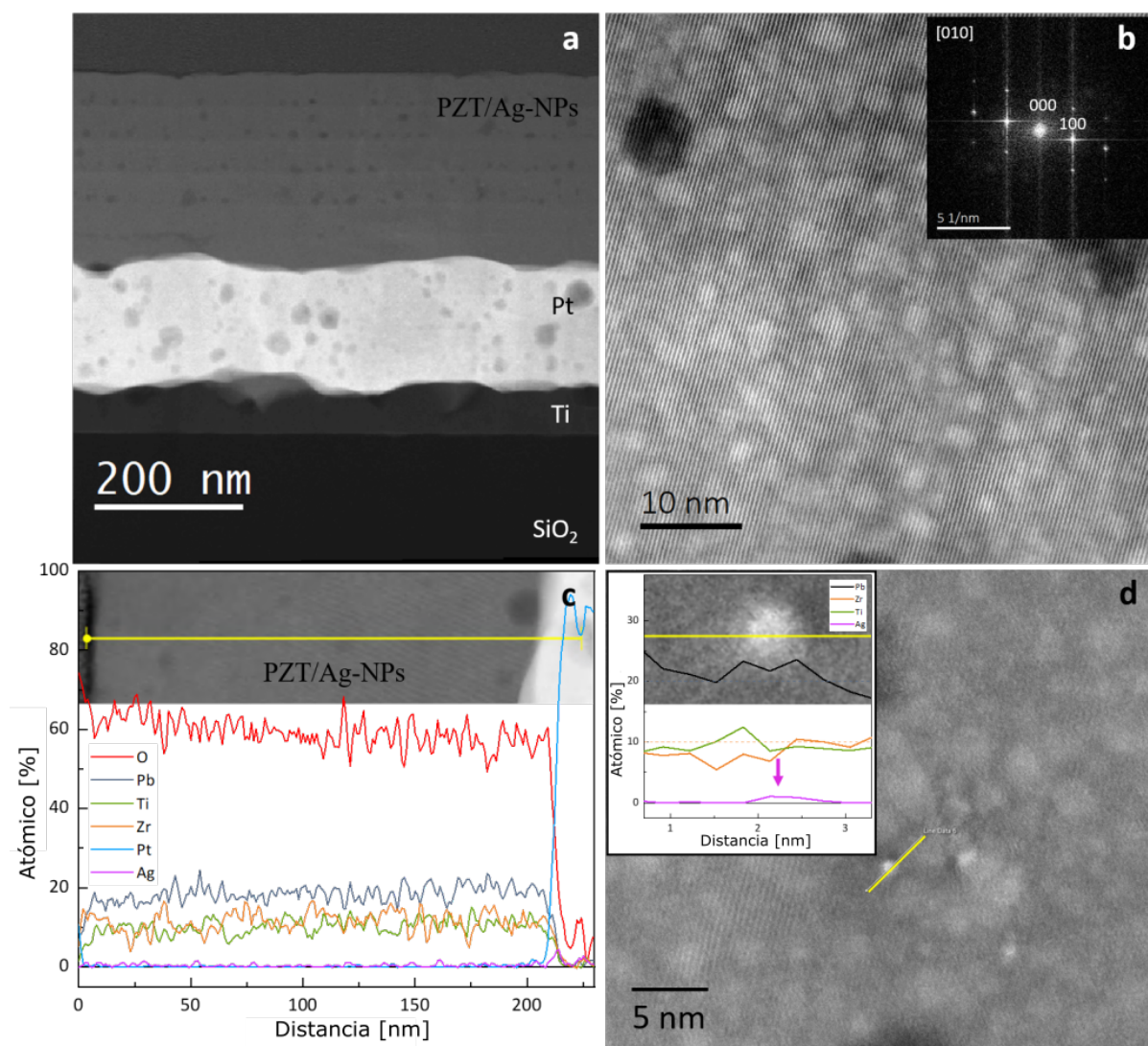


Figura 3-14.: Imágenes de la sección transversal de la película con Ag-NPs depositadas entre capas de PZT (S2) de baja magnificación (a) y de alta resolución (b) obtenidas mediante STEM-HAADF. Diagramas de EDS de la muestra con Ag-NPs incorporadas en la matriz de PZT (S3) a lo largo de la sección transversal (c) e imagen de alta resolución de la misma muestra (d).

3.4.3. Caracterización óptica

La reflectancia de las muestras se midió utilizando un espectrofotómetro UV-Visible Ocean Optics 4000R en modo reflexión, perteneciente al Instituto de Física del Litoral (Santa Fe, Argentina) y en colaboración con el Dr. Raúl Urteaga. El índice de refracción y el coeficiente de extinción del PZT sin dopar se modelaron utilizando una relación de dispersión de Forouhi & Bloomer para materiales semiconductores y dieléctricos cristalinos

[53]. Los espesores de los recubrimientos, los índices de refracción, los coeficientes de extinción y la concentración de plata presente en las muestras se calcularon ajustando los datos medidos experimentalmente con un modelo de capas, considerando un sustrato de $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ y un recubrimiento de PZT con nanopartículas de plata dispersas ajustado con el modelo de medio efectivo de Landau-Lifshitz/Looyenga [54, 55] para mezclas heterogéneas dieléctricas (plata-PZT).

Como se muestra en la Tabla **3-5**, los espesores obtenidos mediante el ajuste con el modelo fueron consistentes con aquellos medidos por microscopía electrónica de barrido; asimismo, las concentraciones de plata en las muestras resultaron acordes a lo estimado, encontrándose buena correspondencia entre el modelo en estudio y los datos experimentales. Cabe aclarar que no fue posible estimar experimentalmente la concentración de las Ag-NPs depositadas en capas con las técnicas de caracterización disponibles en nuestros laboratorios.

En la Figura **3-15** se presentan los coeficientes de extinción k en función de la longitud de onda y los correspondientes Tauc *plot* para transiciones directas. La estimación del valor del *bandgap* en cada caso se ha realizado conforme se ha detallado en la Sección 2.2.5. Se puede constatar un aumento del coeficiente de extinción a longitudes de onda mayores a $\lambda \approx 350 \text{ nm}$ a medida que se incrementa la concentración de plata en las muestras. La posición del *bandgap* no presentó una variación apreciable en las distintas muestras, y su valor fue $E_g \approx 3,8 \text{ eV}$, consistente con lo reportado en la bibliografía.

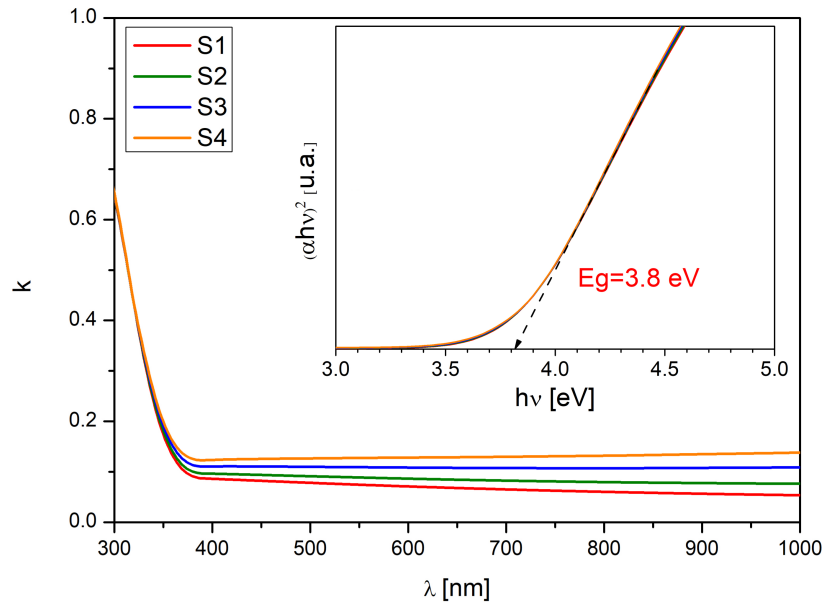


Figura 3-15.: Coeficientes de extinción en función de la longitud de onda obtenidos para los distintos recubrimientos. La estimación de la energía de *bandgap* correspondiente se incluye como *inset*.

MUESTRA	ESP. AJUSTE [nm]	ESP. SEM [nm]	[Ag] AJUSTE [%V/V]	[Ag] EST. [%V/V]
S1	220	230	0	0
S2	240	270	0,4	-
S3	180	200	0,9	0,8
S4	190	200	1,4	$\geq 0,8$

Tabla 3-5.: Espesores de los recubrimientos y concentraciones de Ag calculados con el ajuste. Se incluyen los valores de los espesores medidos por SEM y las concentraciones de Ag estimadas, para su comparación.

Es bien sabido que cuando las partículas poseen un tamaño menor que el camino libre medio de los electrones de conducción (52 nm para la plata), las propiedades ópticas de las partículas se vuelven dependientes de su tamaño. Debido a esto, se introdujo la función dieléctrica dependiente del tamaño para el cálculo del índice de refracción y el coeficiente de extinción de la plata [56], obteniéndose resultados idénticos a los anteriores. Por lo tanto puede concluirse que, en el caso en estudio, la contribución dependiente del tamaño de la función dieléctricas de las nanopartículas es despreciable.

En una instancia posterior de la tesis, y a fin de estudiar más en detalle la absorción óptica de las películas delgadas de PZT con Ag-NPs, se fabricaron muestras idénticas a S1 (PZT sin dopar) y S3 (nanopartículas incluidas volumétricamente en la matriz de PZT) sobre sustratos transparentes de FTO sobre vidrio de aluminoborosilicato. La síntesis de muestras sobre sustratos transparentes será abordada en detalle en el Capítulo 4. Estas muestras fueron medidas con el espectrofotómetro UV-Visible disponible en el Laboratorio de Materiales Cerámicos del Instituto de Física de Rosario, el cual permitió obtener los espectros de absorbancia y transmitancia de las muestras. En este caso los espectros UV-Vis fueron procesados para obtener los *Tauc plot* correspondientes a transiciones directas, a partir de los cuales se calcularon las energías de *bandgap* (E_g) de los recubrimientos, acorde se detalló en la Sección 2.2.5. En la Figura **3-16** se muestran los espectros de absorbancia y los *Tauc plot* para transiciones directas correspondientes a las muestras depositadas sobre sustratos de FTO (S1FTO y S3FTO).

Como puede apreciarse en la Figura **3-16**, en el caso de las películas depositadas sobre sustrato de FTO se estimaron energías de *bandgap* directas $E_g = 3,72 \text{ eV}$ y $E_g = 3,61 \text{ eV}$ para las películas S1FTO y S3FTO, respectivamente. Como se analizará más adelante en la Sección 4, estos valores son consistentes con los reportados en publicaciones de nuestro grupo para síntesis de PZT depositado sobre sustratos transparentes [57]. Además se observa una leve reducción en la energía del *bandgap* como consecuencia de la adición de las nanopartículas de Ag. Este corrimiento ha sido reportado en materiales cerámicos nanoestructurados de $BaTiO_3$ y $NaNbO_3$ modificados con Ag y Au [58, 59, 60], aunque su origen no está claro. Este desplazamiento en el *bandgap* no se detectó en las mediciones UV-Vis realizadas en modo reflexión (ver Figura **3-15**), posiblemente

debido a las simplificaciones o aproximaciones empleadas en el modelo teórico con el que se ajustaron los datos. Cabe mencionar que los espectros muestran franjas atribuidas a fenómenos de interferencia de capa delgada, lo que dificulta la evaluación de transiciones ópticas más débiles.

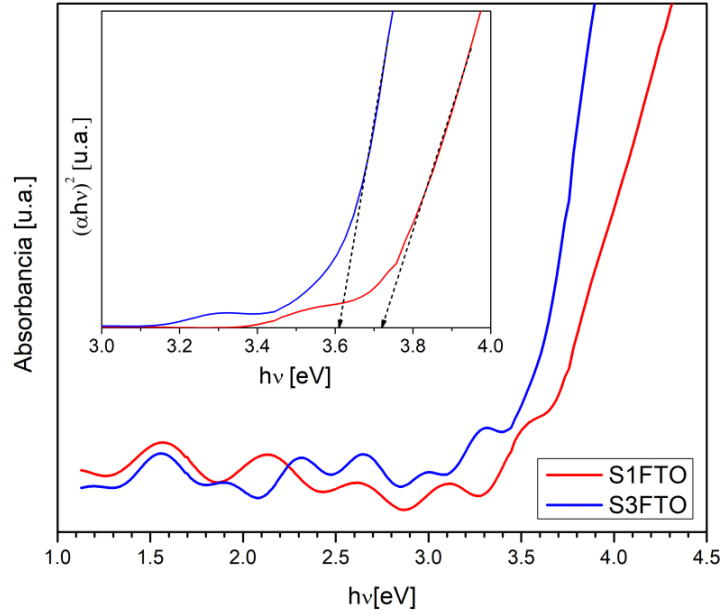


Figura 3-16.: Espectros de absorción UV-Vis de PZT (S1FTO) y PZT con nanopartículas de plata en el volumen de la película (S3FTO) depositados sobre sustratos de vidrio de aluminoborosilicato con FTO, y gráficos correspondientes de Tauc para transiciones directas.

3.4.4. Caracterización eléctrica

Para la caracterización eléctrica de las muestras fue necesario el depósito por *sputtering* de electrodos superiores circulares de platino de 0,6 mm de diámetro, a fin de confeccionar microcapacitores que pudieran ser incluidos en los circuitos de medición (ver Sección 2.1.2).

Las propiedades eléctricas de las películas fueron evaluadas en términos de la constante dieléctrica (ϵ_r) y el factor de pérdida (D_F), los cuales fueron medidos en función de la frecuencia en el rango de 100Hz a 1MHz. Todas las muestras exhibieron muy buenas propiedades dieléctricas, con una dispersión despreciable y un factor de disipación bajo (inferior a 0,05), como se muestra en la Figura 3-17. El comportamiento observado en la región de alta frecuencia (por encima de 100 kHz) es consecuencia de un efecto de resonancia en el circuito de prueba [61].

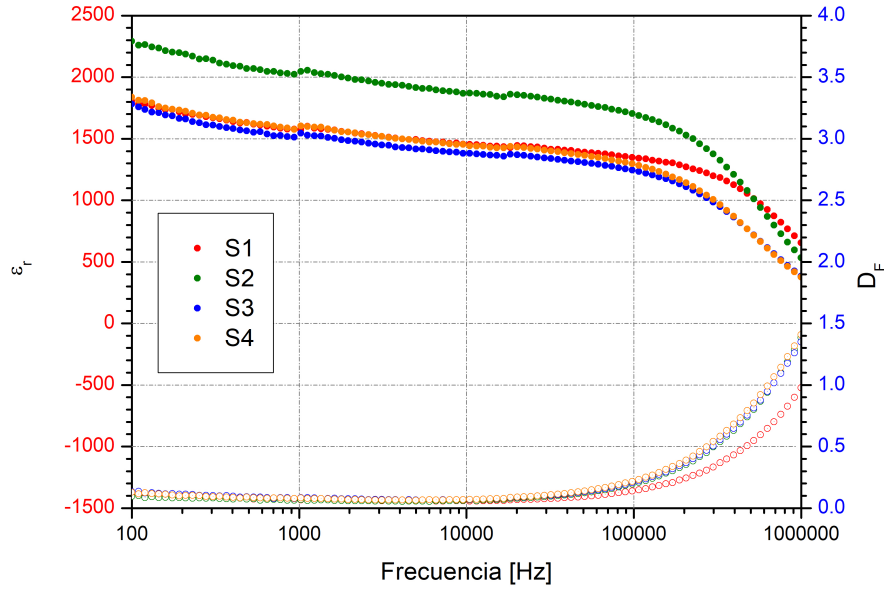


Figura 3-17.: Constante dieléctrica (círculos sólidos) y factor de pérdida (círculos vacíos) medidos en función de la frecuencia para las películas delgadas.

Las propiedades ferroeléctricas de las películas fueron investigadas a temperatura ambiente. Los ciclos de histéresis polarización-campo eléctrico ($P - E$) correspondientes, medidos a la frecuencia de 50 Hz , se muestran en la Figura 3-18. El buen comportamiento ferroeléctrico de las películas se evidencia por los ciclos de histéresis bien definidos, con una forma típicamente observada en películas delgadas policristalinas. La polarización remanente de la muestra S2 ($P_r = 30\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) es ligeramente mayor que la de la película de PZT sin dopar S1 ($P_r = 28\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Las muestras S3 y S4 muestran un aumento mayor en la polarización remanente ($P_r = 36\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para S3 y $P_r = 35\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para S4), que puede atribuirse a la alta orientación preferencial (001) inducida en las películas PZT por la incorporación de las nanopartículas de Ag en el volumen de la película, como se discutió anteriormente.

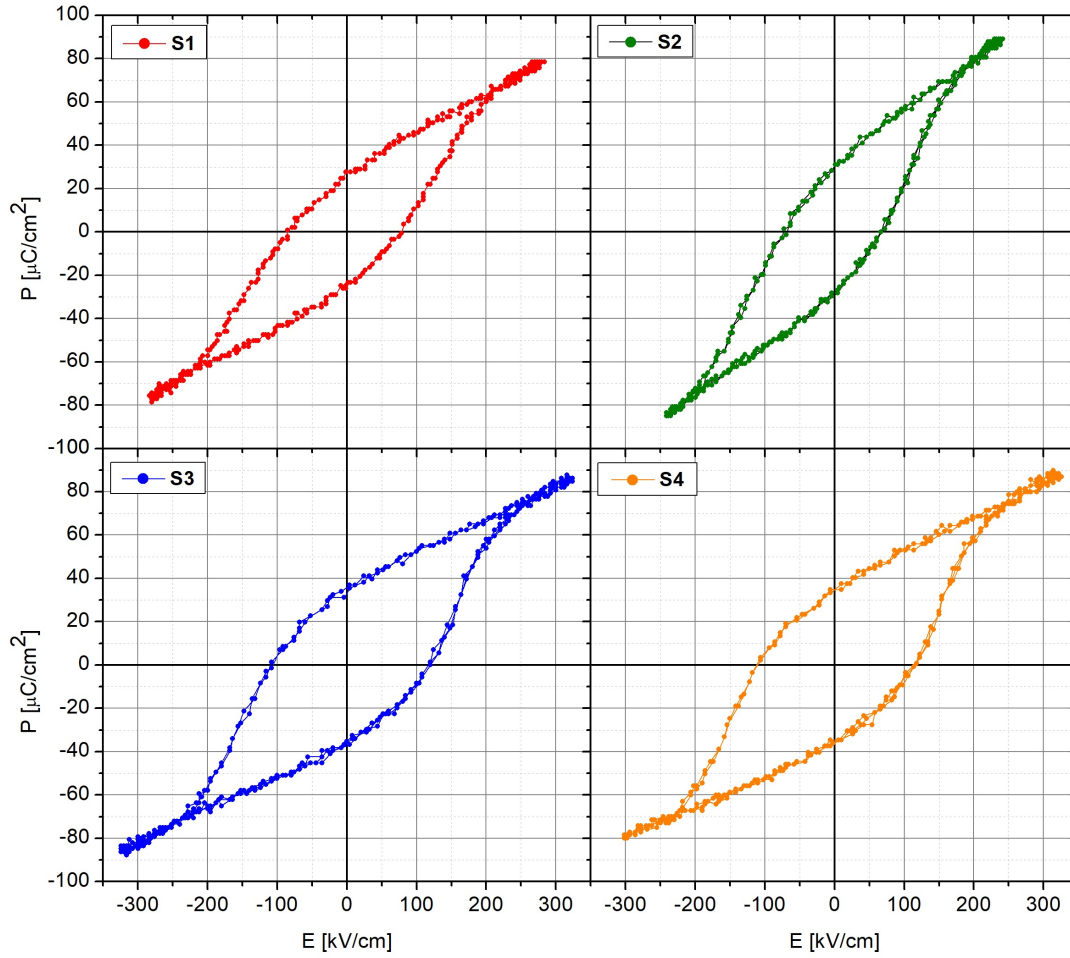


Figura 3-18.: Ciclos de histéresis de polarización versus campo eléctrico aplicado ($P - E$) de películas delgadas de PZT con diferente contenido de Ag-NPs, medidos a 50 Hz .

3.4.5. Caracterización fotovoltaica

Las propiedades fotovoltaicas de las muestras fueron investigadas utilizando el montaje experimental desarrollado por nuestro grupo del Laboratorio de Materiales Cerámicos descrito en la Sección 2.2.9. En este caso la fuente de luz se ubicó de forma de irradiar la muestra desde su parte superior (zona de los electrodos depositados por *sputtering*). La Figura 3-19 muestra las densidades de fotocorriente J de las películas delgadas a intervalos periódicos de iluminación con irradiación UV. En la figura puede observarse que la densidad de corriente es nula en condiciones de oscuridad, y aumenta su valor en los intervalos en los que el dispositivo experimental permite el paso de la luz con la fuente de irradiación utilizada. Los cambios en las densidades de corriente ocurren rápidamente al irradiar. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en películas sin ningún tratamiento de polarización, y la intensidad de radiación aplicada a las diferentes muestras se mantuvo constante.

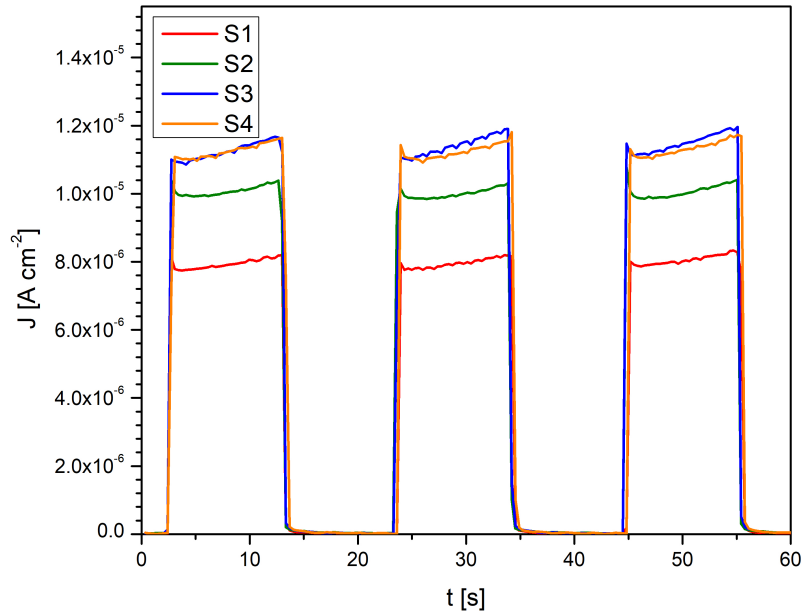


Figura 3-19.: Densidad de fotocorriente J en función del tiempo medida para las diferentes muestras fabricadas, bajo iluminación UV.

La Figura 3-19 muestra que las películas de PZT presentan propiedades fotovoltaicas bajo irradiación UV, mientras que la incorporación de Ag-NPs en la matriz de PZT aumenta la densidad de fotocorriente. La corriente aumenta aproximadamente un 25 % en la muestra S2 y un 37 % en las muestras S3 y S4 en comparación con la película de PZT no dopada. Este aumento podría atribuirse a la resonancia de plasmón de superficie de las Ag-NPs incrustadas en la película de PZT, ya que la fuerte intensificación del campo eléctrico local alrededor de las nanopartículas metálicas cuando éstas son iluminadas aumenta la absorción de luz en el material dieléctrico circundante [33]. Las mediciones análogas realizadas bajo iluminación con luz visible no produjeron resultados concluyentes.

En estos sistemas compuestos de PZT con Ag-NPs, tanto el campo eléctrico interno derivado de la polarización del material como el efecto de resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de Ag influyen en la generación de corriente eléctrica fotoinducida; por lo tanto, es clave que la incorporación de las nanopartículas se logre manteniendo las buenas propiedades ferroeléctricas de la película de PZT. Los resultados obtenidos en este capítulo permiten inferir que una mayor optimización de la cantidad y tamaño de las Ag-NPs dispersas conduciría a la optimización en la generación de fotocorriente.

3.5. Conclusiones de este capítulo

En esta etapa de la tesis fue posible reproducir procesos de síntesis tanto de nanopartículas de plata metálica en suspensión coloidal como de películas delgadas de PZT depositadas sobre sustratos de silicio platinizados, ambos desarrollados previamente en el Laboratorio de Materiales Cerámicos del IFIR. Las nanopartículas, esféricas y de diámetro medio 4 nm, pudieron ser incorporadas exitosamente dentro de la matriz de material ferroeléctrico por las dos técnicas estudiadas: incorporación por capas entre capas de PZT, e incorporación en el volumen de la matriz ferroeléctrica.

