

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

Procesamiento y caracterización de cerámicos y películas ferroeléctricas  
del sistema BNT y 94(BNT)-6(BT) dopados con Mn

Tesis que presenta

M. en C. Adriana Del Carmen Gallegos Melgar

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis: Dr. Juan Muñoz Saldaña

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre 2015

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
LIBROS**

CLASIF.. CA 00284  
ADQUIS.. CA-248  
FECHA: 22-Julio-2016  
PROCED.. 200-2016  
\$

227092 - 2001

# TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos .....	1
Resumen .....	3
Abstract.....	5
1. Introducción .....	7
1.1 Antecedentes.....	10
1.1.1 Materiales ferroicos .....	10
1.1.2 Materiales ferroeléctricos .....	12
1.1.3 Perovskitas.....	13
1.2 ¿Por qué utilizar materiales libres de plomo? .....	16
1.3 Materiales ferroeléctricos libres de plomo.....	17
1.4 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ y $\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT).....	18
1.5 Dopantes donadores y dopantes aceptores. ....	20
1.6 Películas delgadas.....	23
2. Hipótesis y Objetivos .....	29
2.1 Hipótesis .....	29
2.2 Objetivo general.....	29
2.3 Objetivos específicos .....	29
3. Técnicas experimentales .....	29
3.1 Difracción de Rayos-X .....	29
3.1.1 Rayos-X .....	29
3.1.2 Ley de Bragg.....	29
3.2 Obtención de parámetros de red mediante Rietveld.....	31
3.2.1 Generalidades del método Rietveld .....	31
3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	32

3.4	Respuesta ferroeléctrica .....	33
3.5	Obtención de constante dieléctrica y pérdida dieléctrica .....	34
3.6	Micro y Nanoindentación.....	34
3.6.1	Microindentación .....	35
3.6.2	Nanoindentación.....	36
3.7	Microscopía de piezorespuesta.....	37
3.8	Depósito por láser pulsado (PLD) .....	38
3.9	Difracción de electrones de alta energía (RHEED) .....	39
3.10	Curvas rocking, barrido en ángulo $\Omega$ .....	44
4.	Desarrollo experimental .....	47
4.1	Fabricación de cerámicos y películas delgadas epitaxiales .....	47
4.1.1	Preparación de cerámicos estequiométricos y con excesos .....	47
4.1.2	Preparación de películas delgadas epitaxiales.....	50
4.2	Caracterización de cerámicos .....	52
4.2.1	Densidad .....	53
4.2.2	Estructura .....	54
4.2.3	Microestructura.....	55
4.2.4	Histéresis ferroeléctrica y propiedades dieléctricas.....	55
4.2.5	Propiedades mecánicas .....	56
4.3	Caracterización de películas delgadas.....	56
4.3.1	Estructura .....	56
4.3.2	Microestructura.....	57
4.3.3	Histéresis ferroeléctrica y propiedades dieléctricas.....	57
4.3.4	Microscopía de piezorespuesta .....	57
5.	Resultados .....	59

# Tabla de Figuras

Figura 1.1 Frontera de fase morfotrópica (MPB) y mejoramiento de propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del sistema $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ . MPB se define como el cambio estructural abrupto dentro de la composición sólida homogénea sustitucional [22].	15
Figura 1.2 a) Diagrama de fases del BNT-BT y b) características de la frontera de fase morfotrópica[22].	18
Figura 1.3 Parámetros de red de los sustratos y materiales utilizados para crecer películas ferroeléctricas epitaxiales [29].	26
Figura 3.1 Esquema de la difracción que muestra la ley de Bragg[33]	30
Figura 3.2.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 3.3 Sistema PLD utilizado para el crecimiento de películas epitaxiales.	41
Figura 3.4 Esquema del arreglo para observar la esfera de Ewald mediante RHEED.	42
Figura 3.5 Esquema de los diferentes arreglos que se observan con la técnica RHEED según el tipo de superficie de la película crecida.	43
Figura 3.6 Imagen RHEED de la superficie de un monocristal de STO (001)	44
Figura 3.7 “Mosaceidad” de los granos que pertenecen a la película crecida. Se muestra que los planos cristalográficos del grano 1 son paralelos a los planos del sustrato, mientras que el grano 2 y grano 3 presentan rotación de estos planos.	45
Figura 3.8 Perfiles de planos con alta y baja mosaceidad	46
Figura 4.1.- Diagrama de fases del $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ . [22]	48
Figura 5.1 Gráfica de las densidades obtenidas de los cerámicos estequiométricos base BNT y BNTBT. Se señalan en negro las barras de error.	60
Figura 5.2 Difractogramas de los cerámicos estequiométricos. En líneas punteadas se muestran las reflexiones del BNT romboédrica.	61
Figura 5.3 Parámetros de red a y c romboédrica, encontrados en los cerámicos estequiométrico mediante ajuste Rietveld.	62
Figura 5.4 Gráfica de los modos vibracionales de los cerámicos estequiométricos.	65
Figura 5.5 Deconvoluciones de los espectros Raman de los cerámicos estequiométricos BNT y BNT5Mn.	66

Figura 5.6 Imágenes del microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de los cerámicos estequiométricos. ....	67
Figura 5.7 Ciclos de histéresis ferroeléctrica, realizados a los cerámicos estequiométricos. ....	68
Figura 5.8 Grafica de la permitividad en función de la frecuencia a temperatura ambiente de los cerámicos estequiométricos.....	70
Figura 5.9 Grafica de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia del campo aplicado, temperatura ambiente.....	72
Figura 5.10 Gráfica del análisis weibull de la dureza de los cerámicos BNT. ....	73
Figura 5.11 Gráfica del análisis weibull de la dureza de los cerámicos BNTBT.....	74
Figura 5.12 Gráfica del análisis weibull del módulo reducido de los cerámicos BNT. ....	75
Figura 5.13 Gráfica de análisis weibull del módulo reducido de los cerámicos BNTBT. ....	76
Figura 5.14 Gráfica de las densidades obtenidas de los cerámicos estequiométricos, comparados con los cerámicos fabricados con exceso de Bi y Na( textura en amarillo), base BNT y BNTBT. Se señalan en negro las barras de error.....	78
Figura 5.15 Difractogramas obtenidos mediante DRX de los cerámicos con exceso de Bi y Na.....	79
Figura 5.16 Espectros Raman de los cerámicos con exceso de Bi y Na. ....	81
Figura 5.17 Imágenes del microscopio electrónico de barrido. Sección transversal de los cerámicos con exceso de Bi y Na.....	82
Figura 5.18 Curvas de histéresis ferroeléctrica de los cerámicos con exceso de Bi y Na.....	83
Figura 5.19 Gráfica comparativa de las polarizaciones remanentes de los cerámicos estequiométricos (negro) y los cerámicos con exceso de Bi y Na (rojo). ....	86
Figura 5.20 Gráfica de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente. Cerámicos con exceso de Bi y Na.....	87
Figura 5.21 Gráfica de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia a temperatura ambiente. Cerámicos con exceso de Bi y Na.....	88

Figura 5.22 Difractogramas de las películas depositadas con los balncos BNT5Mn y BNT5MnE. ....	89
Figura 5.23 Esquema de los arreglos utilizados para el depósito de películas delgadas. Notese los diferentes electrodos inferiores y sustratos utilizados. ....	91
Figura 5.24 Difractogramas de las películas depositdas sobre STO:Nb (001). ....	92
Figura 5.25 Imágenes RHEED de la superficie de las películas depositadas sobre STO (001) Diferentes ciclos de histéresis ferroeléctrica de las películas depositadas sobre STO (001). BNT5MnE/STO (izquierda), BNTBTE/STO (centro) y BNTBT5MnE/STO (derecha). ....	94
Figura 5.26 Difractogramas de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre LNO/STO (azul) y STO:Nb (negro). ....	95
Figura 5.27 Difractograma de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre: LNO/LAO (verde), LSCO/LAO (azul) y LAO para efectos de comparación. ....	97
Figura 5.28 Imágenes RHEED de la superficie de las películas LSCO y BNTBT5MnE (izquierda) y LNO y BNTBT5MnE (derecha) ambas depositadas sobre LAO. ....	98
Figura 5.29 Gráficas de los ciclos de histéresis ferroeléctrica de los sistemas: BNTBT5MnE/LNO/STO (izquierda), BNTBT5MnE/LNO/LAO (centro) y BNTBT5MnE/LSCO/LAO (derecha). ....	99
Figura 5.30 Gráfica de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre los diferentes arreglos de heteroestructura. ....	100
Figura 5.31 Gráfica de la pérdida dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre los diferentes arreglos de heteroestructura. ....	101
Figura 5.32 Gráfica de la corriente de fuga de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre los diferentes arreglos de heteroestructura. ....	102
Figura 5.33 Difractogramas de las películas BNT5MnE, BNTBTE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO (001). ....	103
Figura 5.34 Imágenes del microscopio electrónico de barrido de las películas BNT5MnE, BNTBTE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO. ....	104

Figura 5.35 curvas de histéresis ferroeléctrica de las películas BNT5MnE, BNTBTE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO. ....	105
Figura 5.36 mapas de la red recíproca, tomadas alrededor de las reflexiones 103, para las películas BNT5MnE/LSCO/LAO y BNTBT5MnE/LSCO/LAO .....	107
Figura 5.37 Curvas de histéresis ferroeléctrica de la película BNT5Mn/LSCO/LAO. ....	108
Figura 5.38 Curvas de histéresis ferroeléctrica de la película BNTBT5Mn/LSCO/LAO. ....	109
Figura 5.39 Gráfica de la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica en función de la frecuencia, a temperatura ambiente de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO. ....	110
Figura 5.40 Gráfica de la densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado. Corriente de fuga. ....	111
Figura 5.41 Curvas de histéresis locales, realizadas mediante PFM. ....	114
Figura 5.42 Imágenes de topografía, amplitud y fase de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO (derecha). Gráfica del perfil de polarización de ambas películas en función del voltaje aplicado. ....	115

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CONACYT por otorgar la beca de manutención que hizo posible mis estudios de doctorado.

Agradezco también a CINVESTAV por todo el apoyo otorgado para congresos y estancias.

Un especial agradecimiento a mi asesor durante la maestría y doctorado, el Dr. Juan Muñoz Saldaña, quien gracias a su tiempo y dedicación prestados me guió durante este proceso de formación.

Agradezco a La Dra. Nathalie Lemée por su apoyo tanto académico como personal durante mi estancia académica, quien me hizo sentir mucho más que un alumno más en la institución.

Le agradezco a mi familia por todo el apoyo que me ha brindado durante todos estos años de preparación, principalmente a mis padres Marina Melgar y Miguel A. Gallegos a quienes les agradezco por creer en mí y darme la oportunidad de continuar con mis estudios mientras cuidaban a mi más grande tesoro, mi hijo Krystian Osvaldo Gómez Gallegos, y por supuesto, las gracias a mi hijo quien me ha tenido paciencia y me ha esperado todos estos años sin reprochar el tiempo que dedico a la investigación.

Agradezco a Janani Diliégros y Francisco Flores por que han llegado a ser parte de mi familia y por su apoyo en momentos difíciles.

Quiero agradecer a todos mis compañeros de generación, que desde la maestría me hicieron sentir parte de un todo.

Aprovecho para agradecer a mis compañeros del grupo de cerámicos multifuncionales, que aunque algunos se encuentren ahora en otras instituciones, a lo largo de mi estancia en CINVESTAV me han enseñado grandes lecciones tanto académicas como de vida.

Agradezco también a todos los compañeros que se convirtieron en mis amigos durante la estancia de investigación que realicé en Amiens, Francia; Bouchra, Hazem y Billal.

Agradezco a todos los auxiliares de CINVESTAV quienes siempre me apoyaron en mediciones y entrenamiento del uso de equipos; Rivelino, Eleazar, Adair, Alfredo, Francisco.

## RESUMEN

El titanato de bismuto sodio-bario (BNTBT),  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06(\text{BaTiO}_3)$ , es un material ferroeléctrico que ha sido estudiado como candidato a reemplazar a los ferroeléctricos base plomo; debido a la prohibición de desechos electrónicos que contengan sustancias tóxicas, entre ellas el plomo. Sin embargo, este material, comparado con los materiales base Plomo, presenta bajas propiedades piezoeléctricas. Una de las razones es que se ha reportado la volatilización del Bi y del Na durante el procesamiento del material. Así mismo, las propiedades ferroeléctricas del BNTBT aún pueden mejorarse para competir con las reportadas por los materiales base Plomo. El dopaje con cationes de elementos que puedan sustituir sitios B puede reducir la corriente de fuga. El estudio de los materiales ferroeléctricos en películas delgadas epitaxiales es de gran importancia, esto debido a que diversas aplicaciones exigen dimensiones con espesores de pocos nanómetros. En este trabajo se estudió el efecto en las propiedades estructurales, microestructurales, ferroeléctricas, dieléctricas y mecánicas del dopaje con 0.0, 0.5 y 5.0 %mol de Mn en los cerámicos en bulto  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  y  $0.94((\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3)-0.06(\text{BaTiO}_3)$ ; igualmente se estudiaron las propiedades estructurales, microestructurales, ferroeléctricas y dieléctricas, del exceso de 5 y 10 %mol de Bi y Na, respectivamente, en ambas composiciones. Cantidades estequiométricas y con exceso de 5 %mol de Bi y 10 %mol de Na, se mezclaron mediante molienda de alta energía. Los polvos fueron calcinados a 750 °C durante 2 h y a 900 °C por 2 h más. Los polvos calcinados se prensaron en pastillas de 1 cm de diámetro y se sinterizaron a 1060 °C durante 5 h. Con ambas composiciones con 5% mol de Mn con exceso de Bi y Na, se fabricaron películas delgadas epitaxiales, mediante depósito asistido por láser pulsado sobre sustratos  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$ . Las propiedades estructurales, microestructurales, ferroeléctricas y dieléctricas de las películas fueron estudiadas. Las micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido mostraron el incremento de tamaño de grano conforme al dopaje con Mn tanto en los cerámicos como en las películas delgadas. Los ciclos de histéresis ferroeléctrica mostraron la disminución del campo eléctrico coercitivo en los cerámicos dopados con Mn, tanto en cerámicos estequiométricos como en los cerámicos con exceso de Bi y Na. Los

valores de la constante piezoeléctrica de las películas mostraron el valor 124 pm/V. Los cerámicos y películas  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  y  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06(\text{BaTiO}_3)$  dopados con Mn son excelentes candidatos para ser usados como materiales ferroeléctricos libres de Plomo.

## ABSTRACT

The Bismuth sodium barium titanate (BNTBT),  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-6(\text{BaTiO}_3)$ , is a ferroelectric material. It has been studied as a candidate to replace ferroelectric material lead based; due to the toxic electronic waste prohibition, within substances like Plumb. However, this material, compared with lead based, reports low piezoelectric properties. One cause is that it have been reported Bi and Na volatilization during the sintering process. Furthermore, the ferroelectric properties of BNTBT could be improved in order to reach the same properties as lead based materials. Doping cations with elements which replace B sites could decrease leakage current. The research of ferroelectric materials as epitaxial thin films is highly relevant, because of different applications demand lower nanometers thickness dimensions. In this work we studied the effect of 0.0, 0.5 and 5.0 mol% Mn doping on structural, microstructural, ferroelectric, dielectric and mechanical properties of BNT and BNTBT bulk ceramics; in the same way we studied the structural, microstructural, ferroelectric and dielectric properties of BNT 5% mol Mn and BNTBT5% mol Mn epitaxial thin films made from targets with 5% mol Bi and 10% mol Na excess. Stoichiometric amounts and 5% mol Bi and 10% mol Na excess amounts were mixed by high energy milling. The powders were calcined per 2h at 750 °C and 900 °C per 2 h more, those powders were sintered at 1060°C duing 5 h. From BNT 5% mol Mn and BNTBT5% mol Mn with 5% mol Bi and 10% mol Na excess were fabricated epitaxial thin films on  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$  single crystal substrates  $\langle 001 \rangle$ . The thin films were prepared by pulsed laser deposition. The structural, microstructural, ferroelectric and dielectric thin films properties were investigated. The micrographs showed that the grain size increased with the increment of Mn amount. The P-E hysteresis loops showed the decrease of coercive electric field when the ceramics were doped with Mn. The thin films showed high piezoelectric constant value, 124 pm/V. The Mn doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  y  $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-0.06(\text{BaTiO}_3)$  ceramics and thin films are excellent candidates to be use as lead free ferroelectrics.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales ferroeléctricos son aquellos se polarizan al aplicarles un campo eléctrico. La polarización sucede en la dirección del campo eléctrico aplicado; una vez que el campo eléctrico es retirado, una parte del material permanece ordenado o polarizado. El ordenamiento, con el que el material permanece al retirar el campo, se denomina polarización remanente y es una de las propiedades que hacen que los materiales ferroeléctricos tengan una diversidad de aplicaciones. Los materiales ferroeléctricos poseen también la propiedad de piezoelectricidad; esto es, cuando se ordenan con el campo eléctrico que se les ha aplicado presentan un cambio de dimensiones en dirección perpendicular al campo. El cambio de dimensiones y la polarización que presentan estos materiales son las propiedades que se aprovechan en distintos dispositivos electrónicos, como por ejemplo: sensores, capacitores y memorias ferroeléctricas. Las dimensiones de algunos de estos dispositivos se encuentran alrededor de los 250 nm de espesor y  $100\mu\text{m}^2$  de área[1]. Actualmente, la mayor parte de todos esos dispositivos se encuentran fabricados en su mayoría con materiales base Plomo, como el  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , (PZT). El PZT es el Titanato de Plomo Zirconio en que contiene diferentes porcentajes de Plomo. Es un material piezoeléctrico, ferroeléctrico o piroeléctrico, dependiendo de la composición en que se encuentre, y los dopantes que se le añadan. Posee las constantes dieléctricas y piezoeléctricas más altas reportadas, esto en un rango de composiciones en las cuales coexisten dos fases cristalinas, los que se llama frontera de fases morfotrópica. La frontera entre las fases romboédrica y tetragonal. En esta frontera

## Introducción.

se suman las propiedades ferroeléctricas y las direcciones de polarización de ambas fases.

Debido a la reciente demanda de materiales piezoelectricos y ferroelectricos que sean libres de plomo, se han intensificado estudios para encontrar un material que reúna características piezoelectricas y ferroelectricas similares a las del material líder en la industria de dispositivos, el PZT[2]. La legislación europea publicó en el año 2002[3][4] lineamientos en los que prohíbe los desechos de dispositivos que contengan elementos con algún grado de toxicidad, entre ellos el plomo. Desde hace varios años se observó el fenómeno de ferroelectricidad en el  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ [5][6][7], material con estructura tipo perovskita  $\text{ABO}_3$ , que cuenta con una alta polarización remanente pero al mismo tiempo un valor alto de campo eléctrico coercitivo al igual que alta conductividad. Posteriormente se observó que al añadir Ba las propiedades ferroelectricas y dieléctricas del material cambiaban. Se observó un incremento de la constante dieléctrica y la constante piezoelectrica al añadir entre el 5%mol y 8 %mol de Ba[8][9], este incremento en dichas propiedades se atribuyen al límite de fases morfológico, al igual que en el PZT. Sin embargo aún existe mucho que mejorar respecto al comportamiento ferroelectrico y piezoelectrico de estos materiales. Una opción muy utilizada en el mundo de los cerámicos ferroelectricos, es el dopaje[10] en diferentes sitios (A o B) de la estructura perovskita (cationes), con átomos de igual valencia y radio atómico similar a los ya comprendidos en la estructura cristalina. Sin embargo la complejidad de sistemas ferroelectricos como el  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)$ - $6(\text{BaTiO}_3)$ , en ocasiones no permite conocer bien el sitio en cual entra sustituyendo el elemento dopante. Una de las maneras de poder conocer el sitio donde se llevó a

## Introducción.

cabo la sustitución es observando el cambio en las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas de estos materiales. Esto bajo la regla de los dopantes endurecedores y suavizadores[11], los cuales incrementan o disminuyen la polarización remanente, la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica.

Se ha mencionado también que los bajos valores obtenidos en polarización remanente, constante dieléctrica y altos valores de conductividad se deben a la volatilización[12][13][14] de elementos como el Bi y el Na durante el procesamiento del material. Es por esto que se realizan composiciones de estos materiales con exceso de Bi y Na en diferentes porcentajes; esto para el uso de cerámicos como blancos en la fabricación de películas delgadas. Se han estudiado diferentes cantidades de exceso de Bi y Na[15][16], entre ellas las que se han encontrado favorecedoras para el crecimiento de películas son 5%mol exceso de Bi y 10%mol de exceso de Na. Las películas delgadas ferroeléctricas se estudian para conocer más ampliamente las características de estos materiales en la forma en la que serán usados en los dispositivos electrónicos. Para maximizar las propiedades de los materiales ferroeléctricos depositados como películas delgadas, se busca crecer películas direccionadas sobre sustratos conductores o que cuenten con una capa conductora previamente depositada. Se han fabricado películas base BNT por diferentes técnicas, como sol-gel y depósito asistido por láser pulsado (PLD). Se logró fabricar películas direccionadas por ambas técnicas sobre sustratos orientados, como (111) Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>, (100) MgO, (001) y (111) SrTiO<sub>3</sub> (STO), (001) LaAlO<sub>3</sub> (LAO) y (001)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si, entre otros[17]. En los sustratos dieléctricos se utilizaron perovskitas conductoras como LaNiO<sub>3</sub> (LNO), La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CO<sub>3</sub> (LSCO), SrRuO<sub>3</sub> (SRO), entre otras.

En Películas BNT se encontró que el dopaje con Mn, incrementa la constante piezoeléctrica, la polarización máxima y remanente, mientras que disminuye el valor de la corriente de fuga[18]. En películas BNTBT la adición de Mn reduce la corriente de fuga al tiempo que incrementa la constante dieléctrica, comparando con las películas sin dopar[19].

En este trabajo se fabricaron cerámicos ferroeléctricos libres de plomo de las composiciones  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.5\text{Mn}$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}5\text{Mn}$ ,  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-}6(\text{BaTiO}_3)$ ,  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-}6(\text{BaTiO}_3)\text{-}0.5\text{Mn}$  y  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-}6(\text{BaTiO}_3)\text{-}5\text{Mn}$ . Se fabricaron blancos de las mismas composiciones con exceso de 5%mol de Bi y 10%mol de Na. Se realizaron crecimientos epitaxiales de películas ferroeléctricas sobre diferentes sustratos, como (001) STO y (001) LAO. Los sustratos fueron previamente depositados con películas conductoras como LNO y LSCO. Se caracterizaron las propiedades estructurales, microestructurales, ferroeléctricas y dieléctricas de los cerámicos y películas, a sí mismo fueron caracterizadas las propiedades mecánicas de los cerámicos estequiométricos.

## 1.1 Antecedentes

### 1.1.1 Materiales ferroicos

El rompimiento de simetría en un material sucede cuando se presentan transiciones de fase, estas transiciones de fase alteran la estructura de la celda unitaria. La transformación de fase puede llevar a la formación de una fase ferroica[20].

Cuando un sólido se encuentra en una fase ferroica y tiene dos o más estados orientados en ausencia de un campo eléctrico, campo magnético o esfuerzo mecánico externo y además, se puede pasar de uno a otro por la aplicación de un

## Introducción.

campo eléctrico o magnético o esfuerzo mecánico, o combinación de estos, se le conoce como material ferroico.

Los estados orientados no pueden ser idénticos o amorfos, pero son diferentes respecto al arreglo atómico o a la dirección de orientación, pueden contar con carga eléctrica, momento dipolar eléctrico y momento dipolar magnético de magnitud adecuada.

Existen diferentes tipos de materiales ferroicos: Ferromagnéticos, ferroeléctricos y Ferroelásticos.

Los materiales ferromagnéticos son aquellos que presentan un vector de momento dipolar magnético espontaneo. Estos materiales pueden pasar de uno a otro estado orientado mediante la aplicación de un campo magnético.

Los materiales ferroeléctricos son aquellos que presentan un vector polarización espontáneamente. Estos materiales pueden pasar de uno a otro estado orientado mediante la aplicación de un campo eléctrico de magnitud adecuada.

Los materiales Ferroelásticos son aquellos que presentan estados orientados en ausencia de un tensor de esfuerzo. Estos materiales pueden pasar de uno a otro estado estable mediante la aplicación de esfuerzo mecánico.

Estas fases ferroicas pueden presentarse por separado o en conjunto en los materiales, cuando se presenta más de una fase, se le denomina como material multiferroico.

### 1.1.2 Materiales ferroeléctricos

Un material ferroeléctrico es un material aislante con dos o más estados estables distintos a una polarización eléctrica nula, en ausencia de un campo eléctrico aplicado. Esta polarización presentada en los materiales ferroeléctricos es lo que se conoce como polarización espontánea[21].

La polarización espontánea se presenta solo en cristales con grupo espacial polar. Una condición que asegura la presencia de estados estables que generan una polarización espontánea es que la estructura cristalina pueda ser obtenida como una distorsión pequeña del rompimiento de simetría de un estado de referencia con alta simetría.

En los materiales ferroeléctricos, conforme se incrementa la temperatura, se presenta una transición de fase del estado ferroeléctrico a un estado paraeléctrico, el cual es una fase no polar. La relación entre el rompimiento de simetría y la fase de alta simetría de la estructura paraeléctrica y la estructura ferroeléctrica es consistente con una transición de segundo orden, esto puede ser descrito con la teoría de Landau donde la polarización es el parámetro de primer orden. Lo que lleva a la predicción de que la susceptibilidad dieléctrica diverge en esa transición.

Para que un sistema sea considerado como ferroeléctrico le debe ser posible cambiar entre sus estados estables con la aplicación de un campo eléctrico, a través de una relación del campo con la polarización:  $-E \cdot P$ .

En un sistema finito, la polarización eléctrica se define como el momento dipolar, que se obtiene como la razón de la densidad de carga y el volumen del sistema.

Para poder establecer que un sistema es ferroeléctrico, es necesaria la observación de un ciclo de histéresis ferroeléctrica.

La ferroelectricidad fue observada por primera vez en la sal de Rochelle. El descubrimiento de este fenómeno en materiales más simples como el  $\text{BaTiO}_3$  hizo posible entender mucho mejor el fenómeno físicamente. Los principales constituyentes de la familia de materiales ferroeléctricos son los óxidos con estructura tipo perovskita, sin embargo existen también los ferroeléctricos compuestos de capas, los ferroeléctricos tipo bronzuros de tungsteno, boracitas,  $\text{Mn}_3\text{TeO}_6$ ,  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{R}_3\text{Sb}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$  y  $\text{KNO}_3$ .

### 1.1.3 Perovskitas

Los óxidos con estructura tipo perovskita son los materiales ferroeléctricos más estudiados. Usualmente se les describe por la similitud con la perovskita  $\text{CaTiO}_3$ . A las perovskitas se les denota con la composición química  $\text{ABO}_3$ , donde A y B representan cationes o una mezcla de elementos en los cuales sus valencias suman las de un catión. Las perovskitas que presentan ferroelectricidad son una subfamilia dentro de las perovskitas que presentan propiedades ferroicas[21].

La estructura de la perovskita ideal es descrita de la siguiente manera; tomando al ion A en las esquinas de un cubo, el ion B se coloca en el centro del mismo y en el centro de cada una de las caras se coloca un átomo de oxígeno. La base de la perovskita está conformada de cinco átomos. En este arreglo estructural, los átomos de oxígeno forman un octaedro con el ión B en el centro. Cada átomo A cuenta con 12 átomos de oxígeno equidistantes.