Las cuatro películas delgadas sintetizadas resultaron libres de *cracks*, y con espesores entre 200 nm y 270 nm. En todos los casos se lograron muestras de fase pura de perovskita, consistente con la fase ferroeléctrica deseada, y libres de fases secundarias (piroclórica). El análisis por XRD también reveló una orientación preferencial en la dirección (001) en las películas de PZT en las cuales las nanopartículas fueron incorporadas en geometría volumétrica a través del goteo directo del coloide de Ag-NPs en el sol precursor de PZT, antes de realizar el depósito. La fase cristalina correspondiente a las nanopartículas no fue detectable por esta técnica debido a la baja concentración de las mismas en las muestras (alrededor del 0,6 % atómico); sin embargo, estudios de TEM de alta resolución y EDS realizados en instalaciones de la Universidad de Zaragoza revelaron la presencia de puntos brillantes en imágenes de lamelas extraídas de las muestras, los cuales podrían ser asignados a las Ag-NPs.

Las muestras exhibieron muy buenas propiedades dieléctricas, con poca dispersión con la frecuencia y baja pérdida dieléctrica. Se obtuvieron ciclos de histéresis ferroeléctricos bien definidos y saturados a frecuencia de 50 Hz, y se observó un aumento en la polarización remanente en las películas de PZT en las cuales las nanopartículas fueron incorporadas en geometría volumétrica ($Pr = 36 \mu C/cm^2$ y $Pr = 35 \mu C/cm^2$ para S3 y S4, en contraste con la $Pr = 28 \mu C/cm^2$ para el PZT sin dopar), atribuido a la orientación preferencial (001) de estas muestras.

Las propiedades ópticas mostraron una leve disminución de la energía de *bandgap* para transiciones directas debido a la adición de las Ag-NPs. Las mediciones fotovoltaicas revelaron el aumento entre el 25 y el 37 % de la densidad de fotocorriente bajo la iluminación con luz UV. Este aumento se atribuye al efecto de la resonancia de plasmón de superficie de las nanopartículas de Ag incluidas en la película de PZT.

Como trabajo a futuro se propone optimizar la cantidad y el tamaño de las nanopartículas de Ag, lo que conduciría a una mejora significativa en la generación de fotocorriente. Además se plantea continuar con el estudio de sistemas compuestos de películas delgadas con nanopartículas. En este sentido, se incluyen en el Apéndice A los resultados preliminares correspondientes a películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas semiconductoras de óxido de cobre.

4. Películas delgadas de PZT sobre sustratos de óxidos conductores transparentes

4.1. Introducción y objetivos específicos del capítulo

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de películas delgadas de PZT sobre sustratos de óxidos conductores transparentes.

La elección de los sustratos utilizados para el depósito de películas delgadas ferroeléctricas modifica la microestructura de las muestras, lo que afecta significativamente las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de las mismas [62]. Los sustratos utilizados en el Laboratorio de Materiales Cerámicos para la síntesis de este tipo de muestras son las obleas de silicio platinizado $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ o $Pt/Ti/SiO_2/Si$ con orientación (100), debido a la buena calidad de las películas delgadas que se obtienen sobre éstos. Sin embargo, dado que los objetivos de esta tesis involucraban caracterizaciones ópticas y fotovoltaicas, fue conveniente investigar la síntesis de películas delgadas sobre sustratos transparentes a la luz visible y/o ultravioleta.

Se han publicado numerosos trabajos en los que se aborda la síntesis de películas delgadas ferroeléctricas sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido de indio y estaño (ITO) y con óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Sin embargo, el uso de estos sustratos para la síntesis de PZT muestra claras desventajas relativas de la formación frecuente de fase secundaria pirolórica [63] y a la baja calidad de las propiedades eléctricas de las muestras, que se manifiesta principalmente en los bajos valores de polarización remanente reportados [64, 65, 66, 67].

En el desarrollo de esta tesis se estudió, en primera instancia, el depósito de películas delgadas de PZT sobre sustratos de óxido de indio y estaño sobre vidrio común (ITO-G). Estos no resultaron adecuados ya que las altas temperaturas de los tratamientos térmicos empleados en esta tesis (más de $600^{\circ}C$) ocasionaban una reducción en la conductividad eléctrica de los recubrimientos de ITO, y además se observó la deformación de los sustratos al superarse la temperatura de transición vítrea del vidrio común.

Por otro lado, se obtuvieron buenos resultados utilizando sustratos de óxido de estaño dopado con flúor depositado sobre vidrio de aluminoborosilicato (FTO-AG), los cuales poseen baja resistividad eléctrica superficial, alta resistencia térmica y menor costo

que sustratos de óxidos conductores transparentes sobre cuarzo. Los resultados obtenidos en esta etapa de la tesis fueron plasmados en la publicación internacional [57].

4.2. Preparación de películas delgadas de PZT sobre sustratos de FTO

Para la síntesis del sol precursor de PZT se utilizó el método detallado en la sección 3.3.1.

Para la fabricación de las películas delgadas de PZT se utilizaron sustratos de $Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ (muestras de referencia) y de FTO depositado sobre vidrio de aluminoborosilicato de 1,1 mm de espesor (sustratos comerciales SOLARONIX, 15 Ω/sq).

El recubrimiento de las películas se realizó por *Spin-Coating*. Primero se colocó el sustrato en el equipo y se esparció sobre el mismo el sol precursor utilizando una jeringa con filtro de 2 μm . Posteriormente se inició la rotación del sustrato, acelerándolo durante 5 s hasta la velocidad de 4000 rpm y manteniendo esta velocidad constante durante 15 s más.

Dado que la elección del tratamiento térmico es fundamental para la obtención de películas densas libres de fisuras o *cracks* y/o defectos microestructurales, y que no presenten fases cristalinas secundarias no ferroeléctricas, en esta etapa decidió utilizar los tratamientos térmicos RTA (*rapid thermal annealing*) y CFA (*conventional furnace annealing*) a las temperaturas de 550°C, 600°C y 650°C, a fin de seleccionar el tratamiento más adecuado. Cada capa de la película fue secada en una placa calefactora durante 5 min, a una temperatura de 200°C. Luego se realizó el tratamiento, según se detalla a continuación:

- **CFA:** luego de depositar cada capa de la película y de realizar el secado, se introdujo la muestra durante 3 min en un horno precalentado. Luego se dejó enfriar en aire. La película final multicapa fue llevada nuevamente al horno precalentado para un recocido final de 15 min.
- **RTA:** Cada capa fue sometida a este tratamiento térmico durante un tiempo total de 1 min, en un horno especialmente diseñado para tal fin. La muestra fue rápidamente calentada hasta alcanzar la temperatura deseada, a una velocidad de calentamiento de 50°C/s, y posteriormente mantenida a esta temperatura hasta completarse el tiempo del tratamiento. Luego se dejó enfriar en aire. No se realizó recocido final sobre la película multicapa.

Todas las películas fueron fabricadas con un total de 6 capas.

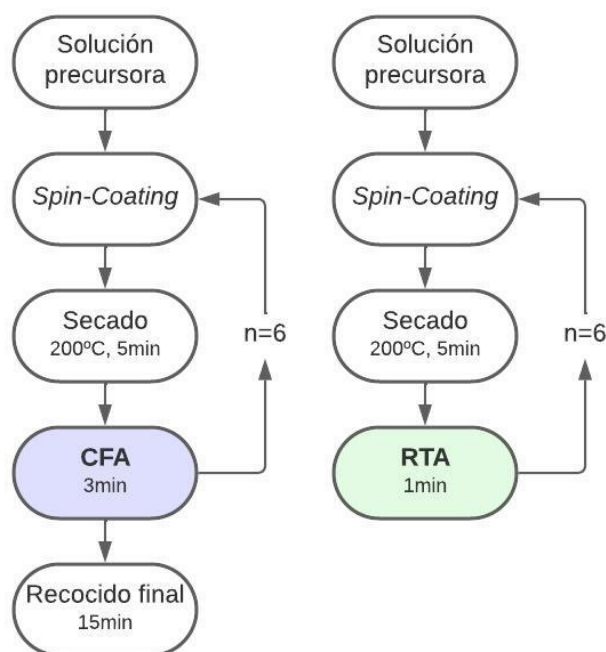


Figura 4-1.: Esquema general de los tratamientos térmicos utilizados en la tesis.

4.3. Caracterización

4.3.1. Caracterización estructural

Las propiedades estructurales de las películas delgadas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X con incidencia rasante a $\alpha = 5^\circ$, a una velocidad de escaneo de $0,02^\circ/s$. La Figura 4-2 muestra los difractogramas para las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas mediante CFA y RTA. Pueden observarse picos bien definidos y con intensidades relativas consistentes con las correspondientes a polvos del mismo material, por lo que se infiere que las películas delgadas de PZT están bien cristalizadas y presentan una fase policristalina. La indexación de los picos para la fase perovskita se realizó considerando como referencia una celda unitaria pseudocúbica (ICDD 33-0784).

El análisis de las muestras tratadas por CFA (Figura 4-2 a) indica la presencia de fase secundaria pirolórica para la película tratada a $550^\circ C$. Los patrones de difracción de las películas tratadas a $600^\circ C$ y $650^\circ C$ contienen solo picos correspondientes a la fase perovskita (excepto por los picos atribuibles al sustrato de FTO). Tampoco se observan picos adicionales relacionados con compuestos sin reaccionar, lo cual indica la formación de una fase pura de perovskita para estas dos muestras.

El proceso de cristalización de las muestras mejora aún más cuando las películas son tratadas térmicamente por RTA (Figura 4-2 b), dado que empleando este tratamiento térmico se obtiene una estructura pura de perovskita incluso en la muestra tratada a

550°C.

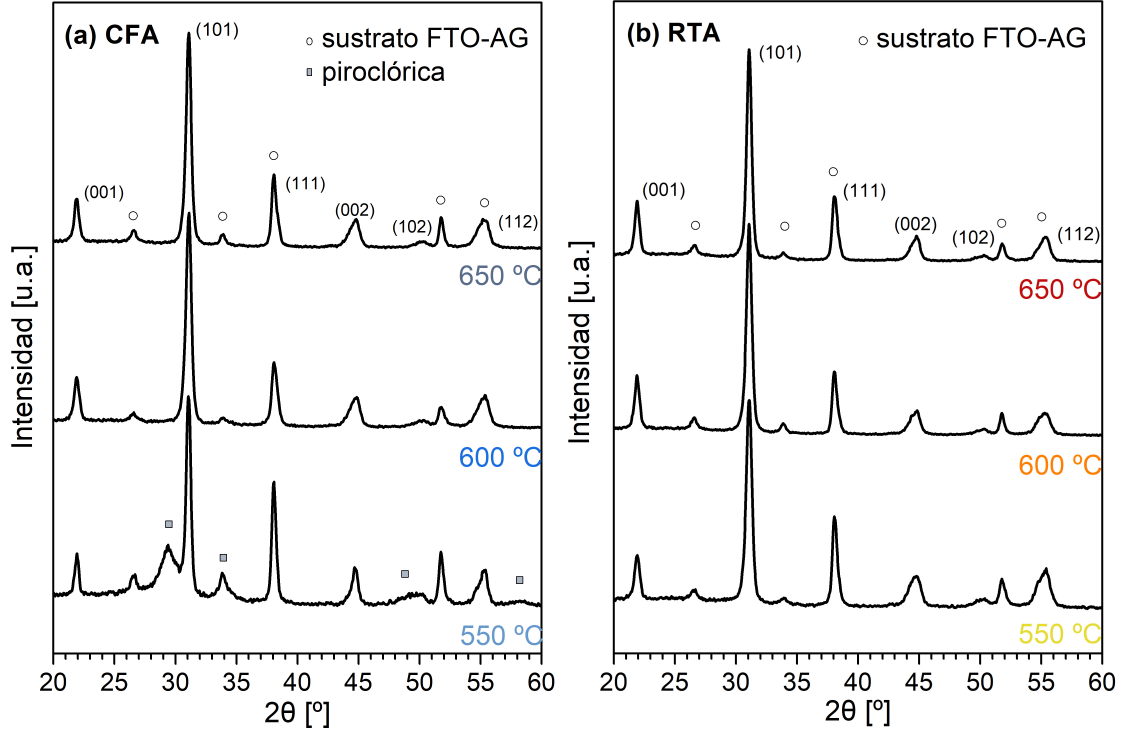


Figura 4-2.: Difractogramas XRD de películas delgadas de PZT sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico por CFA (a) y RTA (b).

Los parámetros de red fueron calculados mediante refinamiento de Rietveld asumiendo una fase tetragonal P4mm (ICDD 33-0784). Los valores obtenidos fueron $a = 4,068 \text{ \AA}$, $c = 4,124 \text{ \AA}$, $c/a = 1,014$, y no se observaron diferencias significativas para las distintas muestras sintetizadas. Todos estos parámetros de red resultaron mayores que los obtenidos en estudios previos de nuestro grupo para películas delgadas de PZT depositadas sobre sustratos de silicio platinizado: $a = 4,041 \text{ \AA}$, $c = 4,095 \text{ \AA}$, $c/a = 1,013$ [68]. Esta diferencia se debe a que los diversos materiales de los sustratos empleados inciden en los fenómenos de superficie que tienen lugar en la interfaz entre el sustrato y la película delgada, los cuales pueden influir en la estructura cristalina de la película.

4.3.2. Caracterización morfológica

En la Figura 4-3 se muestran fotografías ópticas correspondientes al sustrato de vidrio de aluminoborosilicato con recubrimiento de FTO y de una de las muestras de PZT depositada sobre dicho sustrato. Ambos se han ubicado sobre una hoja blanca impresa con las inscripciones “FTO-AG” y “PZT/FTO-AG”, lo que permite apreciar la transparencia a la luz visible.

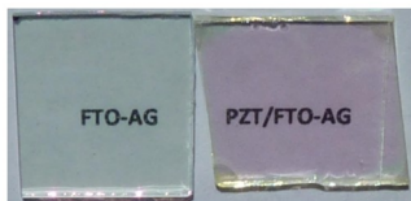


Figura 4-3.: Fotografías ópticas del sustrato de FTO-AG (izquierda) y de una muestra de PZT (derecha).

Para estimar el espesor de los recubrimientos, se cortaron pequeños trozos de las muestras en zonas libres de efectos de borde y se tomaron imágenes SEM de los perfiles de los cortes. Se obtuvieron valores de espesor entre 210 nm y 240 nm para las películas finales de 6 capas tratadas a distintas temperaturas tanto por CFA como por RTA, no observándose correlación entre el espesor y el tipo de tratamiento térmico empleado.

Las imágenes de AFM de las películas fueron adquiridas en modo *tapping* con una punta de silicio de frecuencia de resonancia 80 kHz y fuerza constante de $2,7\text{ N/m}$. Estas muestran superficies lisas libres de *cracks*. En la Figura 4-4 se presentan imágenes topográficas correspondientes a las muestras tratadas a 650°C mediante CFA (a) y RTA (c). También se incluye una imagen ampliada de la muestra tratada con CFA (Figura 4-4b). No se observan diferencias significativas en la topografía superficial de las películas delgadas con diferentes tratamientos térmicos. En las imágenes pueden identificarse regiones con agrupaciones de granos bien definidas; esta microestructura es más evidente en la muestra tratada con RTA.

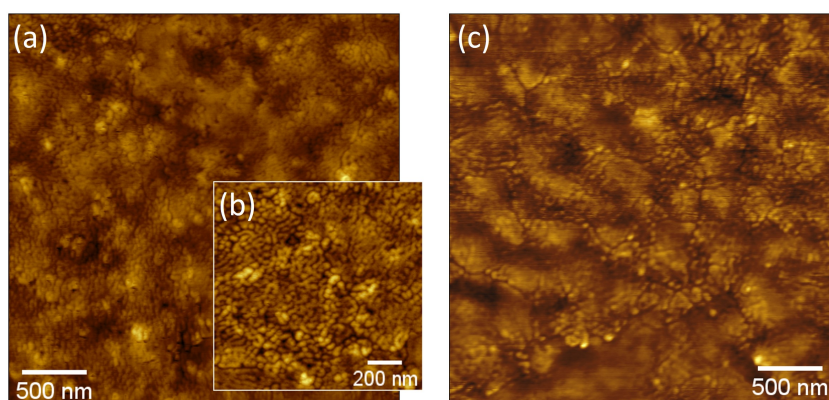


Figura 4-4.: Imágenes AFM topográficas de las películas delgadas de PZT tratadas térmicamente a 650°C mediante CFA (a, b) y RTA (c).

Los tamaños de grano estimados a partir de las imágenes AFM resultaron similares para ambos tratamientos térmicos. Se encontró una distribución uniforme de tamaño de grano de aproximadamente 45 nm . Este valor es considerablemente menor que los reportados para películas de PZT depositadas sobre sustratos de silicio platinizados y tratadas térmicamente a la misma temperatura, tanto en la Sección 3.4.2 de esta tesis (85 nm) como también en publicaciones previas de nuestro grupo de investigación ($\approx 70\text{ nm}$) [68]. La rugosidad de las muestras tratadas a 650°C fue evaluada sobre áreas escaneadas de $15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$, obteniéndose valores aproximados de 5 nm para ambas muestras.

4.3.3. Caracterización óptica

En la Figura 4-5 se muestran los espectros de transmitancia óptica de las muestras de PZT/FTO-AG tratadas térmicamente a 650°C , conjuntamente con el espectro del sustrato FTO-AG para comparación, medidos con un espectrofotómetro UV-Vis. Se observa una sucesión de máximos y mínimos como consecuencia de fenómenos de interferencia de capa delgada, que tienen lugar tanto en el recubrimiento de FTO del sustrato empleado como en las películas delgadas de PZT. La transmitancia promedio en el rango de luz visible es aproximadamente del 85 % para el sustrato limpio y del 70 % para las muestras de PZT/FTO-AG. La transmitancia óptica de las muestras de PZT tratadas a temperaturas más bajas (no mostradas aquí) también está dentro del rango del 60 % al 80 %. Estos valores concuerdan con los reportados en la bibliografía para películas de PZT sintetizadas por técnicas sol-gel sobre sustratos de ITO/cuarzo [69]. Nuestros resultados indican que las muestras de PZT/FTO-AG poseen un alto grado de transparencia en el espectro de luz visible. Esto está alineado con los objetivos de esta tesis, que busca desarrollar estrategias para mejorar la absorción de luz en películas basadas en PZT.

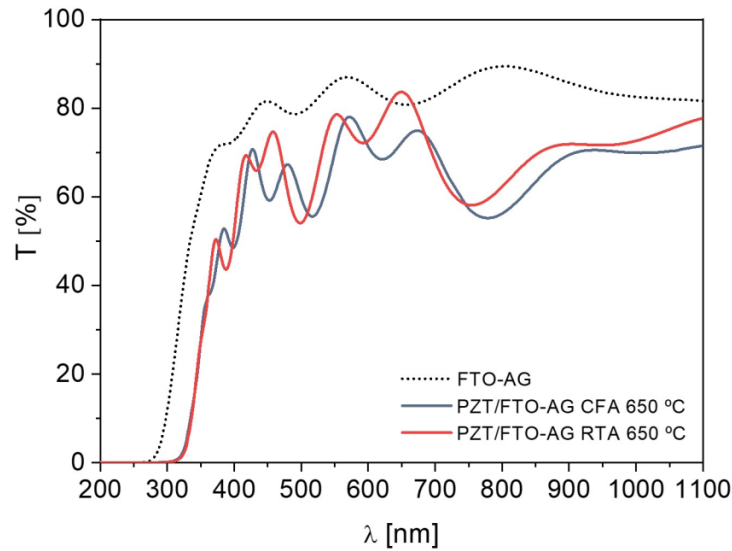


Figura 4-5.: Gráficas de transmitancia óptica del sustrato de FTO-AG y de ambas muestras de PZT/FTO-AG tratadas térmicamente a 650°C mediante CFA y RTA en el rango de longitud de onda de 200 nm a 1100 nm.

Los espectros UV-Vis medidos para las distintas muestras fueron procesados para obtener los Tauc *plot* correspondientes a transiciones directas, a partir de los cuales se calcularon las energías de *bandgap* (E_g) de los recubrimientos, acorde se detalló en la Sección 2.2.5. Los resultados se muestran en la Figura 4-6. Se observa una clara tendencia al aumento de la energía de *bandgap* con el incremento de la temperatura utilizada para el tratamiento térmico. Este efecto es más pronunciado en las muestras tratadas por CFA. Los resultados son consistentes con antecedentes reportados en la bibliografía de referencia, en los que se observó un efecto de desplazamiento hacia el azul en el valor del

bandgap con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico en películas delgadas de PZT depositadas por PLD [70].

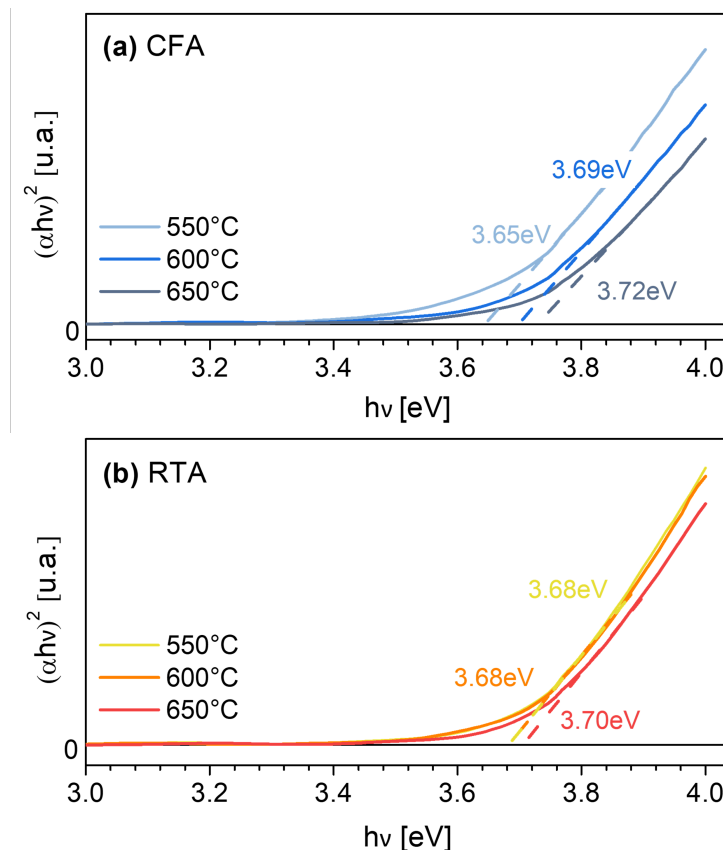


Figura 4-6.: Gráficos Tauc *plot* y valores de *bandgap* directo obtenidos a partir de los espectros de absorción UV-Vis de las muestras tratadas térmicamente por CFA (a) y RTA (b).

4.3.4. Caracterización eléctrica

Como se mencionó anteriormente, la elección de los sustratos utilizados para el depósito de películas delgadas tiene un impacto significativo en su calidad. Durante las caracterizaciones eléctricas de las muestras, se observó que aquellas depositadas sobre sustratos de FTO mostraban una mayor tendencia a experimentar ruptura dieléctrica ante campos eléctricos bajos, en comparación con las muestras depositadas sobre sustratos de silicio platinizados. Por este motivo, en esta fase de la tesis se optó por el depósito de electrodos superiores de menor tamaño que los utilizados habitualmente en el Laboratorio de Materiales Cerámicos para este tipo de caracterización. Esto se hizo con el fin de reducir la probabilidad de que los electrodos se depositaran sobre posibles defectos y/o inhomogeneidades del PZT que pudieran dar lugar a fenómenos de conducción. También se requirió de un montaje experimental adaptado para llevar a cabo estas mediciones de manera más efectiva. Por ello, parte de la caracterización eléctrica de las muestras fue

realizada en la Universidad de Zaragoza. Se depositaron electrodos superiores de oro de 0,2 mm de diámetro a través de una máscara metálica mediante la técnica de evaporación por haz de electrones (EB-PVD). La capa de FTO se utilizó como electrodo inferior. Para la caracterización dieléctrica se utilizó un medidor LCR Quad-Tech 7600 plus a un voltaje AC de 400 mV. La caracterización ferroeléctrica se llevó a cabo a temperatura ambiente mediante un circuito Sawyer-Tower conectado a un osciloscopio y a un generador Agilent 332200A, aplicando señales AC a diferentes frecuencias y voltajes.

Los ciclos de histéresis polarización-campo eléctrico (P-E) se muestran en la Figura 4-7 a y b para muestras tratadas térmicamente por CFA y RTA, respectivamente. Las mediciones se realizaron a frecuencia de 1 kHz para un campo eléctrico AC máximo aplicado de 400 kV/cm. Se evidencia buen comportamiento ferroeléctrico, caracterizado por ciclos de histéresis bien definidos. Para las muestras sintetizadas por ambos tratamientos térmicos se observa que los valores de polarización remanente (P_r) aumentan a medida que se incrementa la temperatura de sinterización. Los valores de polarización remanente y campo coercitivo (E_c) obtenidos para la muestra tratada térmicamente a 650°C por CFA son de aproximadamente 17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 100 kV/cm, respectivamente. Se obtuvieron valores de P_r y E_c mayores, de aproximadamente 23 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 130 kV/cm, para la película tratada por RTA a la misma temperatura de sinterización. Los valores medidos resultaron muy similares a los obtenidos previamente por la Dra. Lucía Imhoff para películas de PZT depositadas por la misma vía química en sustratos platinizados [38, 68], aunque son significativamente menores que los reportados en la Sección 3.4.4 de esta tesis para la muestra S1 (muestra de PZT sin dopar tratada por CFA a 650°C, $P_r = 28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). En este sentido, vale la pena destacar que las películas delgadas que fueron sintetizadas y caracterizadas en este capítulo presentan propiedades ferroeléctricas muy superiores a otros resultados reportados en la literatura. Por ejemplo, se obtuvieron valores de polarización considerablemente bajos para películas depositadas sobre vidrio recubierto con ITO [65], y se obtuvo un valor máximo de polarización remanente de 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para películas de PZT depositadas por pulverización catódica sobre sustratos de FTO [67]. Otro trabajo informó sobre ciclos poco saturados para películas de PZT depositadas por sol-gel sobre sustratos de vidrio recubiertos con FTO [71].

Adicionalmente, el comportamiento ferroeléctrico de las películas tratadas térmicamente a 650°C fue testeado a frecuencias más bajas. Los ciclos de histéresis correspondientes se muestran en las Figuras 4-7 a y b como *insets*. La muestra tratada por CFA muestra ciclos bien definidos tanto a 100 Hz así como a 50 Hz (no mostrado aquí). Sin embargo, en la muestra RTA se evidencia el corrimiento relativo de ciclos de histéresis medidos de manera consecutiva, lo cual se atribuye a la presencia de corrientes de fuga. Es importante señalar que, en la película tratada por CFA, P_r y E_c prácticamente no dependen de la frecuencia de medición. Esta característica es relevante ya que en bibliografía de referencia se ha informado que la polarización remanente de películas de PZT depositadas por sol-gel sobre sustratos de ITO sobre cuarzo sería sensible a la frecuencia de medición debido a contribuciones no ferroeléctricas que afectan al *switching* (inversión

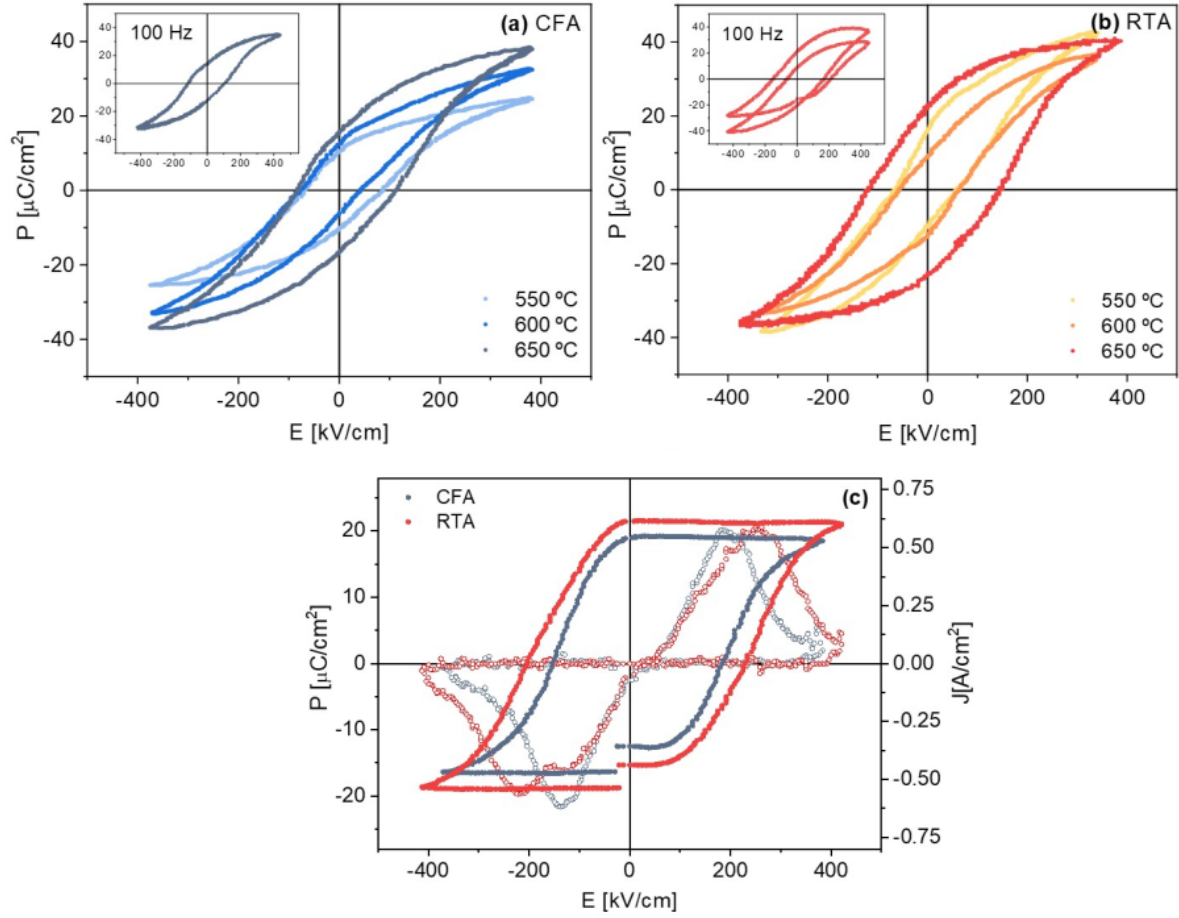


Figura 4-7.: Ciclos de histéresis ferroeléctrica medidos a 1 kHz para las muestras de PZT tratadas térmicamente a diferentes temperaturas por CFA (a) y RTA (b). Los ciclos medidos a 100 Hz para las muestras tratadas a 650°C se muestran como *insets*. (c) Ciclos cuadrados PUND obtenidos para muestras tratadas a 650°C por CFA y RTA.

de la polarización) [69].

Para comparar con mayor detalle la respuesta ferroeléctrica de las muestras tratadas térmicamente a 650°C por CFA y RTA, se aplicó la técnica de medición PUND (*Positive-Up-Negative-Down*), la cuál permite discriminar las contribuciones no ferroeléctricas (conductividad eléctrica y efecto dieléctrico) de la respuesta ferroeléctrica del material [72]. Para tal fin, se aplicaron pulsos eléctricos unipolares consecutivos, utilizando un campo eléctrico de $400\text{ kV}/\text{cm}$ y una frecuencia de 1 kHz (tiempo entre pulsos de 1 ms). Los primeros pulsos positivo (P1) y negativo (N1) se utilizaron para alinear completamente los dominios ferroeléctricos. Las contribuciones no ferroeléctricas, reveladas durante los dos pulsos siguientes P2 y N2, fueron restadas a los ciclos a fin de obtener el comportamiento puramente ferroeléctrico de las muestras, representado por los ciclos cuadrados mostrados en la Figura 4-7 c. Los valores de P_r obtenidos a partir de estos ciclos son de $20\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para la muestra tratada por RTA y $17\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para la muestra tratada por

CFA. La comparación con los valores de polarización remanente obtenidos por la medición convencional de Sawyer-Tower a 1 kHz muestra que la muestra RTA presenta una mayor contribución de corriente de pérdida que la muestra CFA. Las curvas de corriente, también representadas en la Figura 4-7 c, muestran la forma de los picos de *switching*; estos están mejor definidos y son más estrechos en la muestra tratada por CFA.

Las propiedades dieléctricas fueron medidas a temperatura ambiente. En la Figura 4-8 se muestran las gráficas correspondientes a la constante dieléctrica ϵ_r y al factor de pérdida DF como función de la frecuencia en el rango entre 100 Hz y 100 kHz , para las muestras tratadas térmicamente a 650°C por CFA y RTA. Se observan propiedades similares para ambas muestras. La permitividad dieléctrica toma valores en el rango de $400 - 500$, con una dispersión con la frecuencia que resulta despreciable. Estos valores de constante dieléctrica son considerablemente menores que los obtenidos para películas depositadas sobre sustratos de silicio platinizados, como puede constatarse tanto en la Sección 3.4.4 de esta tesis como en la bibliografía de referencia [37], probablemente debido al tamaño de grano de los recubrimientos, que es menor en las muestras depositadas sobre sustrato de FTO. Los factores de pérdida son inferiores a $0,05$ incluso a bajas frecuencias, lo que indica la ausencia de contribuciones de polarización de carga espacial. Estos resultados indican que las dificultades que se presentaron al medir ciclos de histéresis a baja frecuencia en las películas delgadas tratadas térmicamente por RTA se deben a efectos conductivos que aparecen al aplicar campos eléctricos altos.

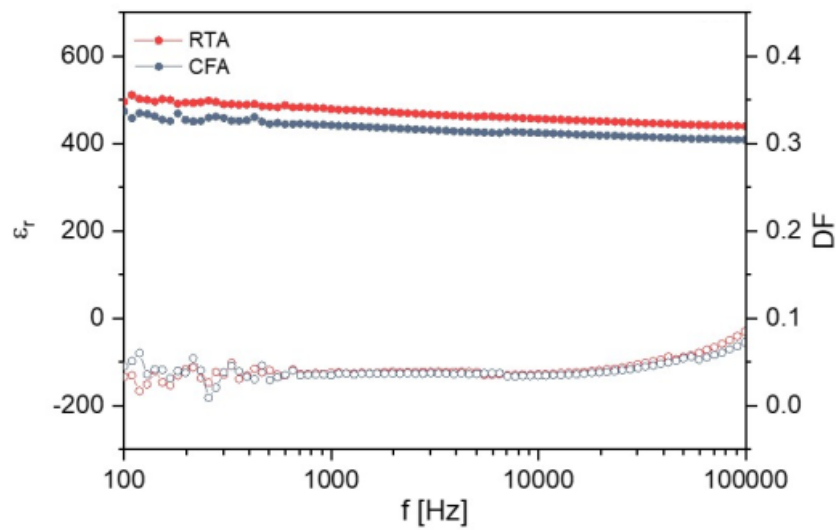


Figura 4-8.: Constante dieléctrica ϵ_r y factor de pérdida DF medidos como función de la frecuencia para muestras tratadas térmicamente a 650°C por CFA y RTA.

4.4. Conclusiones de este capítulo

En esta etapa de la tesis se sintetizaron exitosamente películas de PZT de buena calidad sobre sustratos transparentes, utilizando la ruta de síntesis desarrollada previamente en nuestro laboratorio para el depósito de películas sobre sustratos de silicio platinizado. Entre los sustratos transparentes con capa superficial conductora considerados, los sustratos de vidrio de aluminoborosilicato recubiertos con FTO demostraron ser más adecuados para estas muestras debido a su alta resistencia térmica y menor costo en comparación con el cuarzo.

Se estudiaron dos tratamientos térmicos diferentes, RTA y CFA, a las temperaturas de 550°C , 600°C y 650°C . Se obtuvieron películas libres de cracks de espesores entre 210 nm y 240 nm , que cristalizaron completamente en estructura de perovskita sin segregación de fases secundarias, a excepción de la película tratada térmicamente a 550°C por CFA que presentó picos XRD correspondientes a la fase secundaria pirocórica. Las mejores propiedades se obtuvieron para las muestras tratadas a 650°C . La transmitancia óptica promedio en el rango de luz visible fue de alrededor del 85 % para el sustrato sin recubrir y del 70 % para las muestras sintetizadas. Se observó un efecto de corrimiento hacia el azul en el valor de la energía de *bandgap* con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico. Los resultados indican que las muestras de PZT/FTO-AG son suficientemente transparentes en el rango de luz visible para su utilización en aplicaciones fotovoltaicas, acorde a los objetivos de esta tesis, que propone desarrollar estrategias para aumentar la absorción de luz en películas basadas en PZT. La muestra tratada a 650°C por CFA exhibió mejores propiedades ferroeléctricas —mejor comportamiento de *switching* a 1 kHz y ciclos de histéresis bien definidos aún a bajas frecuencias— que la tratada por RTA a la misma temperatura, probablemente debido al desarrollo de una microestructura más favorable, con alta uniformidad y granos mejor definidos. Las películas delgadas sintetizadas y caracterizadas en este capítulo presentan propiedades ferroeléctricas muy superiores a otros resultados reportados en la literatura.

Aunque la elección de sustratos transparentes es más apropiada para realizar las caracterizaciones ópticas y fotovoltaicas, la necesidad de reducir el área de los electrodos para mediciones eléctricas ha introducido dificultades inesperadas relacionadas con la integración de las muestras en los circuitos de medición y con la baja señal de la corriente fotogenerada en cada capacitor. Las perspectivas de trabajo a futuro de esta tesis incluyen la realización de ajustes en el montaje experimental necesarios para completar la caracterización fotovoltaica de las muestras.

5. Películas delgadas de $(1-x)\text{PZT}-x\text{PFN}$

5.1. Introducción y objetivos específicos del capítulo

Como se discutió en la Sección 1.2.3, las soluciones sólidas $(1-x)\text{PZT}-x\text{PFN}$ presentan propiedades multiferroicas a temperatura ambiente. La generación de fotocorriente en los multiferroicos es esencialmente análoga a la observada en los ferroeléctricos, ya que en ambos casos los campos eléctricos internos asociados con la ferroelectricidad son responsables de separar los portadores de carga. Sin embargo, en los multiferroicos, la presencia de estados d en los iones magnéticos tiende a reducir la energía del *bandgap*, permitiendo así la absorción de fotones de menor energía. Además, en estos sistemas propiedades tales como la dirección de la fotocorriente pueden ser controladas tanto por campos eléctricos como magnéticos [73]. Estas características han despertado un gran interés en el estudio de los multiferroicos como candidatos para aplicaciones fotovoltaicas.

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de películas delgadas de $(1-x)\text{PZT}-x\text{PFN}$ con el principal objetivo de estudiar cómo se modifican las propiedades ópticas y fotovoltaicas del PZT al doparlo con iones de hierro y niobio. Las rutas de síntesis de ambos materiales fueron desarrolladas por la Dra. Lucía Imhoff para su depósito sobre sustratos de silicio platinizados [38, 37]. Dichos procedimientos fueron ajustados para el depósito sobre sustratos transparentes, más apropiados para la caracterización óptica y fotovoltaica de las muestras. Los resultados obtenidos en esta etapa de la tesis fueron plasmados en la publicación [74].

Si bien el objetivo de este capítulo se centró en la síntesis de películas delgadas de $(1-x)\text{PZT}-x\text{PFN}$ sobre sustratos de vidrio de aluminoborosilicato con recubrimiento de FTO, para validar la adecuación de la síntesis realizada respecto de lo reportado en la bibliografía de referencia y para poder medir de forma más eficiente las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de estas composiciones, se procedió a la replicación de las muestras sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Durante la caracterización de las muestras se encontraron resultados importantes relacionados con la buena calidad de la película delgada de PFN depositada -por la técnica sol-gel- sobre sustrato platinizado. Algunos de los hallazgos más importantes se incluyen en este capítulo, aunque cabe aclarar que también se realizaron mediciones complementarias que escapan al alcance de esta tesis y que pueden consultarse en detalle en la publicación [75].

5.2. Síntesis de las soluciones precursoras

La solución precursora de PZT fue preparada de forma idéntica a la indicada en la sección 3.3.1

La ruta de síntesis del PFN fue tomada de [37]. Para la solución precursora se utilizó nuevamente acetoín como agente quelante. Como precursores metálicos se utilizaron acetato de plomo, etóxido de niobio y acetilacetato de hierro. El solvente utilizado fue 1-propanol (ver Tabla 5-1).

REACTIVO	FÓRMULA	PUREZA	MARCA
Etóxido de Niobio (V)	$Nb(OC_2H_5)_5$	99.95 %	ALDRICH
Acetilacetato de Hierro (III)	$Fe(C_5H_7O_2)_3$	$\geq 97\%$	ALDRICH
Acetato de Plomo (II) trihidratado	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	$\geq 99\%$	ALDRICH
3-hidroxi-2-butanona (acetoín)	$CH_3COCH(OH)CH_3$	$\geq 97,0\%$	ALDRICH
1-Propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	99,5 %	MERCK
Ácido acético	CH_3COOH	$\geq 99.85\%$	ALDRICH
Agua destilada	H_2O	-	-

Tabla 5-1.: Reactivos y solventes utilizados en la preparación de los soles precursores de PFN

REACTIVO	CANTIDAD
Etóxido de Niobio (V)	0,796 g
Acetilacetato de Hierro (III)	0,910 g
Acetato de Plomo (II) trihidratado	2,298 g
3-hidroxi-2-butanona (acetoín)	0,899 g
1-Propanol	Cantidad necesaria
Ácido acético	2,5 ml
Agua destilada	0,36 g

Tabla 5-2.: Cantidad de reactivos y solventes utilizados para 25 ml de sol precursor de PFN

La concentración final del sol fue 0,2 M, y la proporción de hierro y niobio utilizada fue $x = 0,5$ ($PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$). Estos valores se definieron estratégicamente a fin de facilitar la posterior mezcla de las soluciones precursoras individuales de PZT y PFN en distintas proporciones y así obtener soluciones-mezcla que sirvan para preparar muestras de PZT dopado con diferentes concentraciones de hierro, de manera que algunos iones Ti^{4+} y

Zr^{4+} fueran reemplazados por Nb^{5+} y Fe^{3+} . Se utilizó un 20 % de exceso de acetato de plomo, a fin de compensar la pérdida por volatilización durante el tratamiento térmico de las películas delgadas.

La síntesis de la solución precursora se realizó de la siguiente manera:

Se tomó una cantidad definida de etóxido de niobio (ver cantidades en Tabla 5-2) y se disolvió en un volumen de 1-propanol correspondiente a aproximadamente $2/5$ del volumen final de la solución. A continuación se agregó acetoín en proporción $Nb/acetoín = 1/4$ ($R_a = 4$) y se llevó la mezcla a un agitador magnético hasta la completa disolución del quelante, por un período aproximado de 2 *hs* a temperatura ambiente. Esta operación se realizó en cámara seca con una humedad relativa menor a 10 % debido a la alta reactividad del alcóxido con el agua presente en la atmósfera del laboratorio. La mezcla final del alcóxido con el acetoín resultó estable y pudo ser manipulada libremente en la atmósfera normal del laboratorio.

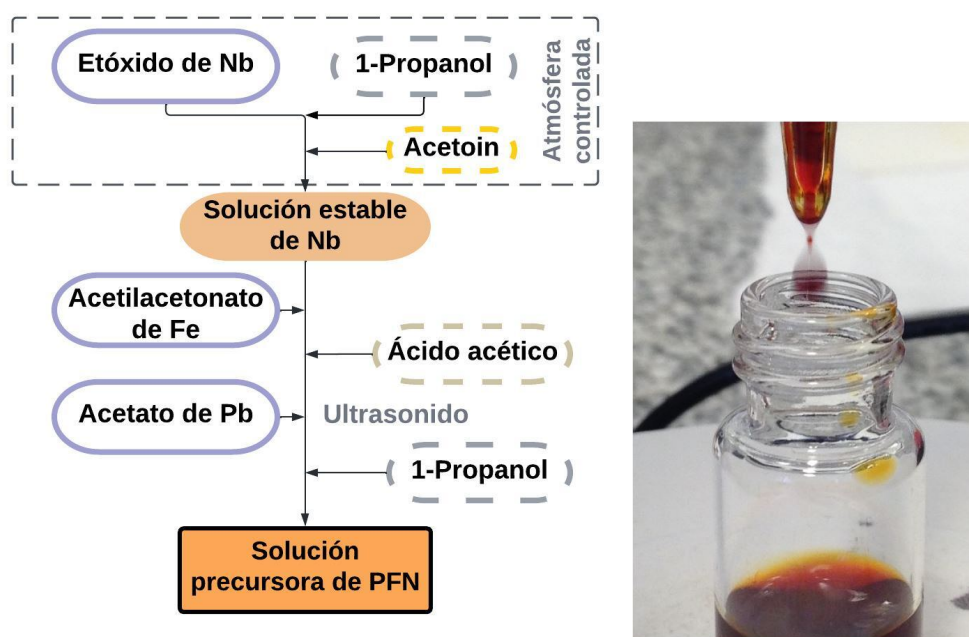


Figura 5-1.: Esquema de la ruta de síntesis utilizada y foto (tomada de [25]) de la solución precursora de PFN.

A continuación se agregó una cantidad de acetilacetato de hierro, respetando la proporción estequiométrica entre los iones, e inmediatamente después se virió ácido acético en relación 1 : 10 con respecto al volumen final de la solución para favorecer la disolución del sólido y la estabilidad de la solución.

Luego de 2 *hs* de agitación se agregó la cantidad necesaria de acetato de plomo con un exceso del 20 %. Fueron necesarios aproximadamente 10 minutos de ultrasonido para disolver el acetato y lograr una solución homogénea de color rojo oscuro.

Finalmente se incorporó 1-propanol hasta el volumen correspondiente a la concentración 0,2 *M*, obteniéndose una solución roja transparente y oscura. La solución fue

dejada en agitación magnética durante 30 minutos; transcurrido este tiempo, se guardó en refrigeradora 6°C a fin de evitar la formación de precipitados. En estas condiciones, pudo ser almacenada durante varias semanas.

A partir de las soluciones precursoras de PZT y PFN, ambas de concentración $0,2\text{ M}$, se prepararon soluciones precursoras de $0.5\text{PZT}-0.5\text{PFN}$ ($\text{PZTFN}_{0,5}$) mezclando volúmenes de las soluciones en iguales proporciones. Estas soluciones se dejaron en agitación durante aproximadamente 1 h y luego se guardaron en refrigerador por un período aproximado de 24 hs .

5.3. Preparación de películas delgadas de (1-x)PZT-xPFN

Para la fabricación de las películas delgadas de (1-x)PZT-xPFN se utilizaron sustratos de vidrio de aluminoborosilicato recubierto con FTO (FTO-AG) y de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La caracterización óptica de los recubrimientos se realizó en las muestras depositadas sobre sustratos transparentes, mientras que las mediciones eléctricas y magnéticas fueron realizadas en las muestras sintetizadas sobre sustratos de silicio platinizado. El recubrimiento de las películas se realizó por *Spin-Coating*, de forma análoga a la explicada en la sección 4.2 para películas delgadas de PZT. En el caso de las películas de $\text{PZTFN}_{0,5}$ y PFN fue necesario incorporar a los respectivos soles precursores unas gotas de agua destilada previamente al depósito (aproximadamente $12,5\text{ }\mu\text{l}$ de agua por cada 1 ml de sol y agitar el sistema durante 10 min , a fin de favorecer el proceso de hidrólisis propio de la reacción sol-gel.

En esta etapa se decidió utilizar el tratamiento térmico RTA, detallado en la sección 4.2, a la temperatura de 650°C , dado que las investigaciones de referencia [25] indican que el uso de *rapid thermal annealing* resulta indispensable para la obtención de una estructura de perovskita, libre de fases secundarias no ferroeléctricas, en muestras con alto contenido de Fe^{3+} y Nb^{5+} .

Las películas de PZT fueron fabricadas con 6 capas finales, mientras que en el caso de las películas de $\text{PZTFN}_{0,5}$ y PFN fue necesario adicionar una primera capa más diluida (sol precursor diluido en propanol en proporción 1 : 3) para garantizar la adherencia de los recubrimientos a los sustratos utilizados.

5.4. Caracterización

5.4.1. Caracterización estructural

Las propiedades estructurales de las películas delgadas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X con incidencia rasante a $\alpha = 5^{\circ}$, a una velocidad de escaneo de $0,02^{\circ}/\text{s}$. La Figura 5-2 muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas

sintetizadas. Los picos correspondientes a la fase de perovskita están indexados en la Figura. Los difractogramas indican que se logró sintetizar exitosamente películas delgadas policristalinas con estructura de perovskita en ambos sustratos. En el caso de las muestras sintetizadas sobre sustratos de silicio platinizado, se obtuvieron películas libres de fases secundarias en las tres composiciones (1-x)PZT-xPFN estudiadas, mientras que sobre sustratos transparentes FTO-AG se observa la presencia de fase secundaria pirolórica en las películas delgadas que contienen hierro.

La forma ensanchada de los picos de difracción (002) y (112) en las muestras de PZT y PZTFN_{0,5} depositadas en ambos sustratos sugiere la presencia de simetría tetragonal, mientras que la forma más angosta y definida de estos picos que se visualiza en las muestras de PFN se correspondería con una estructura pseudocúbica [75, 76]. A fin de corroborar esta hipótesis, se realizó un refinamiento de Rietveld para las películas depositadas en sustratos platinizados, asumiendo una geometría de red tetragonal P4mm y utilizando el software MAUD [77]. Los parámetros de red obtenidos, junto con sus correspondientes factores de calidad, se presentan en la Tabla 5-3. El análisis de Rietveld confirmó la reducción de la tetragonalidad con el aumento del contenido de hierro en las muestras. Adicionalmente se observó que el volumen de la celda también disminuye con el aumento del contenido de hierro.