## Introducción.

La estructura de la perovskita se determina por la relación de tamaño del octaedro de oxígenos respecto al ión central B. Existe un factor de tolerancia ( $t$ ) para determinar si los átomos que forman una estructura cumplen con los requerimientos para una estructura tipo perovskita. Si  $t \approx 1$  la formación de la estructura perovskita es posible. Cuando  $t > 1$  la estructura va a desarrollar una pequeña distorsión como en el  $\text{BaTiO}_3$ , cuando  $t < 1$  se favorecen rotaciones e inclinación del octaedro de oxígeno.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Ecuación 1}$$

La ferroelectricidad en los óxidos tipo perovskita puede presentar gran sensibilidad a los cambios en el estado de esfuerzos del material. Existen materiales ferroeléctricos como el  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  tienen un papel muy importante tecnológicamente hablando, esto utilizados en dispositivos como actuadores y transductores; todo gracias a que presentan piezoelectricidad.

Los óxidos de tipo perovskita forman fácilmente soluciones sólidas, muchos de los cuales muestran miscibilidad completa de un compuesto desde un punto inicial hasta el punto final donde es solamente el otro compuesto. Las sustituciones equitativas eléctricamente hablando, son relevantes para el estudio de la ferroelectricidad, debido a la valencia total de la combinación permanecen como dieléctricos a través de todo su diagrama de fases, sin embargo el cambio del catión puede dar como resultado el cambio en la temperatura de transición de fase así como causar otro tipo de fases presentes. Ejemplo de los cambios debidos a estas sustituciones es cuando el Sr sustituye al Ba en el  $\text{BaTiO}_3$ . La sustitución causa un decremento de la temperatura de transición, se muestra el diagrama de fases en la Figura 1.1

Existe un material predilecto en cuanto a las aplicaciones tecnológicas, el PZT. La solución sólida formada por el  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  conocido como PZT es el material más estudiado dentro de la familia de los materiales ferroeléctricos.

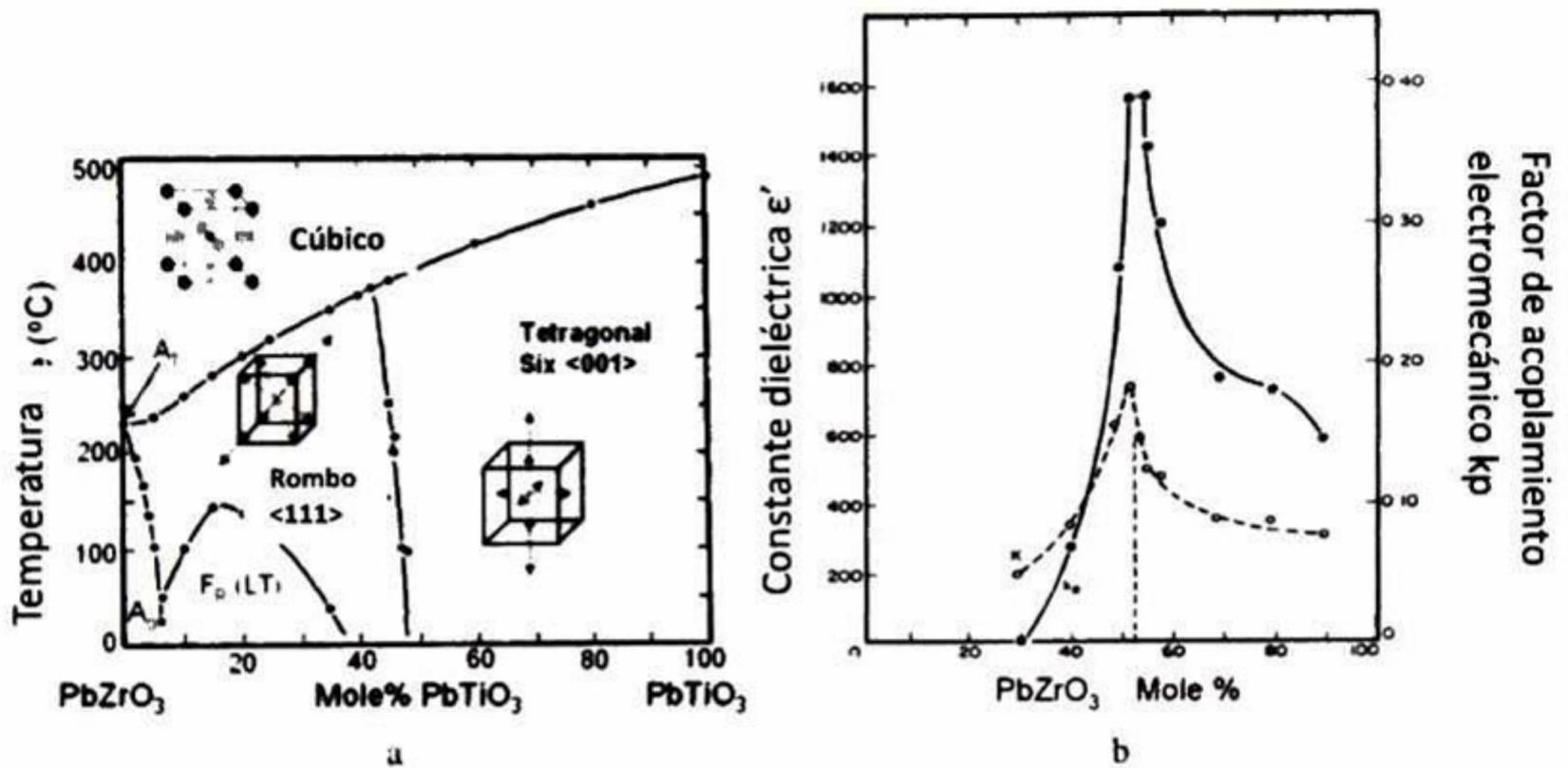


Figura 1.1 Frontera de fase morfotrópica (MPB) y mejoramiento de propiedades dieléctricas y piezoeléctricas del sistema  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ . MPB se define como el cambio estructural abrupto dentro de la composición sólida homogénea sustitucional [22].

Se muestra el diagrama de fases en la Figura 1.1. Cuando  $x$  es igual a cero, el compuesto que encontramos es el  $\text{PbZrO}_3$ , el cual es un compuesto antiferroeléctrico que conforme se le incorporan pequeñas cantidades de  $\text{Ti}$  ( $x \neq 0$ ) va presentando estructura romboédrica hasta llegar a  $x=1$  presentando el  $\text{PbTiO}_3$  estructura tetragonal. Este compuesto alrededor de  $x=0.5$  presenta una zona que se conoce como MPB por sus siglas en inglés (Morphotropic Phase Boundary). La zona MPB es asociada a elevadas propiedades piezoeléctricas del sistema. En esta zona se observa una coexistencia de fase tetragonal y fase romboedra. Para sustituciones con valencias diferentes que compensan la valencia de catión, sea A o B, debe ser

con una relación fija, por ejemplo para valencias +3 y +5, el balance es  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{2}$ , para valencias +2 y +5 el balance debe ser  $\frac{1}{3}$  y  $\frac{2}{3}$ . Esta sustitución de diferentes valencias en un catión produce otro fenómeno, el comportamiento relaxor de los ferroeléctricos.

## 1.2 ¿Por qué utilizar materiales libres de plomo?

Actualmente el plomo es utilizado en día a día de muchas personas, teniendo contacto con él durante diferentes actividades, cómo lo son[23]:

- Trabajos: fundición o refinación de plomo, fabricación de baterías, fabricación de plásticos, rehabilitación de viviendas.
- Actividades recreativas: Esculturas, joyería hecha en casa, uso de armas de fuego, la ingestión de whisky ilegal, inhalación de gasolina.
- Factores ambientales: pinturas o pigmentos que contienen plomo, tuberías de plomo, gasolina con plomo, esmalte con plomo cerámico.
- Otros factores: Medicina alternativa (se ha observado en India), heridas de bala, movilización del hueso en el hipertiroidismo, sombra de ojos (producida en países en desarrollo).

Se han reportado diferentes síntomas de envenenamiento por exposición al plomo entre ellos se encuentran[23]:

- Leves: Letargia, anorexia, dolores abdominales, artralgia.
- Moderados: Anemia, dolores de cabeza, calambres abdominales, línea de plomo gingival, neuropatía periférica.
- Graves: Convulsiones, coma, encefalopatía y fallo renal.

Como se mencionó anteriormente el material más utilizado en las aplicaciones electrónicas es el PZT. Uno de los componentes de este material es el plomo. Actualmente la unión europea publicó ciertas normas[4][3] en las que se normativa el tipo de desechos electrónicos que contaminan al ambiente, entre ellos se encuentra el Plomo. Al prohibir desechos que contengan Plomo, la comunidad científica se ha enfocado a desarrollar materiales con propiedades similares a las del PZT en materiales libres de Plomo. A lo largo de los últimos 65 años [24] se han encontrado diversos materiales ferroeléctricos libres de Plomo, sin embargo sus propiedades ferroeléctricas y dieléctricas no compiten contra el material líder.

### 1.3 Materiales ferroeléctricos libres de plomo

Los materiales libres de plomo que se han investigado son principalmente los siguientes[21][24]:

- Perovskitas: sistemas base  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT),  $\text{BaTiO}_3$  (BT),  $\text{KNbO}_3$ (KN),  $\text{NaTaO}_3$ , entre otros.
- Sistemas con estructura en capas base Bi (BLSF) y tipos tungsteno-bronce.

Los ferroeléctricos tipo perovskita son candidatos ideales para la sustitución del PZT ya que las aplicaciones potenciales de estos materiales son aquellas que se les da a los materiales de la familia del PZT.

### 1.4 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ y $\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT)

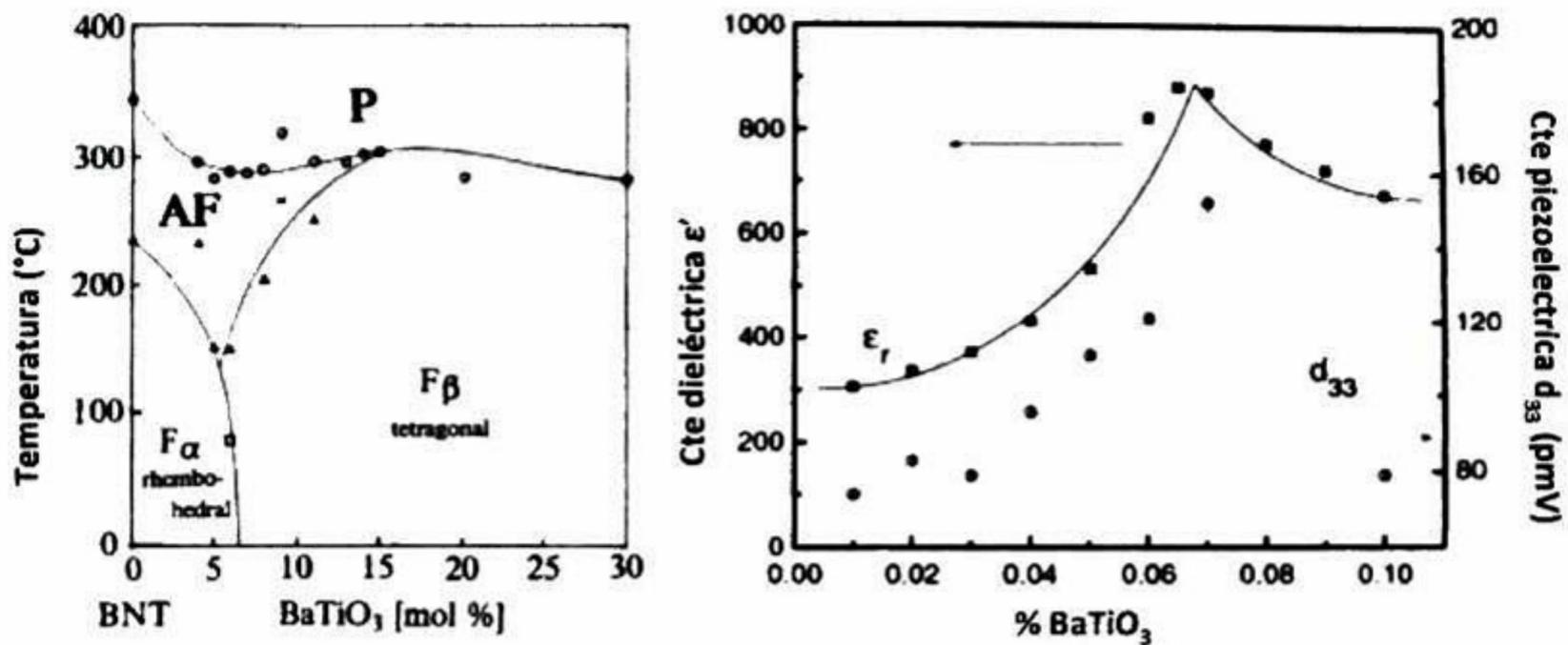


Figura 1.2 a) Diagrama de fases del BNT-BT y b) características de la frontera de fase morfotrópica[22].

Tal como el PZT presenta cambios estructurales a lo largo de su diagrama de fases, dentro de la familia de las perovskitas libres de plomo existe un comportamiento similar en el sistema binario BNT-BT (Figura 1.2).

La región morfotrópica del diagrama de fases formado por el BNT y BT se presenta entre el 5% mol y el 8% mol de  $\text{BaTiO}_3$ . En esta región se ha observado que tanto la constante dieléctrica como la constante de piezorrespuesta  $d_{33}$  se incrementan de una manera considerable. En esta región se ha reportado que coexisten la fase romboédrica y tetragonal. Por la similitud de el BNT-BT con el PZT, en cuanto a la coexistencia del MPB, el BNT-BT se ha convertido en una de las composiciones más estudiadas como candidato para remplazar al PZT, existen diferentes desventajas como lo son: baja temperatura de Curie, alto campo eléctrico coercitivo y baja densidad entre otros factores.

Existen diversos reportes de la región MPB, se ha reportado que alrededor del 6% mol de BT es donde se presentan los valores más altos de la constante  $d_{33}$  respecto al BNT puro.

En la siguiente tabla se muestran los valores reportados para el BNT puro y Algunas composiciones del binario BNT-BT.

Tabla i propiedades del sistema BNT puro[23][22][21][24]

Composición	Densidad (g/cc)	$d_{33}$ (pC/N)	Tan $\delta$ (%)	$\epsilon'$	$T_c$ (°C)
BNT	5.32	64	1.752	302.6	310
BNT		57	0.011	240	450
BNT		61	4.11	467	-

Para incrementar los valores tanto de las constantes dieléctrica y piezoeléctrica, se ha optado por usar elemento dopantes que modifiquen las propiedades del material. Entre esos dopantes se encuentran comúnmente el La, Nb, Ca, Sc, Mn, Co, Ce, Sr, Zr y Li.

En la Tabla ii se muestran algunas de las propiedades piezoeléctricas del sistema BNT-BT dopado con diferentes elementos, en la tabla se puede observar que dependiendo del dopante utilizado y el porcentaje en que este se introduce en el material, cambia la constante de piezorespuesta, la constante dieléctrica, así como las pérdidas dieléctricas.

Tabla ii Propiedades de diferentes sistemas BNT[24]

Composición	D33(pC/N)	Tan d(%)	E'	Tc(°C)
94BNT-6BT	125	1.3	625	288
92BNT-8BT	125	-	-	280
(1-x)BNT-xBT				
X=2	78	1.73	402	-
X=4	87	2.07	445	-
X=6	122	1.79	601	-
X=8	112	2.04	841	-
X=10	94	2.39	764	-
94BNT-6BT	117	2.5	776	-

Los dopantes se añaden estequiometricamente, ya sea para sustituir el sitio A o el sitio B, dependiendo del ión que sustituyan las propiedades del ferroeléctrico se verán afectadas.

### 1.5 Dopantes donadores y dopantes aceptores.

Cuando se traducen del inglés se suelen mencionar como inglés se conocen como dopantes endurecedores y dopantes suavizadores. Los dopantes endurecedores son los dopantes aceptores, estos suelen sustituir a iones con un valor de valencia mayor al que presentan. Las características que se modifican en el material que sufre esta sustitución son principalmente[11]:

- Incremento en el campo eléctrico coercitivo.

## Introducción.

- Incremento en el tiempo de envejecimiento del material.
- Disminución de la constante dieléctrica.
- Disminución en la polarización remanente.
- Disminución en la pérdida dieléctrica.
- Disminución del factor de calidad electromecánico.

En estos materiales el exceso de carga positiva se compensa con vacancias de oxígeno.

Los dopantes suavizadores o donadores son aquellos que suelen sustituir a un ión con una valencia menor. Las características que modifican en el material son las siguientes:

- Disminución en el campo eléctrico coercitivo.
- Disminución en el tiempo de envejecimiento del material.
- Incremento de la constante dieléctrica.
- Incremento en la polarización remanente.
- Incremento en la pérdida dieléctrica.
- Incremento del factor de calidad electromecánico.

El dopaje en cerámicos base BNT se ha realizado tanto en sitios A como en sitios B.

El Mn se adiciona en los cerámicos base BNT de forma que sustituya al Ti, como dopante aceptor, esto es en los sitios B. Se ha reportado que esta adición mejora la densificación y el desempeño ferroeléctrico de estos materiales[25] [26].

Tabla iii Propiedades del sistema BNTBT con diferentes dopantes

<b>mposición</b>	<b>Densidad (g/cc)</b>	<b>d<sub>33</sub> (pC/N)</b>	<b>Tan (%)</b>	<b>δ</b>	<b>ε'</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>
<b>92BNT-8BT-xNb2O5</b>		149	3.90		1230	250
<b>92BNT-8BT-xCo2O3</b>	-	108	1.5		450	245
<b>94BNT-6BT-xLa2O3</b>		125	4.5		1576	
<b>94BNT-6BT-La-Co</b>		118	4.6		1614	-
<b>94BNT-6BT-La-Nb</b>	-	135	2.3		1664	
<b>94BNT-6BT-Co</b>		139	2.3		1200	-
<b>94BNT-6BT-0.5CeO2- 0.25La2O3</b>	5.67	158	1.7		787	-
<b>94BNT-6BT-0.5CeO2- 0.5La2O3</b>	5.68	162	2.0		831	
<b>94BNT-6BT-0.5CeO2- 0.75La2O3</b>	5.69	65	2.4		310	
<b>92BNT-8BT-xMnCO3</b>		160				243

También se ha reportado que incrementa la resistividad del material por dos órdenes de magnitud[27] y el factor de acoplamiento electromecánico[28], Sin embargo disminuye la temperatura de Curie [27] [26] [28]

## 1.6 Películas delgadas

El estudio de los materiales ferroeléctricos ha sido extendido al estudio de películas ferroeléctricas. Las películas ferroeléctricas tienen diferentes aplicaciones en el campo de la tecnología, entre ellas se encuentran las memorias RAM ferroeléctricas (FERAM; Ferroelectric Random Access Memory) y los posicionadores. Para realizar un estudio más detallado de las propiedades de los ferroeléctricos en función de su estructura, se fabrican películas crecidas epitaxialmente.

El crecimiento epitaxial se refiere a la formación de una película, de un solo cristal, extendida en la parte superior de un sustrato cristalino[29]. El crecimiento epitaxial de películas delgadas ofrece un camino para el descubrimiento y la estabilización de una serie de nuevos multiferroicos, en este caso ferroeléctricos, en conjunción con la disponibilidad de materiales de alta calidad que se puede producir con tamaños laterales más grandes que tradicionalmente es posible con monocristales. Otra factor para el estudio de películas delgadas epitaxiales es que su fabricación es mucho más sencilla que la elaboración de monocristales; además que los monocristales no pueden ser utilizados directamente en dispositivos electrónicos, siendo reemplazados por películas crecidas epitaxialmente. Las películas delgadas y nanoestructuras han sido fabricadas utilizando una amplia variedad de técnicas de crecimiento, incluyendo pulverización catódica (sputtering), recubrimiento por rotación (spin coating), depósito por láser pulsado (PLD), procesos sol-gel, depósito químico de vapor de metal-orgánico (CVD), y más[29].

Existen diferentes modos de crecimiento de películas delgadas, entre los que se encuentran:

## Introducción.

- Crecimiento por islas (Volmer-Weber).
- Crecimiento capa por capa (Frank-Vander Merwe)
- Crecimiento combinado (Stranski-Krastanov)

El crecimiento Volmer-Weber ocurre cuando pequeños conjuntos, de material, estables nuclean sobre el sustrato y crecen con las características de islas tridimensionales. Los átomos o moléculas que son depositados, están más fuertemente unidos unos a otros que al sustrato.

El crecimiento Frank-Vander Merwe sucede en dos dimensiones, resultando en la formación de láminas planas del material. Los átomos o moléculas depositados están unidos al sustrato de manera más fuerte que unos a otros y progresivamente cada capa estará menos unida al sustrato.

El modo Stranski-Krastanov es una combinación de los dos anteriores. Después de formarse una o más capas mediante el modo Frank-Vander Merwe, el crecimiento continúa pero de la forma del modo Volmer-Weber, ya que continuar el crecimiento en dos dimensiones no es energéticamente favorable para el material y es cuando aparecen las islas[29].

Estos crecimientos pueden llevarse a cabo de manera que la película tenga una orientación preferencial (epitaxial) o no. Dentro de los crecimientos epitaxiales existen dos tipos:

- Homoepitaxial
- Heteroepitaxial

## Introducción.

El crecimiento homoepitaxial se refiere al crecimiento sobre un sustrato del mismo material, por ejemplo Si depositado sobre un sustrato de Si. En estos casos la película fabricada debe ser de una alta calidad, libre de defectos pero con una función distinta a la del sustrato.

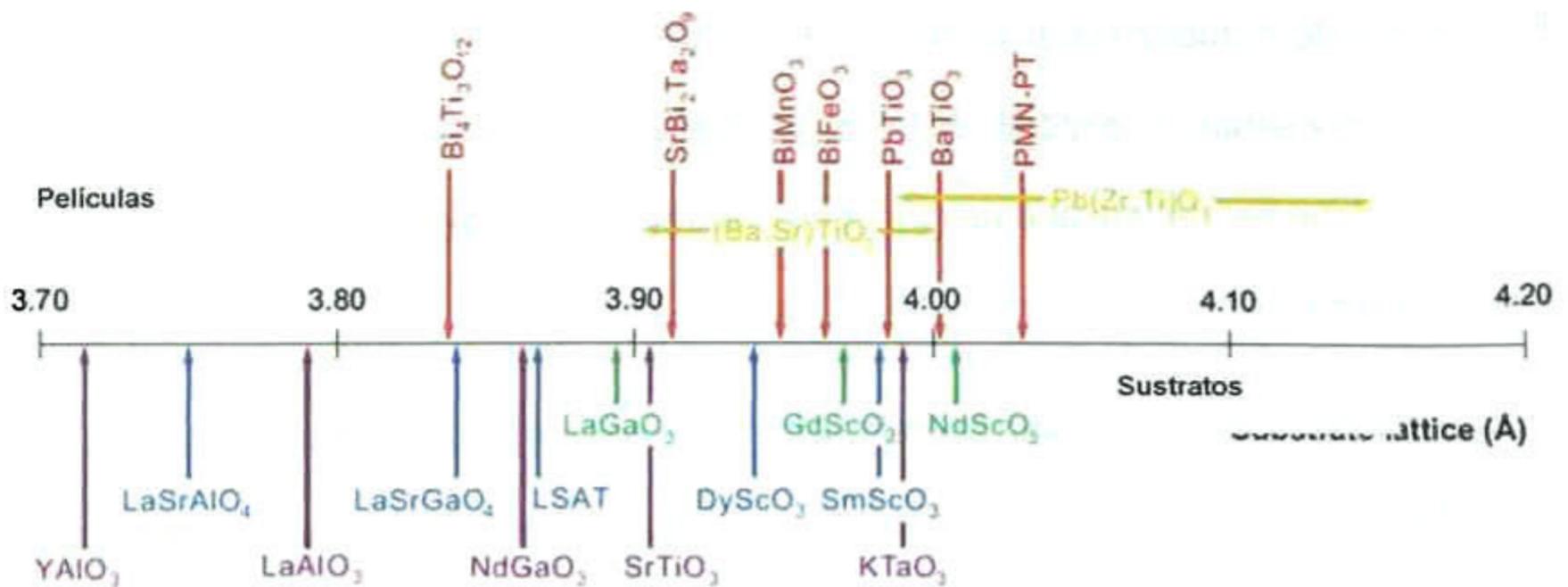
El crecimiento heteroepitaxial se refiere, en la mayoría de los casos, cuando el sustrato y la película son de diferentes materiales pero cuentan con estructuras similares que sirven de guía para el crecimiento de la película.

En este caso puede existir un desacople del parámetro de red entre el material a depositar ( $a_f$ ) y el sustrato utilizado ( $a_s$ ). El desacoplamiento se muestra en la Ecuación 2, donde  $f < 0.1$  es un requerimiento para el crecimiento epitaxial, ya que  $f > 0.1$  significa que existen muy pocos enlaces interfaciales alineados y que hay poca reducción de la energía interfacial provocando que el crecimiento no se realice de manera epitaxial. Otros factores pueden afectar el crecimiento epitaxial, como lo son la temperatura, coeficientes de expansión térmica, entre otros.

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_f}$$

**Ecuación 2**

Una ventaja más del crecimiento de películas delgadas es que se puede manipular el estado de esfuerzos en ellas, esto a través de la selección del sustrato adecuado. Para perovskitas ferroeléctricas los sustratos compatibles estructuralmente y químicamente son (Azul Figura 1.3):  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{LaSrAlO}_4$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $(\text{LaAlO}_3)_{0.29}-(\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{TaO}_3)_{0.71}$  LSAT,  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$ ,  $\text{SmScO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  y  $\text{NdScO}_3$ , estos sustratos son materiales precursores de alta calidad con parámetros de red desde 3.7 hasta 4 Å



**Figura 1.3** Parámetros de red de los sustratos y materiales utilizados para crecer películas ferroeléctricas epitaxiales [29].

Los sustratos mencionados son aislantes, y para llevar a cabo tanto la caracterización como la aplicación de la película; en ocasiones se utilizan estos dopados, con algún elemento en baja cantidad, de manera de hacerlos conductores; también se crece una película conductora intermedia entre la película ferroeléctrica y el sustrato, la película intermedia debe poseer características estructurales parecidas al sustrato o al material que se depositará[29]. Esta película conductora recibe el nombre de capa amortiguadora (buffer layer) y su crecimiento epitaxial entre el sustrato y la película ferroeléctrica, puede compensar el ajuste del parámetro de red y la incompatibilidad química que pueda existir[30]. Para películas ferroeléctricas base BNT, se han reportado el uso de diferentes capas amortiguadoras. *Fang et al* utilizaron  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  y  $\text{LNO/Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  ambos en dirección (111), observaron que la película crecida sobre el sustrato sin capa amortiguadora creció sin orientación preferencial, mientras que la película depositada sobre la capa amortiguadora creció con la dirección preferencial de (100)[31]. *Wang et al.* crecieron películas epitaxiales de  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  sobre capas amortiguadoras de  $\text{CaRuO}_3$  crecidas

## Introducción.

sobre sustratos monocristalinos de  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.35}$  [19] y Abazari et al. fabricaron películas epitaxiales de  $(\text{Bi, Na})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi, K})\text{TiO}_3$ – $\text{BaTiO}_3$  sobre una capa amortiguadora de  $\text{SrRuO}_3$ -depositada sobre un monocristal de  $\text{SrTiO}_3$  [32]; en ambos trabajos se incrementaron las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas respecto a películas no epitaxiales.