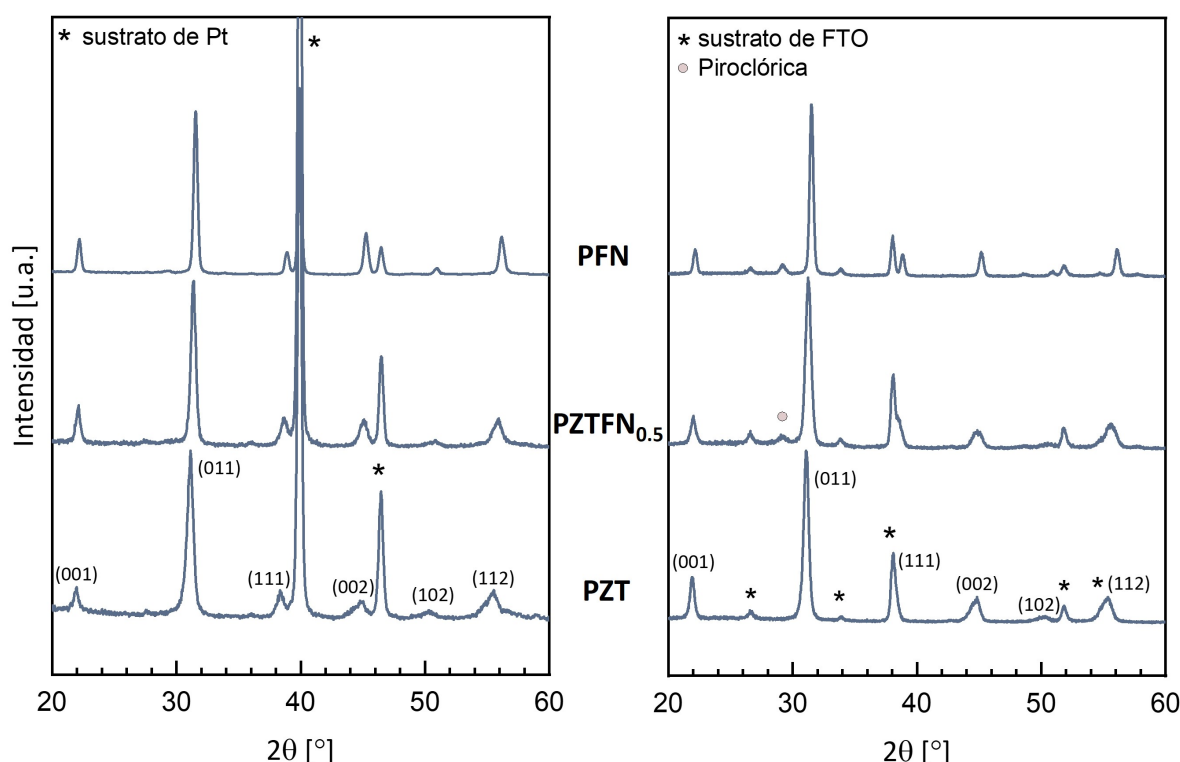


Figura 5-2.: Difractogramas XRD de las películas delgadas de PZT, PZTFN_{0,5} y PFN depositadas sobre sustratos de *Pt/Ti/SiO₂/Si* (izquierda) y sobre sustratos de vidrio de aluminoborosilicato recubiertos con FTO (derecha). Los picos correspondientes a la fase de perovskita están indexados.

MUESTRA	a [Å]	c [Å]	c/a	V [Å ³]	Sigma	Rrw [%]
PZT	4.034	4.094	1.015	66.62	1.61	21
PZTFN _{0,5}	4.020	4.053	1.008	65.50	1.55	16
PFN	3.997	4.012	1.004	64.10	1.21	13

Tabla 5-3.: Parámetros de red, volumen de celda y factores de calidad obtenidos a partir del análisis de Rietveld para las tres composiciones depositadas sobre sustratos de *Pt/Ti/SiO₂/Si*.

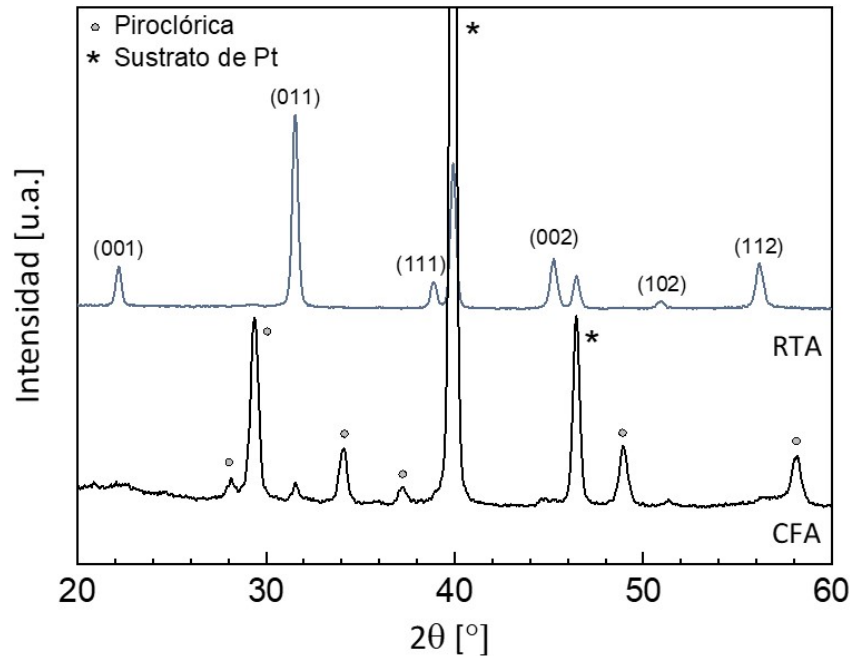


Figura 5-3.: Difractogramas de rayos X de muestras de PFN depositadas sobre sustrato de *Pt/Ti/SiO₂/Si*. La gráfica en color gris corresponde a la película tratada térmicamente con RTA, y muestra los picos de la fase perovskita, que han sido indexados. La curva negra corresponde a una película tratada por CFA y presenta picos de fase secundaria piroclórica.

El patrón de difracción de rayos X de la película delgada de PFN tratada a 650°C mediante RTA y depositada sobre sustrato de *Pt/Ti/SiO₂/Si* se muestra nuevamente en la Figura 5-3. A modo comparativo, también se incluye el difractograma de una película delgada de PFN tratada térmicamente en horno convencional (CFA) a la misma temperatura, en el cual se observa que la muestra tratada por CFA presenta una pequeña cantidad de fase perovskita, conteniendo principalmente fase secundaria piroclórica. Por el contrario, se evidencia que en este caso ha sido posible obtener, utilizando el tratamiento térmico RTA, una película delgada de PFN con fase pura de perovskita policristalina. Este resultado es notable ya que en los trabajos previos de referencia se habían reportado

dificultades para sintetizar muestras libres de fases secundarias en composiciones con alto contenido de hierro depositadas por la técnica sol-gel [68].

5.4.2. Caracterización morfológica

Para estimar el espesor de los recubrimientos, se cortaron pequeños trozos de las muestras en zonas libres de efectos de borde y se tomaron imágenes SEM de los perfiles de los cortes. En todos los casos se obtuvieron valores de espesor aproximados de 240 nm.

En la Figura 5-4 se presentan imágenes de AFM correspondientes a la morfología superficial de las películas depositadas sobre sustratos platinizados. Las imágenes fueron adquiridas en modo *tapping* con una punta de silicio de frecuencia de resonancia 150 kHz y fuerza constante de 7,4 N/m. Las superficies observadas son lisas y libres de *cracks* para las tres composiciones.

Tanto la muestra de PZT como la de PFN muestran formas y tamaños de grano similares, de alrededor de 60 nm. Sin embargo, en el caso de la muestra PZTFN_{0,5}, los valores de tamaño de grano parecen en principio ser mayores, y muestran una mayor dispersión en comparación con las otras muestras. Una microestructura similar había sido observada previamente en nuestro laboratorio para la composición con $x = 0,2$ [68]; en este caso, un estudio más detallado de la topografía superficial, correlacionado con mediciones de TEM, reveló la formación de granos de tamaño nanométrico agrupados en aglomeraciones o regiones bien definidas, que se visualizan como granos amorfos de mayor tamaño. Esta característica, observada en las soluciones sólidas de PZTFN_x, podría estar relacionada con un mayor desorden químico en el sitio B, aunque se requeriría una investigación más exhaustiva para confirmar esta hipótesis.

La rugosidad RMS se evaluó utilizando imágenes de tamaño equivalente, y reveló que los recubrimientos de PZT y de PZTFN_{0,5} tienen valores de rugosidad similares (aproximadamente 15 nm). Resulta interesante resaltar que la rugosidad RMS medida para la muestra de PFN es aproximadamente el doble (31 nm).

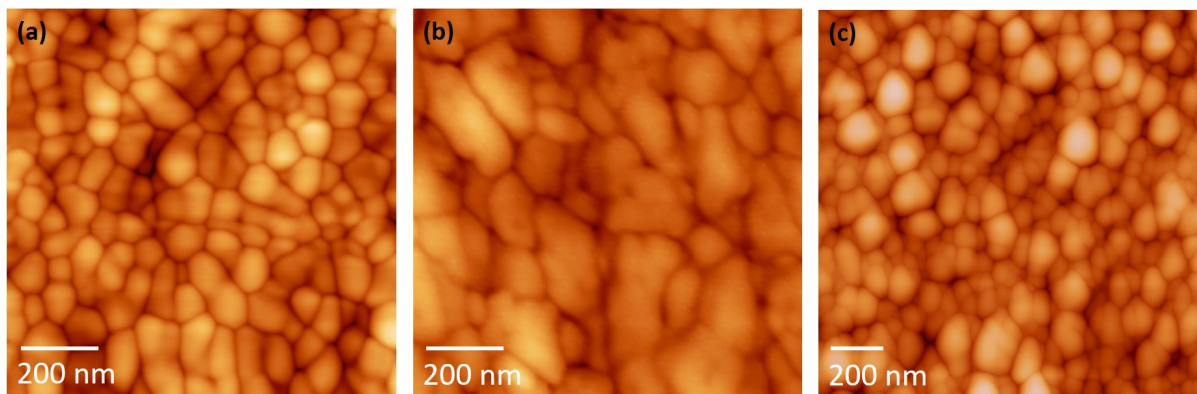


Figura 5-4.: Imágenes AFM topográficas de películas delgadas de PZT (a), PZTFN_{0,5} (b) y PFN (c) depositadas sobre sustratos de $Pt/Ti/SiO_2/Si$.

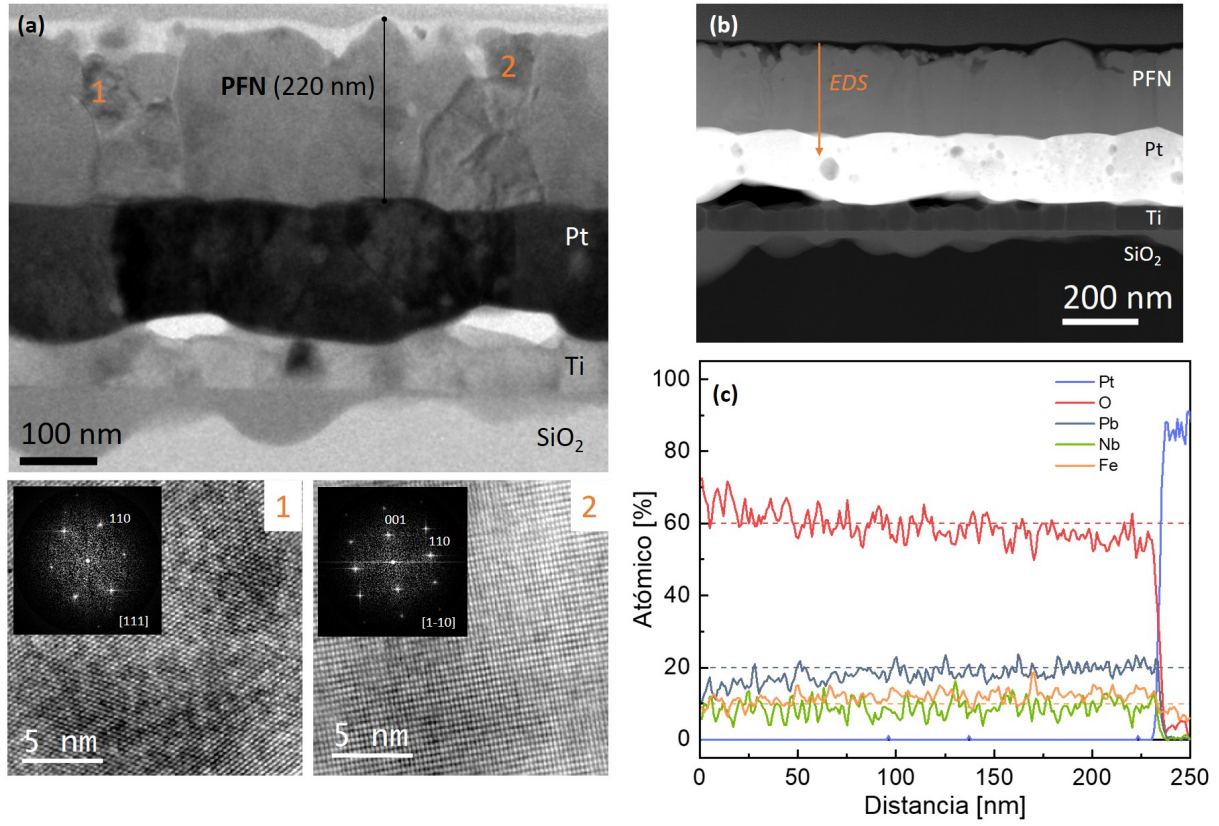


Figura 5-5.: (a) Imagen TEM de la sección transversal de la muestra de PFN depositada sobre sustrato de $Pt/Ti/SiO_2/Si$, mostrando las capas del sustrato y la película delgada. Además, se muestran dos orientaciones de grano con sus correspondientes FFT, indexadas de acuerdo con la estructura de perovskita pseudocúbica. En las figuras (b) y (c) se muestran una imagen de la sección transversal en modo STEM y los análisis EDS correspondientes.

Adicionalmente a estos resultados, se realizaron mediciones de microscopía electrónica de transmisión para complementar la caracterización morfológica de la película delgada de PFN depositada sobre sustrato de $Pt/Ti/SiO_2/Si$. En la Figura 5-5 a se presenta una imagen TEM de la sección transversal de esta muestra. Las capas correspondientes a la película y al sustrato son claramente diferenciables. El espesor de la película delgada fue estimado en $(220 \pm 10 \text{ nm})$, consistente con lo medido mediante SEM. Además, se muestran imágenes de alta resolución de dos granos y sus correspondientes transformadas de Fourier (FFT), revelando dos orientaciones cristalinas diferentes. En la Figura 5-5 b se muestra una imagen de la sección transversal de la muestra adquirida en modo STEM. Se puede observar una rugosidad superficial significativa, en concordancia con la alta rugosidad RMS medida por AFM. El perfil de EDS mostrado en la Figura 5-5 c, medido a lo largo de la sección transversal, muestra buena concordancia entre la concentración de los elementos presentes en la muestra y la estequiometría correspondiente para PFN. Sin embargo, cabe destacar que la región cerca del electrodo inferior presenta una deficiencia de oxígeno de aproximadamente el 5 %, lo que indica la presencia de vacancias. Además,

se observa una deficiencia de plomo cerca de la superficie de la muestra, atribuida a la volatilización de óxido de plomo durante el tratamiento térmico de la muestra.

5.4.3. Caracterización óptica

A fin de estudiar las propiedades ópticas de las muestras en función de las distintas composiciones sintetizadas, se realizaron mediciones de espectroscopía UV-Vis en las películas depositadas sobre sustratos transparentes de vidrio de aluminoborosilicato recubierto con FTO. La Figura 5-6 a muestra los espectros de absorbancia obtenidos a temperatura ambiente en el rango de longitudes de onda de 275 nm a 830 nm. Puede observarse una sucesión de máximos y mínimos que son consecuencia de fenómenos de interferencia de capa delgada que tienen lugar tanto en los recubrimientos como en la capa de FTO del sustrato. Las tres películas muestran claramente diferentes umbrales de absorción, que se desplazan hacia longitudes de onda más altas (energías $h\nu$ más bajas) al aumentar el contenido de Fe presente en las muestras. Este resultado sugiere que la incorporación de iones de Fe^{3+} y Nb^{5+} en la red de PZT mejora la capacidad de absorción de luz de las películas delgadas, permitiendo que fotones de menor energía puedan ser absorbidos por el material.

Los espectros UV-Vis medidos para las distintas muestras fueron procesados para obtener los Tauc *plot* correspondientes a transiciones directas e indirectas, a partir de los cuales se calcularon las energías de *bandgap* (E_g) de los recubrimientos, acorde se detalló en la Sección 2.2.5. Se obtuvieron energías de *bandgap* directas de 3,6 eV, 3,0 eV, y 2,7 eV para PZT, PZTFN_{0,5}, y PFN, respectivamente (Figura 5-6 b). Aquí se evidencia que el *bandgap* experimenta un corrimiento hacia el rojo con la adición de iones Fe^{3+} , siendo el valor de 2,7 eV obtenido para la película de PFN consistente con el reportado para películas delgadas epitaxiales sintetizadas por depósito por láser pulsado (PLD) [27]. Este resultado también es comparable con los valores reportados para cerámicas *bulk* preparadas por síntesis asistida por activación mecánico-química, donde se midió un *bandgap* de 2,55 eV [78].

La Figura 5-6 c muestra transiciones indirectas a 3,4 eV, 2,4 eV, y 2,2 eV para las muestras de PZT, PZTFN_{0,5}, y PFN, respectivamente. Estas transiciones podrían atribuirse a la formación de defectos en el material. Esta explicación está respaldada por referencia bibliográfica donde se informa sobre la detección de una transición indirecta a 2,25 eV en películas epitaxiales de PFN. Los autores de dicho estudio concluyeron que esta absorción posiblemente se deba a niveles de energía adicionales generados por la formación de defectos en el material [27].

En conclusión, las energías de *bandgap* calculadas para las muestras de PZTFN_{0,5} y PFN son considerablemente menores que el *bandgap* del PZT, y el umbral de absorción se desplaza desde la región del UV hacia el rango azul del espectro visible con la adición de iones de Fe^{3+} y Nb^{5+} , lo que indica que las muestras dopadas serían más adecuadas para explorar nuevas funcionalidades relacionadas con sus propiedades ópticas al poseer

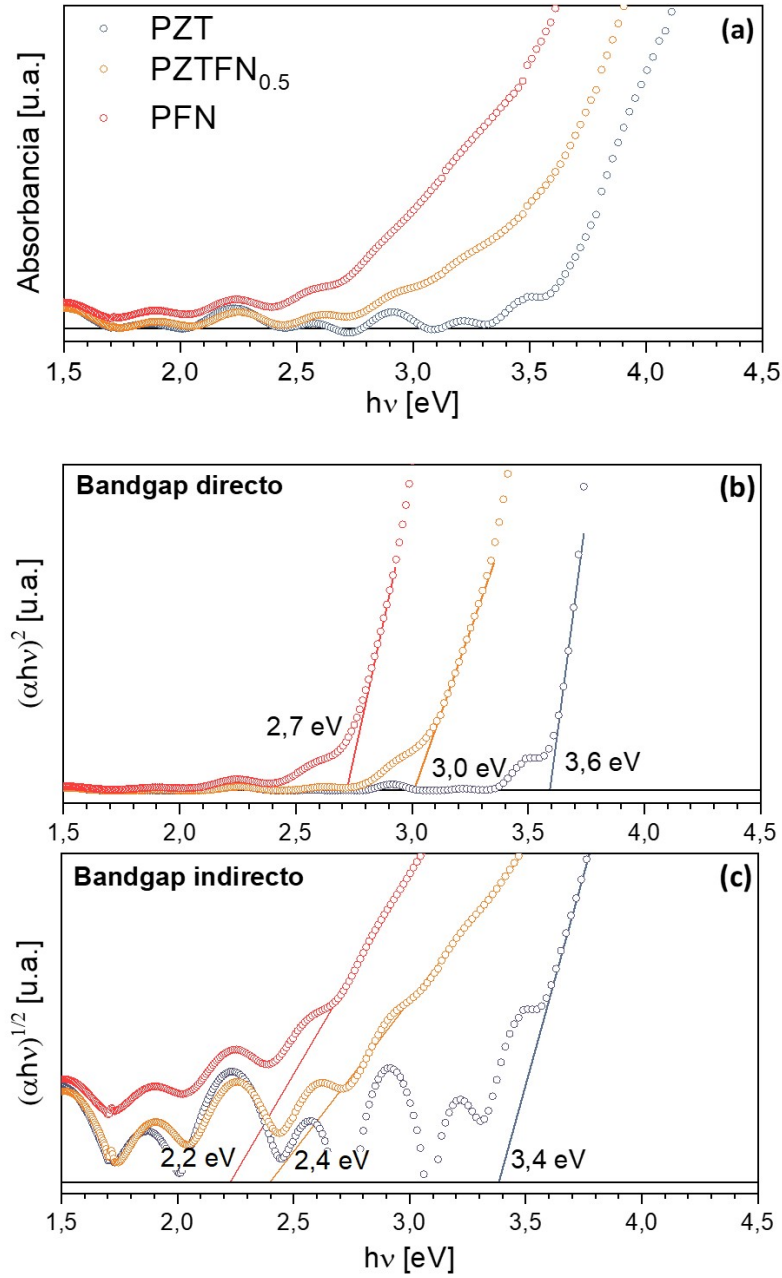


Figura 5-6.: Espectros de absorbancia medidos para las películas delgadas de PZT, PZTFN_{0.5} y PFN depositadas sobre sustratos de FTO-AG, obtenidos a partir de mediciones de absorción UV-Vis (a). Extrapolación de los Tauc *plot* correspondientes a los transiciones directas (b) e indirectas (c), y valores de *bandgap* calculados.

mayor capacidad de absorción de luz en el rango visible.

5.4.4. Caracterización eléctrica y magnética

Para realizar las mediciones eléctricas, se depositaron electrodos superiores de platino de $0,25\text{ mm}$ de diámetro mediante *sputtering* sobre la superficie de las películas. Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos a 350°C durante 10 minutos a fin de mejorar la adherencia de los electrodos. En la Figura 5-7 se muestran los ciclos de histéresis ferroeléctrica para las muestras de PZT, PZTFN_{0,5} y PFN sintetizadas sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, medidos a la frecuencia de 50 Hz . Las películas PZT y PZTFN_{0,5} exhiben un comportamiento ferroeléctrico similar, con ciclos de histéresis bien saturados, valores de polarización remanente de $P_r \approx 10\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y campos coercitivos E_c de $200\text{ kV}/\text{cm}$ y $120\text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente. Los ciclos ferroeléctricos para estas dos muestras presentan la forma que se observa típicamente para ciclos saturados en películas delgadas policristalinas [79]. Vale la pena señalar que al aplicar campos superiores a $600\text{ kV}/\text{cm}$ aparecen efectos de conducción, que se evidencian como pequeños bucles en los extremos de los ciclos de histéresis.

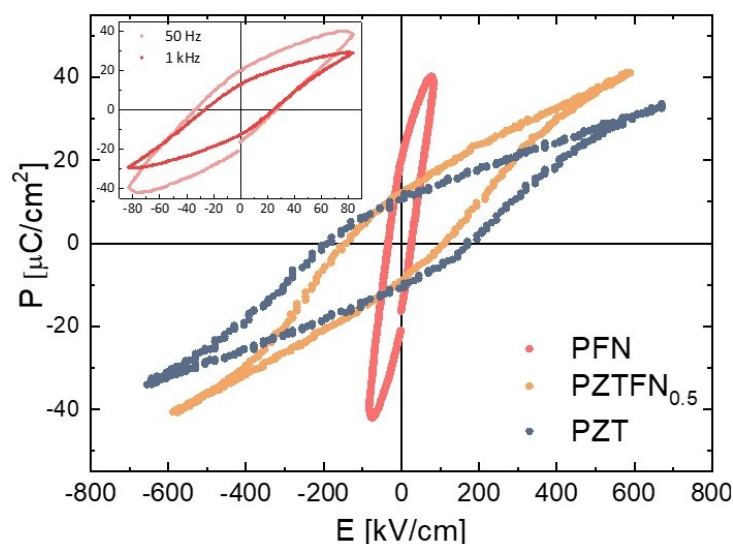


Figura 5-7.: Ciclos de histéresis ferroeléctrica de películas delgadas de PZT, PZTFN_{0,5} y PFN depositadas sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, y medidos a 50 Hz . Se incluye como *inset* la gráfica correspondiente a la caracterización ferroeléctrica de la muestra de PFN puro medida a 50 Hz y a 1 kHz .

El ciclo medido a 50 Hz para la película delgada de PFN no está saturado, y muestra un campo coercitivo pequeño $E_c \approx 20\text{ kV}/\text{cm}$, con $P_r \approx 20\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Sin embargo, es importante destacar que este valor de polarización remanente disminuye al aplicar frecuencias de medición mayores. Esta dependencia con la frecuencia se puede ver claramente en el *inset* de la Figura 5-7, donde se comparan ciclos de histéresis medidos para la muestra de PFN a 50 Hz y a 1 kHz , y se atribuye principalmente a la presencia de corrientes de pérdida, que se evidencia especialmente a bajas frecuencias. Además, durante la medición ferroeléctrica de la muestra de PFN puro se encontraron campos eléctricos de ruptura 10

veces más pequeños que los obtenidos para las muestras de PZTFN_{0,5} y PZT. Por lo tanto, se infiere que la película delgada de PFN exhibe propiedades ferroeléctricas más pobres en comparación con las otras dos muestras. Este resultado podría ser consecuencia de un desequilibrio de cargas debido a cantidades no estequiométricas de cationes en el sitio B del PFN, que al promover la presencia de vacancias de oxígeno podría ser un factor contribuyente al aumento de las corrientes de pérdida, siendo éstas perjudiciales para las propiedades ferroeléctricas del material [75, 80, 81].

Para analizar en mayor detalle las propiedades ferroeléctricas de la muestra de PFN sintetizada sobre sustratos de $Pt/Ti/SiO_2/Si$ se aplicó la técnica de medición PUND (*Positive-Up-Negative-Down*), la cuál permite discriminar las contribuciones no ferroeléctricas (conductividad eléctrica y efecto dieléctrico) de la respuesta ferroeléctrica del material [72]. Para tal fin, se aplicaron pulsos eléctricos unipolares consecutivos a voltajes eléctricos de 3 V y 4 V, con una frecuencia de 1 kHz (tiempo entre pulsos de 1 ms, ver Figura 5-8 b). Los primeros pulsos positivo (P1) y negativo (N1) se utilizaron para alinear completamente los dominios ferroeléctricos. Las contribuciones no ferroeléctricas, reveladas durante los dos pulsos siguientes P2 y N2, fueron restadas a los ciclos a fin de obtener el comportamiento puramente ferroeléctrico de las muestras, representado por los ciclos cuadrados mostrados en la Figura 5-8 a. En esta medición se observó una contribución importante de corrientes de pérdida, como puede apreciarse en la Figura 5-8 b. La polarización remanente obtenida mediante esta técnica arrojó un valor de $\approx 7 \mu C/cm^2$, en contraste con el valor de $\approx 12 \mu C/cm^2$ medido con el circuito Sawyer-Tower tradicional a la misma frecuencia de 1 kHz. Vale la pena señalar que en la bibliografía consultada también se ha reportado la presencia de importantes corrientes de pérdida en ciclos ferroeléctricos de muestras de PFN sintetizadas tanto en *bulk* [82] como en películas delgadas [83, 84], y típicamente no se logra buena saturación de los ciclos.

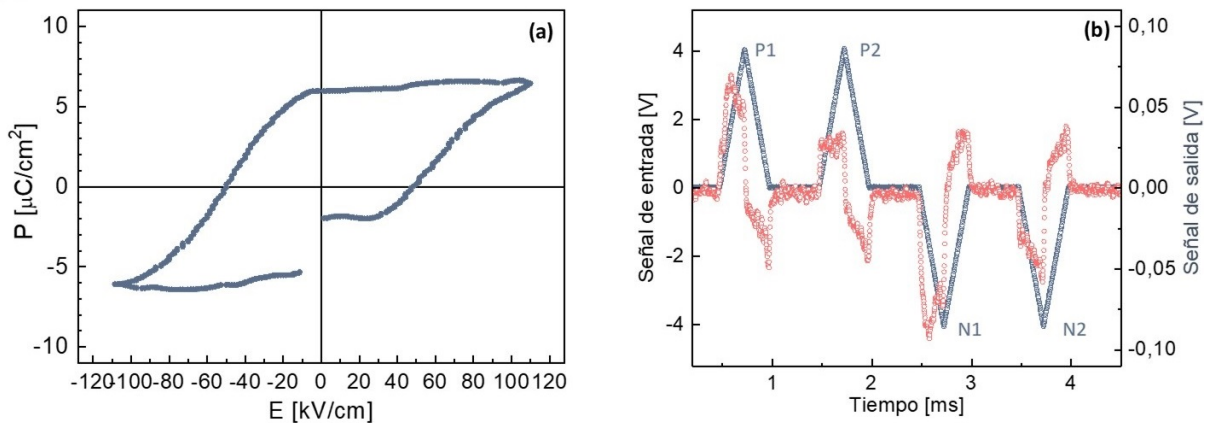


Figura 5-8.: Ciclo PUND medido a 1 kHz (a) y curvas correspondientes a las señales aplicadas (b) en la muestra de PFN sintetizada sobre sustratos de $Pt/Ti/SiO_2/Si$.

Las propiedades eléctricas de la película de PFN sintetizada sobre sustratos de

$Pt/Ti/SiO_2/Si$ también se investigaron en términos de la constante dieléctrica ϵ_r y la tangente de pérdida D_F , las cuales se midieron en función de la frecuencia en el rango de 100 Hz a 1 MHz . Los resultados se muestran en la Figura 5-9. Se observa que tanto la constante dieléctrica como la pérdida dieléctrica disminuyen con el aumento de la frecuencia. Esta dispersión de frecuencia es una propiedad característica de los ferroeléctricos relaxor, y ha sido reportada previamente en películas delgadas epitaxiales [85, 86]. Por otro lado, el factor de pérdida muestra un comportamiento más constante, con valores de alrededor de 0,05 incluso a bajas frecuencias, lo que indica la ausencia de contribuciones de polarización por cargas espaciales a voltajes aplicados bajos.

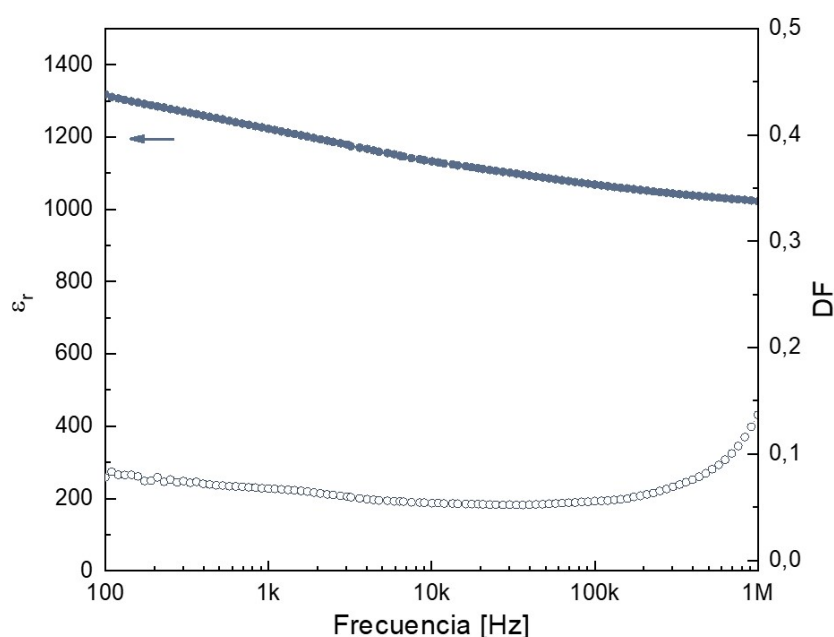


Figura 5-9.: Constante dieléctrica y factor de pérdida medidos en función de la frecuencia para la muestra de PFN sintetizada sobre sustratos de $Pt/Ti/SiO_2/Si$.

En la Figura 5-10 se presentan las gráficas correspondientes a la medición de magnetización en función del campo magnetizante aplicado para las películas que contienen hierro. Los ciclos $M(H)$ indican claramente la presencia de un ferromagnetismo débil a temperatura ambiente. Aunque el campo coercitivo H_c es casi idéntico en ambas películas delgadas, la magnetización remanente M_r es significativamente mayor en la muestras de PFN puro (≈ 20 veces mayor).

A fin de estudiar con mayor profundidad las propiedades magnéticas de la película de PFN depositada sobre sustratos de $Pt/Ti/SiO_2/Si$, se realizaron mediciones adicionales de ciclos M-H a dos temperaturas diferentes, como se muestra en la Figura 5-11. En ambos casos se observa un claro comportamiento ferromagnético, con valores de magnetización remanente M_r débiles alrededor de 55 emu/cm^3 y 31 emu/cm^3 para las temperaturas de 10 K y 300 K , respectivamente. Los valores medido de campo coercitivo (H_c) correspon-

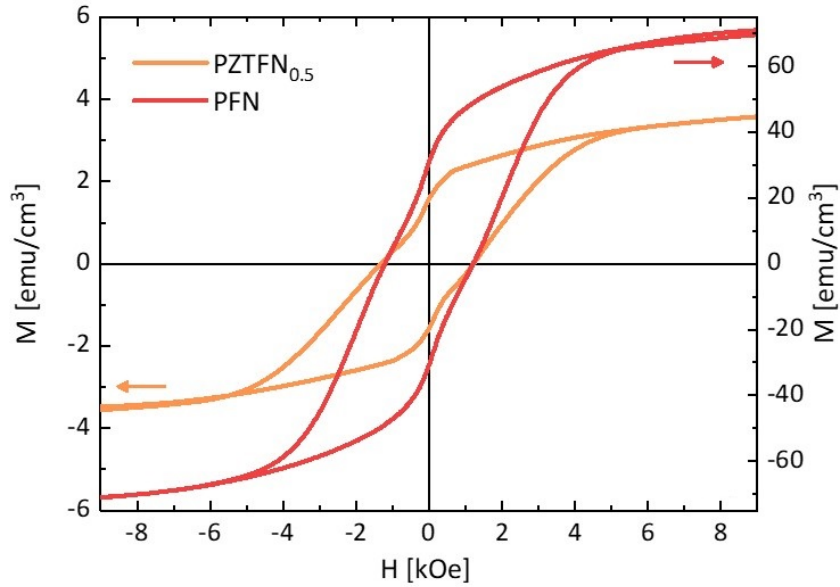


Figura 5-10.: Ciclos de magnetización medidos a temperatura ambiente para las películas de PZTFN_{0,5} y PFN depositadas sobre sustratos de *Pt/Ti/SiO₂/Si*.

dientes fueron 2300 *Oe* y 1200 *Oe*. En contraste, los valores de magnetización reportados en la bibliografía para películas delgadas epitaxiales depositadas por PLD son típicamente inferiores a 10 *emu/cm³* [87, 88]).

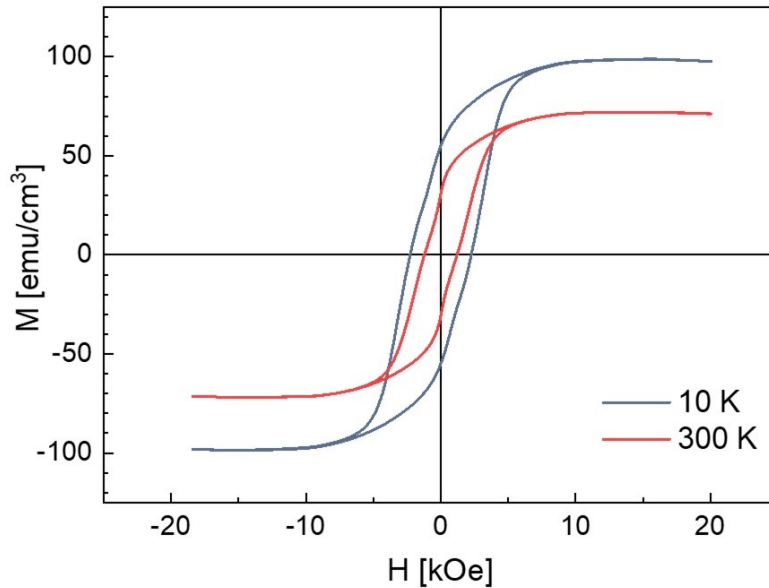


Figura 5-11.: Ciclos de magnetización medidos a 10 *K* (gris) y 300 *K* (rojo) en la película delgada de PFN depositada sobre sustrato de *Pt/Ti/SiO₂/Si*.

Como se detalló en la Sección 1.2.3, tanto el PFN como las soluciones sólidas de PZTFN_{*x*} presentan un orden antiferromagnético de largo alcance propio de su estructura

de perovskita. El comportamiento ferromagnético débil aquí observado para las muestras de $\text{PZTFN}_{0,5}$ podría ser consecuencia de la formación de nanorregiones ricas en hierro [89, 90], así como también de interacciones Dzyaloshinskii–Moriya entre los iones hierro y los iones de oxígeno $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$, que causarían un pequeño *canting* o inclinación de espines que de otra manera se encontrarían alineados de manera antiparalela en una misma dirección. A pesar de esto, el origen de la magnetización remanente significativamente mayor observada en la película PFN puro sigue siendo poco claro. Vale la pena señalar que el comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente también se ha observado en cerámicas *bulk* de PFN [91, 92, 93] y en películas epitaxiales [94, 85], y su origen aún hoy sigue siendo objeto de debate. En nuestro caso, los valores elevados de magnetización en la película de PFN depositada por sol-gel podrían ser consecuencia de la presencia de vacancias de oxígeno cerca de la interfaz sustrato-PFN (Figura 5-5 c). Estos defectos podrían dar lugar a un mecanismo de acoplamiento ferromagnético directo llamado efecto de intercambio de centros (FCE) [95], el cual ha sido identificado como un factor clave para explicar el ferromagnetismo a temperatura ambiente en óxidos dopados magnéticamente, según se reporta en la bibliografía de referencia [96, 97, 98].

5.4.5. Resultados complementarios: cálculos de primeros principios

Los resultados presentados en las secciones anteriores fueron complementados con cálculos de primeros principios realizados por el Dr. Cristian Lavado, miembro del Instituto de Física de Rosario, con el fin de obtener información microscópica sobre la estructura cristalina y electrónica de la solución sólida $\text{PZTFN}_{0,5}$. Parte de esta información se resume a continuación. Los resultados completos pueden consultarse en la publicación [74].

Para los cálculos de estructura electrónica se utilizó el método de ondas planas aumentadas (PAW) implementado en el Paquete *Ab-Initio* de Viena (VASP) [99, 100], seleccionando la forma de intercambio-correlación de Perdew–Burke–Ernzerhof para sólidos (PBEsol). Para las relajaciones estructurales se consideró un límite de 600 eV, asegurando una convergencia de 0,005 eV/Å para las fuerzas iónicas residuales. El parámetro U se empleó solamente en los sitios de Fe , y se fijó inicialmente en 4 eV (más tarde se modificó a fin de poder observar posibles diferencias). La malla k y el tamaño de la supercelda fueron $4 \times 4 \times 4$ y $2 \times 2 \times 2$, respectivamente, e incluyeron dos iones de Fe y dos de Nb .

Por razones de simplicidad, primero se estudiaron las propiedades estructurales de la solución sólida entre PFN y titanato de plomo (PT), $0,5\text{PbTiO}_3 - 0,5\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$, que de aquí en más nombraremos como $\text{PTFN}_{0,5}$. Se simularon todas las configuraciones posibles para los iones de transición, y se permitió la relajación estructural completa para todas las configuraciones no equivalentes. En la Figura 5-12 a se muestra el gráfico de barras para las energías relativas calculadas asumiendo tanto el acoplamiento ferromagnético (FM) como antiferromagnético (AFM) entre los iones Fe^{3+} . La energía mínima corresponde a la configuración $\text{Fe}_{12}\text{Nb}_{78}$ con alineación antiparalela de los momentos magnéticos

de Fe , y está indicada en la Figura con una flecha de color rojo. En esta configuración, como indica la notación utilizada, los átomos de Fe están ubicados en los sitios vecinos 1 y 2, los átomos de Nb en los sitios 7 y 8, y los de Ti en el resto (ver el *inset* en la Figura 5-12 a para referencia). La estructura cristalina del estado fundamental $Fe_{12}Nb_{78}$ muestra simetría tetragonal con parámetros de red $a = 3,926 \text{ \AA}$ y $c = 4,107 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,046$) y iones Fe ubicados a lo largo del eje c (ver Figura 5-12) b. Estos resultados están en concordancia con los experimentos reportados en la bibliografía [101, 102, 103].

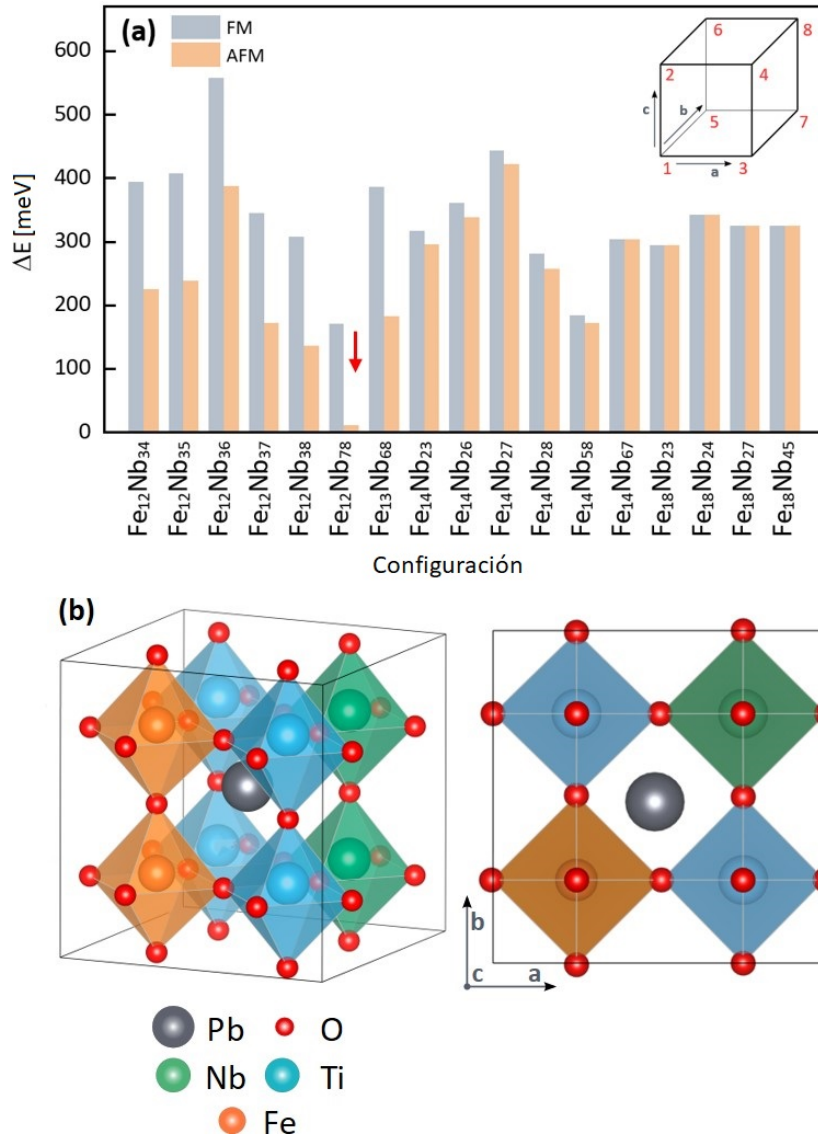


Figura 5-12.: (a) Energías relativas de todas las configuraciones para la solución sólida $PTFN_{0,5}$, calculadas utilizando una supercelda de tamaño $2 \times 2 \times 2$. En el *inset* se muestran los números para identificar los sitios correspondientes. Se comparan los cálculos realizados considerando acoplamiento FM (barras grises) y AFM (barras naranjas) entre iones Fe^{3+} . La flecha roja señala la configuración de energía más baja. (b) Estructura cristalina de la configuración $Fe_{12}Nb_{78}$ (simetría tetragonal).

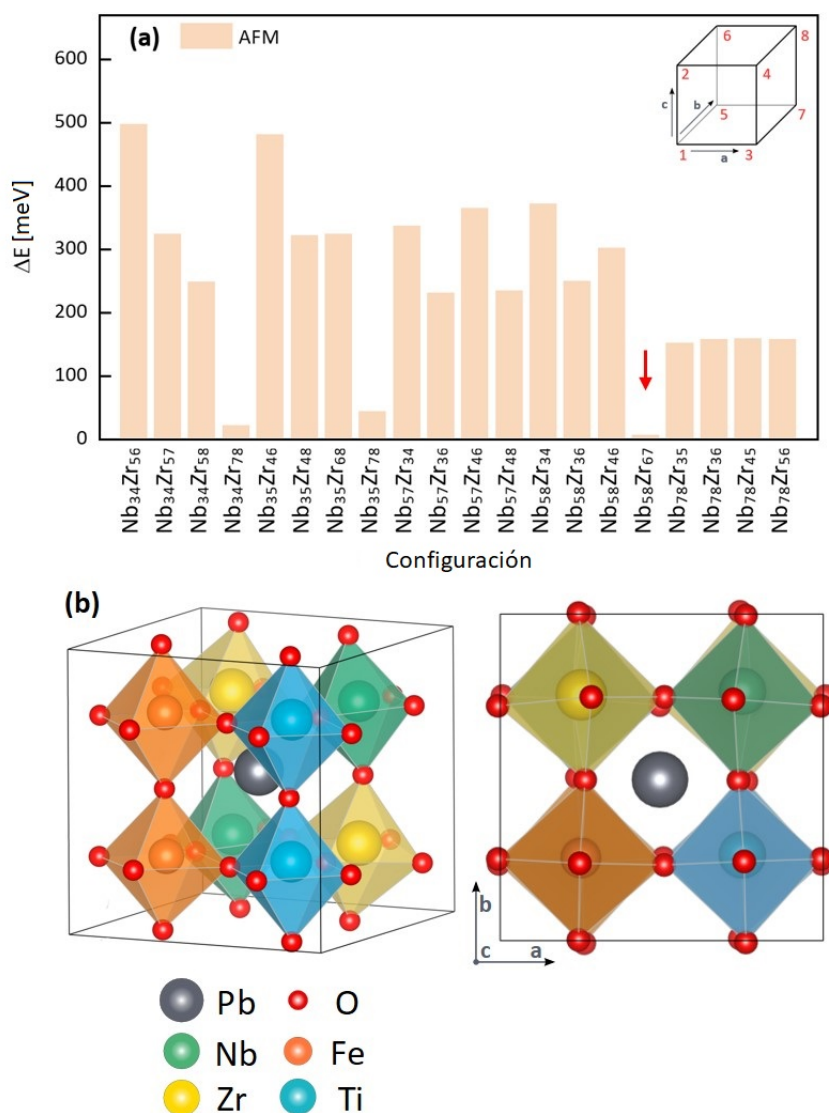


Figura 5-13.: (a) Energías relativas de las configuraciones para la solución sólida $PZTFN_{0,5}$, calculadas utilizando una supercelda de tamaño $2 \times 2 \times 2$. Se consideraron todas las configuraciones posibles con acoplamiento AFM de los iones Fe^{3+} ocupando los sitios 1 y 2. En el *inset* se muestran los números para identificar los sitios correspondientes. La flecha roja señala la configuración de energía más baja. (b) Estructura cristalina del estado fundamental monoclinico.

Teniendo en cuenta estos resultados, se procedió a realizar el análisis estructural de la solución sólida $0,5PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3 - 0,5Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ ($PZTFN_{0,5}$), calculando todas las posibles configuraciones con la restricción de iones de Fe ocupando los sitios vecinos 1 y 2, y con acoplamiento antiferromagnético. La Figura 5-13 a muestra las energías de las configuraciones no equivalentes. La configuración de energía más baja corresponde al arreglo $Nb_{58}Zr_{67}$. Sin embargo, existen otras dos configuraciones de energía comparable: $Nb_{34}Zr_{78}$ y $Nb_{35}Zr_{78}$. Las tres estructuras de baja energía tienen simetría monoclinica. La estructura cristalina de la configuración $Nb_{58}Zr_{67}$ está representada en la Figura 5-13

b, y los parámetros de red son $a = 3,985 \text{ \AA}$, $b = 4,040 \text{ \AA}$, $c = 4,055 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,99^\circ$, $\beta = 89,50^\circ$ y $\gamma = 89,98^\circ$. Cabe destacar que la simetría monoclinica predicha por los cálculos de primeros principios para la estructura del estado fundamental es consistente con los resultados experimentales ya que se ha reportado que la composición $x = 0,5$ presenta transiciones cúbicas (Pm3m) - tetragonales (P4mm) - monoclinicas (Cm) con la disminución de la temperatura [104].