## 2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1 Hipótesis

Para aplicaciones en dispositivos piezoeléctricos es posible mejorar las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de los cerámicos y películas ferroeléctricas libres de plomo  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  en fase romboédrica y del sistema binario morfotrópico  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$  mediante el dopaje de los sistemas con 0.5% y 5% mol de Mn con el fin de igualar estas propiedades a las reportadas por el material base plomo.

### 2.2 Objetivo general

Preparación de cerámicos ferroeléctricos densos libres de plomo de los sistemas  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  y  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$  dopados con Mn mediante el método de reacción en estado sólido así como la obtención de películas ferroeléctricas epitaxiales por PLD de estos sistemas con propiedades ferroeléctricas comparables a las de los materiales base plomo usados actualmente.

### 2.3 Objetivos específicos

- Preparación por molienda de alta energía y reacción en estado sólido de cerámicos densos considerando las siguientes composiciones:
  - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$
  - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.5\text{Mn}$
  - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}5\text{Mn}$
  - $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$
  - $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3\text{-}0.5\text{Mn}$

- **94(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-6BaTiO<sub>3</sub>-5Mn**
- Preparación de cerámicos de las mismas composiciones con exceso 5% mol de Bi y 10% mol de Na para ser usados como blancos para el depósito de películas ferroeléctricas.
- Caracterización estructural, microestructural, histéresis ferroeléctrica de los cerámicos.
- Preparación por depósito asistida por láser pulsado (PLD) de películas epitaxiales libre de plomo BNT-5Mn y 94BNT-6BT-5Mn.
- Caracterización estructural, microestructural, histéresis ferroeléctrica de las películas delgadas.
- Caracterización de propiedades mecánicas

## **3. TECNICAS EXPERIMENTALES**

### **3.1 Difracción de Rayos-X**

La difracción de Rayos-X es un fenómeno físico en el que los rayos-X interactúan con los cristales que componen a un material. La difracción cristalina tiene su origen en la dispersión elástica del haz de rayos-X por los átomos del cristal [33].

El análisis mediante difracción de rayos-X permite conocer la estructura de los materiales estudiados, pudiéndose conocer las fases que componen a un material y establecer cambios en las mismas, además es posible conocer.

#### **3.1.1 Rayos-X**

Los rayos-X son producidos por electrones que colisionan a alta velocidad con un blanco metálico. La longitud de onda de los rayos-X se encuentra entre  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$  nm. Se utilizan fuentes de Mo, Cu, Co, Fe y Cr, con filtros de Zr, Ni, Fe, Mn y V. Los blancos metálicos se utilizan para generar la radiación con la longitud de onda necesaria para interactuar con el cristal que será estudiado.

#### **3.1.2 Ley de Bragg**

La difracción en una dirección dada se debe a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal en una dirección dada. Los rayos-X que atraviesan distintos puntos del cristal siguen caminos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante. Las ondas se anulan entre si cuando la diferencia de fase es de  $180^\circ$ . En los demás casos resulta una onda en la cual se suman las amplitudes de las ondas componentes. La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea

cero o un múltiplo entero  $n$  de la longitud de onda. En un cristal la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es  $2d\text{sen}\theta$  donde  $d$  es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Se debe cumplir la siguiente expresión para observar la interferencia constructiva de los rayos-X. Figura 3.1|Error! No se encuentra el origen de la referencia..

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Ecuación 3

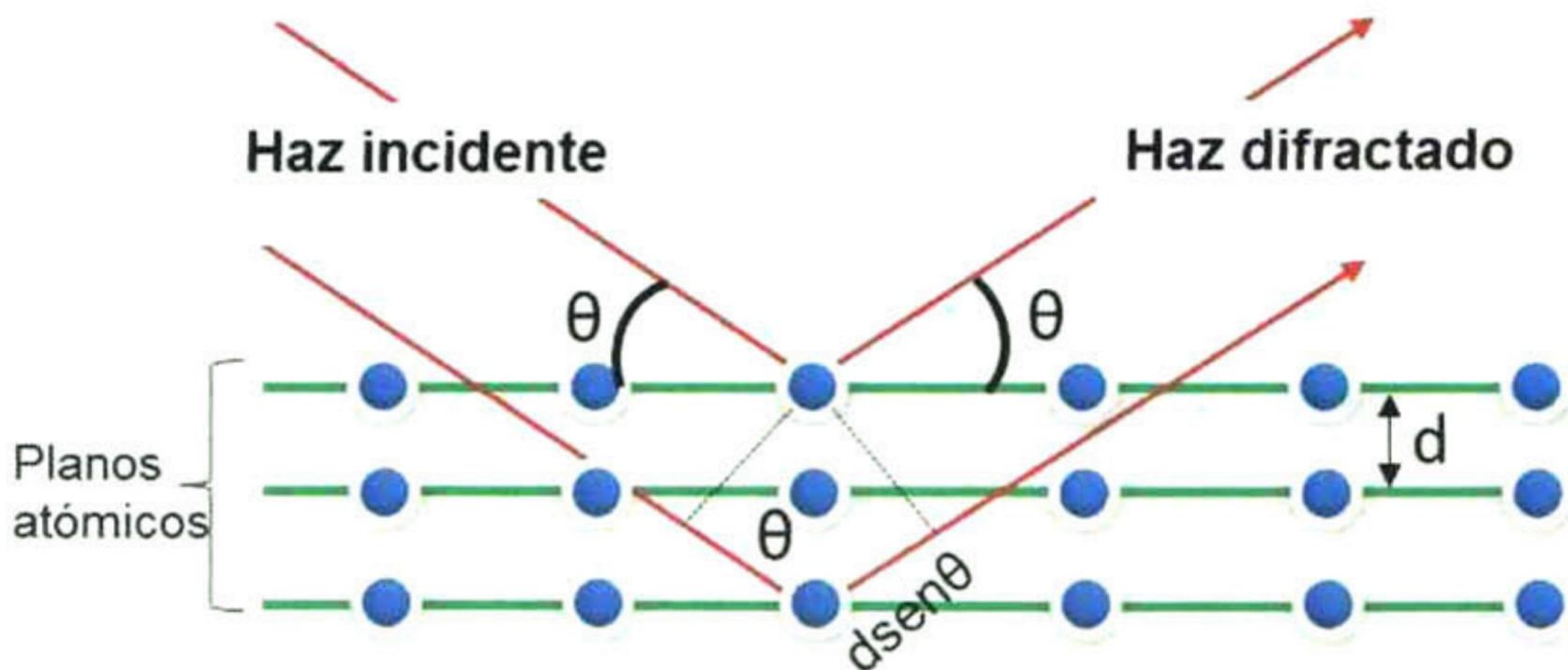


Figura 3.1 Esquema de la difracción que muestra la ley de Bragg[33]

Los puntos del patrón de difracción se llaman reflexiones. Las reflexiones cristalinas se identifican mediante tres números  $h$ ,  $k$  y  $l$  iguales al número de intersecciones de los planos con los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la celda. Los números  $h$ ,  $k$  y  $l$  reciben el nombre de índices de Miller, lo cuales matemáticamente describen un vector perpendicular al plano de reflexión en el sistema de coordenadas definido por la red cristalina.

## 3.2 Obtención de parámetros de red mediante Rietveld

Para conocer los parámetros de red de los materiales es necesario realizar lo que se llama análisis Rietveld, mediante el cual se pueden determinar los parámetros de red y si existe algún estado de esfuerzos en los materiales, entre otra información. Esta información se obtiene mediante el ajuste de los difractogramas obtenidos experimentalmente.

### 3.2.1 Generalidades del método Rietveld

El método Rietveld es un procedimiento de refinamiento estructural. Puede modificar solamente un modelo ya establecido para construir otro con conocimientos previos. Cuenta con parámetros de inicio que deben estar cerca de los valores finales. La difracción de una muestra policristalina plasma en una dimensión las tres dimensiones de los cristales con que está formada la estructura del material. La consecuencia directa de esta conversión es el traslape de picos de difracción, El método de Rietveld se basa en el patrón de difracción completo, incluyendo la línea base.

En este método, primero se deben conocer las propiedades inherentes a la difracción de rayos-X: forma del pico, ancho del pico, orientación preferencial y el método por el que se calculará.

En general la distribución que se utiliza para ajustar los difractogramas es la Pseudo-Voigt, el ancho del pico es generalmente señalado como FWHM por sus siglas en inglés full width at half maximum y el método utilizado para los ajustes es el de mínimos cuadrados.

Los parámetros que se ajustan durante el proceso de refinamiento incluyen: parámetros de red, posiciones atómicas, sitios atómicos ocupados, parámetros vibracionales térmicos isotópicos y anisotrópicos, perfiles U,V,W y su asimetría, orientación preferencial, línea base, corrección en  $2\theta$  y factor de escala.

La información que el programa requiere de entrada es: los valores iniciales de las variables, la velocidad de barrido en  $2\theta$ , los límites en  $2\theta$  y los datos acerca de la longitud de onda utilizada para la medición del material.

### **3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización que se utiliza para observar las propiedades microestructurales de los materiales bajo ciertas condiciones.

El microscopio electrónico de barrido, conocido como SEM por sus siglas en Inglés Scanning Electron Microscope, tiene como principio de funcionamiento el uso de un haz de electrones que interactúa con la materia para dar como resultado una imagen. En la columna del microscopio se aceleran los electrones aplicando una diferencia de potencial. Los electrones acelerados salen del cañón y se enfocan mediante una lente condensadora y una lente objetivo. El haz barre la muestra con ayuda de las boinas deflectoras, punto por punto y línea por línea. Al incidir el haz sobre la muestra se produce la interacción entre los electrones del haz y los átomos de la muestra. Al mismo tiempo se producen los electrones secundarios los cuales son los que salen de la muestra a causa del choque con los electrones emitidos por el haz. Los electrones secundarios llevan energía de la longitud de los rayos-X por lo cual sirven para detectar ciertos elementos en la muestra estudiada; en este caso se hace uso

de un detector específico que permite realizar un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en la muestra.

El microscopio electrónico de barrido consta de varias partes como: La unidad óptica-electrónica, porta muestra, unidad de detección de señales, tubo de rayos catódicos y sistema de vacío.

Para que el microscopio electrónico de barrido funcione adecuadamente se necesita que la muestra a estudiar sea conductora. Se necesita también un haz uniforme de electrones, para lo cual debe existir alto vacío dentro del microscopio. Un alto vacío corresponde al orden de  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa,  $10^{-5}$  Torr. Bajo vacío se considera entre  $10^{-3}$  Torr.

### **3.4 Respuesta ferroeléctrica**

La respuesta ferroeléctrica de los materiales se mide de acuerdo a la polarización **P** remanente que exhiben después de haberles aplicado un campo eléctrico. Esto se logra con sistemas de medición de curvas de histéresis ferroeléctrica basados en el circuito Sawyer-Tower[34].

El valor de la polarización **P**, nunca es medido en condiciones de equilibrio, el circuito Sawyer-Tower utiliza las propiedades de capacitor de la muestra ferroeléctrica. El capacitor ferroeléctrico y el capacitor lineal (capacitador que censa) se colocan en serie entre la señal de estímulo y la base. Se manda la señal y se compara la señal obtenida con la señal de estímulo haciendo un balance entre el voltaje censado y el voltaje ferroeléctrico. Dando como resultado la curva de histéresis ferroeléctrica.

### 3.5 Obtención de constante dieléctrica y pérdida dieléctrica

Los materiales ferroeléctricos presentan una transición de fase al pasar por la temperatura de Curie. La transición de fase puede ser observada por medio de la medición de la constante dieléctrica en función de la temperatura. Generalmente estas mediciones se realizan en forma indirecta mediante medidores de impedancia, en función de la temperatura y en función de la frecuencia.

Los ferroeléctricos son materiales aislantes que se estudian análogamente a un capacitor lineal. De las medidas de impedancia ( $Z'$  y  $Z''$ ) se obtienen la capacitancia ( $C'$ ), la permitividad ( $\epsilon'$ ) y la tangente  $\delta$ ; el cálculo se realiza de la siguiente manera:

$$C' = \frac{|Z''|}{2\pi f(Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$\epsilon' = \frac{C' \cdot \text{espesor}}{\epsilon_0 \cdot \text{área}} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Ecuación 6}$$

La constante dieléctrica nos habla de que tanto se ve afectado el vector de desplazamiento eléctrico al aplicar un campo eléctrico al material.

La relación entre la permitividad imaginaria y la permitividad real indica la desviación del material ferroeléctrico respecto a su comportamiento como un material no conductor.

### 3.6 Micro y Nanoindentación

La microindentación y nanoindentación se realizan en los cerámicos para conocer las propiedades mecánicas tales como dureza, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura. Como su nombre lo dice la microindentación tiene una escala mayor que la

nanoindentación lo cual es de utilidad para conocer las propiedades del material a estas diferentes escalas.

El ensayo más utilizado para medir propiedades mecánicas es el contacto entre un indentador y un objeto plano. Existen distintos tipos de indentadores: esférico, plano, cónico, con geometría Vickers, Berkovich, esquina de cubo y Knoop. Usando un equipo de medición mecánica que aplique una fuerza controlada a un indentador es la mejor manera de desarrollar pruebas de dureza.

Mediante la microindentación podemos conocer el valor de dureza de un material y su tenacidad a la fractura. Mediante las pruebas de nanoindentación se puede conocer la dureza, módulo de elasticidad reducido así como tenacidad a la fractura de un material.

### **3.6.1 Microindentación**

La microindentación con geometría Vickers es la prueba de dureza más recurrida que comúnmente usada tanto en ciencias como en ingeniería. En una típica prueba de dureza, el indentador de diamante se monta sobre una columna que se deslizará sobre la muestra. La muestra es colocada sobre una platina móvil. El indentador y un microscopio óptico calibrado colocado sobre la indentación se pueden mover para *medir las dimensiones de la impresión residual. El indentador Vickers, hecho de diamante, cuenta con una forma de pirámide con base de cuatro lados con las caras en un ángulo de 136°. La dureza Vickers es calculada de la carga utilizada y el área superficial de la huella hecha a la muestra. El resultado se expresa en kgf/mm<sup>2</sup>. La siguiente fórmula describe la razón utilizada para calcular la dureza contando con la carga y el área[35].*

$$VHD = \frac{2P}{d^2} \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2} = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde  $d$  es la diagonal medida de esquina a esquina de la base de la pirámide de la huella.

### 3.6.2 Nanoindentación

La metodología de nanoindentación seguida actualmente fue diseñada para materiales a pequeña escala, donde no es necesario medir el área de la huella ópticamente [36]. Las mediciones se realizan a través de la carga ejercida sobre la muestra y censando la profundidad de la penetración (con el conocimiento previo de la geometría de la punta para conocer el área que proyecta dependiendo de la profundidad de penetración). La metodología utilizada para los sistemas de nanoindentación en la actualidad, están en gran número, basados en la metodología reportada por Oliver y Pharr. En esta metodología se definen la curva de carga y descarga durante la indentación en función de la profundidad de penetración. Se definen también como resultado de las curvas de carga y descarga, la rigidez, la complianza, las profundidades de penetración máxima, de recuperación en la descarga, entre otros.

Por otra parte, para medir el módulo de elasticidad se sigue la relación del área de contacto y la rigidez medida de la curva de descarga,

Ecuación 8

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $E_{eff}$  es el módulo de elasticidad definido por:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu^2}{E_I} \quad \text{Ecuación 9}$$

El módulo de elasticidad efectivo  $E_{eff}$  toma en cuenta el módulo de Young del material indentado, el radio de Poisson del material indentado y del indentador, así como el módulo de elasticidad del indentador. En el trabajo reportado por Oliver y Pharr se desarrolla matemáticamente el modelo que describe mejor el área de la huella realizada por la carga ejercida sobre el material, siguiendo diferentes relaciones como se indican a continuación.

$$\frac{4 P_{max}}{\pi S^2} = \frac{H}{E_{eff}^2} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi H}{(2\beta)^2 E^2} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$A = \frac{\pi S^2}{4 (\beta E_{eff})^2} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$A = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} = C_0 h^2 + C_1 h + C_2 h^{1/2} + C_3 h^{1/3} + \dots \quad \text{Ecuación 13}$$

$$E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}} \quad \text{Ecuación 14}$$

La punta más utilizada en la nanoindentación es la de geometría Berkovich. Con esta geometría se utiliza como constante cero el valor de 24.5, ajustando los demás términos del polinomio libremente.

### 3.7 Microscopía de piezorespuesta

Existen varias herramientas que utilizan el principio del microscopio de fuerza atómica. Una de ellas es la microscopía de piezorespuesta PFM por sus siglas en inglés (Piezoresponse Force Microscopy). El modo puro de piezorespuesta utiliza las

propiedades electromecánicas de un estado ferroeléctrico en una película ferroeléctrica. La detección inducida por deformación parcial de la superficie es la clave para la formación de imágenes de dominio en PFM.

En la técnica de PFM la punta se encuentra en contacto con la película ferroeléctrica. La deformación mecánica debido a la piezorespuesta de la película bajo un voltaje es medida por el primer componente del armónico que detecta el voltaje inducido por la punta. Es posible distinguir entre dominios con polarización positiva y negativa. Se debe tener cuidado porque el modo PFM no sólo se superpone por la contribución electromecánica deseada, sino también por la contribución electrostática y componentes capacitivos no locales.[37]

### **3.8 Depósito por láser pulsado (PLD)**

El depósito asistido por láser pulsado, PLD (por sus siglas en inglés Pulsed Laser Deposition), es un método utilizado para reproducir la estequiometría de un cerámico en una película delgada, controlando las direcciones de crecimiento[29] Es utilizado para crecer semiconductores y dieléctricos. El sistema PLD consiste de una cámara de vacío equipada con bombas, un porta sustrato que generalmente tiene la capacidad de rotar cierto número de grados, un sistema de calentamiento para el sustrato, controladores de presión de gases, suele también contar con un sistema de caracterización del crecimiento y rugosidad de la superficie por difracción de electrones de alta energía (RHEED), y finalmente un láser con la energía suficiente para generar plasma al incidir sobre la superficie del blanco a depositar. El crecimiento de las películas se puede realizar en diversos medios, tales como: oxígeno, ozono u oxígeno atómico muy controlado. La temperatura del sustrato

también es controlada a la par de la presión del gas de la atmósfera en la que se esté realizando el depósito. El control de estos parámetros proporciona un sin número de condiciones termodinámicas que ayudan o afectan al crecimiento de la película. El depósito de los materiales se realiza por una fuente externa de energía. La mayoría de los sistemas de PLD cuentan con un conjunto de lentes que atenúan o no el haz del láser para obtener siempre la densidad de energía necesaria para crear el plasma. Algunas de las desventajas del PLD es que la erosión del blanco puede no ser uniforme si no se tiene cuidado, lo cual podría generar crecimiento no estequiométrico de la película. Otra consecuencia es el desprendimiento de partículas de gran tamaño ya que se presenta la expulsión de partículas y macropartículas debido a los choques térmicos ocurridos dentro de la cámara desde el plasma hasta la superficie del sustrato, lo cual causa también el crecimiento de una película no uniforme.

Para que el depósito de las películas se realice adecuadamente, se deben controlar otros parámetros a parte de la temperatura del sustrato y la atmósfera dentro de la cámara. Los parámetros adicionales a controlar son[29]:

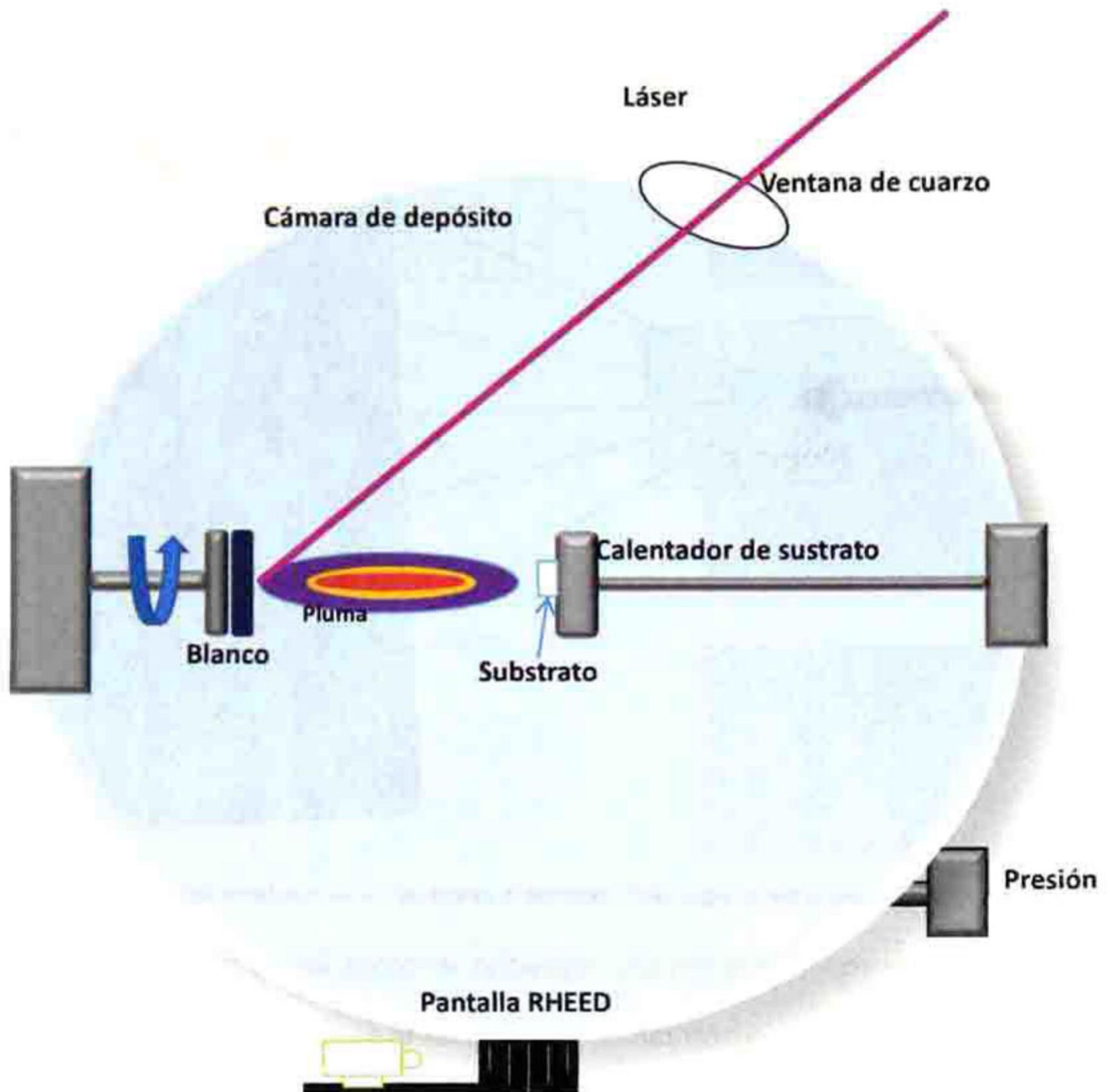
- La forma en que la pluma generada por el plasma interactúa con el blanco.
- La distancia entre el blanco y el sustrato.

### **3.9 Difracción de electrones de alta energía (RHEED)**

La difracción de electrones de alta energía tiene una geometría de incidencia rasante que permite observar en distintos ángulos de la superficie de la muestra, lo cual ofrece muchas ventajas.

La incidencia rasante requiere adaptaciones especiales al aplicarla en los métodos experimentales. Se necesita alto vacío para que los electrones puedan viajar y reflectarse en la superficie de la muestra con el fin de ser observados en una pantalla fluorescente Figura 3.3[29].

El Principio de la técnica de RHEED se basa en la esfera de Ewald; la cual es una esfera de reflexión con radio  $1/\lambda$  que pasa por el origen de la red recíproca. La dirección incidente se encuentra a lo largo del radio de la esfera. Una dirección reflectada es un vector de la red recíproca, el cual es un nodo de la red recíproca. Si existen otros nodos en la red recíproca, estos se verán reflejados en la esfera.



**Figura 3.2 Sistema PLD utilizado para el crecimiento de películas epitaxiales.**

Construyendo así la esfera de Ewald. Para explorar el espacio recíproco, se puede rotar la muestra para rotar la esfera de Ewald y observar en que otros ángulos se encuentran reflexiones [38].

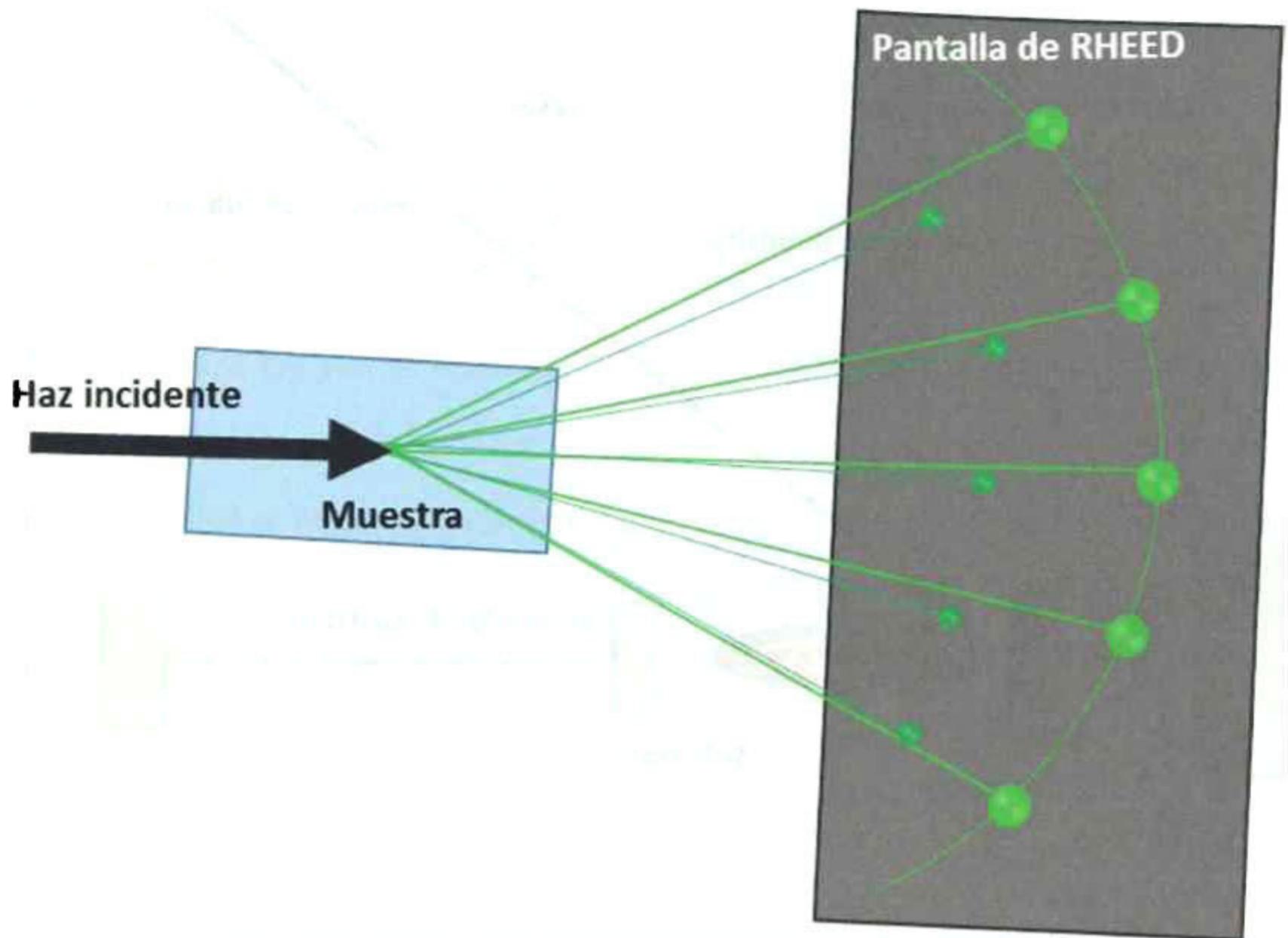
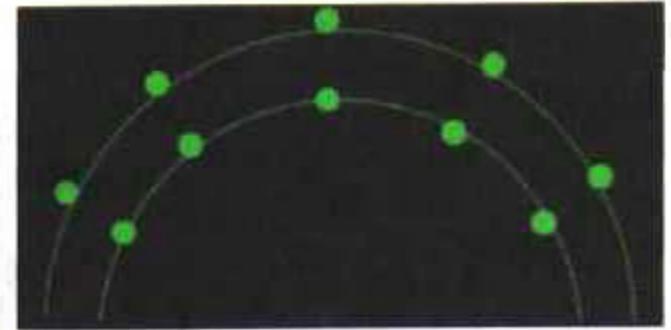
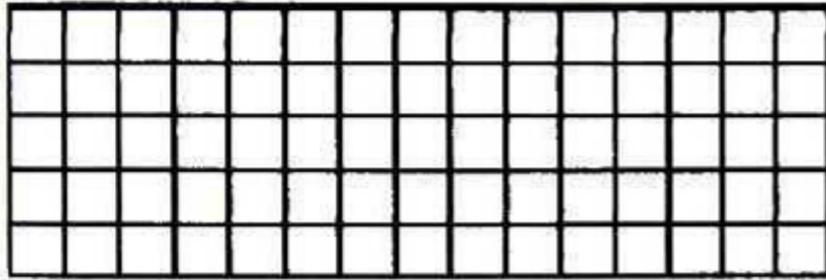


Figura 3.3 Esquema del arreglo para observar la esfera de Ewald mediante RHEED.