En adición, los resultados de primeros principios respaldan la hipótesis de la formación de nanorregiones ricas en hierro, discutida en la Sección 5.4.4, ya que se observa una preferencia de pares de iones Fe^{3+} a ocupar sitios adyacentes. Esta característica también fue reportada en cálculos de primeros principios para PFN [105]. Dentro de la configuración de estos *clusters*, y a pesar de que las interacciones magnéticas $Fe - Fe$ son antiferromagnéticas, los momentos magnéticos de Fe no compensados podrían conducir a una magnetización neta superpuesta con el orden antiferromagnético predominante [106]. Los cálculos también revelan la leve rotación de los octaedros de oxígeno en el PZTFN_{0,5}, como puede apreciarse al comparar las vistas superiores de la estructura cristalina en las Figuras 5-12 **b** y La Figura 5-13 **b**. Esto podría inducir un pequeño *canting* o inclinación entre momentos, provocando un comportamiento ferromagnético débil por interacción de Dzyaloshinsky-Moriya, también discutido en la Sección 5.4.4.

En la Figura 5-14 **a** se muestran las densidades electrónicas de estados (DOS) totales y las proyectadas en caracteres atómicos y orbitales seleccionados, para la configuración de energía más baja $Nb_{58}Zr_{67}$ en fase monoclinica. Se obtuvo una energía de *bandgap* de 1,9 eV para $U_{Fe} = 4 \text{ eV}$. Este valor es menor que el obtenido a partir de las mediciones ópticas presentadas en la Sección 5.4.3. Sin embargo, es bien sabido que los cálculos de primeros principios con potenciales de intercambio-correlación LDA o GGA tienden a subestimar severamente la energía de *bandgap* de los semiconductores, por lo que es de esperar esta diferencia entre valores teóricos y experimentales. La banda de valencia está formada principalmente por estados $O - p$, mientras que la banda de conducción está formada mayormente por estados con carácter de metal de transición- d . Los estados correspondientes a $Fe - 3d$ (en naranja) ocupados están representados por una estructura de doble pico en la banda de valencia, mientras que los estados $Fe - 3d$ no ocupados se encuentran en un nivel de energía intermedio debajo de la banda de conducción. La fuerte separación de $\approx 8 \text{ eV}$ entre los estados $Fe - d$ ocupados y no ocupados se puede visualizar mejor en la Figura 5-14 **b**, donde se presentan las DOS para los dos iones de hierro diferenciados según el espín. Estos resultados confirman el acoplamiento antiferromagnético entre los iones Fe^{3+} . El momento magnético efectivo calculado para cada ion Fe^{3+} es de $4,06 \mu_B$.

A fin de evaluar el impacto del parámetro U_{Fe} en el cálculo de la estructura electrónica, se comparó la DOS presentada anteriormente para $U_{Fe} = 4,0 \text{ eV}$ con el análisis equivalente utilizando los valores $U_{Fe} = 3,0 \text{ eV}$ y $U_{Fe} = 5,0 \text{ eV}$. Se observó que la modificación de este parámetro afecta ligeramente la energía del *bandgap* del sistema (ver Figuras 5-14 **c** y **d**), aunque en todos los casos se obtuvieron valores menores que los

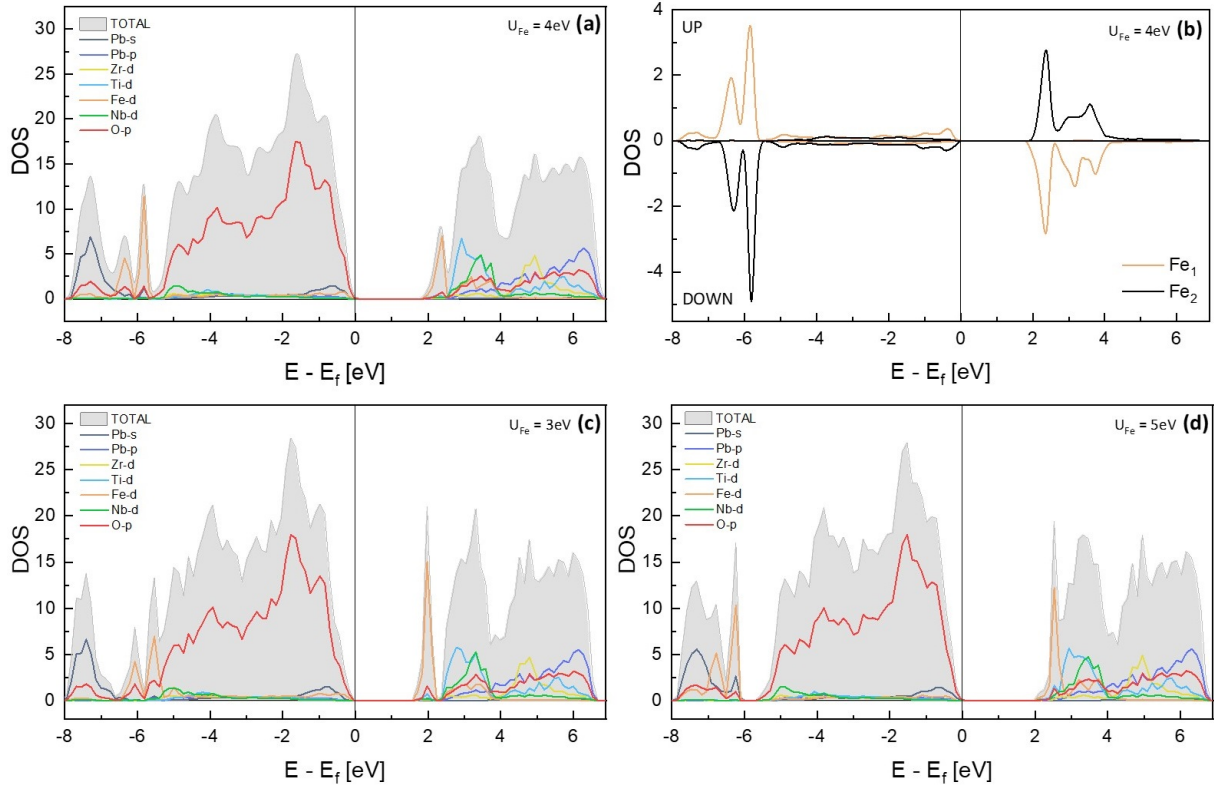


Figura 5-14.: (a) Densidades de estados DOS totales (sombreadas en gris) y proyectadas (líneas) para la configuración de menor energía $Nb_{58}Zr_{67}$ en fase monoclinica, utilizando el parámetro de Hubbard $U_{Fe} = 4,0 \text{ eV}$. (b) DOS para los estados $3d$ del Fe diferenciados según el espín. (c) DOS para la configuración $Nb_{58}Zr_{67}$ utilizando $U_{Fe} = 3,0 \text{ eV}$ y (d) $U_{Fe} = 5,0 \text{ eV}$.

reportados en la Sección 5.4.3 para las energías de *bandgap* obtenidas de forma experimental para nuestras muestras. Para los tres valores de U_{Fe} ensayados, el borde inferior de la banda de conducción es dominado por estados $Fe - 3d$ (ver Figura 5-14). Estos estados, ubicados en la parte superior del *bandgap*, pueden dar cuenta del corrimiento al rojo en el umbral de absorción observado en las películas que contienen Fe .

En adición, hemos realizado cálculos para $PbZr_{0,5}Ti_{0,5}O_3$ utilizando una supercelda de $2 \times 2 \times 2$ con 4 iones de Zr y 4 iones de Ti , encontrando que la configuración de energía más baja corresponde a iones de Zr ubicados en los sitios 1, 2, 7 y 8. La energía del *bandgap* calculada en este caso es de $\approx 2,3 \text{ eV}$, resultando mayor que las obtenidas para $PZTFN_{0,5}$ independientemente del valor U_{Fe} utilizado en los cálculos.

5.5. Conclusiones de este capítulo

En este capítulo se estudió la síntesis de películas delgadas de $(1-x)PZT-xPFN$ sobre sustratos de vidrio de aluminoborosilicato recubierto con FTO y de $Pt/Ti/SiO_2/Si$ mediante una ruta sol-gel, con el propósito de investigar sus propiedades ópticas y multi-

ferroicas. Las muestras sintetizadas sobre sustratos de silicio platinizado presentaron una fase pura de perovskita en las tres composiciones estudiadas ($x = 0,0; 0,5; 1,0$), mientras que en las muestras depositadas en sustratos transparentes se observó la presencia de una fase secundaria piroclórica residual en las películas que contienen *Fe*. Resulta especialmente destacable la excelente calidad de la película delgada de PFN depositada sobre sustrato platinizado, considerando las dificultades reportadas en bibliografía previa inherentes a la síntesis de películas libres de fases secundarias usando técnicas sol-gel.

Tanto las películas delgadas de PZTFN_{0,5} como las de PFN exhibieron comportamiento multiferroico a temperatura ambiente. La muestra de PZTFN_{0,5} presentó ciclos de histéresis bien saturados con valores de polarización remanente de aproximadamente $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una magnetización remanente de $1,6 \text{ emu}/\text{cm}^2$, mientras que la muestra de PFN presentó una magnetización remanente significativamente mayor, de $31 \text{ emu}/\text{cm}^2$, pero con propiedades ferroeléctricas más pobres debido a la presencia de corrientes de pérdida.

Las mediciones de espectroscopia UV-Vis revelaron un corrimiento hacia el rojo del umbral de absorción óptica con la incorporación de iones de *Fe* y *Nb*. Para el caso de PZTFN_{0,5}, este corrimiento es de aproximadamente 130 nm respecto del umbral de absorción del PZT sin dopar, siendo las energías de *bandgap* directa e indirecta de aproximadamente $3,0 \text{ eV}$ y $2,4 \text{ eV}$, respectivamente.

Las características estructurales y electrónicas del PZTFN_{0,5} fueron investigadas mediante cálculos de primeros principios. Las simulaciones revelan la presencia de estados electrónicos provenientes de los orbitales *3d* del *Fe* en la región del *bandgap*, lo que explica el corrimiento al rojo observado en el umbral de absorción óptica medido por UV-Vis.

Se demostró además que la absorción óptica en el rango de luz visible para películas delgadas de PFN es mayor que la correspondiente al PZTFN_{0,5}, con energías de *bandgap* directa e indirecta a aproximadamente $2,7 \text{ eV}$ y $2,2 \text{ eV}$, respectivamente. Sin embargo, las pobres propiedades ferroeléctricas de las películas de PFN podrían obstaculizar su uso como material fotovoltaico. Por su parte, la solución sólida PZTFN_{0,5} posee mayor capacidad de absorción de luz que la muestra de PZT sin dopar, manteniendo a la vez las excelentes propiedades ferroeléctricas de ésta, por lo que se concluye que el material sintetizado con la composición $x = 0,5$ sería un candidato prometedor para aplicaciones fotovoltaicas multiferroicas.

6. Conclusiones y perspectivas

En los capítulos precedentes de esta tesis se describió la síntesis y caracterización de materiales ferroeléctricos basados en películas delgadas de PZT, con el principal objetivo de evaluar la funcionalidad de estos sistemas para su utilización como material fotovoltaico.

Las películas delgadas ferroeléctricas se sintetizaron por un método de depósito en fase química por *Spin-Coating*, utilizando una técnica sol-gel modificada previamente desarrollada en nuestro laboratorio, la cual permitió obtener películas homogéneas y libres de *cracks* tanto sobre sustratos de silicio platinizados ($Pt/TiO_x/SiO_2/Si$ o $Pt/Ti/SiO_2/Si$) como sobre sustratos de óxidos conductores transparentes (vidrio de aluminoborosilicato recubierto con FTO). Estos sistemas se modificaron por dopaje con iones magnéticos Fe^{3+} o a través de la incorporación de nanopartículas metálicas de plata, con el fin de incrementar la absorción óptica de luz en los recubrimientos. Las nanopartículas también fueron sintetizadas en nuestro laboratorio por métodos químicos de síntesis coloidal.

En todos los sistemas en estudio fue posible obtener películas delgadas con fase pura de perovskita y con buenas propiedades ferroeléctricas. Adicionalmente, las muestras dopadas con hierro (PZTFN_{0,5} y PFN) presentaron propiedades multiferroicas al combinar ferroelectricidad con un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente.

Las propiedades ópticas de las muestras fueron estudiadas en detalle mediante espectroscopía UV-Vis. Por un lado, se observó que el umbral de absorción óptica experimenta un corrimiento hacia el rojo con la incorporación de Fe y Nb , desplazando las energías de *bandgap* desde la región del UV hacia el rango azul del espectro visible. Estos resultados fueron respaldados por cálculos de primeros principios realizados por investigadores colaboradores de nuestro instituto. Por otra parte, para el sistema compuesto de PZT con Ag-NPs se observó un incremento del coeficiente de extinción para longitudes de onda mayores a 350 nm, y una leve disminución de la energía de *bandgap* para transiciones directas con la adición de las nanopartículas. Las mediciones fotovoltaicas revelaron el aumento entre el 25 % y el 37 % de la densidad de fotocorriente bajo la iluminación con luz UV, que se atribuye al efecto de la resonancia de plasmón de superficie de las nanopartículas de Ag incluidas en la película de PZT.

Los resultados permiten inferir que las propiedades ópticas de películas delgadas de PZT pueden mejorarse tanto mediante el dopaje con iones de Fe^{3+} , que aumenta la absorción de luz en la región visible del espectro, como a través de la incorporación de nanopartículas metálicas, que genera un aumento de la absorción en el UV; por lo tanto estas muestras serían más adecuadas para explorar nuevas funcionalidades relacionadas con sus

propiedades fotovoltaicas. Los resultados obtenidos muestran una tendencia prometedora para el desarrollo de materiales ferroeléctricos fotovoltaicos basados en PZT.

Entre las perspectivas de trabajo futuro proponemos continuar explorando sistemas compuestos de películas delgadas ferroeléctricas con nanopartículas semiconductoras. En el Apéndice **A** se presentan los resultados preliminares obtenidos para películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de óxido de cobre. Aunque estos sistemas muestran un gran potencial para el desarrollo de materiales ferroeléctricos fotovoltaicos, es necesario optimizar tanto el tamaño como la cantidad de nanopartículas incorporadas a las muestras.

En adición, si bien el sistema desarrollado durante la tesis para medir fotocorriente ha sido útil para caracterizar parte de las muestras sintetizadas en esta tesis, aún se requieren ajustes mayores para optimizar estas mediciones. Destacamos sobre todo la dificultad experimental que se presenta al medir corrientes fotogeneradas tan reducidas (del orden de 1 nA) y sensibles. Por esta causa se requeriría aislar al equipo de vibraciones mecánicas y campos electromagnéticos externos que puedan afectar las mediciones, además de adicionar un sistema de microposicionadores con sistema óptico que permita medir en capacitores de área reducida de manera eficiente. Además se están realizando adaptaciones para permitir la polarización previa de las muestras antes de proceder con la caracterización fotovoltaica, así como también para medir las correspondientes curvas I-V.

A. Películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de óxido de cobre

A.1. Introducción

Como se mencionó en la Sección 1.2.5, otra de las estrategias consideradas para incrementar la respuesta fotovoltaica en los materiales ferroeléctricos consiste en la síntesis de materiales compuestos en combinación con semiconductores, en diferentes geometrías.

De esta manera se busca crear estructuras de dos o más materiales absorbentes diferentes donde la presencia del material semiconductor - al poseer un *bandgap* menor que el del ferroeléctrico - aumenta la generación de pares electrón-*hole*, mientras que la separación de portadores de carga se produce principalmente por efecto del ferroeléctrico.

Estudios recientes han reportado un notable incremento en la densidad de fotocorriente y la eficiencia de conversión de energía en películas delgadas basadas en PZT, al combinar este material con óxido de cobre, en estructura multicapa [35, 36]. Los mismos proponen, además, que la unión generada en la interfase entre la película de PZT y la capa de óxido de cobre proporciona un alineamiento de niveles de energía que resulta favorable para la extracción eficiente de electrones en el cátodo. Estos resultados plantean un enfoque eficaz para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados en películas delgadas ferroeléctricas.

En este capítulo se presentan los resultados preliminares de síntesis y caracterización de películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas semiconductoras de óxido de cobre. El objetivo principal es aumentar la absorción de luz en las muestras mediante la incorporación de nanopartículas semiconductoras con energía de *bandag* menor que la del PZT, incrementando así su respuesta fotovoltaica.

Para la síntesis de las películas delgadas de PZT se utilizó la ruta detallada en la Sección 3.3. Las nanopartículas de óxido de cobre (Cu_2O) se sintetizaron mediante métodos químicos de síntesis coloidal, utilizando ácido ascórbico como agente reductor y polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante, de acuerdo a la referencia bibliográfica consultada [107]. Las Cu_2O -NPs fueron incorporadas en las películas delgadas en una geometría de capas, entre capas de PZT. La síntesis detallada de las muestras se describe a continuación.

A.2. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido cuproso

Las nanopartículas de Cu_2O fueron preparadas mediante la reacción de acetato de cobre con ácido ascórbico (agente reductor) utilizando polivinilpirrolidona (PVP, $M_w = 29000$) como surfactante [107]. Se disolvieron 0,05 g (0,25 mmol) de acetato cúprico en 50 mL de agua desionizada. Paralelamente se disolvieron 0,002 g de PVP en 500 mL de agua desionizada. Se separaron 50 mL de esta solución (correspondientes a 0,002 mmol de PVP) y se incorporaron a la solución de acetato cúprico diluido.

Posteriormente, se disolvieron 0,2 g (5 mmol) de hidróxido de sodio en 20 mL de agua desionizada. Esta solución fue agregada por goteo ($\approx 2,5$ gotas/s) a la solución de acetato cúprico y PVP previamente preparada, a temperatura ambiente y en agitación magnética intensa. Al finalizar esta etapa se obtuvo una solución del color azul.

Se disolvieron 0,044 g (0,25 mmol) de ácido ascórbico en 5 mL de agua desionizada. Esta solución acuosa también fue incorporada a la mezcla de reacción por goteo ($\approx 2,5$ gotas/s), a temperatura ambiente y en agitación magnética intensa. El color de la suspensión cambió de azul a verde. La suspensión final fue dejada en agitación magnética durante 20 minutos adicionales, pudiéndose apreciar el cambio progresivo de su coloración, que finalmente adquirió un color naranja. En la Figura A-1 se muestra el esquema de la síntesis completa.

REACTIVO	FÓRMULA	PUREZA	MARCA
Acetato de Cobre (II) Monohidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	ALDRICH
Polivinilpirrolidona $M_w = 29000$ (PVP)	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	-	ALDRICH
Hidróxido de sodio	NaOH	99 %	BRENER
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\geq 98\%$	ALDRICH
Agua desionizada	H_2O	-	-

Tabla A-1.: Reactivos y solventes utilizados en la preparación de nanopartículas de Cu_2O en suspensión acuosa.

El lavado de las nanopartículas sintetizadas se llevó a cabo centrifugando las suspensiones a 4000 rpm durante 15 minutos y luego resuspendiendo el precipitado en agua desionizada. El proceso de lavado se realizó dos veces para cada suspensión.

A continuación se presenta la caracterización de las suspensiones de nanopartículas de Cu_2O empleados para el dopaje de películas delgadas de PZT.

En la Figura A-2 se presenta el Tauc plot para transiciones directas graficado a partir del espectro UV-Visible medido en modo absorbancia para la suspensión de Cu_2O -NPs, al finalizar la síntesis. A partir de esta gráfica se calculó el *bandgap* de las nanopartículas

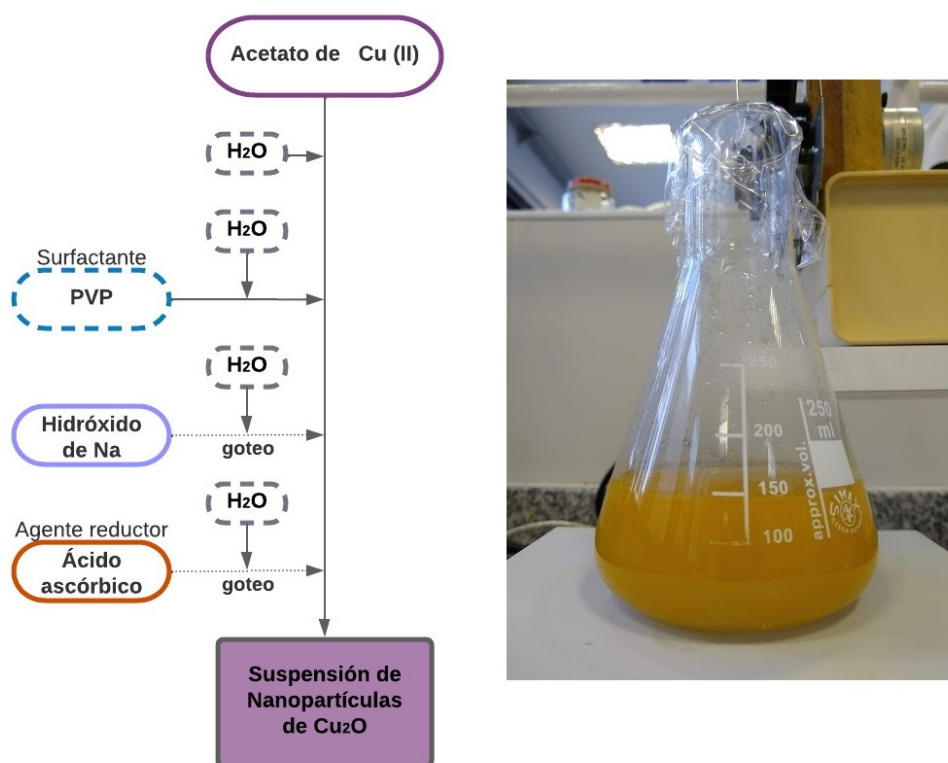


Figura A-1.: Esquema de la ruta utilizada para la síntesis de nanopartículas de Cu_2O y foto de la suspensión final.

de óxido de cobre, cuyo valor es de $E_g = 2,07 \text{ eV}$. Este valor es consistente con cálculos teóricos reportados en la bibliografía [108].

Para el análisis de la estructura cristalina de las nanopartículas, la suspensión fue secada depositándola por goteo sobre un sustrato de silicio ubicado en una placa caliente, dejando evaporar el solvente. Esta muestra fue medida con un equipo Philips X'Pert Pro en configuración de haz rasante con ángulo de incidencia $\alpha = 5^\circ$, paso de $2\theta = 0,05^\circ$ y tiempo por paso de 20 s.

En la Figura A-3 se presenta el difractograma de rayos X correspondiente. Este difractograma muestra picos de difracción a $2\theta = 29,55^\circ$, $2\theta = 36,4^\circ$, $2\theta = 42,28^\circ$ y $2\theta = 52,45^\circ$ atribuidos a las difracciones de los planos (110), (111), (200) y (211) de la estructura cúbica del óxido cuproso. Los picos intensos y bien definidos en el difractograma confirman la excelente cristalinidad de estas nanopartículas.

La morfología de las nanopartículas fue estudiada por TEM operando a 200 kV. Las muestras se prepararon depositando una o dos gotas del coloide sobre grillas de cobre con soporte formvar/carbono y dejando evaporar el solvente. Las imágenes obtenidas se procesaron con el software ImageJ y se realizó un análisis estadístico de los datos para el cálculo de la distribución de tamaños para cada muestra analizada.

Como puede observarse en la Figura A-4, el análisis de la suspensión de Cu_2O -NPs

mostró nanopartículas cúbicas de arista media 160 nm ($SD = 30\text{ nm}$).

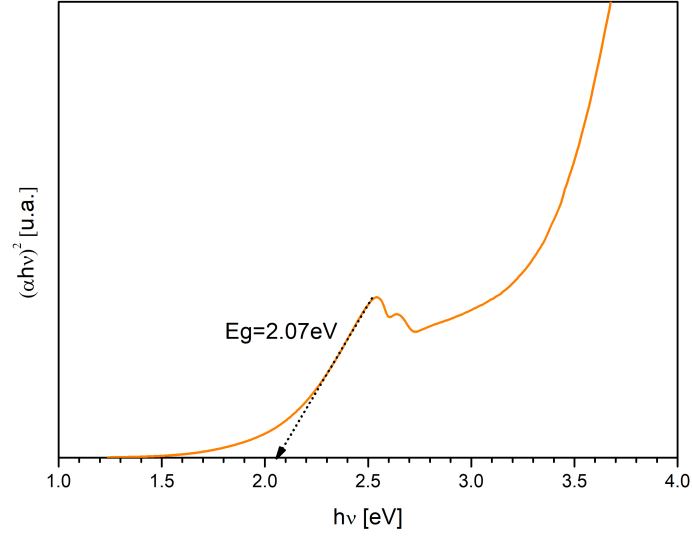


Figura A-2.: Tauc *plot* para transiciones directas graficado a partir del espectro UV-Vis de la suspensión de Cu_2O -NPs al finalizar la síntesis, y valor de *bandgap* calculado.