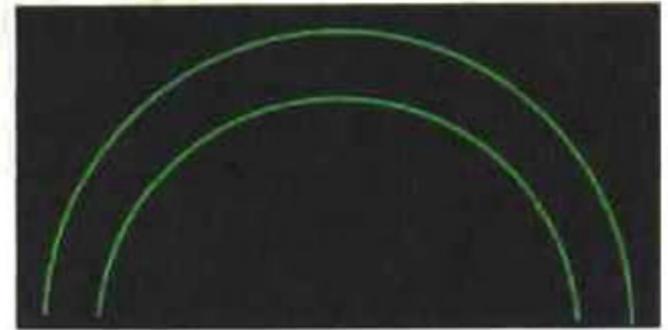
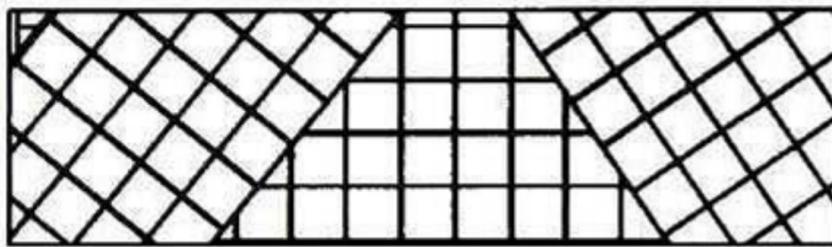
La red recíproca de un material con alta rugosidad, en todas las escalas, consiste de líneas difusas de base, que presentan un continuo en el espacio de las frecuencias, lo cual se observa como una parte de una circunferencia, esto se observa en materiales policristalinos[39][40].

Para una superficie perfectamente periódica, la red recíproca corresponde a un arreglo espaciado de puntos afilados, lo que ocurre en un monocristal. Se observa un comportamiento intermedio entre lo observado para los policristales y los monocristales, significa que se tiene ambos tipos de contribución en el material[41].

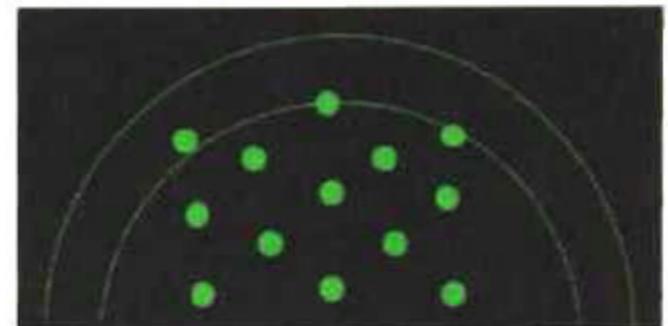
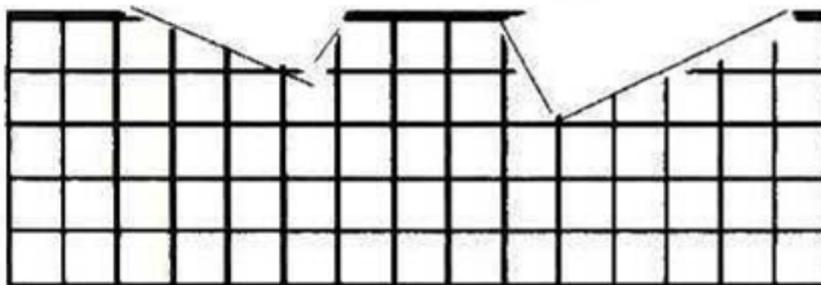
### Superficie ideal



### Policristal



### Superficie rugosa



### Pequeñas imperfecciones

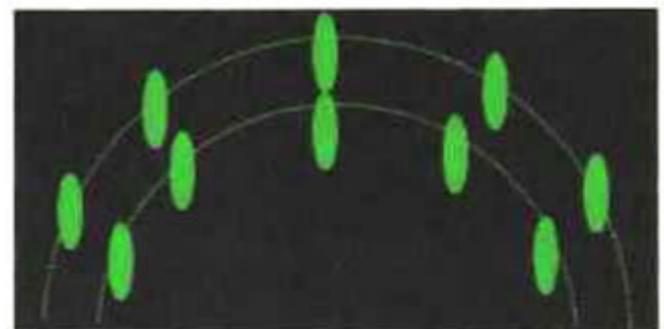
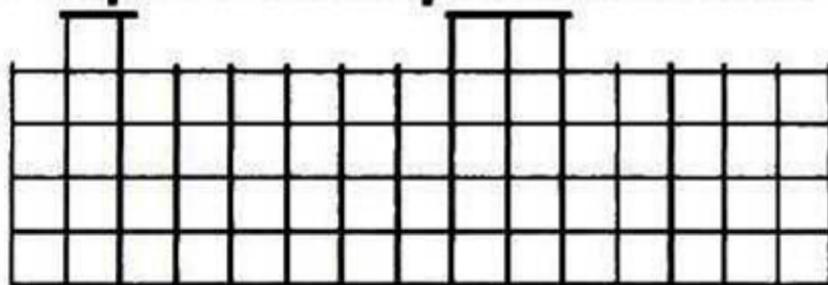


Figura 3.4 Esquema de los diferentes arreglos que se observan con la técnica RHEED según el tipo de superficie de la película crecida.

En la Figura 3.3 se muestran ejemplos de cómo se observan los puntos de la red recíproca en distintos casos de crecimiento de las películas delgadas.

En la Figura 3.5 se muestra un ejemplo de la observación de la red recíproca en un monocristal de  $\text{SrTiO}_3$   $\langle 100 \rangle$  donde inclusive se observan las líneas de Kikuchi.

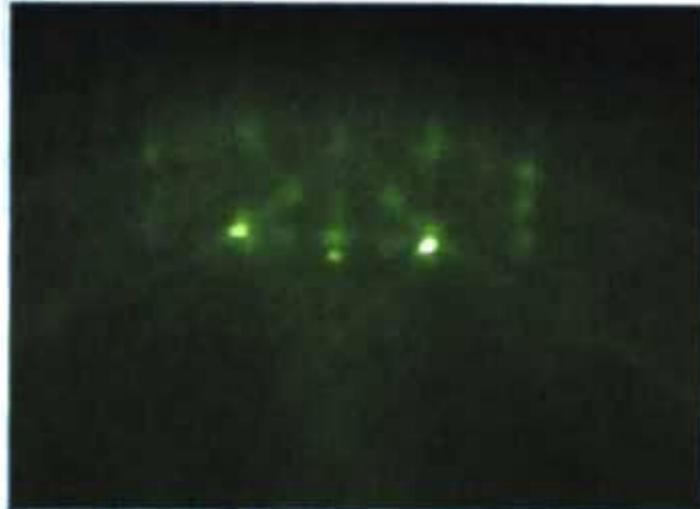


Figura 3.5 Imagen RHEED de la superficie de un monocristal de STO (001)

### 3.10 Curvas rocking, barrido en ángulo $\Omega$

Para observar la “*mosaceidad*” de las películas crecidas se realiza un estudio en el ángulo  $\Omega$ , conocido comúnmente como curvas rocking. La “*mosaceidad*” se refiere al ordenamiento con el que crecen las películas sobre un sustrato. Se estudia si el arreglo atómico de la película creció paralelo respecto a la superficie del sustrato.

Es una configuración  $\omega$ - $2\theta$  para medir el largo de la coherencia. En esta medición, el detector se fija en una posición  $2\theta$  que corresponde al pico de difracción relacionado a la orientación dada de la película, la muestra es inclinada de modo que esta es la variación en el ángulo  $\omega$ . Se realiza el barrido dentro de la región  $[(2\theta/2) - \Delta\omega, (2\theta/2) + \Delta\omega]$ . Esto permite determinar la dispersión angular de una familia de planos. El ancho del pico a la mitad de la altura de los picos obtenidos provee una estimación cuantitativa de la “*mosaceidad*” de la capa a lo largo de la dirección de crecimiento. Un crecimiento cristalino de alta calidad dará como resultado un pico muy angosto.

La medición de curvas rocking Figura 3.6 , para analizar la orientación de planos que no son perfectamente paralelos al sustrato (conocido como “mosaceidad”).

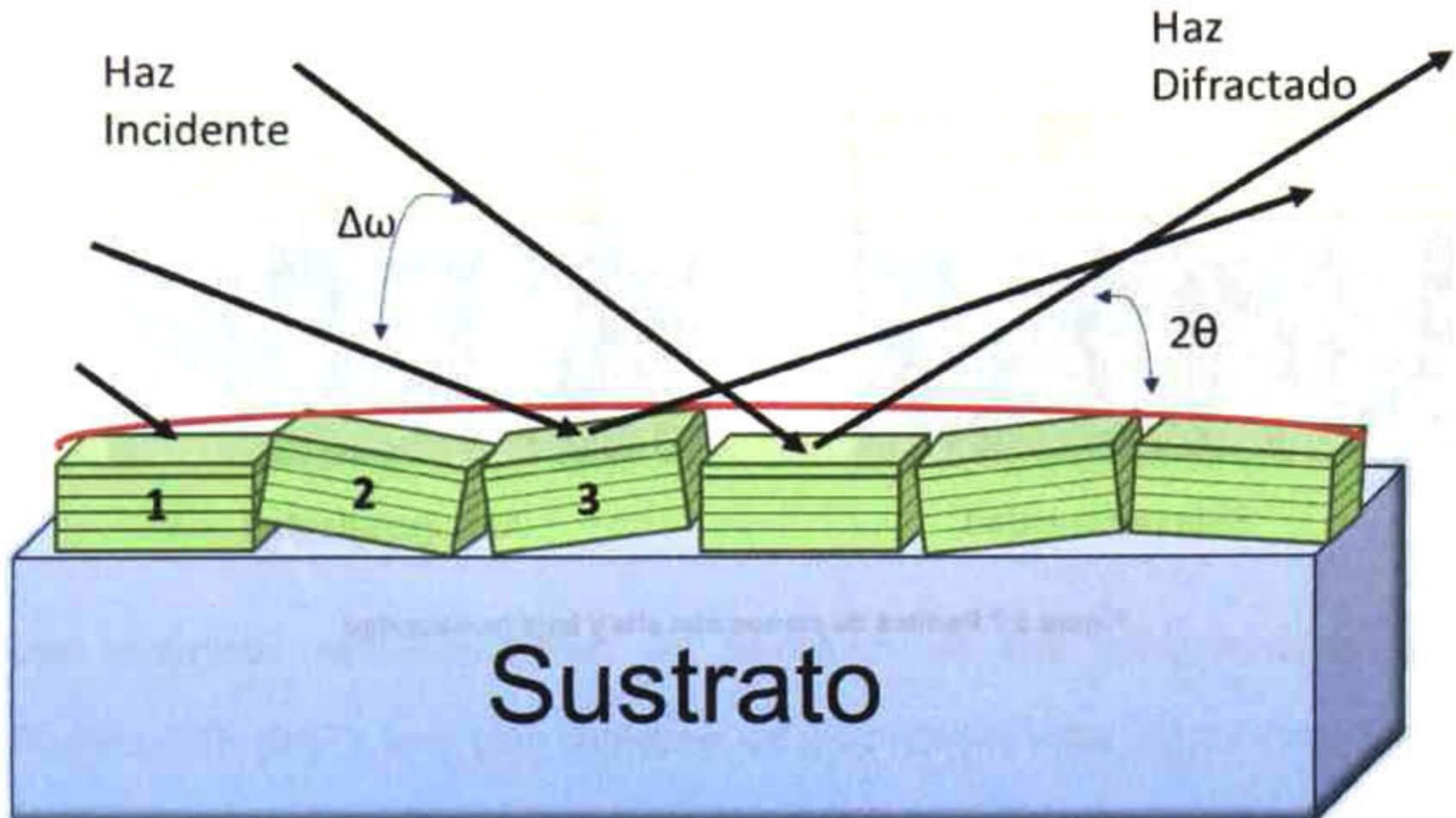
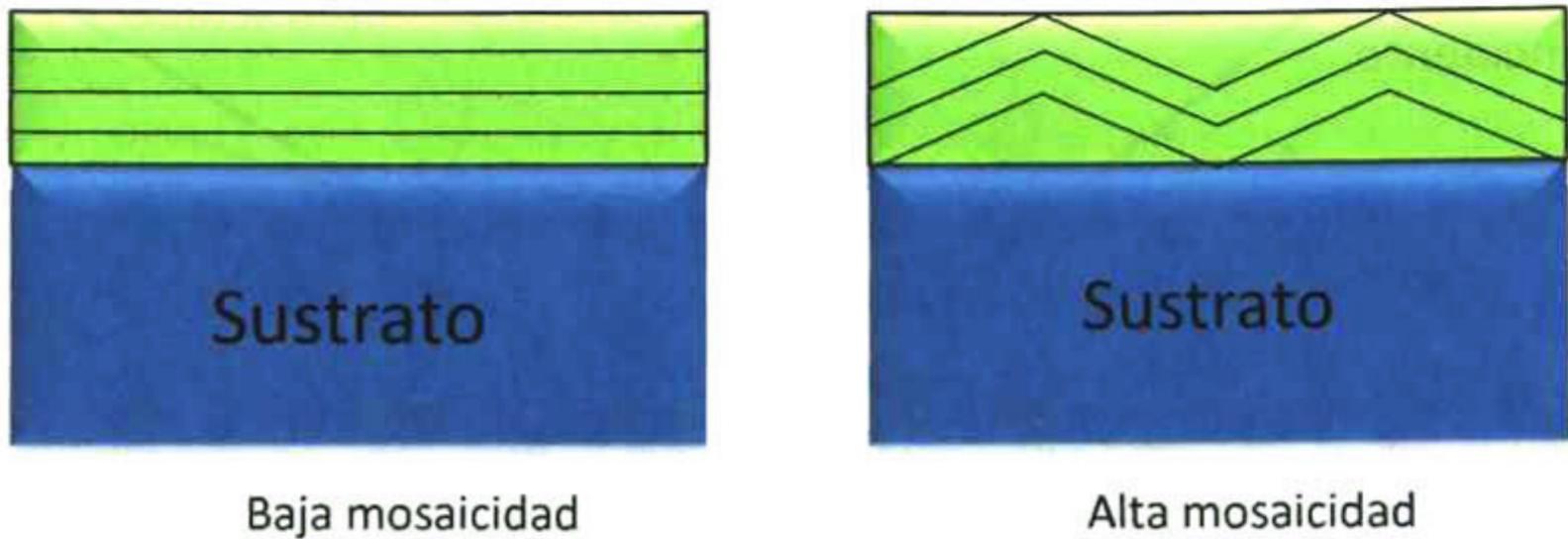


Figura 3.6 “Mosaceidad” de los granos que pertenecen a la película crecida. Se muestra que los planos cristalográficos del grano 1 son paralelos a los planos del sustrato, mientras que el grano 2 y grano 3 presentan rotación de estos planos.

Como esta medición provee de la información del ángulo de inclinación de los cristalitas a lo largo del eje de crecimiento, observando la Figura 3.6 donde se muestra que los cristalitas pueden estar rotados en la dirección perpendicular al sustrato. En la misma figura, el grano número 1 es perfectamente paralelo a los planos del sustrato, difracta para una incidencia del ángulo  $\omega=2\theta/2$ . Sin embargo el grano número 2 está formado por planos rotados  $0.5^\circ$  respecto a los planos del sustrato, este difracta en un ángulo incidente de  $\omega=(2\theta/2)+0.5^\circ$

Esta medición es solamente para observar la “mosaceidad” fuera del plano. Para encontrar la “mosaceidad” dentro del plano se utilizan otros métodos.

Los defectos como las dislocaciones, "mosaicidad" y curvatura crean interrupciones en el crecimiento perfectamente paralelo de los planos atómicos. En la Figura 3.7 se observa el perfil de los planos cristalográficos con baja y alta "mosaicidad".



**Figura 3.7** Perfiles de planos con alta y baja mosaicidad

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se abordará la manera en que se fabricaron los materiales así como las técnicas y parámetros que se utilizaron para su caracterización.

### 4.1 Fabricación de cerámicos y películas delgadas epitaxiales

Los materiales utilizados durante este trabajo se dividieron en tres diferentes grupos:

1. Cerámicos estequiométricos
2. Cerámicos con excesos de Bi y Na
3. Películas delgadas

Los cerámicos estequiométricos se fabricaron en dos composiciones base  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (BNT), esto para comparar las propiedades entre la fase romboédrica y la región morfotrópica conforme se dopa el material.

A continuación (Figura 4.1) se muestra un diagrama de fases en el que se ubican con verde y rojo las composiciones utilizadas para cerámicos y blancos en este trabajo.

#### 4.1.1 Preparación de cerámicos estequiométricos y con excesos

Los cerámicos de  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  y  $94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-6\text{BaTiO}_3$  dopados con 0, 0.5 y 5 %mol de Mn, fueron preparados por la ruta convencional de mezcla de óxidos asistida por molienda de alta energía. El proceso de fabricación fue el siguiente:

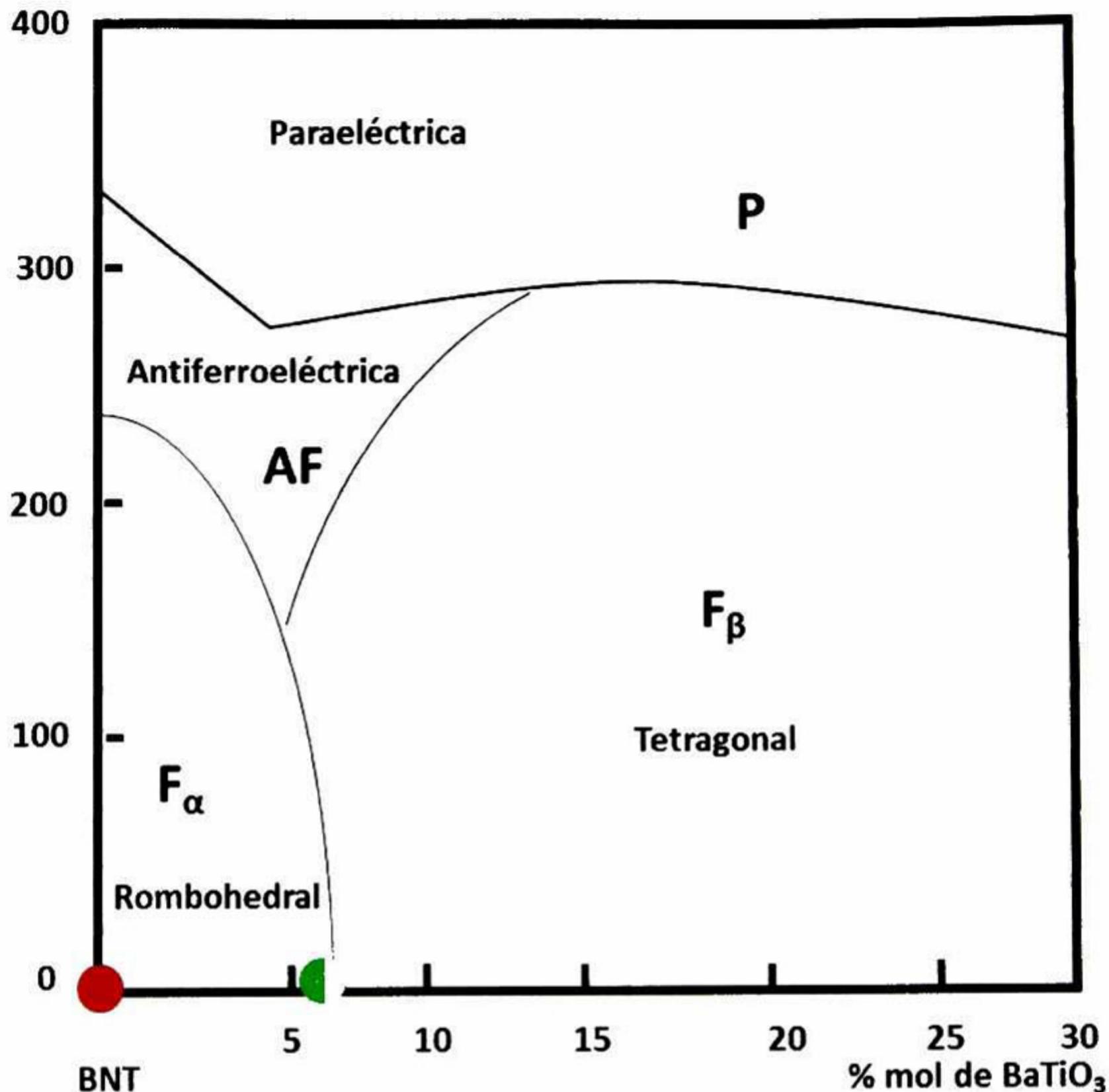


Figura 4.1.- Diagrama de fases del  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$ . [22]

1. Se pesaron las cantidades previamente calculadas de los precursores:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (99.9),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (99.5),  $\text{TiO}_2$ (99),  $\text{BaTiO}_3$ (99) y  $\text{MnO}_2$ (99.9). Para la mezcla de polvos se utilizaron viales de nylamid con revestimientos de alúmina, usando la relación 10:1 bolas polvo, con bolas de zirconia estabilizada con Ytria (YSZ).

2. Los polvos se mezclaron, sin líquido de arrastre, mientras se homogeneizaron sus tamaños de partícula en un molino planetario a 250rpm durante dos horas.
3. Después de la molienda se separó el polvo de las bolas de YSZ y se calcinó en un proceso de dos etapas, la primera a 750°C durante 2 horas, después la segunda etapa ascendió a 900°C durante 2 horas.
4. Después del proceso de calcinado los polvos fueron nuevamente llevados al molino planetario para separar aglomerados producto del proceso de calcinación.
5. Inmediatamente terminado el proceso de remolienda, los polvos son pesados y 0.7 g fueron compactados en pastillas con diámetro de 1cm y 2.54 cm a una presión de 5 toneladas.
6. A las pastillas compactadas se les llevó al proceso de sinterización, en el cual se densificaron y los granos crecieron, este proceso se llevó a cabo a 1060°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min.
7. Los cerámicos resultantes fueron llevados a mediciones de densidad, microestructura, estructura, histéresis ferroeléctrica y propiedades dieléctricas.
8. Los cerámicos a los cuales se les caracterizaron propiedades eléctricas fueron desbastados hasta obtener un espesor de 500  $\mu\text{m}$ ; se les aplicó pintura de plata en ambas caras para ser usadas como electrodos, y fueron calentados a 250°C durante 30 min a fin de establecer un buen contacto de la superficie del cerámico con la plata.

A continuación se presenta una tabla de las composiciones y códigos asignados a las muestras.

Tabla iv.- Nomenclatura de los cerámicos estequiométricos

<b>%Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub></b>	<b>%BaTiO<sub>3</sub></b>	<b>%MnO<sub>2</sub></b>	<b>Código</b>
<b>100</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>BNT</b>
<b>100</b>	<b>0</b>	<b>0.5</b>	<b>BNT0.5Mn</b>
<b>100</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>BNT5Mn</b>
<b>94</b>	<b>6</b>	<b>0</b>	<b>BNTBT</b>
<b>94</b>	<b>6</b>	<b>0.5</b>	<b>BNTBT0.5Mn</b>
<b>94</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>BNTBT5Mn</b>

Tabla v.- Nomenclatura de los cerámicos con exceso de Bi y Na

<b>%Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub></b>	<b>%BaTiO<sub>3</sub></b>	<b>%MnO<sub>2</sub></b>	<b>%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Código</b>
<b>100</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>BNTE</b>
<b>100</b>	<b>0</b>	<b>0.5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>BNT0.5MnE</b>
<b>100</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>BNT5MnE</b>
<b>94</b>	<b>6</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>BNTBTE</b>
<b>94</b>	<b>6</b>	<b>0.5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>BNTBT0.5MnE</b>
<b>94</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>BNTBT5MnE</b>

#### 4.1.2 Preparación de películas delgadas epitaxiales

Una parte del trabajo se invirtió en el crecimiento de películas delgadas epitaxiales. Para esto se utilizaron los cerámicos con 5% mol de Mn y con exceso de Bi y Na. Para efectos de comparación respecto a un blanco sin excesos de Bi y Na se utilizó un blanco de BNT5Mn.

El crecimiento de las películas epitaxiales se realizó mediante depósito asistido por láser pulsado (PLD). Para esto se utilizó un láser exímer-KyF con longitud de onda

de 248 nm, una fluencia de 3 J/cm<sup>2</sup>, con pulsos de duración de 20 ns. Durante el crecimiento de las películas se variaron los parámetros para los depósitos como se describe en la tabla iii. Los parámetros resaltados en negritas fueron los parámetros a los que se realizaron los crecimientos finales.

**Tabla vi.- Parámetros de depósito de las películas epitaxiales**

<b>Parámetros de depósito</b>	
<b>Frecuencia</b>	<b>5Hz, 3 Hz</b>
<b>pO<sub>2</sub></b>	<b>0.1mBar, 0.2mBar, 0.3mBar</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>650°C, 670°C, 700°C, 720°C</b>
<b>Distancia sustrato-blanco</b>	<b>4 cm, 4.5 cm</b>

El procedimiento para crecer las películas fue el siguiente:

1. Se seleccionaron dos blancos, ambos de la composición Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> dopados con 5% de Mn, uno estequiométrico y el otro con exceso de 5% de Bi y 10% de Na.
2. Se realizaron depósitos usando los dos blancos, sobre sustratos monocristalinos de SrTiO<sub>3</sub>, a diferentes presiones (de 0.1mBar a 0.3mBar) y variando la temperatura de calentamiento del sustrato (de 650°C a 720°C), con la finalidad de encontrar el crecimiento de una sola fase lo más cercana a los valores de parámetro de red reportados para el BNT.
3. Una vez encontradas las condiciones a las cuales el crecimiento es epitaxial de una sola fase con una superficie lisa en las películas, se estableció que era

- conveniente utilizar los blancos con exceso de Bi y Na ya que en estudios preliminares se encontró que las películas crecidas con blancos con excesos de 5% de Bi y 10% de Na presentaron mejores propiedades dieléctricas [16]
4. Ya encontradas las condiciones de crecimiento, se crecieron las películas en tres diferentes composiciones, con un espesor de 162 nm, sobre sustratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$  al 5% con dirección (100), y se depositaron electrodos superiores de Pt también por depósito asistida por láser pulsado.
  5. Se realizaron las pruebas de histéresis ferroeléctrica, corriente de fuga y constante dieléctrica.
  6. Adicionalmente, se realizó otro conjunto de muestras, con espesor de 162 nm, crecidas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{LaAlO}_3$   $\langle 100 \rangle$  sobre el cual se depositó previamente una película conductora de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  de 80 nm de espesor, en estas fueron depositados electrodos superiores de Pt mediante depósito asistida por láser pulsado.
  7. Se realizaron las pruebas de histéresis ferroeléctrica, corriente de fuga y constante dieléctrica así como caracterización de microestructura y de piezorespuesta local.

## 4.2 Caracterización de cerámicos

La caracterización de los cerámicos y las películas se llevó a cabo en diferentes equipos, a continuación se describen las características principales y los parámetros utilizados en las mediciones.

#### 4.2.1 Densidad

Obtener la densidad de los cerámicos elaborados es muy importante, ya que los resultados de las propiedades ferroeléctricas se ven favorecidos; adicionalmente para el caso de los ferroeléctricos tener menos pérdida eléctrica en el material.

En este trabajo las mediciones de densidad se llevaron a cabo mediante el método del principio de Arquímedes, el cual se basa en el desplazamiento de un líquido con densidad conocida, en este caso el agua destilada. La fórmula que se utiliza es:

$$\rho = \frac{m_a}{m_a - m_w} \rho_w \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde:

$\rho$ : densidad del material

$m_a$ : masa de la muestra en aire

$m_w$ : masa de la muestra sumergida en agua

$\rho_w$ : densidad del agua

La metodología que se utiliza para la prueba es la siguiente:

1. Las pastillas sinterizadas se dejan en un vaso de precipitados con agua destilada suficiente que tape la superficie, durante 24 hr a una temperatura de 80°C con la finalidad de que el agua entre en todos los poros de la muestra.
2. Pasadas las 24 hr, en otro vaso de precipitados se coloca agua destilada suficiente para tapar el aditamento de la báscula donde se va a pesar la muestra dentro del agua. Se le coloca un termómetro para censar la temperatura.

3. Se arma el aditamento de la báscula especial para el experimento de Arquímedes.
4. Se saca la pastilla del agua, se le quitan los excesos de agua de la superficie y se pesa en aire.
5. Posteriormente se pesa dentro del agua
6. Se toman los datos teniendo en cuenta la densidad del agua a la temperatura a la que se realizó el experimento.
7. Se toma la densidad teórica del material como 100% y se hacen los cálculos matemáticos para obtener la densidad relativa de las pastillas cerámicas obtenidas.

Nota: para las composiciones binarias se tomó en cuenta la regla de mezclas:

$$\rho_{BNT-BT} = X\rho_{BNT} + X\rho_{BT} \quad \text{Ecuación 16}$$

#### 4.2.2 Estructura

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman. Para caracterizar las fases cristalinas de los cerámicos y polvos, a fin de obtener sus parámetros de red y el porcentaje de fases, se utilizó un difractómetro *Rigaku Dmax2100* con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Variando los ángulos en  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , con pasos de  $0.005^\circ$ . La caracterización de los modos vibracionales se realizó mediante espectroscopía Raman. Las mediciones fueron realizadas en el Micro espectrómetro RAMAN con líneas de excitación de 632.8, 514.5 y 488 nm, se utilizó la longitud de onda 514.5 nm y tiempos de exposición para las medidas de 5 s.

### **4.2.3 Microestructura**

Para verificar los tamaños de grano de las diferentes composiciones de cerámicos fue necesario obtener imágenes mediante microscopía electrónica en alto vacío. Las imágenes que se obtuvieron fueron de la sección transversal de la fractura. Estas imágenes se obtuvieron con la Microsonda electrónica de barrido de alta resolución con cañón de electrones por Emisión de Campo (EPMA) JXA - 8530F con espectros EDS y WDS de JEOL.

### **4.2.4 Histéresis ferroeléctrica y propiedades dieléctricas**

Las caracterizaciones principales para los materiales ferroeléctricos son:

- Polarización remanente,
- Campo eléctrico coercitivo,
- Constante dieléctrica a temperatura ambiente, variando frecuencias,
- Perdidas dieléctricas,
- Corriente de fuga.

Para realizar las pruebas de histéresis de los cerámicos se utilizó la Estación de trabajo *Radiant LC*, con frecuencias de 1 kHz a 1 Hz y de 600 V a 4 kV. Las mediciones de propiedades dieléctricas fueron realizadas usando un medidor de impedancia, *Solartron SI-1260* dispositivo que aplica voltaje AC de 100 mV, con frecuencias entre 1 Hz y 1 MHz.

Las pruebas locales de histéresis en las películas delgadas fueron obtenidas con Microscopía de Piezorespuesta (PFM) El método PFM está implementado en un AFM Nanoscope Dimension 3100 Veeco con puntas conductoras de Co/Pt. El voltaje externo alterno aplicado varió entre 0 a 15 V.

#### 4.2.5 Propiedades mecánicas

La dureza y Módulo de elasticidad de los cerámicos fueron estudiados con el Nanoindentador *Hysitron triboview Ubi1*, utilizando una punta de diamante *Berkovich* (BK1456) y cónica (C3). Con ciclos de indentación en el modo de control de carga. Las cargas utilizadas variaron de 10000  $\mu\text{N}$  a 500 $\mu\text{N}$ , Los datos experimentales se analizaron con el software del mismo equipo, en las curvas de descarga calculando la tangente de esta entre el 100% y el 30%. Las curvas de indentación también se analizaron mediante el método de Hertz, curvas de carga, para conocer el módulo de elasticidad antes de la deformación del material a fin de observar reorientación de dominios ferroelásticos. Los valores obtenidos de los análisis se estudiaron con ayuda de la estadística Weibull a fin de obtener el rango de valores tanto para la Dureza como para el módulo de elasticidad.

### 4.3 Caracterización de películas delgadas

#### 4.3.1 Estructura

La caracterización estructural de las películas delgadas se llevó a cabo en un difractómetro *Siemens D5000* en reflexión geométrica  $\theta$ - $2\theta$ , con una fuente de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), con montaje especial para caracterizar películas epitaxiales.

Para analizar la "mosaceidad" de las películas se utilizó el barrido en  $\theta$  de los picos de reflexión, fijando en  $\theta$  el valor de cada reflexión y variando en  $2\theta$ .

La rugosidad de la superficie fue caracterizada después del crecimiento usando la difracción de electrones de alta energía a 15kV (RHEED por sus siglas en ingles Reflection High Energy Electron Diffraction).

### **4.3.2 Microestructura**

Para verificar los tamaños de grano de las diferentes composiciones de películas, así como su morfología, fue necesario obtener imágenes mediante microscopía electrónica en alto vacío. Las imágenes que se obtuvieron fueron de la superficie. Estas imágenes se obtuvieron con la microsonda electrónica de barrido de alta resolución con cañón de electrones por Emisión de Campo (EPMA) JXA - 8530F con espectros EDS y WDS de JEOL.

### **4.3.3 Histéresis ferroeléctrica y propiedades dieléctricas**

La histéresis ferroeléctrica de las películas delgadas se realizó con un equipo hecho usando el circuito clásico Sawyer-Tower a de 1Hz a 1MHz. Mediante *Matlab*® se obtuvieron los datos de los ciclos de histéresis visualizados en el osciloscopio parte del sistema.

### **4.3.4 Microscopia de piezorespuesta**

La microscopía de piezorespuesta se utilizó para observar las direcciones de polarización y regiones polarizadas o existencia de dominios en las películas delgadas, para esto se utilizó el Microscopio de Fuerza atómica (Nanoscope IV Dimension 3100 de Digital Instruments – Bruker).

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, conforme a la metodología realizada, de todas las pruebas hechas a los cerámicos y películas delgadas epitaxiales. Los resultados se presentan a continuación en tres secciones, cerámicos estequiométricos, cerámicos con exceso y películas delgadas. **Cerámicos**

### 5.1.1 Cerámicos estequiométricos.

#### 5.1.1.1 Densidad

La primera prueba que se realizó a los cerámicos sinterizados fue la medición de la densidad. La densidad reportada para el BNT según la carta cristalográfica 00-036-0153 es de  $5.997 \text{ g/cm}^3$  y del BT con carta número 34-0129 es de  $5.862 \text{ g/cm}^3$ . Para los cerámicos BNT se tomó la densidad reportada como 100% y para los cerámicos en la MPB BNTBT se realizó el cálculo de la densidad mediante mezcla de fases, con lo cual se estimó que el 100% de densidad para el BNTBT es de  $5.988 \text{ g/cm}^3$ . En la Figura 5.1 se muestran los resultados de las densidades relativas de los cerámicos estequiométricos. En función del dopaje de Mn, se observó que a bajos contenidos de este, en este caso 0.5%mol, la densidad de los cerámicos aumenta, tanto para la fase BNT como para la binaria BNTBT. El aumento en la densificación de los cerámicos ha sido observado previamente en materiales base BNT dopados con Mn, en porcentajes cercanos a 0.5%mol [42][43][14]. *Fan et al.*, observó que en el binario con 6% de  $\text{BaTiO}_3$ , el dopaje mayor a 1.5% en peso de Mn reduce la densidad de los cerámicos al crear poros de mayor tamaño, lo cual podría explicar la disminución de la densidad en los cerámicos cuando el porcentaje de Mn aumenta [25].

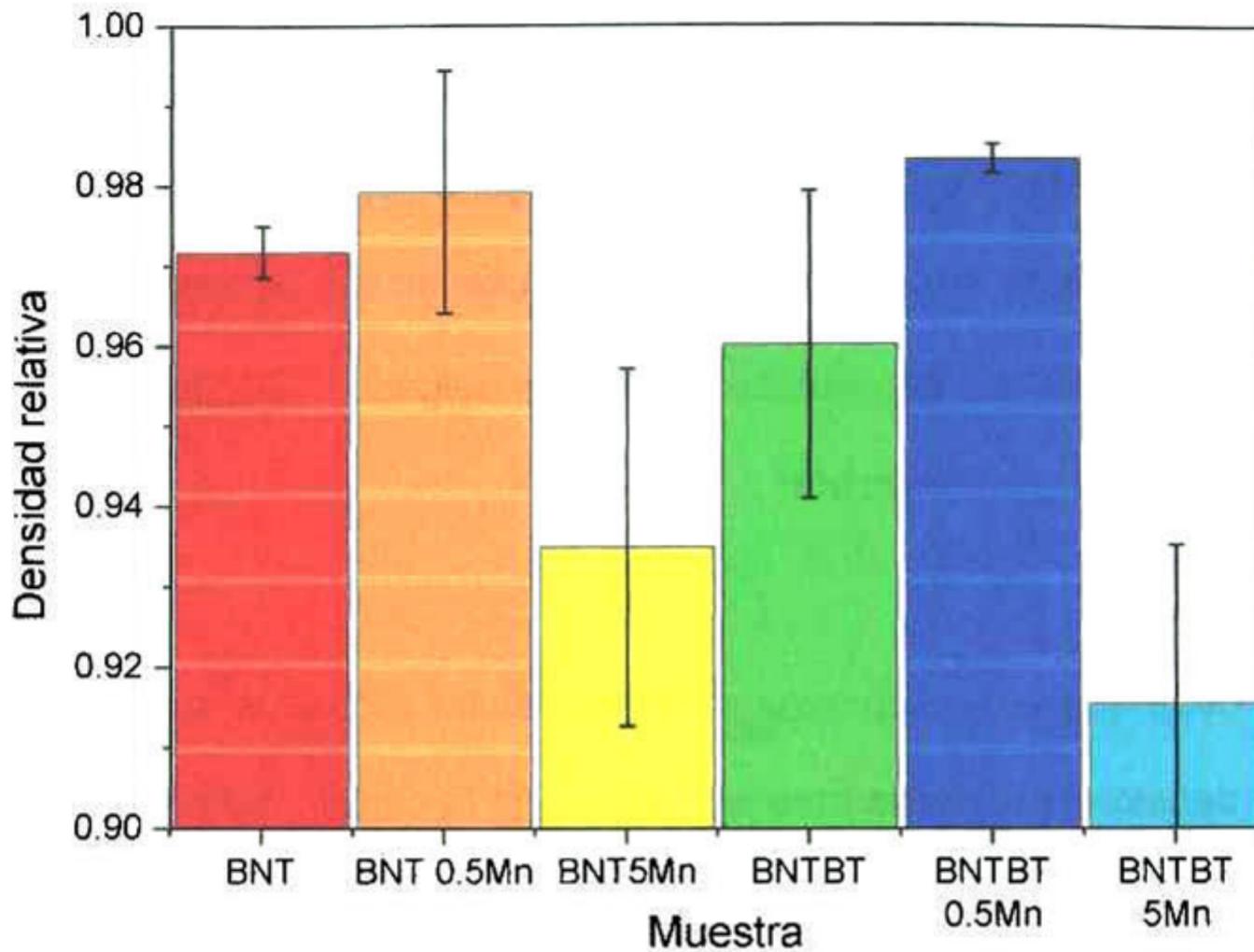
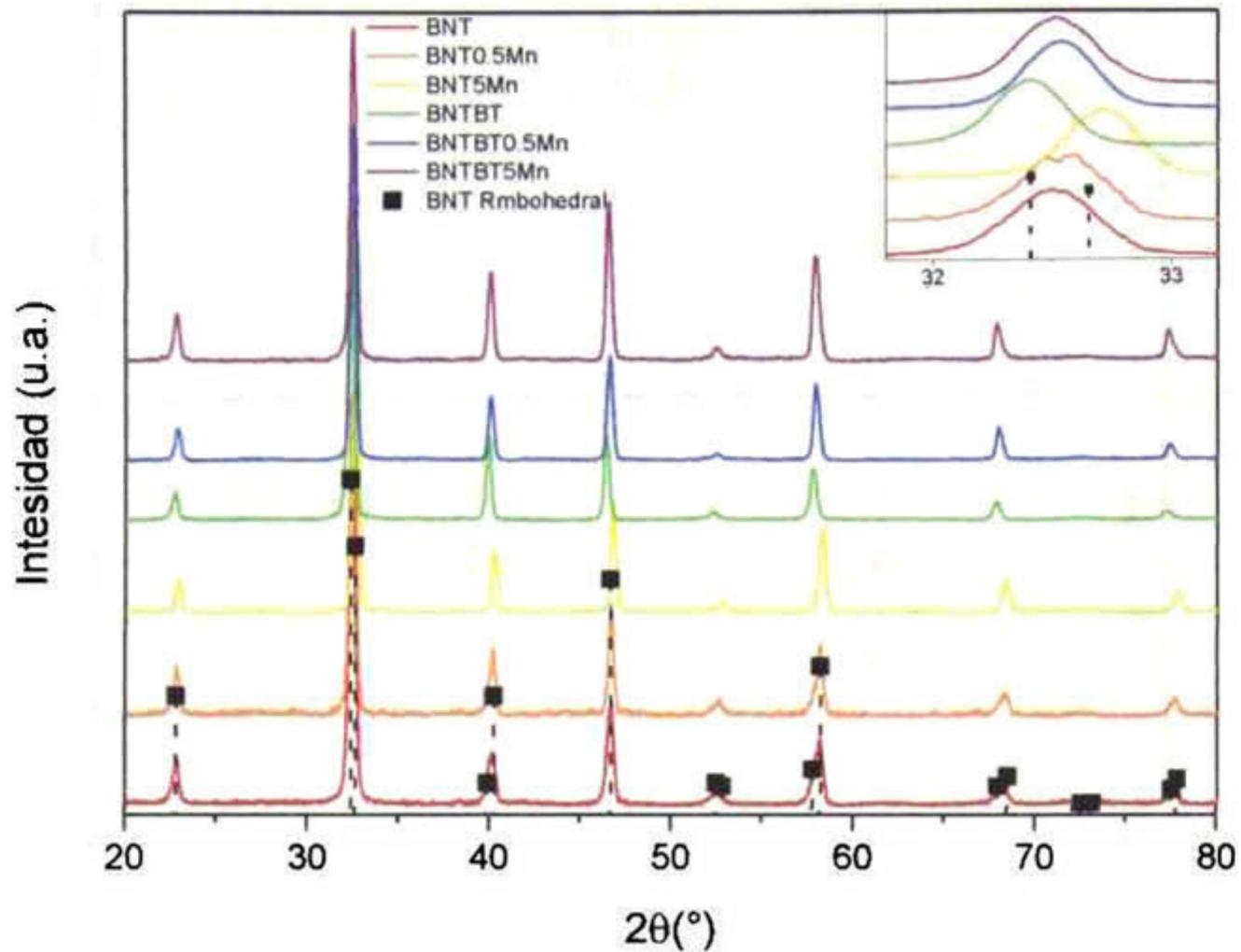


Figura 5.1 Gráfica de las densidades obtenidas de los cerámicos estequiométricos base BNT y BNTBT. Se señalan en negro las barras de error.

### 5.1.1.2 Estructura

Mediante al análisis de la estructura cristalina de los materiales es posible determinar el número de fases y los parámetros de red de estos mismos, entre otros parámetros cristalográficos, usando el análisis Rietveld. Usando este método en los difractogramas de los cerámicos, se obtuvieron los parámetros de red de las seis composiciones estequiométricas así como el porcentaje de fases romboédrica y tetragonal para el caso de los cerámicos en la MPB. En la Figura 5.2 se muestran los difractogramas tomados de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$  a las seis composiciones de cerámicos estequiométricos.



**Figura 5.2** Difractogramas de los cerámicos estequiométricos. En líneas punteadas se muestran las reflexiones del BNT romboédrica.

Se observa que en todos los cerámicos existe solo una fase, lo cual nos indica que se tratan de soluciones sólidas homogéneas sustitucionales. Existen ligeros corrimientos en  $2\theta$  dependiendo de la composición. En la Figura 5.3 se muestran las variaciones de los parámetros de red calculados por Rietveld.

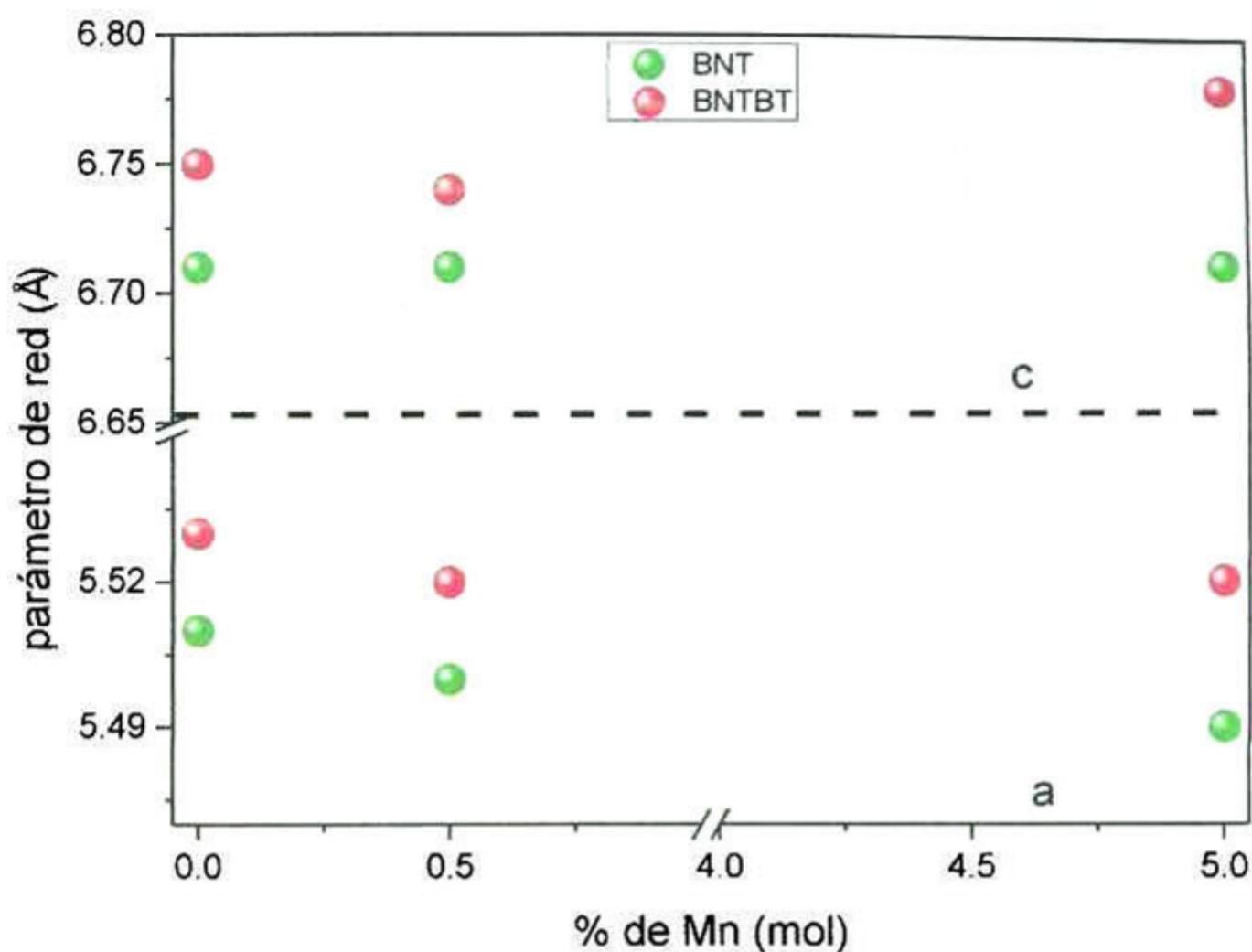


Figura 5.3 Parámetros de red a y c romboédrica, encontrados en los cerámicos estequiométrico mediante ajuste Rietveld.

Se observa que en los cerámicos BNT dopados con Mn, el parámetro de red a disminuye conforme aumenta el porcentaje de Mn con el que se dopó a la composición. Estos cambios pueden estar asociados a la sustitución de Mn en la red del BNT, ya que el Mn tiene radio iónico mucho menor que los demás iones que componen a la estructura del BNT [44]. Los corrimientos se deben a cambios en parámetros de red debido a las sustituciones que ocurren dentro de la red cristalina al dopar los cerámicos con Mn.

Sin embargo, en los cerámicos BNTBT no se observa una tendencia a la disminución o aumento clara de algún parámetro de red en función a la cantidad de Mn con que

se dopa al material. En el dopaje con bajo contenido de Mn (0.5% mol Mn) se observa que los parámetros de red tanto  $a$  como  $c$  disminuyen respecto al BNTBT sin dopar; lo cual puede deberse a sustituciones tanto en sitios  $B$  como en sitios  $A$  de la red del BNT. Para corroborar esta apreciación deben observarse las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas del material para indagar el tipo de sustituciones que pueden estarse presentando en el cristal. En el dopaje con 5% mol de Mn, se da un incremento del parámetro de red  $c$ , que puede deberse a sustituciones intersticiales que causan el alargamiento de la red.

Adicional a la difracción de rayos-X, se realizaron medidas mediante microscopía Raman para conocer cambios estructurales del BNT, ya sea por el dopaje con Mn o con Ba, que para el BNT romboédrica están reportados diversos modos; la literatura marca que para un material romboédrica como el BNT deben existir 13 modos vibracionales, para los cerámicos BNT y BNTBT se observan ocho modos vibracionales activos, los cuales van variado según el dopaje si este afecta la estructura de la perovskita. En la Figura 5.4 se muestran los espectros Raman de los cerámicos estequiométricos. En los espectros Raman se observa Figura 5.5 principalmente un cambio en el pico de alrededor de  $135\text{ cm}^{-1}$ , ya que la estructura del BNT sufre cambios cuando el Ba es añadido.

Tabla vii Modos vibracionales Raman reportados para el sistema BNT y BNTBT.

Composición	A-O	Na-O Ba-O	Ti-O	Ti-O	TiO <sub>6</sub>	TiO <sub>6</sub>
BNT[45]		146	249	281-318	542	812
BNT-xBT, $x < 6$ [46]		146	249	281	542	812

El segundo cambio más notable se ve en los cerámicos dopados con 5% mol de Mn, se observa la aparición de un tercer modo alrededor de  $690\text{ cm}^{-1}$  relacionado a las distorsiones del octaedro  $\text{TiO}_6$ ; este modo puede deberse a la integración y sustitución de Mn por el Ti en el octaedro, así reportado por Wylie-van *et al* [47]; Wylie-van reporta en su trabajo la contribución de un modo alrededor de  $610\text{ cm}^{-1}$  al ir aumentando la cantidad de Mn con la que dopa su material.

En la Tabla viii se muestran los resultados de las deconvoluciones realizadas a cada uno de los espectros Raman de los cerámicos. Se observa que en los picos alrededor de  $550\text{ cm}^{-1}$ , la diferencia entre la distancia de las intensidades principales aumenta cuando el Ba se integra en la red del BNT, la separación de estos se debe a que la molécula se hace más polar [48] esto puede explicar el mejoramiento de la respuesta ferroeléctrica del BNT al ser mezclado en solución sólida homogénea sustitucional con el  $\text{BaTiO}_3$ .