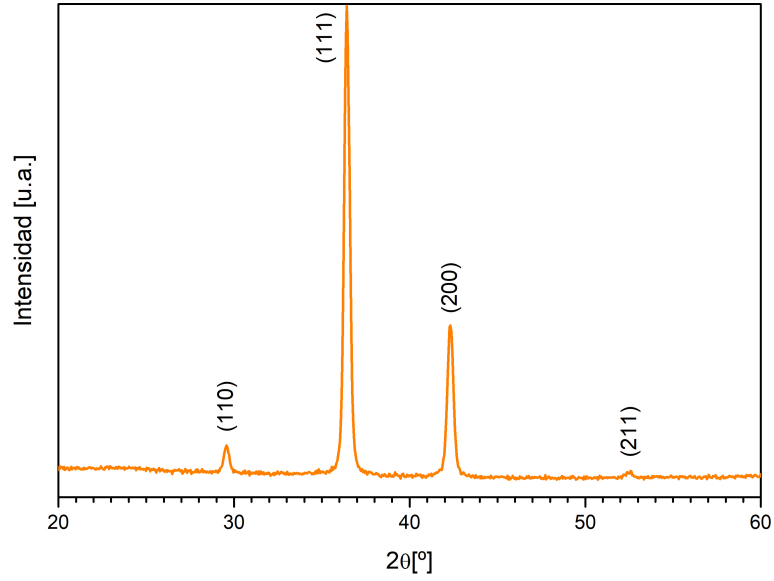


Figura A-3.: Difractogramas de rayos X de las nanopartículas de Cu_2O .

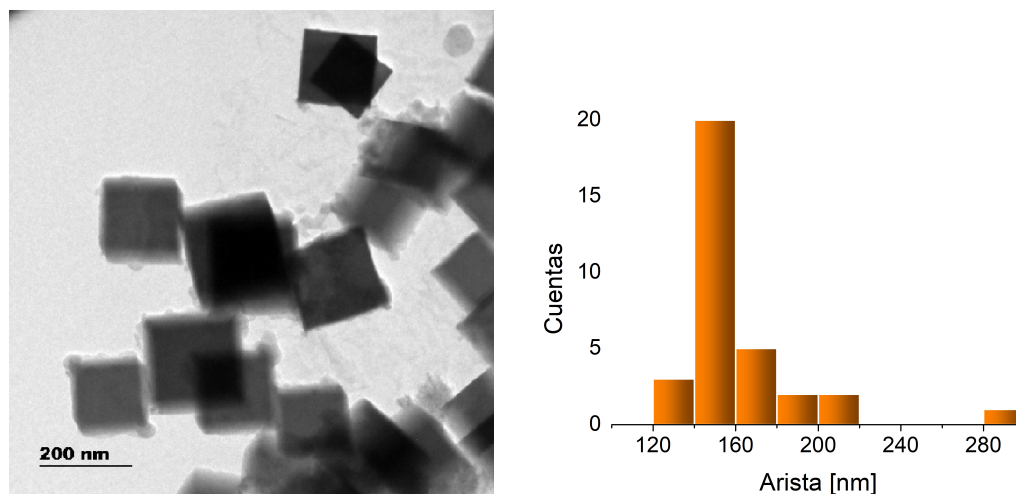


Figura A-4.: Imagen TEM de la suspensión de Cu_2O -NPs sintetizada, e histograma de tamaño correspondiente.

A.3. Síntesis y caracterización de películas delgadas de PZT dopadas con nanopartículas de óxido cuproso

El sol de PZT fue preparado según la ruta de síntesis explicada en la Sección 3.3.1. El recubrimiento de las películas se realizó por *Spin-Coating* sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Primero se colocó el sustrato en el equipo y se esparció sobre el mismo el sol precursor utilizando una jeringa con filtro de $2\ \mu\text{m}$. Posteriormente se inició la rotación del sustrato, acelerándolo durante $5\ \text{s}$ hasta la velocidad de $4000\ \text{rpm}$ y manteniendo esta velocidad constante durante $15\ \text{s}$ más.

Las películas fueron tratadas en horno convencional por CFA: luego de depositar cada capa de la película se realizó un secado en placa caliente a 200°C durante $5\ \text{min}$. Luego se introdujo la muestra durante $3\ \text{min}$ en un horno precalentado a 650°C , dejando posteriormente enfriar en aire. La película final de 6 capas fue llevada nuevamente al horno precalentado para un recocido final de $15\ \text{min}$.

Dado el gran tamaño de las nanopartículas (comparable con el espesor de las películas delgadas de PZT) en este caso se decidió, para su inclusión en las películas delgadas, utilizar la estrategia de incorporación por capas, depositando el coloide de nanopartículas entre capas sucesivas de PZT por *Spin-Coating*, a $2000\ \text{rpm}$.

Las muestras se confeccionaron comenzando según se detalló anteriormente. Luego de tratar térmicamente la segunda capa de PZT, se depositó sobre ésta una capa de suspensión de nanopartículas por *Spin-Coating*. Luego se llevó a placa caliente a 200°C durante $5\ \text{min}$ para su secado. El procedimiento se repitió hasta obtener películas finales de 6 capas de PZT con dos capas de Cu_2O -NPs intermedias (Figura A-5). Tras el tratamiento térmico de la sexta capa de PZT se realizó el recocido final de la muestra dopada.

A continuación se muestra un esquema de las distintas muestras:

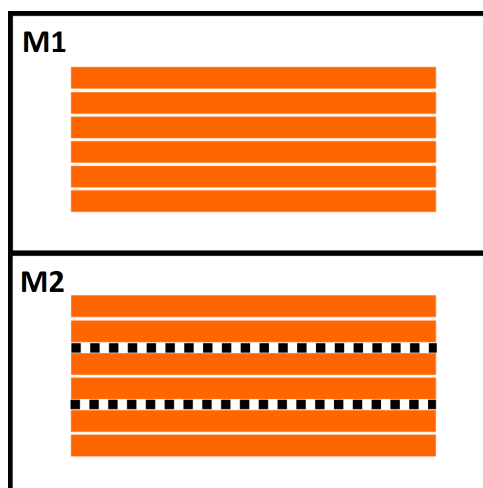


Figura A-5.: Esquema de las muestras sintetizadas de PZT sin dopar (M1) y de PZT con Cu_2O -NPs depositadas por capas (M2).

Las propiedades estructurales de las películas delgadas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X con incidencia rasante a $\alpha = 5^\circ$, a una velocidad de escaneo de $0,02^\circ/s$. La Figura A-6 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a las películas delgadas de PZT y PZT con Cu_2O -NPs. En ambos casos pueden apreciarse los picos de difracción de la fase cristalina perovskita del PZT y los picos correspondientes a los sustratos de silicio platinizados, que han sido indexados en la Figura. No se observa presencia de picos relacionados con fases secundarias (piroclórica) ni con reactivos sin reaccionar [25], lo cual indica que las muestras han cristalizado en fase de perovskita pura, consistente con la fase ferroeléctrica deseada.

Además se observa la presencia de un pico de baja intensidad centrado en $2\theta = 35,53^\circ$ (ver *inset* de la Figura A-6), el cual podría corresponder a la difracción del plano (004) del óxido Cu_4O_3 (01-083-1665). El Cu_4O_3 es una fase intermedia entre CuO y Cu_2O que contiene igual número de iones Cu(I) y Cu(II) [109]. Sin embargo, la presencia de un único pico es insuficiente en este caso para una identificación estructural inequívoca. La baja intensidad de la señal sería indicativa de una baja concentración del óxido de cobre incorporado en el material compuesto.

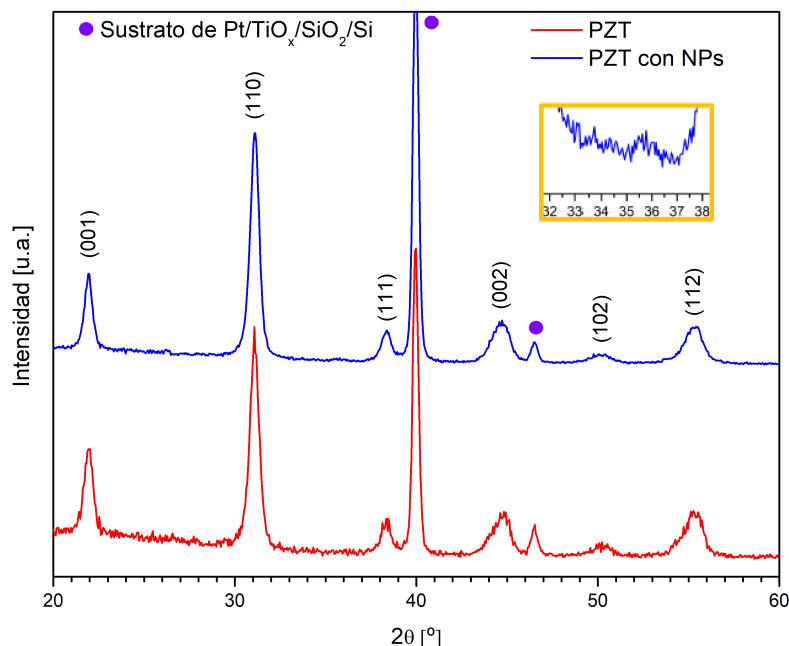


Figura A-6.: Difractogramas de rayos X de las muestras de PZT sin dopar (abajo) y película delgada compuesta de PZT con nanopartículas de óxido de cobre (arriba).

A fin de estudiar con mayor detalle la absorción óptica de las películas delgadas de PZT con Cu_2O -NPs, se fabricaron muestras idénticas a las descritas anteriormente, utilizando sustratos transparentes de cuarzo. Estas muestras fueron utilizadas únicamente para las mediciones ópticas ya que la ausencia de una capa conductora en el sustrato impide la realización de otro tipo de caracterización como por ejemplo la dieléctrica y la ferroeléctrica. Las muestras fueron medidas por espectrofotometría UV-Visible para obtener los espectros de absorbancia y transmitancia de las muestras. Los espectros UV-Vis fueron procesados para obtener los Tauc *plot* correspondientes a transiciones directas, a partir de los cuales se calcularon las energías de *bandgap* (E_g) de los recubrimientos, acorde se detalló en la Sección 2.2.5. En la Figura A-7 se muestran los Tauc *plot* correspondientes.

Como puede apreciarse en la gráfica de Tauc, en este caso se estimaron energías de *bandgap* directas $E_g = 3,8 \text{ eV}$ y $E_g = 3,6 \text{ eV}$ para las películas de PZT y de PZT con nanopartículas de Cu_2O , respectivamente. El valor correspondiente al PZT es consistente con el reportado en la Sección 3.4.3 de esta tesis. Se observa que la energía del *bandgap* experimenta un leve corrimiento al rojo con la inclusión de las nanopartículas semiconductoras de cobre, cuyo *bandgap* directo es considerablemente menor ($E_g = 2,1 \text{ eV}$ de acuerdo a las mediciones mostradas en la Sección A.2). De acuerdo con este resultado, las películas compuestas de PZT con nanopartículas semiconductoras tendrían capacidad de

absorber luz en un rango más amplio del espectro UV.

Además se incluye un *inset* con una región ampliada del mismo Tauc *plot* para energías menores a 3,0 eV, en donde puede observarse una absorción directa más débil en 2,2 eV, que se corresponde con el valor de *bandgap* medido para las nanopartículas de Cu₂O.

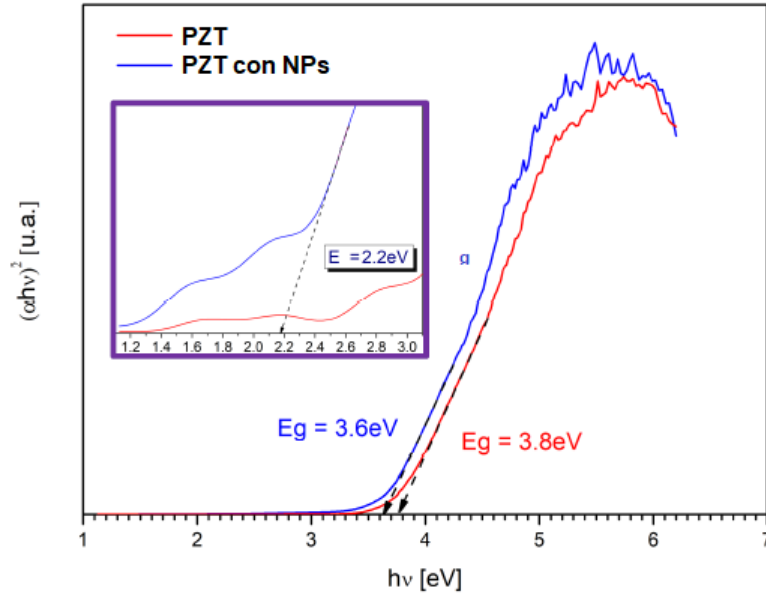


Figura A-7.: Tauc *plot* para transiciones directas y energías de *bandgap* calculadas a partir de los espectros de absorbancia UV-Vis de películas delgadas de PZT y PZT con nanopartículas de cobre, depositadas sobre sustrato de cuarzo. En el *inset* se muestra una región ampliada para energías menores a 3,0 eV.

Para la caracterización eléctrica de las muestras fue necesario el depósito por *sputtering* de electrodos superiores circulares de platino de 0,6 mm de diámetro, a fin de confeccionar microcapacitores que pudieran ser incluidos en los circuitos de medición (ver Sección 2.1.2). Las propiedades eléctricas de las películas fueron evaluadas en términos de la constante dieléctrica (ϵ_r) y el factor de pérdida (D_F), los cuales se midieron en función de la frecuencia en el rango de 100Hz a 1MHz. Las muestras exhibieron buenas propiedades dieléctricas, con dispersión y factor de disipación bajos, como se muestra en la Figura A-8 de la izquierda. La dispersión observada en la región de alta frecuencia (por encima de 100 kHz) es consecuencia de un efecto de resonancia en el circuito de prueba [61]. Se observa, además, que la película delgada de PZT con Cu₂O-NPs presenta una constante dieléctrica considerablemente menor (aproximadamente la mitad) que la muestra de PZT sin dopar. No se descarta que esta diferencia se deba a que el espesor de la muestra que contiene nanopartículas se haya subestimado al realizar el cálculo correspondiente a partir de la medición de la capacidad. Se aclara que por problemas técnicos no fue posible realizar la medición de espesor en esta etapa de la tesis, por lo que en base a resultados

previos se decidió adoptar el valor de 230 nm para ambos recubrimientos.

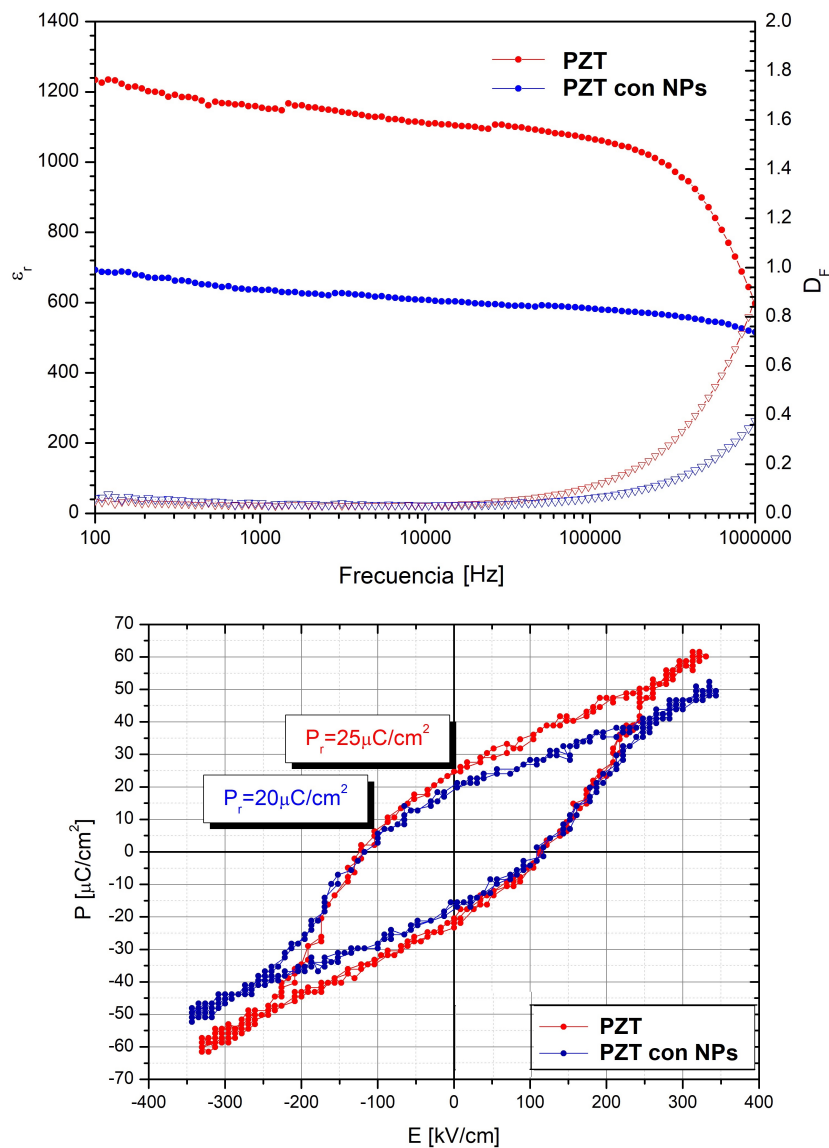


Figura A-8.: Constante dieléctrica ϵ_r y factor de pérdida D_F medidos en función de la frecuencia para las películas delgadas (arriba) y ciclos de histéresis ferroeléctrica correspondientes (abajo).

Las propiedades ferroeléctricas de las películas fueron investigadas a temperatura ambiente. Los ciclos de histéresis polarización-campo eléctrico ($P - E$) correspondientes, medidos a la frecuencia de 50 Hz, se muestran en la Figura A-8 de la derecha. El buen comportamiento ferroeléctrico de las películas se evidencia por los ciclos de histéresis bien definidos, con una forma típicamente observada en películas delgadas policristalinas. La polarización remanente de la muestra de PZT ($P_r = 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) es ligeramente mayor que la de la película de PZT con Cu_2O -NPs ($P_r = 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), por lo que se concluye que la incorporación de las nanopartículas semiconductoras no afecta de forma significativa

las propiedades ferroeléctricas del material.

A.4. Conclusiones de este capítulo

En esta etapa de la tesis se sintetizaron películas delgadas de PZT con nanopartículas de óxido de cobre. Las nanopartículas cúbicas, de lado medio 160 nm, fueron incluidas dentro de la matriz de material ferroeléctrico por incorporación por capas, entre capas de PZT.

Las dos películas delgadas sintetizadas resultaron libres de *cracks*. Se lograron muestras de fase pura de perovskita, consistente con la fase ferroeléctrica deseada, y libres de fase secundaria pirolórica. En los difractogramas de rayos X también se observó un pico de baja intensidad que podría ser atribuido a las nanopartículas de óxido de cobre.

Las muestras exhibieron buenas propiedades dieléctricas, con poca dispersión con la frecuencia y baja pérdida dieléctrica. Se obtuvieron ciclos de histéresis ferroeléctricos bien definidos y saturados a frecuencia de 50 Hz, y se observó que las propiedades ferroeléctricas del PZT no se ven afectadas de forma significativa por la inclusión de las Cu₂O-NPs.

Las propiedades ópticas mostraron una leve disminución de la energía de *bandgap* para transiciones directas debido a la adición de las Cu₂O-NPs. También se observó una absorción directa más débil consistente con el *bandgap* medido para las Cu₂O-NPs aisladas. De acuerdo con este resultado, las películas compuestas de PZT con nanopartículas semiconductoras tendrían capacidad de absorber luz en un rango más amplio del espectro.

Sin embargo, aún deben realizarse investigaciones a fin de optimizar tanto el tamaño como la cantidad de nanopartículas incorporadas a las muestras.

B. Producción científica y actividades asociadas a la tesis

B.1. Publicaciones en revistas científicas indexadas

1. Di Marco, M. B., Imhoff, L., Roldán, M. V., Santiago, M. L., Aguirre, M., Pellegrini, N., and Stachiotti, M. G. (2024). Effects of silver nanoparticle doping on ferroelectric and photovoltaic properties of $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ thin films synthesized by sol-gel. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(21), 1487.
2. Imhoff, L., Di Marco, M. B., Lavado, C., Barolin, S., and Stachiotti, M. G. (2024). Enhancement of optical absorption in multiferroic 0.5PZT-0.5PFN thin films: Experiments and first-principles analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 173428.
3. Imhoff, L., Di Marco, M. B., Barolin, S. A., Rengifo, M. A., Aguirre, M. H., and Stachiotti, M. G. (2024). Sol-gel synthesis and multiferroic properties of pyrochlore-free $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ thin films. *Ceramics International*, 50(3), 5746-5754.
4. Di Marco, M. B., Imhoff, L., Roldán, M. V., Barolin, S., and Stachiotti, M. G. (2023). Sol-gel synthesis and characterization of PZT thin films on FTO/aluminoborosilicate glass substrates. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(14), 1-8.

B.2. Trabajos presentados en congresos

1. XXIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica CAFQI. El Cafate. Abril de 2023.
PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PZT SINTETIZADAS POR SOL GEL SOBRE SUSTRATOS CONDUCTORES TRANSPARENTES, Di Marco, M. B.; Imhoff, L.; Roldán, M. V.; Barolin, S.; Stachiotti, M. G.
Autora del trabajo
2. Pan American Ceramics Congress and Ferroelectrics Meeting of Americas PACC-FMAs. Panamá. Julio de 2022.

OPTICAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF SOL-GEL SYNTHESIZED PZT THIN FILMS ON FTO GLASS SUBSTRATES, Di Marco, M. B.; Imhoff, L.; Barolin, S.; Roldán, M. V.; Pellegrini, N. S.; Stachiotti, M. G.

Asistencia (online) y presentación de Póster

3. Pan American Ceramics Congress and Ferroelectrics Meeting of Americas PACC-FMAs. Panamá. Julio de 2022.
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu_2O NANOPARTICLE-EMBEDDED PZT THIN FILMS, Di Marco, M. B.; Roldán, M. V.; Santiago, M. L.; Stachiotti, M. G.
Asistencia (online) y presentación de Póster
4. ENTEG autumn meeting 2022. Engineering and Technology Institute Groningen, Groningen, Netherlands. Abril de 2022
TOWARDS LARGE AREA DEPOSITION OF FERROELECTRIC AND MULTIFERROIC THIN FILMS BY CHEMICAL SOLUTION PROCESSING, Di Marco, M. B.; Imhoff, L.; Roldán, M. V.; Noheda, B.; Acuautla, M.; Pellegrini, N. S.; Stachiotti, M.
Asistencia y presentación de Póster
5. XIV Jornadas de Ciencias, Tecnología e Innovación de la Universidad Nacional de Rosario CTEI UNR. Rosario, Santa Fe, Argentina. Noviembre de 2020
MATERIALES CERÁMICOS APLICADOS A DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS, Mamana, N., Di Marco, M. B., Imhoff, L., Pellegrini, N. S.
Asistencia y presentación de Póster
6. Electroceramics XVII conference ECERS. Conferencia online organizada por la Technische Universität Darmstadt y la European Ceramic Society. Agosto de 2020
FABRICATION OF PZT THIN FILMS MODIFIED BY THE INCORPORATION OF COPPER OXIDE NANOPARTICLES FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS
Di Marco, M. B.; Roldán, M. V.; Stachiotti, M. G.
Asistencia (online) y presentación de Póster
7. Electroceramics XVII conference ECERS. Conferencia online organizada por la Technische Universität Darmstadt y la European Ceramic Society. Agosto de 2020
ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CHEMICALLY SYNTHESIZED SILVER NANOPARTICLE-EMBEDDED PZT THIN FILMS, Di Marco, M. B.; Roldán, M. V.; Santiago, M. L.; Urteaga, R.; Pellegrini, N. S.; Stachiotti, M. G.
Asistencia (online) y presentación de Póster
8. 4^{tas} Jornadas Nacionales de Investigación en Cerámica JONICER. Rosario, Santa Fe, Argentina. Octubre de 2019

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE PZT DOPADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS, Di Marco, M. B.; Roldán, M. V.; Santiago, M. L.; Pellegrini, N.; Stachiotti, M.