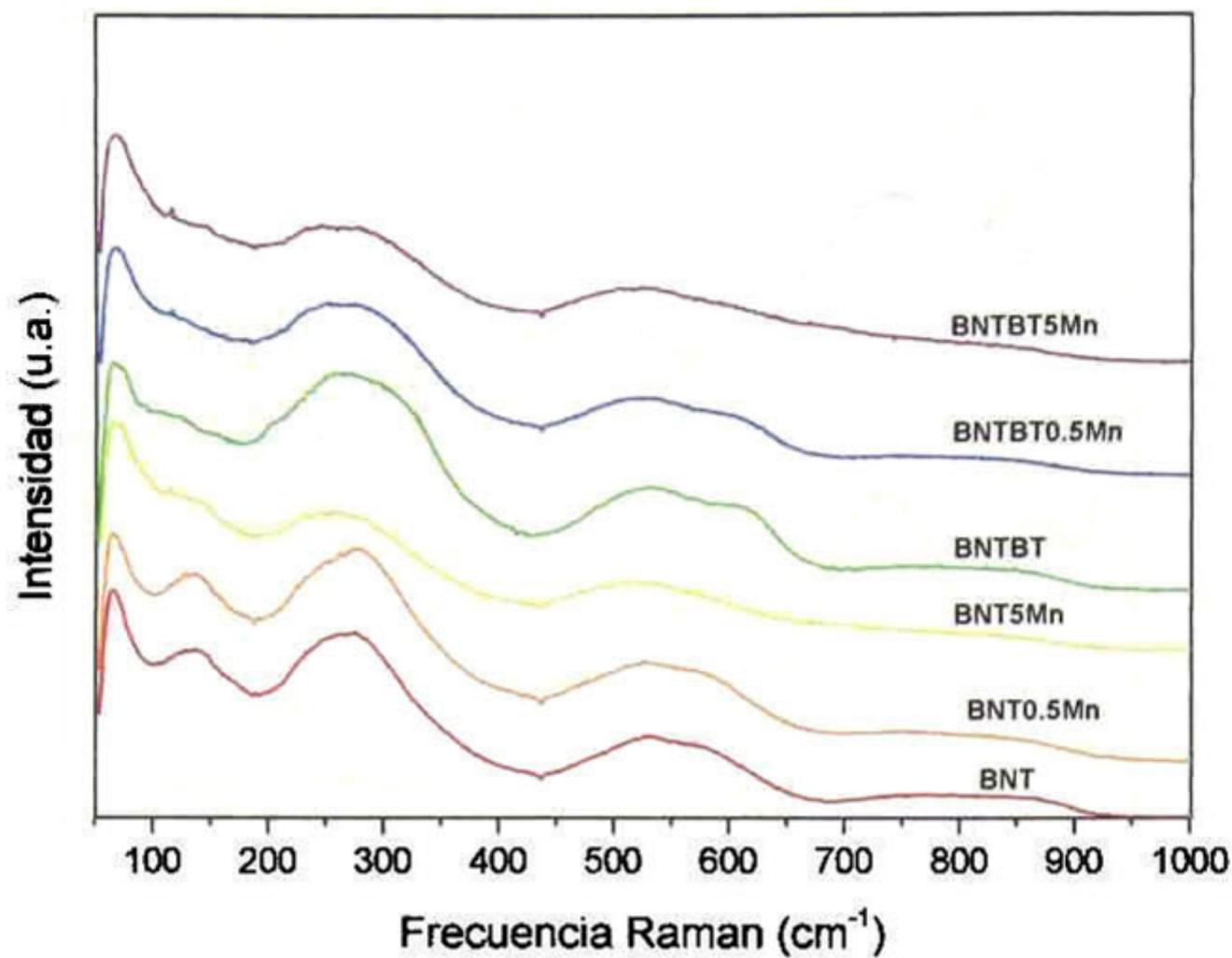


Figura 5.4 Grafica de los modos vibracionales de los cerámicos estequiométricos.

Tabla viii Modos vibracionales Raman encontrados en los cerámicos estequiométricos

Composición	A-O	Na-O Ba-O	Ti-O	Ti-O	TiO <sub>6</sub>	TiO <sub>6</sub>	TiO <sub>6</sub>	TiO <sub>6</sub>	MnO <sub>6</sub>
BNT	58	126	264	378	529	607	768	864	
BNT0.5Mn	59	124	270	393	532	593	738	834	
BNT5Mn	60	115	258	392	494	495	749	818	692
BNTBT	63	99	269	322	533	619	767	857	
BNTBT0.5Mn	63	94	235	269	526	614	770	854	
BNTBT5Mn	61	106	252	356	519	620	751	793	695

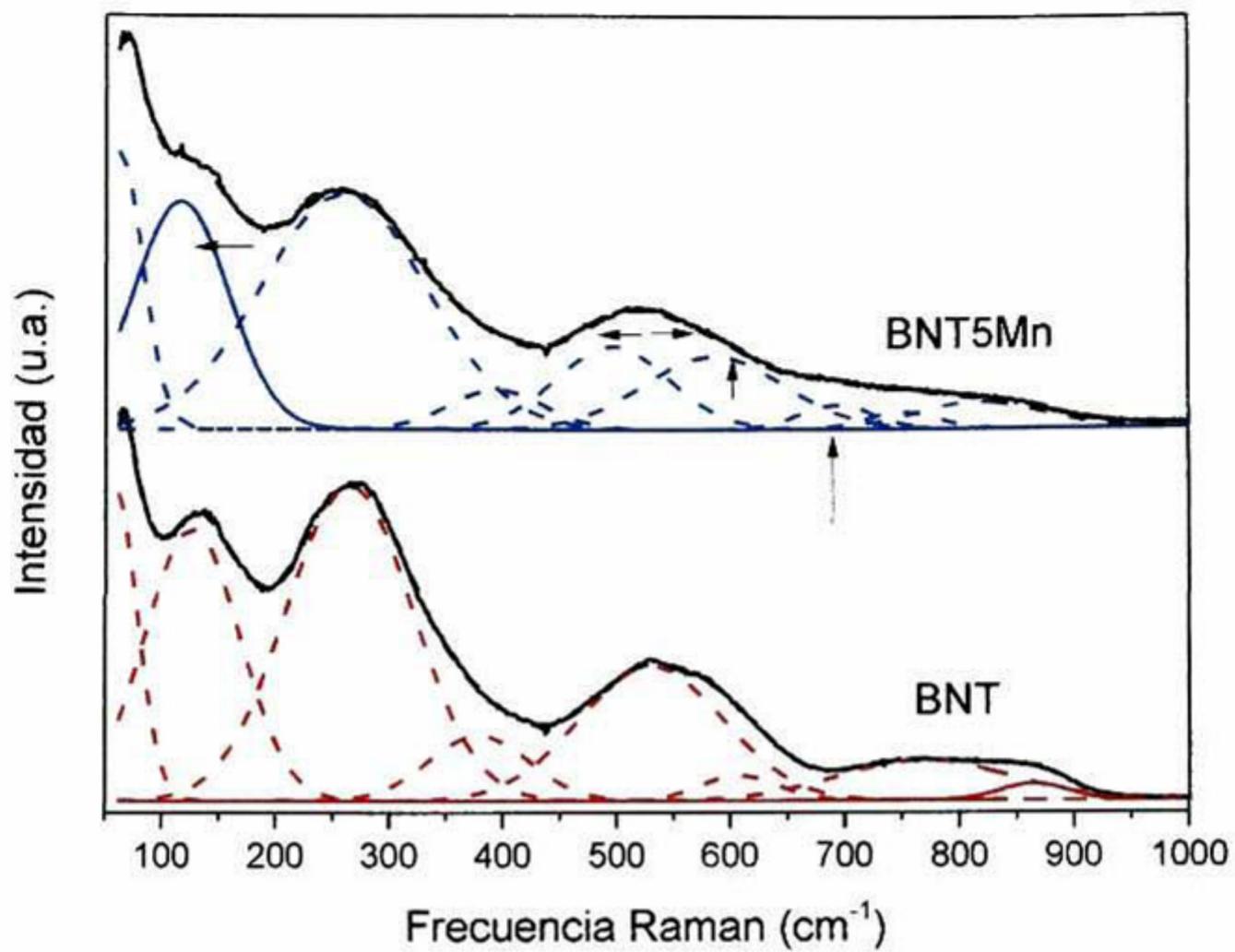


Figura 5.5 Deconvoluciones de los espectros Raman de los cerámicos estequiométricos BNT y BNT5Mn.

### 5.1.1.3 Microestructura.

Para conocer la morfología y el efecto de los dopantes en ella, se presentan imágenes SEM tomadas a los cerámicos estequiométricos en la Figura 5.6. Las imágenes presentadas corresponden a la sección transversal de cerámicos fracturados mediante esfuerzos mecánicos.

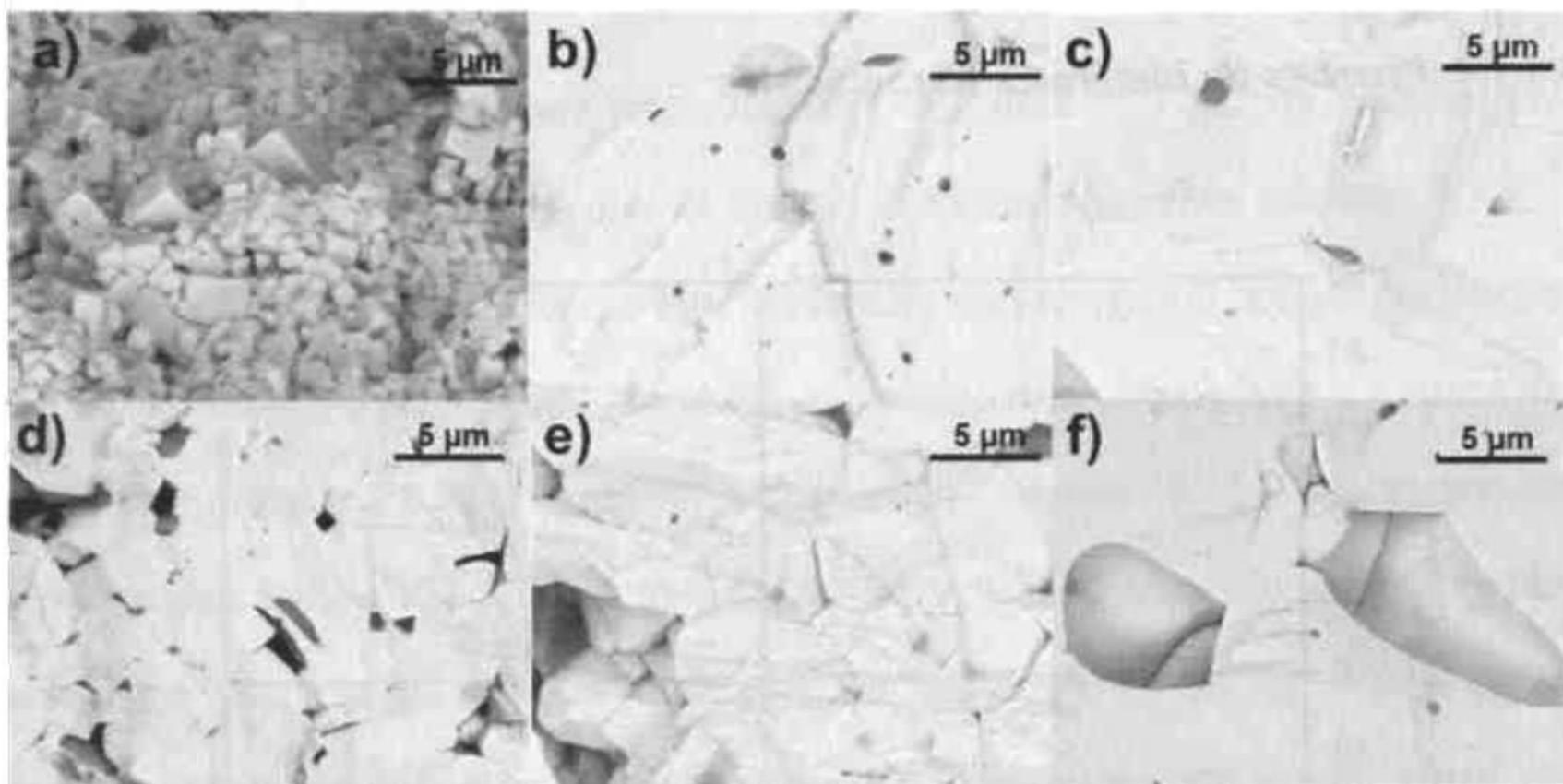


Figura 5.6 Imágenes del microscopio electrónico de barrido de la sección transversal de los cerámicos estequiométricos.

En la parte superior de la imagen, a), b), c), se presentan los cerámicos BNT, BNT0.5Mn y BNT5Mn, respectivamente. En los cerámicos, se observa como con el dopaje con Mn incrementa el tamaño de grano del BNT de  $\sim 1 \mu\text{m}$  a más de  $5 \mu\text{m}$ , por lo que el Mn participa en el incremento del tamaño de grano del cerámico, y a esto se le puede atribuir el aumento de la densidad mostrada por los mismos, sin embargo el decaimiento de la densidad en los cerámicos con 5% mol de Mn puede deberse a que los poros de estos cerámicos aumentan de tamaño generando así la disminución de la densidad. Las imágenes d), e), y f) corresponden a los cerámicos del sistema binario BNTBT, BNTBT0.5Mn y BNTBT5Mn; se observa que el grano del BNTBT (d)

es mayor comparado al BNT(a) y que en el sistema binario el tamaño de grano conforme se dopó con Mn crece de manera menos abrupta que en los cerámicos sin BaTiO<sub>3</sub>. En las imágenes b), c), d), e) y f) se observa que la fractura del grano es intergranular, esto podría verse reflejado en las propiedades mecánicas de los cerámicos que se presentaran más adelante.

#### 5.1.1.4 Pruebas de histéresis ferroeléctrica

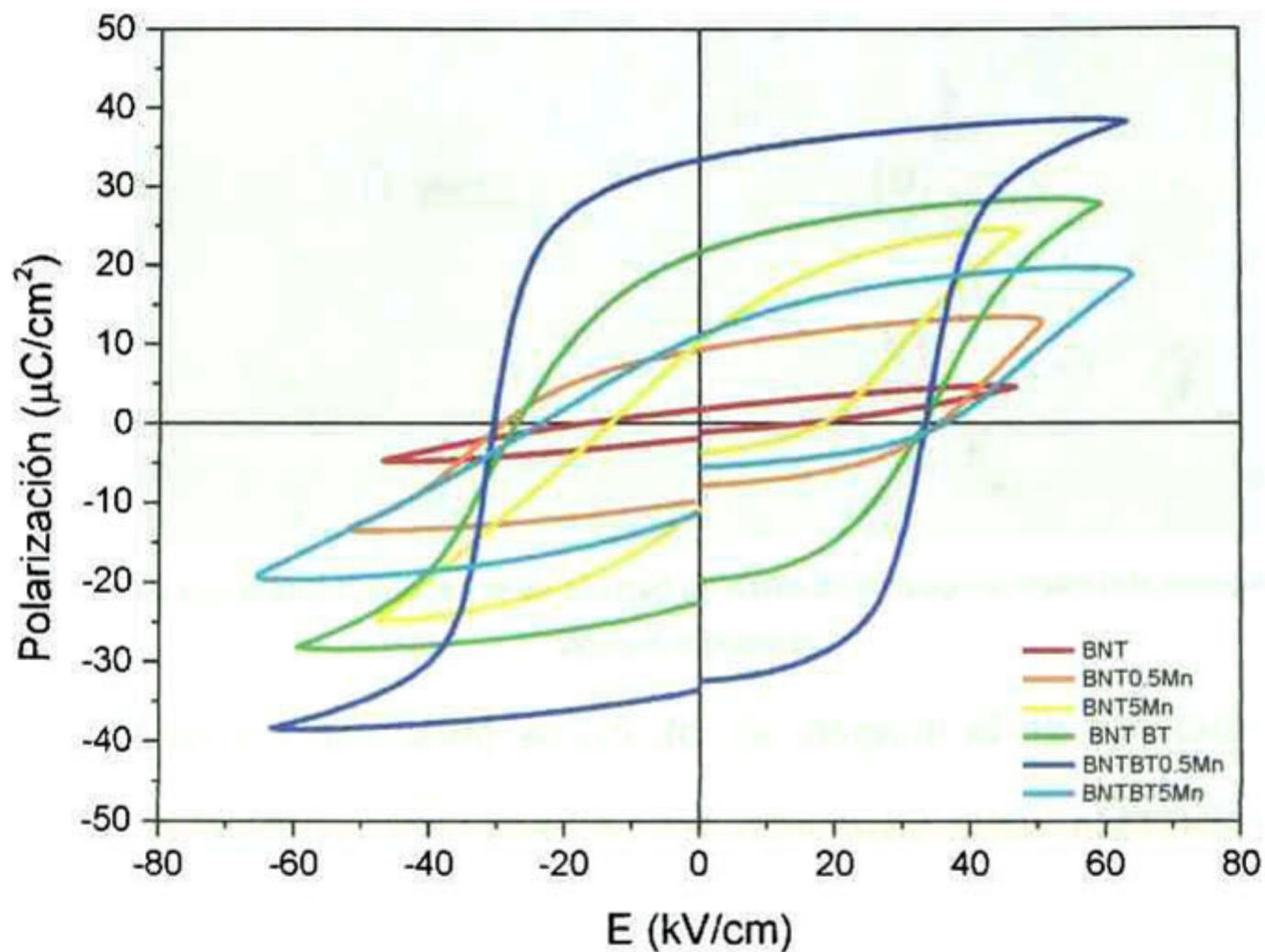


Figura 5.7 Ciclos de histéresis ferroeléctrica, realizados a los cerámicos estequiométricos.

Para conocer el comportamiento ferroeléctrico de los cerámicos BNT y BNTBT es necesario obtener la representación gráfica del cambio de polarización conforme se aplica un campo eléctrico a través del material. Estas representaciones gráficas reciben el nombre de ciclos de histéresis ferroeléctrica. Como resultado de los ciclos

de histéresis, se obtuvieron los valores de polarización máxima, polarización remanente y campo eléctrico coercitivo. En la Figura 5.7 se muestran las curvas de histéresis de los cerámicos estequiométricos.

La polarización remanente se mide en el punto de campo eléctrico aplicado y el campo eléctrico coercitivo se mide en el punto cero de polarización del sistema,

Se observó que para los cerámicos de BNT dopados con Mn, la polarización remanente aumentó a la vez que el campo eléctrico coercitivo disminuyó, esto conforme al aumento del dopaje de Mn. Fenómeno que no ocurrió con los cerámicos BNTBT. En estos, el dopaje con Mn al 5% mol afectó negativamente a los ciclos de histéresis, generando que tanto la polarización máxima como la remanente disminuyeran, dando como resultado la disminución de la polarización remanente por debajo del valor obtenido para el BNTBT sin dopar. Este decrecimiento de la polarización, puede deberse a que los iones de Mn están entrando en sustitución de elementos con menor valencia, lo cual podría indicar que el Mn cambia a una menor valencia, ya sea  $Mn^{3+}$  o  $Mn^{2+}$ , producto de los tratamiento térmicos a los que es sometido. Si el Mn cambia a una menor valencia, sustituyendo a un elemento con mayor valencia, este podría estar entrando tanto en sitios de  $Bi^{3+}$  como en sitios de  $Ti^{4+}$ , explicando así la disminución de la polarización.

### **5.1.1.5 Propiedades dieléctricas**

#### 5.1.1.5.1 Constante dieléctrica

Como se mencionó anteriormente, la permitividad es una constante física que describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio [49]. La

permitividad está determinada por la tendencia de un material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material.

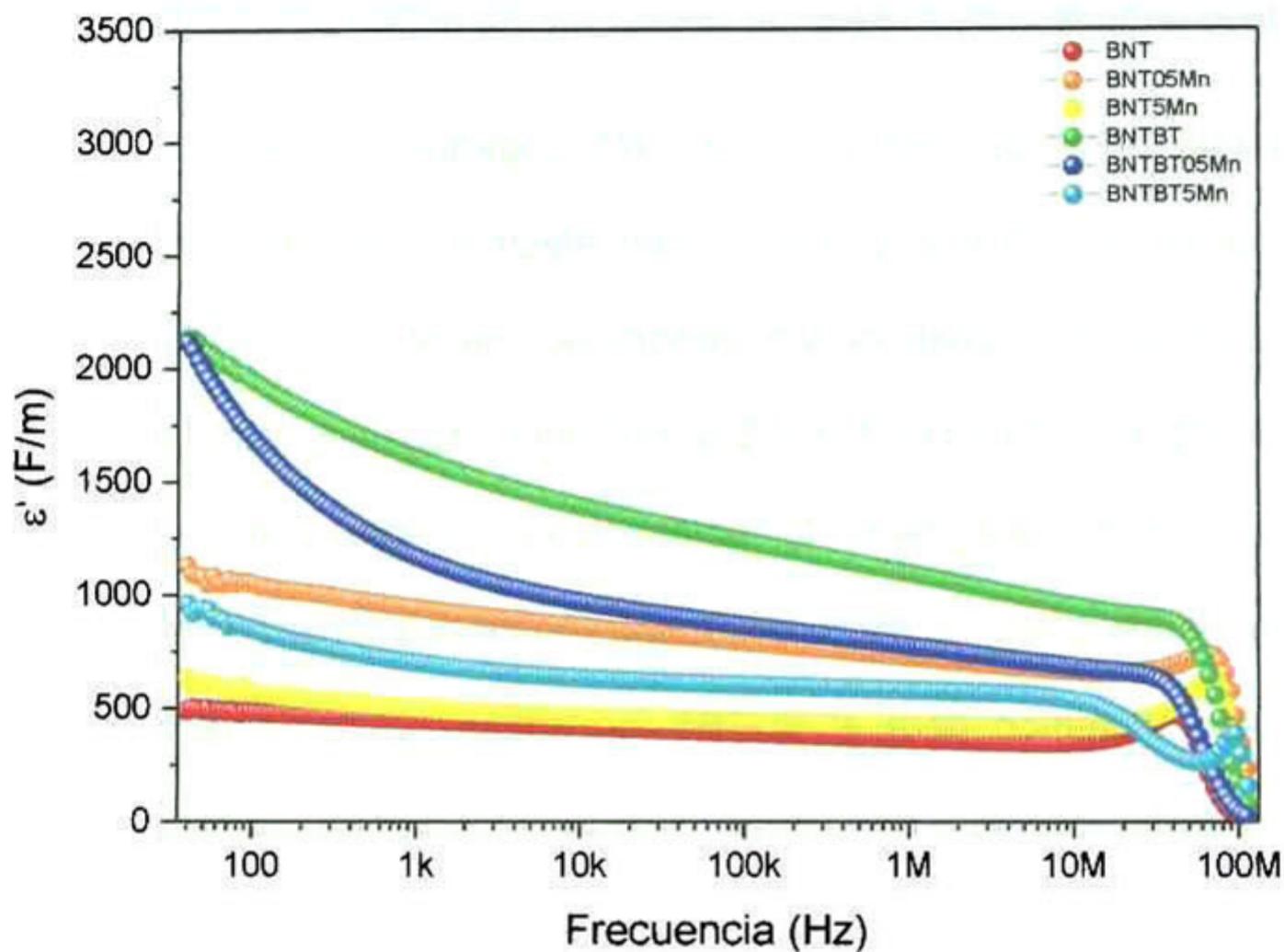


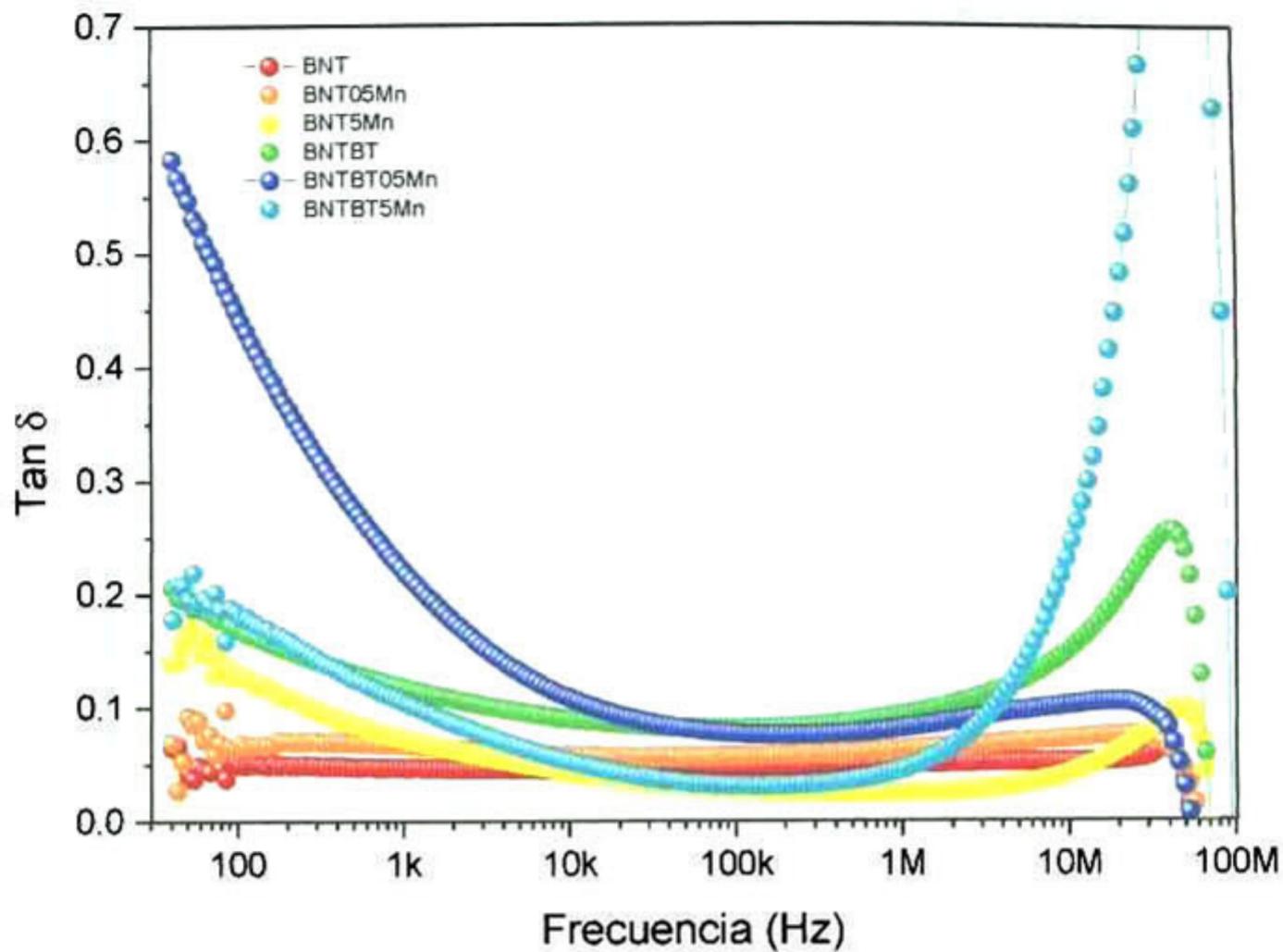
Figura 5.8 Grafica de la permitividad en función de la frecuencia a temperatura ambiente de los cerámicos estequiométricos.

La permitividad es a menudo también llamada constante dieléctrica y es una medida importante en los materiales ferroeléctricos. En la Figura 5.8 se observa la gráfica de la constante dieléctrica para los cerámicos estequiométricos; en ella se muestra la variación de esta propiedad conforme cambia la frecuencia a la que se envía el campo eléctrico. En general, por composición y dopaje no se presentó alguna tendencia en los cerámicos respecto a la constante dieléctrica. En los cerámicos BNT, al dopar con

0.5% mol de Mn, se observó un incremento de la constante dieléctrica, de 437 a 946 medidos a 1 kHz, sin embargo al dopar con 5% mol de Mn el valor decayó a 503, lo cual es un indicador de que cuando se dopa el BNT con 5% mol de Mn este se encuentra participando en rol de dopante aceptor (el cual tiene características de disminución de propiedades dieléctricas y ferroeléctricas). Debido a que tanto la polarización remanente como la constante dieléctrica bajan en la composición del BNT5Mn respecto al BNT0.5Mn, el Mn podría estar desempeñando el papel de un dopante aceptor, lo cual indica que se encuentra con valencias por debajo del  $Mn^{4+}$ , es decir  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{2+}$ . En los cerámicos BNTBT el dopaje con Mn disminuye el valor de la constante dieléctrica, asociando este efecto a que el Mn es un dopante aceptor.

### 5.1.1.5.2 Pérdida dieléctrica

Cuando aplicamos una corriente alterna a un dieléctrico perfecto, la corriente adelantará al voltaje en  $90^\circ$ , sin embargo debido a las pérdidas, la corriente adelanta el voltaje en solo  $90^\circ - \delta$ , siendo  $\delta$  el ángulo de pérdida dieléctrica. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase en el ángulo de pérdida dieléctrica se pierde energía o potencia eléctrica, generalmente en forma de calor. A continuación, en la Figura 5.9 se muestran las curvas de las pérdidas dieléctricas de los cerámicos estequiométricos.



**Figura 5.9** Grafica de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia del campo aplicado, temperatura ambiente.

En general los valores de pérdida dieléctrica a 1 kHz, son menores que los reportados en el artículo de revisión de Panda *et al*[24]. En los cerámicos BNT, el efecto del dopaje con Mn se vio reflejado en el aumento de la pérdida dieléctrica de 0.05 a 0.07. En los cerámicos BNTBT el dopaje con Mn dio como resultado un aumento de 0.11 para el BNTBT sin dopar a 0.22 para el BNTBT0.5Mn, bajando a 0.10 al incorporar el 5% mol de Mn. El comportamiento de la pérdida dieléctrica cuando se aumenta la cantidad de Mn como dopante al material es una característica más de que el Mn con 5% mol, como dopante, ejerce el papel de dopante aceptor en el ferroeléctrico, como se mencionó en la sección pasada.

### 5.1.1.6 Propiedades mecánicas

Una característica interesante en los materiales cerámicos son sus propiedades mecánicas, tales como dureza, módulo de elasticidad y tenacidad a la fractura. Las propiedades mecánicas deben ser analizadas para poder evaluar la resistencia del material en aplicaciones futuras.

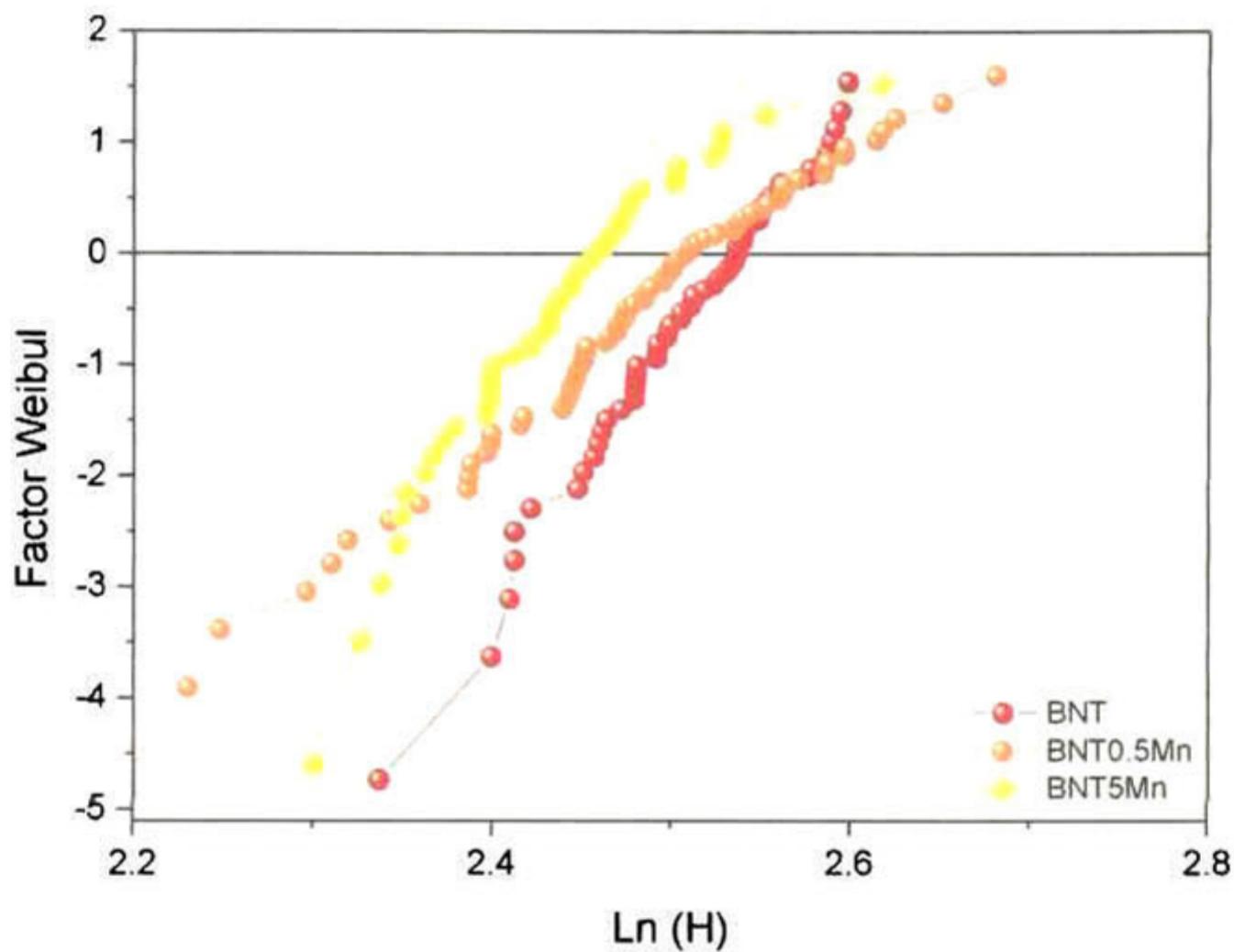


Figura 5.10 Gráfica del análisis weibull de la dureza de los cerámicos BNT.

En este trabajo se obtuvo la dureza de las seis composiciones mediante el método de nanoindentación usando la técnica de análisis propuesta por Oliver y Pharr [36]. En la Figura 5.10 y la Figura 5.11 se presentan los resultados de dureza de las seis composiciones, analizados usando la estadística Weibull [50][51]. En los cerámicos BNT dopados con Mn se observó, que la dureza incrementó conforme incrementó la

cantidad de dopaje con Mn. Los resultados de dureza fueron 12.55, 12.3 y 11.6 GPa para el BNT, BNT0.5Mn y BNT5Mn, respectivamente.

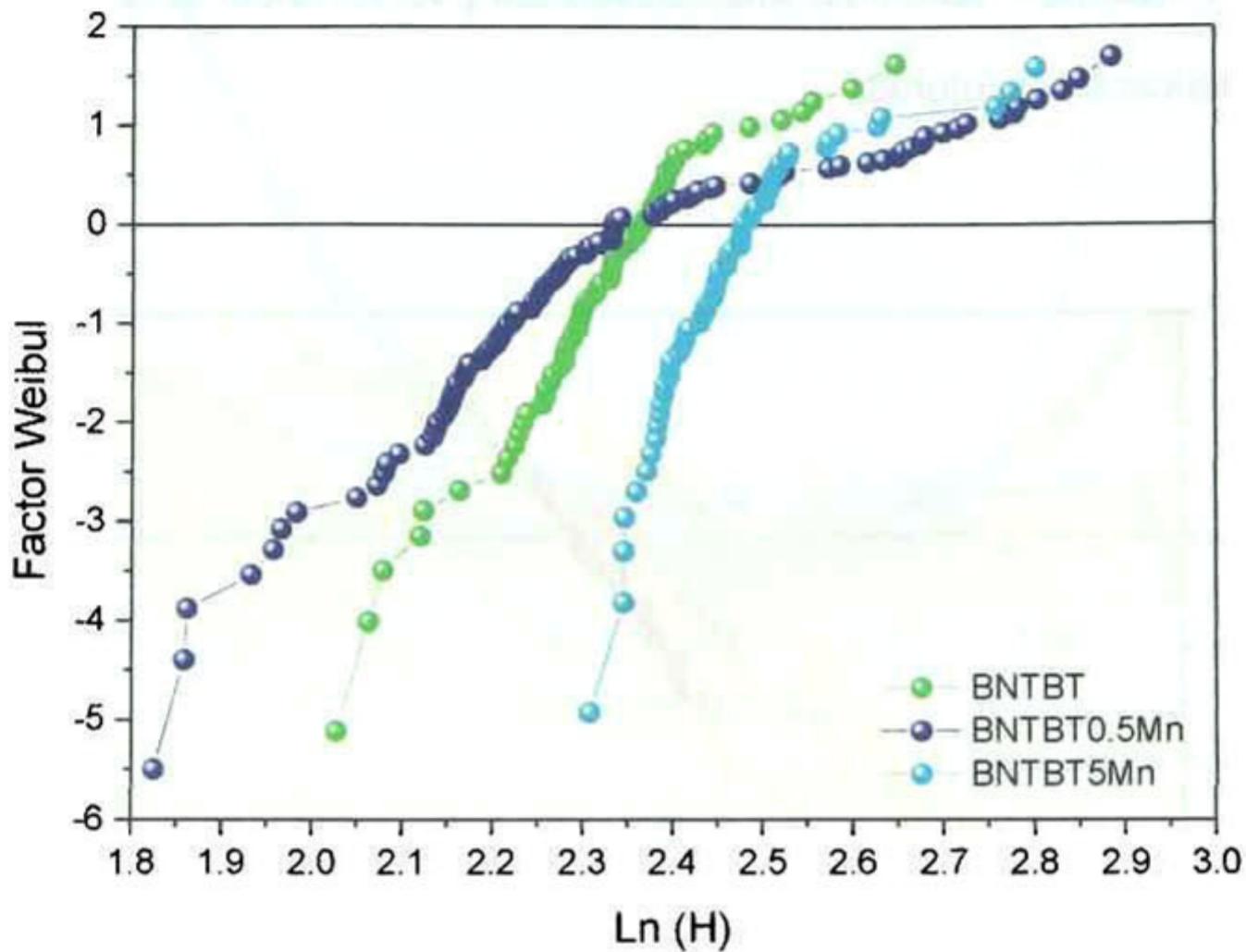


Figura 5.11 Gráfica del análisis weibull de la dureza de los cerámicos BNTBT.

Se observó el decrecimiento de la dureza conforme se fue añadiendo Mn al BNT; esto puede deberse a que la sustitución del Mn en la red del BNT hace que el material cambie sus propiedades mecánicas, ocasionado por el cambio de parámetro de red o por los cambios producidos en las propiedades físico-químicas del material. Por otra parte, se obtuvo el módulo de elasticidad y la dureza de los cerámicos estequiométricos. El módulo de elasticidad se obtuvo mediante el método de Hertz, analizando la curva de carga de cada indentación.

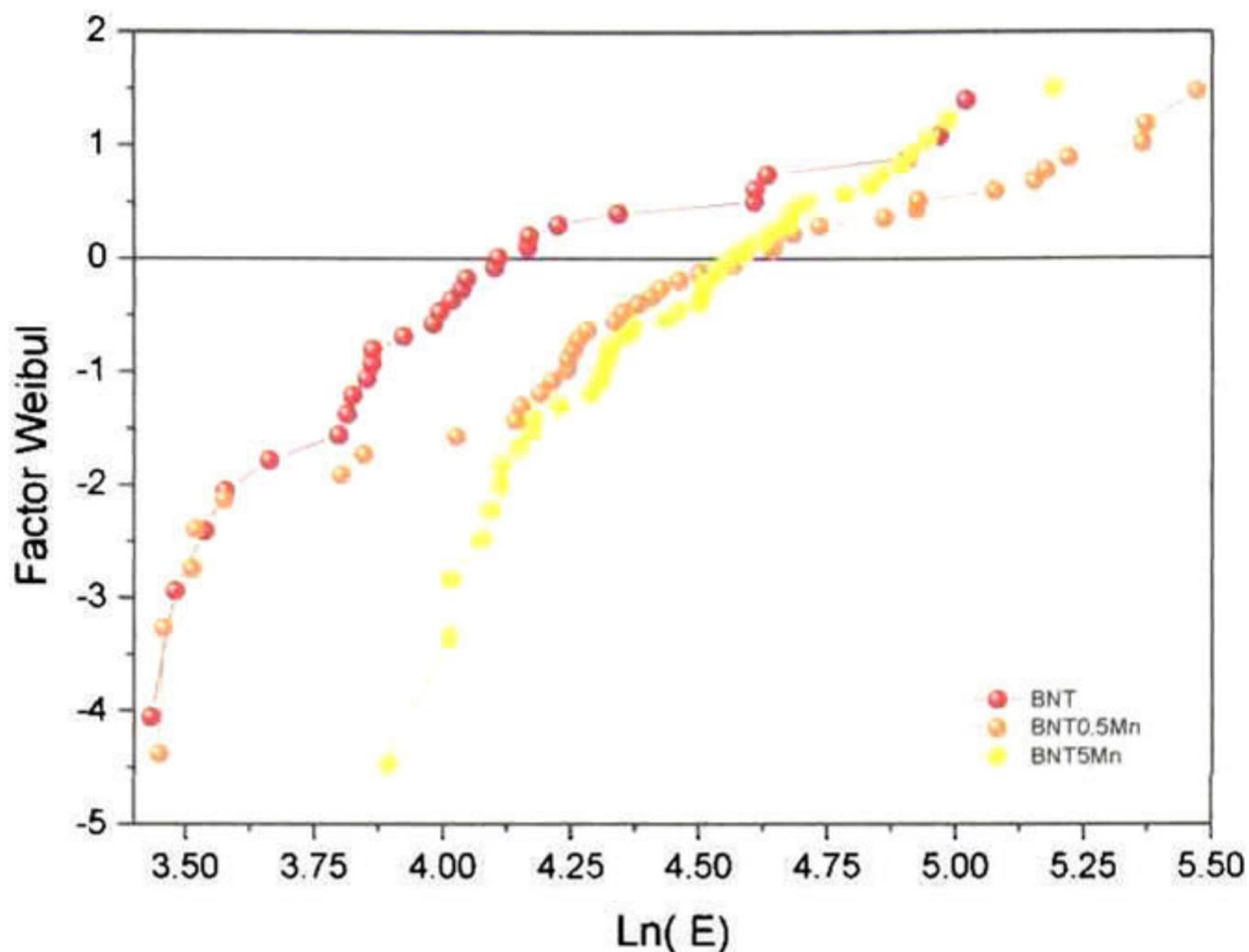


Figura 5.12 Gráfica del análisis weibull del módulo reducido de los cerámicos BNT.

En la Figura 5.12 y la Figura 5.13 se muestran las gráficas del logaritmo natural del factor Weibull en función del logaritmo natural del módulo de elasticidad, calculado según se explica en el capítulo de metodología. Se observa que el módulo de elasticidad aumenta en función del dopaje con Mn y a su vez aumenta con la adición de BaTiO<sub>3</sub>. Los valores del módulo de elasticidad y de dureza se dan en la Tabla ix Valores de las propiedades mecánicas medidas mediante nanoindentación.

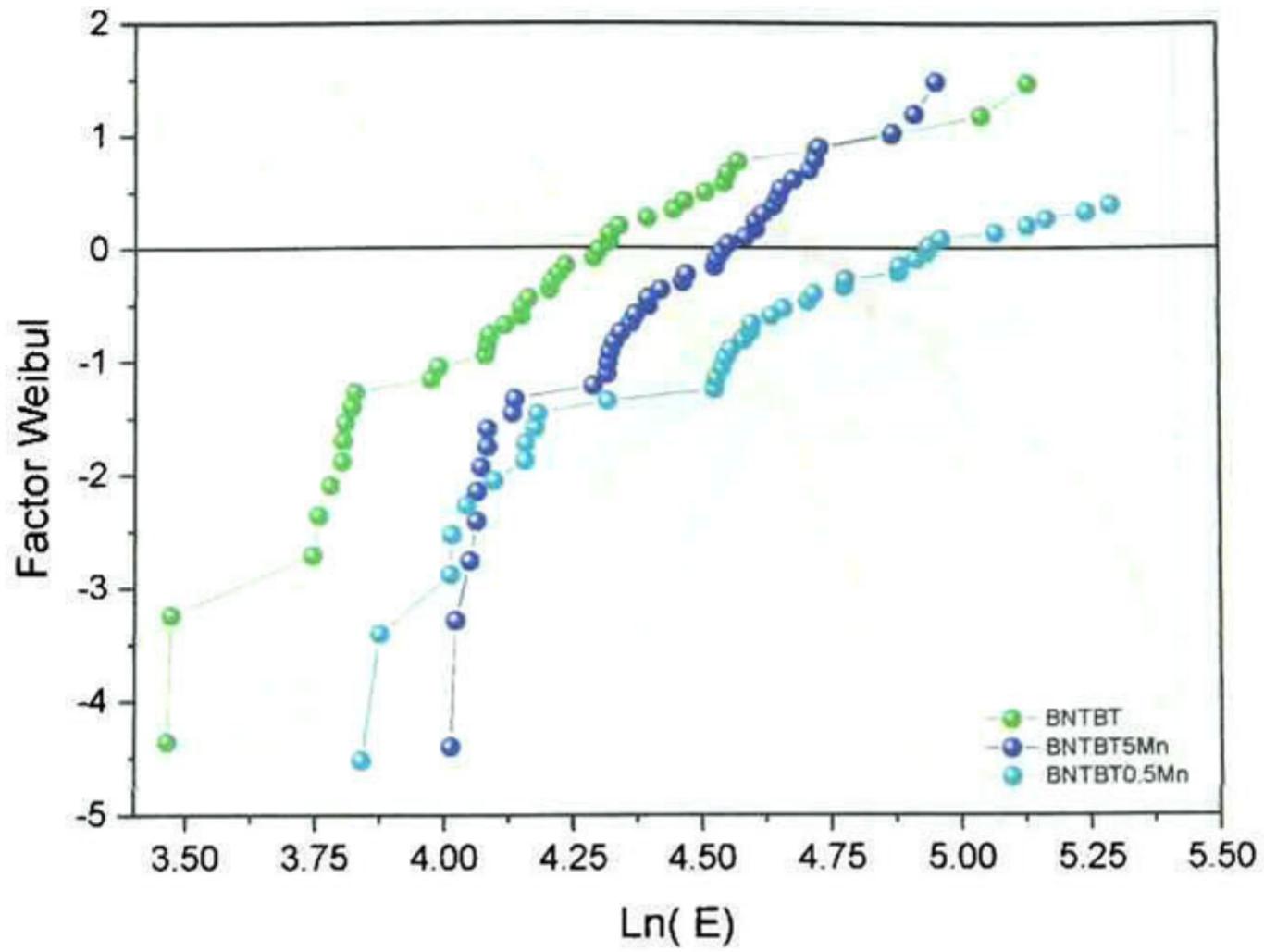


Figura 5.13 Gráfica de análisis weibull del módulo reducido de los cerámicos BNTBT.

Tabla ix Valores de las propiedades mecánicas medidas mediante nanoindentación.

Composición	Dureza (GPa)	E*(GPa)
BNT	12.6	60
BNT0.5Mn	12.2	96
BNT5Mn	11.6	98
BNTBT	10.6	75
BNTBT0.5Mn	10.4	94
BNTBT5Mn	12.0	139

### 5.1.2 Dureza Vickers

Se realizaron indentaciones Vickers a tres muestras cerámicas, BNT, BNTBT y BNTBT0.5Mn para observar el comportamiento en esta propiedad mecánica debido al dopaje con BaTiO<sub>3</sub> y con Mn.

Se muestran los resultados de la Dureza obtenida por Vickers y el valor de la tenacidad a la fractura en la Tabla x .

Tabla x valores de dureza y tenacidad a la fractura de los cerámicos BNT, BNTBT, BNTBT0.5Mn.

Composición	Dureza HV (GPa)	K <sub>ic</sub> (MPam <sup>1/2</sup> )
BNT	5.34	7.06
BNTBT	4.44	6.39
BNTBT0.5Mn	3.97	9.82

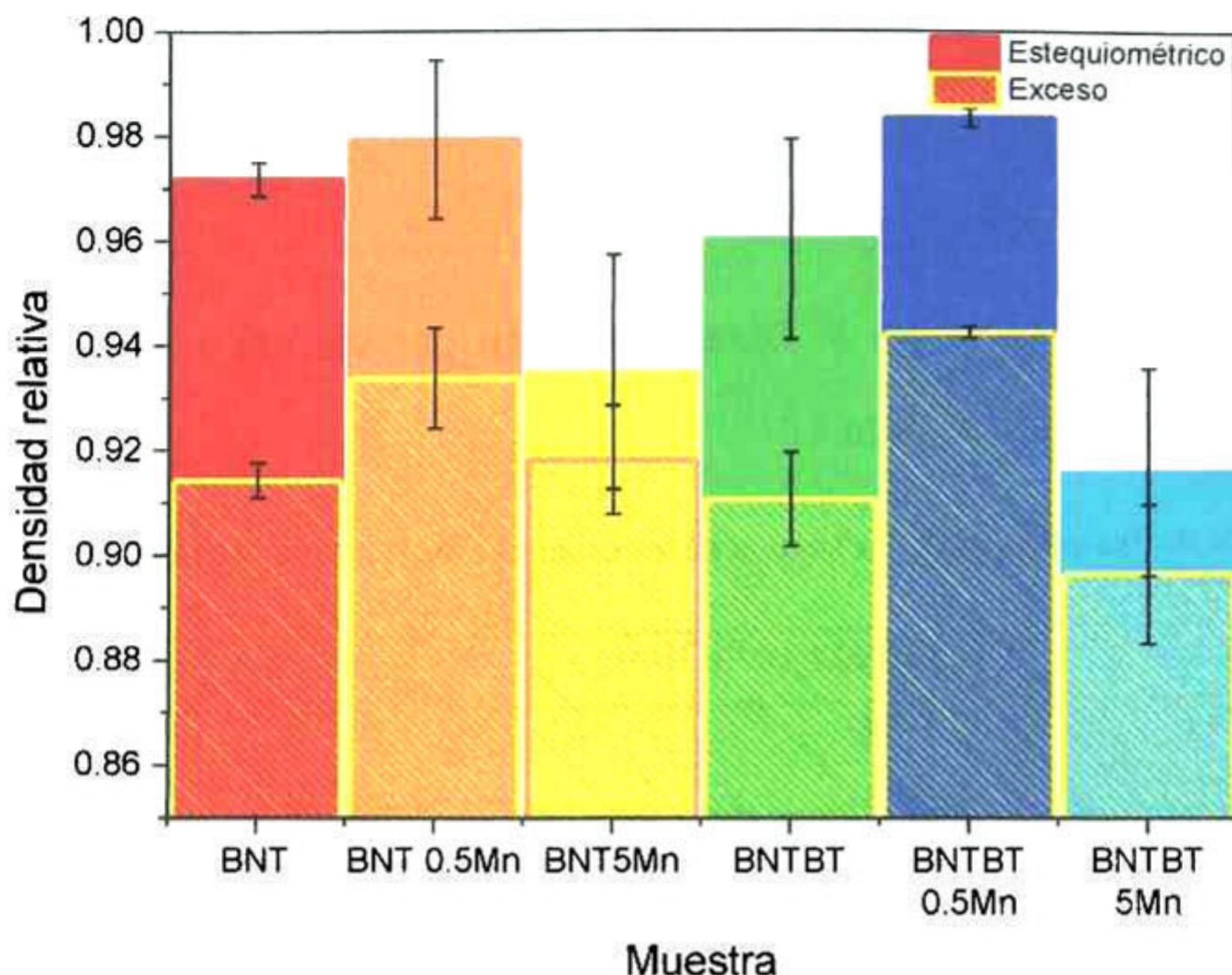
Se observa que el valor de la tenacidad a la fractura es mayor en los cerámicos con mayor porcentaje de fase romboédrica, los valores se muestran en la sección de cerámicos con exceso de Bi y Na (5.1.3.2).

### 5.1.3 Cerámicos con exceso de Bi y Na

#### 5.1.3.1 Densidad

Los resultados de densidad de todos los cerámicos sinterizados se muestran en la a fin de establecer las diferencias y comparar las densidades de los cerámicos estequiométricos con las densidades de los cerámicos con exceso de Bi y Na.

Los valores que corresponden a los cerámicos estequiométricos se observan en color verde y los cerámicos con exceso de Bi y Na se observan en amarillo.



**Figura 5.14** Gráfica de las densidades obtenidas de los cerámicos estequiométricos, comparados con los cerámicos fabricados con exceso de Bi y Na( textura en amarillo), base BNT y BNTBT. Se señalan en negro las barras de error.

A partir de la se puede observar que la densidad de los cerámicos con exceso de Bi y Na es menor en todas las composiciones, tanto en la fase pura como en el sistema binario. En este conjunto de muestras las composiciones dopadas con 0.5% mol de Mn presentaron también las densidades más altas, aunque los valores quedaron por debajo de las composiciones que no cuentan con excesos de Bi y Na. Por lo que el dopaje con 0.5% mol de Mn incrementa la densificación de los cerámicos BNT y BNTBT estequiométricos y con exceso de Bi y Na, que puede deberse a la disminución de la temperatura de sinterización al añadir Mn.

### 5.1.3.2 Estructura

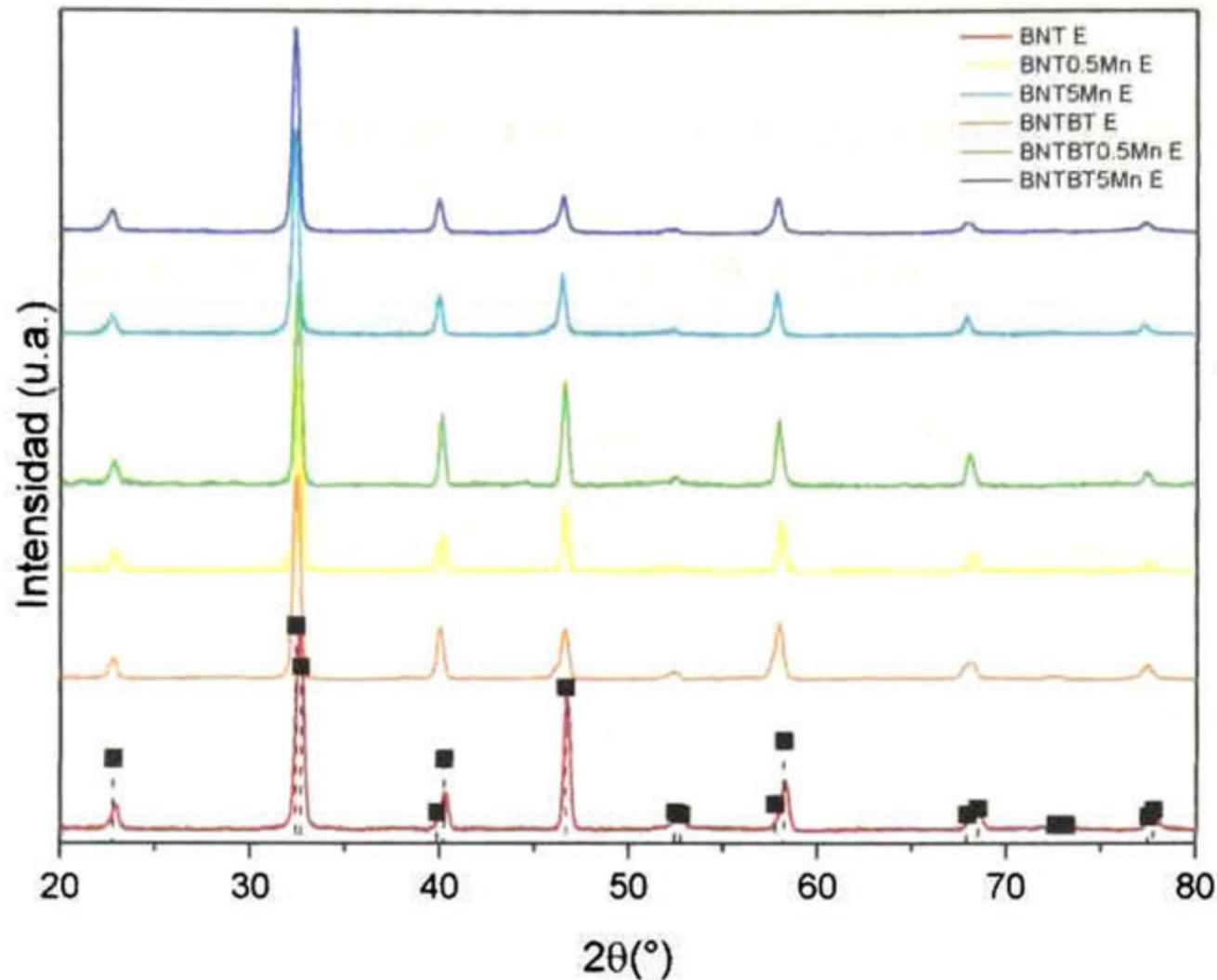


Figura 5.15 Difractogramas obtenidos mediante DRX de los cerámicos con exceso de Bi y Na.