Miembro del Comité Organizador y presentación de Póster

9. 7mo Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales JIM. Ciudad Universitaria Rosario, Santa Fe, Argentina. Septiembre de 2019
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PZT DOPADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA, Di Marco, M. B.; Urteaga, R.; Roldán, M. V.; Stachiotti, M.
Asistencia y presentación de Póster
10. Workshop Nanomateriales para la Energía y el Medio Ambiente ENN. Centro Atómico Constituyentes, San Martín, Buenos Aires, Argentina. Agosto de 2019
DESARROLLO DE PELÍCULAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS DE PZT DOPADAS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS, Di Marco, M. B.; Roldán, M. V.; Santiago, M. L.; Pellegrini, N.; Stachiotti, M.
Asistencia y presentación Oral
11. XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica CAFQI. San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. Abril de 2019
MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS DEL PZT MEDIANTE EL AGREGADO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA, Di Marco, M. B.; Roldán, M. V.; Santiago, M. L.; Imhoff, L.; Pellegrini, N.; Stachiotti, M. G.
Asistencia y presentación de Póster
12. XVIII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados NANO. Y-TEC – Berisso, Buenos Aires, Argentina. Mayo de 2018
INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN PELÍCULAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS, Di Marco, M. B.; Santiago, M. L.; Roldán, M. V.; Imhoff, L.; Strubbia, R.; Pellegrini, N. S.; Stachiotti, M. G.
Asistencia y presentación de Póster

B.3. Estancia de investigación en la Universidad de Groningen

Entre los meses de marzo y agosto de 2022 realicé una estancia de investigación en la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Universidad de Groningen (Países Bajos), dentro del marco de un programa de la Unión Europea HORIZON-2020 *Research and*

Innovation Staff Exchange Action “Memristive and multiferroic materials for logic units in nanoelectronics” (H2020-RISE-MELON <https://www.melon.ferroix.net/>).

Durante mi estadía en la Universidad de Groningen, trabajé en colaboración con el grupo *Discrete Technology and Production Automation (Engineering and Technology Institute Groningen)* y el grupo *Nanostructures of Functional Oxides — Solid State Materials for Electronics (Zernike Institute for Advanced Materials)*.

Mi tarea principal en investigación consistió en la síntesis de películas delgadas de PZT por la técnica de *Ultrasonic Spray coating*, y la posterior caracterización estructural y eléctrica de las muestras. Dicho material tiene aplicaciones en numerosos dispositivos funcionales, entre las que se destacan los sistemas microelectromecánicos, las memorias de acceso aleatorio no volátiles y los sistemas lógicos multivaluados. La técnica de *Ultrasonic Spray coating* tiene la ventaja de permitir la fabricación de películas uniformes en grandes áreas, siendo más apropiada para fabricación del material en grandes escalas. Como parte de este proyecto recibí capacitación en el uso de técnicas experimentales y facilidades que utilicé a diario para mi trabajo experimental:

- Facilidades: sala limpia, laboratorio de química
- Técnicas de depósito: *Spin coating*, *Ultrasonic Spray coating*, *Sputtering*
- Horno convencional y *Rapid Thermal Annealing* (RTA)
- Fotolitografía
- Difractometría de rayos X (XRD)
- Caracterización piezoeléctrica y ferroeléctrica
- Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Microscopía de fuerza piezoeléctrica (PFM)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Bibliografía

- [1] Morten Vesterager Madsen. Introduction to solar cells. Coursera online course, 2017.
- [2] Rolf Koole, Esther Groeneveld, Daniel Vanmaekelbergh, Andries Meijerink, and Celso de Mello Donegá. Size effects on semiconductor nanoparticles. In *Nanoparticles*, pages 13–51. Springer, 2014.
- [3] He Seung Lee, Albert S Lee, Kyung-Youl Baek, and Seung Sang Hwang. Low dielectric materials for microelectronics. In *Dielectric Material*. InTech, 2012.
- [4] Lucía Imhoff. Síntesis y caracterización de películas delgadas de PZT: $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$, 2015.
- [5] José María Albella Martín and José Manuel Martínez Duart. *Física de dieléctricos. Aplicación a los materiales y dispositivos electrónicos*. Editorial Marcombo, 1984.
- [6] Jung-Hyuk Koh. *Processing and Properties of Ferroelectric $\text{Ag}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ Thin Films*. PhD thesis, Mikroelektronik och informationsteknik, 2002.
- [7] Alejandra María Fernández. *Preparación de materiales ferroeléctricos libres de plomo*. PhD thesis, Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, 2013.
- [8] Konrad Mertens. *Photovoltaics: fundamentals, technology and practice*. John Wiley & Sons, 2013.
- [9] Mark Fox. *Optical properties of solids*, volume 3. Oxford university press, 2010.
- [10] Xiaoluan Yang, Xiaodong Su, Mingrong Shen, Fengang Zheng, Yu Xin, Lu Zhang, Muchuan Hua, Yajie Chen, and VG Harris. Enhancement of photocurrent in ferroelectric films via the incorporation of narrow bandgap nanoparticles. *Advanced Materials*, 24(9):1202–1208, 2012.
- [11] Krystian Mistewicz, Marian Nowak, and Danuta Stróż. A ferroelectric-photovoltaic effect in SbSI nanowires. *Nanomaterials*, 9(4):580, 2019.
- [12] VM Fridkin. Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric crystals. *Crystallography Reports*, 46(4):654–658, 2001.

- [13] L Pintilie, I Vrejoiu, G Le Rhun, and M Alexe. Short-circuit photocurrent in epitaxial lead zirconate-titanate thin films. *Journal of applied physics*, 101(6):064109, 2007.
- [14] SY Yang, J Seidel, SJ Byrnes, P Shafer, C-H Yang, MD Rossell, P Yu, Y-H Chu, JF Scott, JW Ager III, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature nanotechnology*, 5(2):143, 2010.
- [15] AM Glass, D von der Linde, and TJ Negran. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO_3 . In *Landmark Papers On Photorefractive Nonlinear Optics*, pages 371–373. World Scientific, 1995.
- [16] Vladimir M Fridkin. *Photoferroelectrics*, volume 9. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] Vladimir M Fridkin and BN Popov. Anomalous photovoltaic effect in ferroelectrics. *Soviet Physics Uspekhi*, 21(12):981, 1978.
- [18] T Choi, S Lee, YJ Choi, V Kiryukhin, and S-W Cheong. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO_3 . *Science*, 324(5923):63–66, 2009.
- [19] Meng Qin, Kui Yao, and Yung C Liang. High efficient photovoltaics in nanoscaled ferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 93(12):122904, 2008.
- [20] Wei Ji, Kui Yao, and Yung C Liang. Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO_3 thin films. *Advanced Materials*, 22(15):1763–1766, 2010.
- [21] Yongbo Yuan, Zhengguo Xiao, Bin Yang, and Jinsong Huang. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *Journal of Materials chemistry A*, 2(17):6027–6041, 2014.
- [22] Xiao Han, Yun Ji, and Ya Yang. Ferroelectric photovoltaic materials and devices. *Advanced Functional Materials*, 32(14):2109625, 2022.
- [23] José María Albella Martín. *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, volume 11. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [24] E Nieto, JF Fernández, P Duran, and C Moure. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 33(5):245–258, 1994.
- [25] Lucía Imhoff. *Síntesis y caracterización de películas delgadas multiferroicas de $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_3$* . PhD thesis, Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, 2020.

- [26] Lu Yu, Hongmei Deng, Wenliang Zhou, Huiyi Cao, Tuo Zheng, Pingxiong Yang, and Junhao Chu. Modified structure and optical properties of multiferroic $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{(1-x)}O_3$ ceramics. *Ceramics International*, 42(1):917–922, 2016.
- [27] N. Bartek, V. V. Shvartsman, H. Bouyanfif, A. Schmitz, G. Bacher, S. Olthof, S. Sirotinskaya, N. Benson, and D. C. Lupascu. Band gap of $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Materials*, 14(22):6841, 2021.
- [28] Maria Benelmekki. *Designing Hybrid Nanoparticles*. Morgan & Claypool Publishers, 2015.
- [29] K Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, 2003.
- [30] María Virginia Roldán. *Obtención, caracterización e incorporación de nanopartículas en materiales de interés optoelectrónico*. PhD thesis, Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, 2010.
- [31] David D Evanoff and George Chumanov. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *ChemPhysChem*, 6(7):1221–1231, 2005.
- [32] DC Schinca and LB Scaffardi. Core and shell sizing of small silver-coated nanospheres by optical extinction spectroscopy. *Nanotechnology*, 19(49):495712, 2008.
- [33] Harry A Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature materials*, 9(3):205–213, 2010.
- [34] Xiaoluan Yang, Xiaodong Su, Mingrong Shen, Fengang Zheng, Yu Xin, Lu Zhang, Muchuan Hua, Yajie Chen, and VG Harris. Enhancement of photocurrent in ferroelectric films via the incorporation of narrow bandgap nanoparticles. *Advanced Materials*, 24(9):1202–1208, 2012.
- [35] Yang Song, Lingwei Li, Yuanqing Chen, Fengzhu Li, Wenwen Qu, Huimin Wu, Aditya S Yerramilli, TL Alford, and Haiwu Zheng. Fabrication of PZT/CuO composite films and their photovoltaic properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 87:285–291, 2018.
- [36] Dawei Cao, Chunyan Wang, Fengang Zheng, Wen Dong, Liang Fang, and Mingrong Shen. High-efficiency ferroelectric-film solar cells with an n-type Cu_2O cathode buffer layer. *Nano letters*, 12(6):2803–2809, 2012.
- [37] L Imhoff, SA Barolin, NS Pellegrini, and MG Stachiotti. Sol-gel synthesis and characterization of $0.5Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ - $0.5Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ thin films. *Ferroelectrics*, 545(1):1–9, 2019.

- [38] L Imhoff, S Barolin, N Pellegrini, and MG Stachiotti. Chelate route for the synthesis of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pages 1–7, 2017.
- [39] MV Roldán, H Troiani, M Granada, O De Sanctis, and N Pellegrini. Nanopartículas de Ag protegidas superficialmente con PVP. *Anales AFA*, pages 166–170, 2008.
- [40] Satoshi Horikoshi and Nick Serpone. Introduction to nanoparticles. *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, pages 1–24, 2013.
- [41] Ahmed Barhoum and Abdel Salam Hamdy Makhlouf. *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*. Elsevier, 2018.
- [42] Yujie Xiong, Isao Washio, Jingyi Chen, Honggang Cai, Zhi-Yuan Li, and Younan Xia. Poly (vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions. *Langmuir*, 22(20):8563–8570, 2006.
- [43] Carlos Luna Criado and Raquel Mendoza Reséndez. Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas. *Ciencia UANL*, 11(3), 2008.
- [44] Mario Birkholz. *Thin film analysis by X-ray scattering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [45] Estanislao Porta. Fabricación, caracterización y aplicaciones en materiales multifuncionales de nanopartículas de cobre, 2016.
- [46] John J Hren. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science. *American Scientist*, 86(1):96, 1998.
- [47] G. Ornelas-Arciniega and J. Reyes-Gómez. A new modification to the Sawyer-Tower ferroelectric hysteresis loop tracer. *Journal of the Korean Physical Society*, 32:S380–S381, 1998.
- [48] MB Di Marco, L Imhoff, MV Roldán, ML Santiago, MH Aguirre, N Pellegrini, and MG Stachiotti. Effects of silver nanoparticle doping on electrical, optical, and photovoltaic properties of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films synthesized by sol-gel. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(21):1487, 2024.
- [49] María Belén Di Marco. Incorporación de nanopartículas en películas delgadas ferroeléctricas para aplicaciones fotovoltaicas, 2018.
- [50] Thomas W Hansen, Andrew T DeLaRiva, Sivakumar R Challa, and Abhaya K Datye. Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or ostwald ripening? *Accounts of chemical research*, 46(8):1720–1730, 2013.

- [51] Ya Lu, Congyun Zhang, Rui Hao, Dongjie Zhang, Yizheng Fu, Sina Moeendarbari, Christopher S Pickering, Yaowu Hao, and Yaqing Liu. Morphological transformations of silver nanoparticles in seedless photochemical synthesis. *Materials Research Express*, 3(5):055014, 2016.
- [52] Xiaoluan Yang, Xiaodong Su, Mingrong Shen, Fengang Zheng, Yu Xin, Lu Zhang, Muchuan Hua, Yajie Chen, and VG Harris. Enhancement of photocurrent in ferroelectric films via the incorporation of narrow bandgap nanoparticles. *Advanced Materials*, 24(9):1202–1208, 2012.
- [53] AR Forouhi and I Bloomer. Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics. *Physical review B*, 38(3):1865, 1988.
- [54] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Course of theoretical physics*. Elsevier, 2013.
- [55] H Looyenga. Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica*, 31(3):401–406, 1965.
- [56] Yanbo Pei, Fengfeng Yao, Peinan Ni, and Xiudong Sun. Refractive index of silver nanoparticles dispersed in polyvinyl pyrrolidone nanocomposite. *Journal of Modern Optics*, 57(10):872–875, 2010.
- [57] MB Di Marco, L Imhoff, MV Roldán, S Barolin, and MG Stachiotti. Sol-gel synthesis and characterization of PZT thin films on FTO/aluminoborosilicate glass substrates. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(14):1171, 2023.
- [58] Chunying Chao, Yiping Zhou, Tianli Han, Yanyan Yang, Jiyu Wei, Hao Li, and Weiwei He. Ferroelectric polarization-enhanced photocatalytic properties and photo-induced charge carrier behavior of Au/BaTiO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 825:154060, 2020.
- [59] MA Majeed Khan, Sushil Kumar, Jahangeer Ahmed, Maqusood Ahamed, and Avshish Kumar. Influence of silver doping on the structure, optical and photocatalytic properties of Ag-doped BaTiO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 259:124058, 2021.
- [60] Qiwei Sun, Dou Zhang, Guoliang Xue, Qiong Liu, Xuefan Zhou, Zhantao Pei, Hang Luo, and Lei Zhu. Piezo-assisted photoelectric catalysis degradation for dyes and antibiotics by Ag dots-modified NaNbO₃ powders. *Ceramics International*, 48(16):23182–23194, 2022.
- [61] Reji Thomas, VK Varadan, S Komarneni, and DC Dube. Diffuse phase transitions, electrical conduction, and low temperature dielectric properties of sol-gel derived ferroelectric barium titanate thin films. *Journal of Applied Physics*, 90(3):1480–1488, 2001.

- [62] G Leclerc, G Poullain, R Bouregba, and D Chateigner. Influence of the substrate on ferroelectric properties of $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ -oriented rhombohedral $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ thin films. *Applied Surface Science*, 255(7):4293–4297, 2009.
- [63] Ali Shoghi, Hossein Abdizadeh, Amid Shakeri, and Mohammad Reza Golobostanfard. Sol-gel synthesis of PZT thin films on FTO glass substrates for electro-optic devices. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 93:623–632, 2020.
- [64] Young Hun Paik, Hossein Shokri Kojori, Ju-Hyung Yun, and Sung Jin Kim. Improved efficiency of ferroelectric $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) based photovoltaic device with colloidal quantum dots. *Materials letters*, 185:247–251, 2016.
- [65] SK Pandey, AR James, R Raman, SN Chatterjee, Anshu Goyal, Chandra Prakash, and TC Goel. Structural, ferroelectric and optical properties of PZT thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 369(1-4):135–142, 2005.
- [66] Hyun-Suk Hwang, Young Park, and Won Seok Choi. Electrical properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ films prepared on ITO glass. *Microelectronic Engineering*, 85(12):2456–2458, 2008.
- [67] ZD Wang, ZQ Lai, and ZG Hu. Low-temperature preparation and characterization of the PZT ferroelectric thin films sputtered on FTO glass substrate. *Journal of alloys and compounds*, 583:452–454, 2014.
- [68] Lucía Imhoff, Augusto Román, Sebastián Andrés Barolin, Nora Susana Pellegrí, Laura Beatriz Steren, Myriam H Aguirre, and Marcelo Gabriel Stachiotti. Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic $(1 - x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3 - xPb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ thin films prepared by sol-gel route. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(5):2282–2289, 2022.
- [69] MC Rodríguez-Aranda, F Calderón-Piñar, R Mayén-Mondragón, and JM Yáñez-Limón. Synthesis and optical characterization of $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ thin films on indium tin oxide/quartz substrates by a simplified sol-gel route. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26:3486–3492, 2015.
- [70] Jarkko Puustinen, Jyrki Lappalainen, and Vilho Lantto. Effect of microstructure and surface morphology evolution on optical properties of Nd-modified $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films. *Thin Solid Films*, 516(18):6458–6463, 2008.
- [71] Tie Dong Cheng, Nai Jun Zhou, and Pei Li. Ferroelectric and photoelectricity properties of $(Pb_{0.52}Zr_{0.48})TiO_3$ thin films fabricated on FTO glass substrate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26:7104–7108, 2015.
- [72] Mamoru Fukunaga and Yukio Noda. New technique for measuring ferroelectric and antiferroelectric hysteresis loops. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(6):064706–064706, 2008.

- [73] Nicola A Spaldin. Multiferroics beyond electric-field control of magnetism. *Proceedings of the Royal Society A*, 476(2233):20190542, 2020.
- [74] L Imhoff, MB Di Marco, C Lavado, S Barolin, and MG Stachiotti. Enhancement of optical absorption in multiferroic $0.5PZT - 0.5PFN$ thin films: Experiments and first-principles analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 977:173428, 2024.
- [75] L Imhoff, MB Di Marco, SA Barolin, MA Rengifo, MH Aguirre, and MG Stachiotti. Sol-gel synthesis and multiferroic properties of pyrochlore-free $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ thin films. *Ceramics International*, 50(3):5746–5754, 2024.
- [76] Nicole Bartek, Vladimir V Shvartsman, Soma Salamon, Heiko Wende, and Doru C Lupascu. Influence of calcination and sintering temperatures on dielectric and magnetic properties of $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramics synthesized by the solid state method. *Ceramics International*, 47(16):23396–23403, 2021.
- [77] Luca Lutterotti. Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(3-4):334–340, 2010.
- [78] N. Bartek, V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu, U. Prah, and H. Ursic. Influence of synthesis route on the properties of lead iron niobate. In *2019 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF)*, pages 1–4. IEEE, 2019.
- [79] Wenwu Cao. The strain limits on switching. *Nature materials*, 4(10):727–728, 2005.
- [80] R Font, O Raymond, E Martinez, J Portelles, and JM Siqueiros. Ferroelectric hysteresis and aging effect analysis in multiferroic $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramics. *Journal of applied physics*, 105(11), 2009.
- [81] A Kania, Seweryn Miga, E Talik, Irena Gruszka, Magdalena Szubka, Maxim Savinov, Jan Prokleška, and Stanislav Kamba. Dielectric and magnetic properties, and electronic structure of multiferroic perovskite $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ and incipient ferroelectric pyrochlore $Pb_2Fe_{0.34}Ta_{1.84}O_{7.11}$ single crystals and ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(14):3369–3381, 2016.
- [82] S. Matteppanavar, S. Rayaprol, A.V. Anupama, B. Sahoo, and B. Angadi. On the room temperature ferromagnetic and ferroelectric properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. *J. Supercond. Nov. Magnetism*, 28:2465–2472, 2015.
- [83] X.S. Gao, X.Y. Chen, J. Yin, J. Wu, Z.G. Liu, and M. Wang. Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics and thin films. *J. Mater. Sci.*, 35:5421–5425, 2000.

- [84] M. Sedlar and M. Sayer. Study of electrical properties of rapid thermally processed lead iron niobate films synthesized by a sol gel method. *J. Appl. Phys.*, 80:372–375, 1996.
- [85] Margarita Correa, Ashok Kumar, RS Katiyar, and Carlos Rinaldi. Observation of magnetoelectric coupling in glassy epitaxial $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, 93(19), 2008.
- [86] L. Yan, J. Li, C. Suchicital, and D. Viehland. Multiferroic epitaxial $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ thin films: A relaxor ferroelectric/weak ferromagnet with a variable structure. *Appl. Phys. Lett.*, 89:132913, 2006.
- [87] K.T. Butler, J.M. Frost, and A. Walsh. Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. *Energy Environ. Sci.*, 8(3):838–848, 2015.
- [88] Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, and J. Huang. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices. *J. Mater. Chem. A*, 2(17):6027–6041, 2014.
- [89] Fabio L Zabotto, Vitor F Barbosa, Carolyne CS Pereira, Flávia R Estrada, Manuel H Lente, Xiang Ming Chen, and José A Eiras. Distinct magnetic contributions for magnetoelectric coupling at room temperature in perovskite PZT-PFN solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 929:167271, 2022.
- [90] Maya D Glinchuk, Eugene A Eliseev, and Anna N Morozovska. Novel room temperature multiferroics on the base of single-phase nanostructured perovskites. *Journal of Applied Physics*, 116(5), 2014.
- [91] MA Carpenter, JA Schiemer, I Lascu, RJ Harrison, A Kumar, RS Katiyar, N Ortega, DA Sanchez, C Salazar Mejia, W Schnelle, et al. Elastic and magnetoelastic relaxation behaviour of multiferroic (ferromagnetic+ ferroelectric+ ferroelastic) $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ perovskite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(28):285901, 2015.
- [92] Shidaling Matteppanavar, Sudhindra Rayaprol, AV Anupama, Balaram Sahoo, and Basavaraj Angadi. On the room temperature ferromagnetic and ferroelectric properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28:2465–2472, 2015.
- [93] B Fraygola, N Frizon, MH Lente, AA Coelho, D Garcia, and JA Eiras. Phase transitions and magnetoelastoelectric instabilities in $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ multiferroic ceramics. *Acta materialia*, 61(5):1518–1524, 2013.
- [94] Li Yan, Xin Zhao, Jiefang Li, and D Viehland. Enhancement of multiferroic properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ thin films on $SrRuO_3$ buffered $SrTiO_3$ substrates. *Applied Physics Letters*, 94(19), 2009.

- [95] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan. Ferromagnetism in Fe-doped SnO_2 thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 84:1332–1334, 2004.
- [96] Z. Ren, G. Xu, X. Wei, Y. Liu, X. Hou, P. Du, W. Weng, G. Shen, and G. Han. Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped PbTiO_3 nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 91:3–5, 2007.
- [97] X. Q. Chen, F. J. Yang, W. Q. Cao, H. Wang, C. P. Yang, D. Y. Wang, and K. Chen. Enhanced multiferroic characteristics in Fe-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Solid State Commun.*, 150:1221–1224, 2010.
- [98] A. Rani, J. Kolte, and P. Gopalan. Investigation on the structural, multiferroic and magnetoelectric properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ceramics. *Ceram. Int.*, 45:5312–5320, 2019.
- [99] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47(1):558–561, 1993.
- [100] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3):1758–1775, 1999.
- [101] E.I. Sitalo, I.P. Raevski, A.G. Lutokhin, A.V. Blazhevich, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, Y.N. Zakharov, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, and I.N. Zakharchenko. Dielectric and piezoelectric properties of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ceramics from the morphotropic phase boundary compositional range. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 58(9):1914–1919, 2011.
- [102] S.P. Singh, S.M. Yusuf, S. Yoon, S. Baik, N. Shin, and D. Pandey. Ferroic transitions in the multiferroic $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ system and its phase diagram. *Acta Mater.*, 58(16):5381–5392, 2010.
- [103] V.V.S.S. Sai Sunder and A.M. Umarji. Thermal expansion studies in the lead iron niobate- lead titanate system. *Mater. Res. Bull.*, 30(4):427–434, 1995.
- [104] J.A. Schiemer, I. Lascu, R.J. Harrison, A. Kumar, R.S. Katiyar, D.A. Sanchez, N. Ortega, C. Salazar Mejia, W. Schnelle, H. Shinohara, A.J.F. Heap, R. Nagarathnam, S.E. Dutton, J.F. Scott, and M.A. Carpenter. Elastic and anelastic relaxation behaviour of perovskite multiferroics i: $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ (PZT)– $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN). *J. Mater. Sci.*, 51(24):10727–10760, 2016.
- [105] R.O. Kuzian, I.V. Kondakova, A.M. Dare, and V.V. Laguta. Magnetic interactions in disordered perovskite $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and related compounds: dominance of nearest-neighbor interaction. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 89(2):1–9, 2014.

-
- [106] R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko, J. Holc, M. Kosec, Z. Trontelj, J. Pirnat, N. Dalal, V. Ramachandran, and J. Krzystek. Electron paramagnetic resonance of magnetoelectric $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. *J. Appl. Phys.*, 101(3):033901, 2007.
- [107] Yakui Bai, Tengfei Yang, Qing Gu, Guoan Cheng, and Ruiting Zheng. Shape control mechanism of cuprous oxide nanoparticles in aqueous colloidal solutions. *powder technology*, 227:35–42, 2012.
- [108] Y Wang, Stephan Lany, J Ghanbaja, Y Fagot-Revurat, YP Chen, F Soldera, D Horwat, F Mücklich, and JF Pierson. Electronic structures of Cu_2O , Cu_4O_3 , and CuO : A joint experimental and theoretical study. *Physical Review B*, 94(24):245418, 2016.
- [109] Hong-Sik Kim, Melvin David Kumar, Wang-Hee Park, Malkeshkumar Patel, and Joondong Kim. cu_4o_3 -based all metal oxides for transparent photodetectors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 253:35–40, 2017.