En la Figura 5.15 se muestran los difractogramas para los cerámicos con excesos de Bi y Na, resultado de la síntesis señalada en el capítulo de metodología.

En todos los difractogramas se observan los picos de las reflexiones debidas a solo una fase, lo cual indica que, en los cerámicos, tanto el  $\text{BaTiO}_3$  como el Mn se incorporaron dentro de la red del BNT; la incorporación del Mn en la red del BNT causó el decrecimiento de los parámetros de red y la incorporación del  $\text{BaTiO}_3$  causó un ligero incremento de los mismos.

En la Tabla xi se reportan los porcentajes de fases romboédrica y tetragonal, en porcentaje en peso, de las composiciones del sistema binario BNTBT dopado con Mn, en cerámicos estequiométricos y con exceso de Bi y Na.

Tabla xi Porcentaje de fases encontradas mediante ajustes con análisis Rietvel

Composición	Estequiométricos		Exceso de Bi y Na	
	%Romboédrica	% Tetragonal	%Romboédrica	% Tetragonal
	(wt)	(wt)	(wt)	(wt)
BNTBT	92	8	94	6
BNTBT0.5Mn	100	0	49	51
BNTBT5Mn	96	4	75	25

En la Tabla xii se reportan los parámetros de red de las 12 composiciones de cerámicos estudiados en el trabajo, obtenidos mediante Rietveld con el software GSAS®.

En la Figura 5.16 se muestran los espectros Raman de los cerámicos con exceso de Bi y Na. En la Tabla xiii se muestra la comparación de los modos Raman encontrados mediante deconvoluciones en los cerámicos estequiométricos y los cerámicos con exceso de Bi y Na; se observa que los valores de los modos vibracionales de ambos conjuntos de cerámicos no presentan cambios significativos, por lo que el exceso de Bi y Na no tiene influencia en los enlaces moleculares de las composiciones.

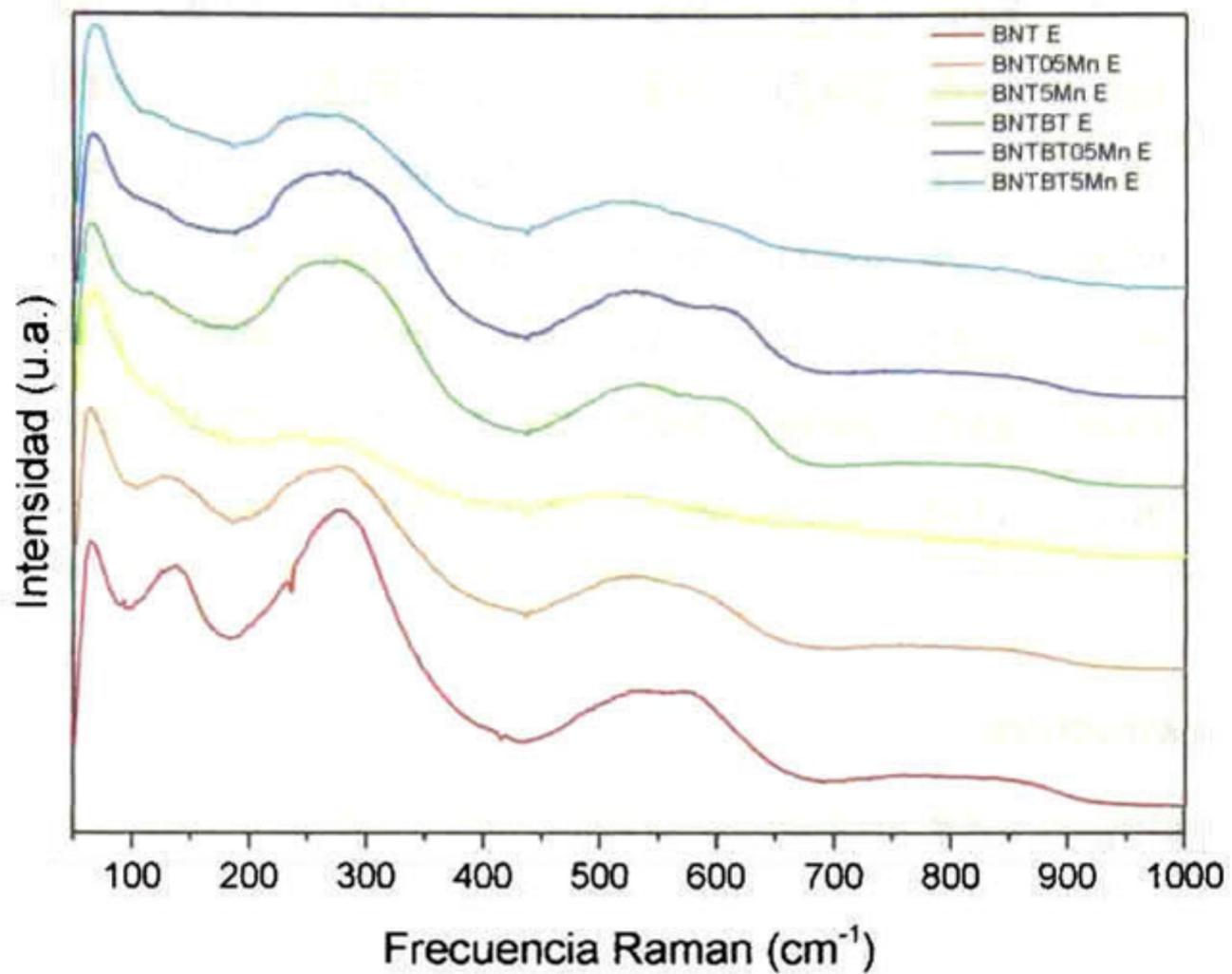


Figura 5.16 Espectros Raman de los cerámicos con exceso de Bi y Na.

Tabla xii Parámetros de red de las diferentes fases, encontrados mediante el análisis Rietveld.

Composición	Estequiométricos				Exceso de Bi y Na			
	Romboédrica		Tetragonal		Romboédrica		Tetragonal	
	a	c	a	c	a	c	a	c
BNT	5.51	13.42	--	--	5.50	13.41	--	--
BNT0.5Mn	5.50	13.42	--	--	5.50	13.45	--	--
BNT5Mn	5.49	13.42	--	--	5.52	13.55	--	--
BNTBT	5.53	13.51	4.06	4.19	5.52	13.44	3.74	3.86
BNTBT0.5Mn	5.52	13.49	--	--	5.50	12.74	3.90	3.94
BNTBT5Mn	5.52	13.56	3.86	4.97	5.51	13.47	3.95	3.98

Tabla xiii Modos vibracionales Raman de los cerámicos con exceso de Bi y Na.

Composición	A-O	Ba-O	Ti-O	Ti-O	TiO6	TiO6	TiO6	TiO6	MnO6
BNT	59.61	128.64	259.73	281.63	543.16	590.55	754.11	847.55	
BNT05Mn	58.41	122.5	269	396.2	527.5	602.11	720.6	827.1	
BNT5Mn	65.92	76	238.11	314.6	517.59	584.75	757.1	823.43	667.697
BNTBT	60.57	100.2	272.04	409.9	535.2	617.38	776.9	862.6	
BNTBT05Mn	66.42	83.77	236.06	282.7	531.07	616.32	774.47	859.11	
BNTBT5Mn	65.03	101.23	257.5	349.02	521.9	616.76	742.02	787.53	687.04

#### 5.1.4 Microestructura.

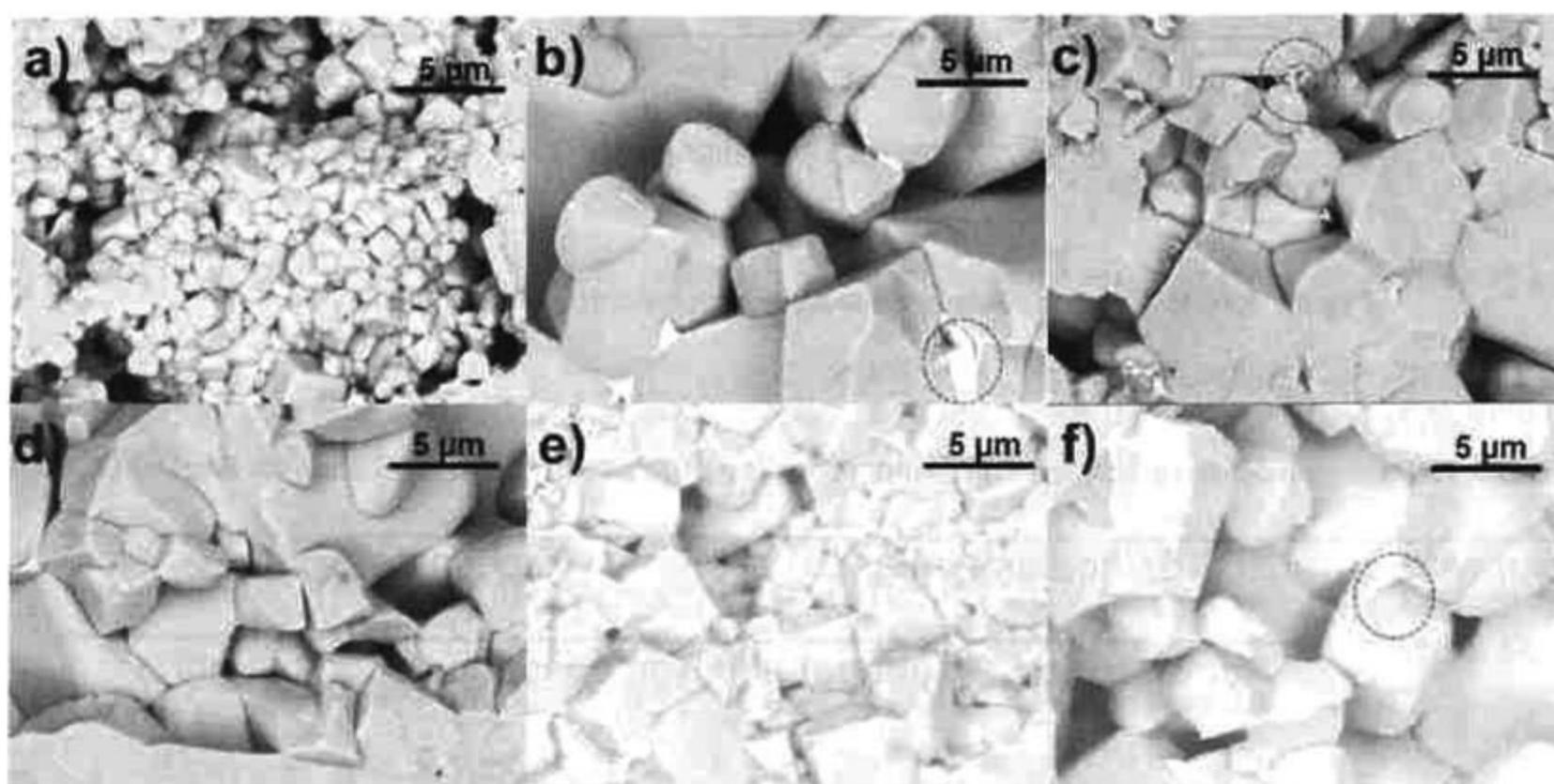


Figura 5.17 Imágenes del microscopio electrónico de barrido. Sección transversal de los cerámicos con exceso de Bi y Na.

En la Figura 5.17 se muestran las imágenes de los cerámicos con exceso de Bi y Na, a), b) y c) BNT, BNT0.5Mn y BNT5Mn, respectivamente. En las imágenes obtenidas por SEM que se muestran en la Figura 5.17 de los cerámicos con exceso de Bi y Na se observa que el tamaño de grano es menor que en los cerámicos

estequiométricos. Adicionalmente se observa que, en todos los cerámicos la fractura es intragranular y que existe la presencia de fases secundarias, que probablemente se deben a la contaminación del material con Al que proviene del vial donde se efectuó la molienda de polvos.

### 5.1.5 Pruebas de histéresis ferroeléctrica

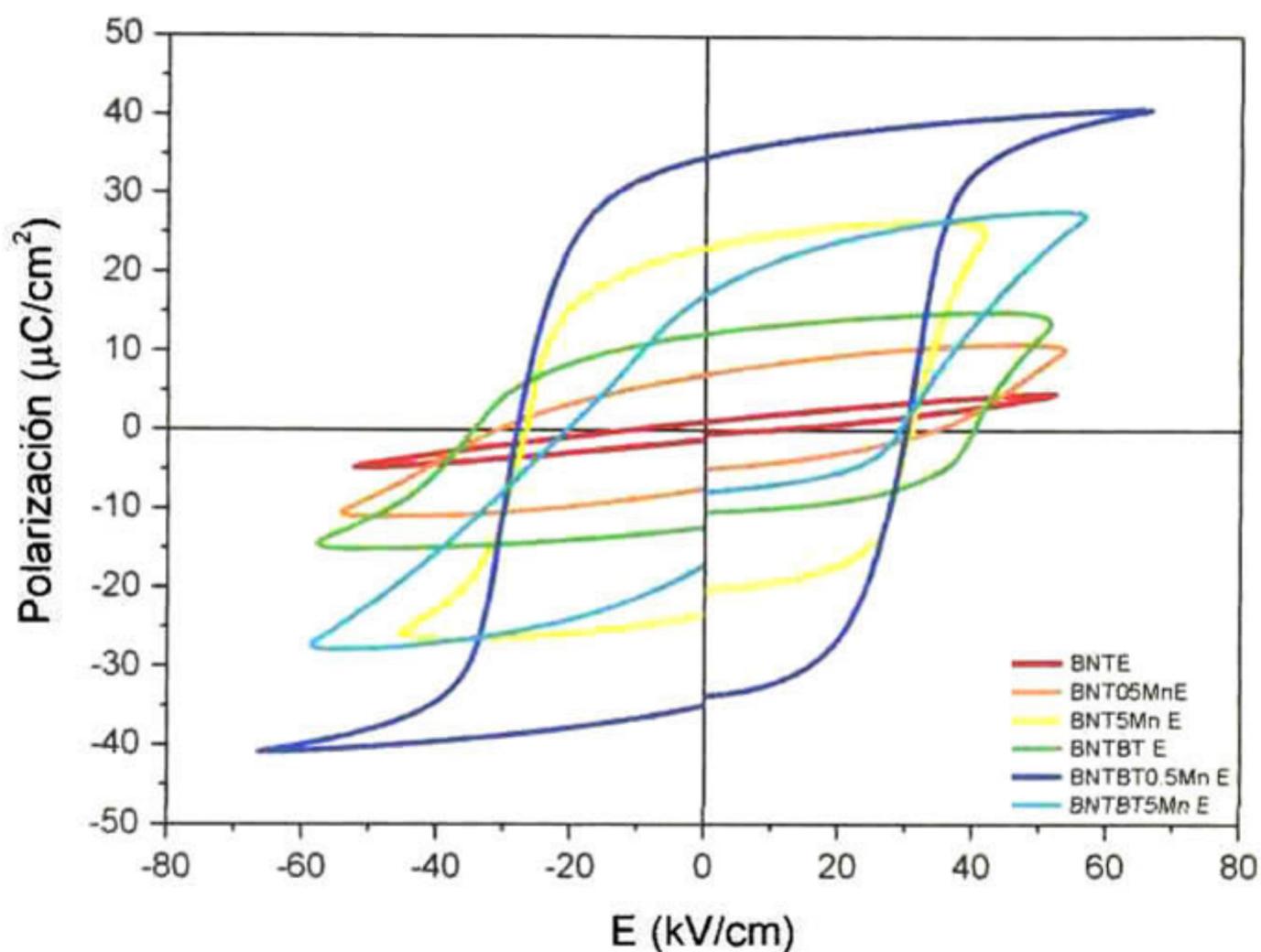


Figura 5.18 Curvas de histéresis ferroeléctrica de los cerámicos con exceso de Bi y Na.

Como resultado de los ciclos de histéresis de las muestras con exceso de Bi y Na, se obtuvieron los valores de polarización máxima, polarización remanente y campo eléctrico coercitivo.

En la Figura 5.18 se observan las curvas de histéresis ferroeléctrica de los cerámicos con exceso de Bi y Na. Los valores de polarización remanente y campo eléctrico coercitivo se muestran en la Tabla xiv. Comparando los resultados de histéresis de los cerámicos estequiométricos y los cerámicos con exceso de Bi y Na, en los dos conjuntos de muestras fue la composición de BNTBT0.5% mol de Mn la que obtuvo la más alta polarización máxima y remanente con valores de  $33.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $34.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  para la muestra estequiométrica y la muestra con exceso de Bi y Na, respectivamente. Se observó que el campo eléctrico coercitivo fue de menor valor para la muestra de BNTBT0.5MnE lo cual puede ser indicador de que en esta muestra se presentan menos vacancias de oxígeno ayudando a que el material necesite menos energía para polarizarse. Respecto a la comparación en cuanto a las características observadas en las curvas de histéresis entre los cerámicos estequiométricos y los cerámicos con excesos de Bi y Na, no se observa una tendencia (). En las composiciones de BNT y BNTBT sin Mn se observó que el exceso de Bi y Na afectó al valor de la polarización remanente, disminuyendo los valores de las polarizaciones máximas y remanentes, mientras que en los cerámicos de BNT y BNTBT con 5% mol de Mn, se observó el incremento de la polarización remanente en las muestras con exceso de estos elementos. Las composiciones con 0.5% mol de Mn reportaron distinto comportamiento entre ellas respecto a la polarización remanente. Sin embargo, lo que se observó directo de las curvas de ciclos de histéresis fue que la composición de BNTBT0.5Mn con exceso de Bi y Na presentó mejor saturación y el mayor valor de polarización remanente aunque la variación de

esta respecto a la misma composición sin excesos es solo de  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , lo cual es una diferencia poco significativa.

Tabla xiv Valores de Polarización remanente, máxima, campo eléctrico coercitivo y máximo de los cerámicos estequiométricos y con exceso de Bi y Na.

Composición	$E_c$ (kV/cm)	$E_{\text{max}}$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_{\text{max}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )
BNT [52]	61.1		29	
BNT-5BT [53]	6		5	
BNT	17.7	46	1.8	4.7
BNT0.5Mn	35.6	50	9.3	13.4
BNT5Mn	18.5	47	10.1	24.9
BNTBT	33	59	21.7	28
BNTBT0.5Mn	33	63	33.5	38
BNTBT5Mn	36.5	64	11.2	19.3
BNTE	10	52	1.2	4.4
BNT0.5MnE	34.2	53.5	7.1	10.3
BNT5MnE	30.8	42	23.1	25.6
BNTBTE	40	51.6	12.4	14.3
BNTBT0.5Mn	30	66.5	34.6	40.8
BNTBT5Mn	29	56.6	17.3	27.5

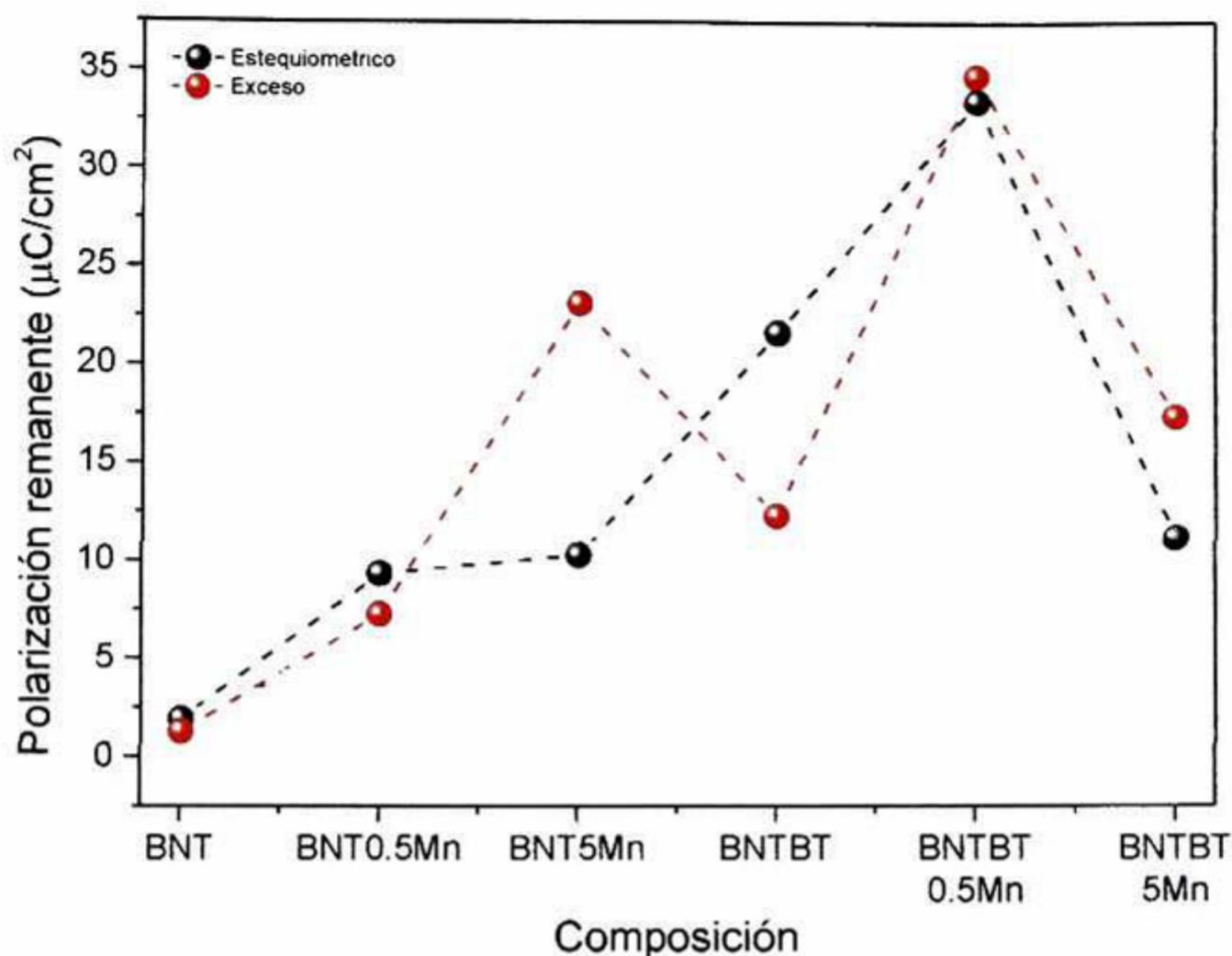


Figura 5.19 Gráfica comparativa de las polarizaciones remanentes de los cerámicos estequiométricos (negro) y los cerámicos con exceso de Bi y Na (rojo).

### 5.1.1 Propiedades dieléctricas de los cerámicos

#### 5.1.1.1 Constante dieléctrica

En la Figura 5.20 se observa la gráfica de los cerámicos con exceso de Bi y Na, en ellas se muestra la variación de la constante dieléctrica conforme cambia la frecuencia a la que se envía el campo eléctrico. En las muestras BNTBTE y BNTBT5MnE se observa un decaimiento monótonico, la forma de la curva es la típica de un capacitor lineal. La curva del BNTE es la que presenta mayor estabilidad en todas las frecuencias, sin embargo los valores de permitividad que se observan son muy bajos, menores a 500. Las muestras BNT0.5MnE y BNTBT0.5Mn presentan el

comportamiento típico de un capacitor lineal, pero a su vez se observa que son estables a partir de 10 kHz hasta 10 MHz.

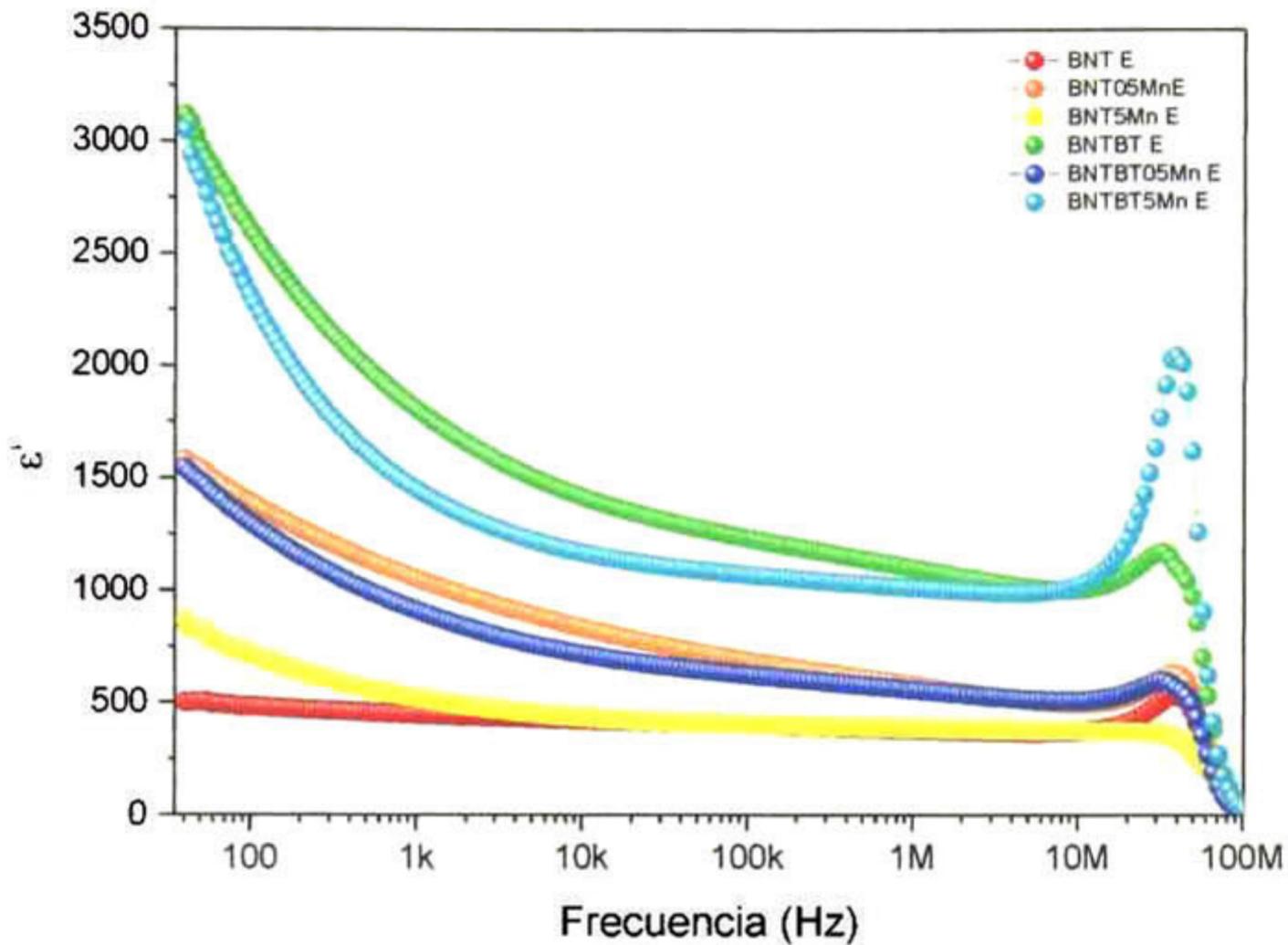
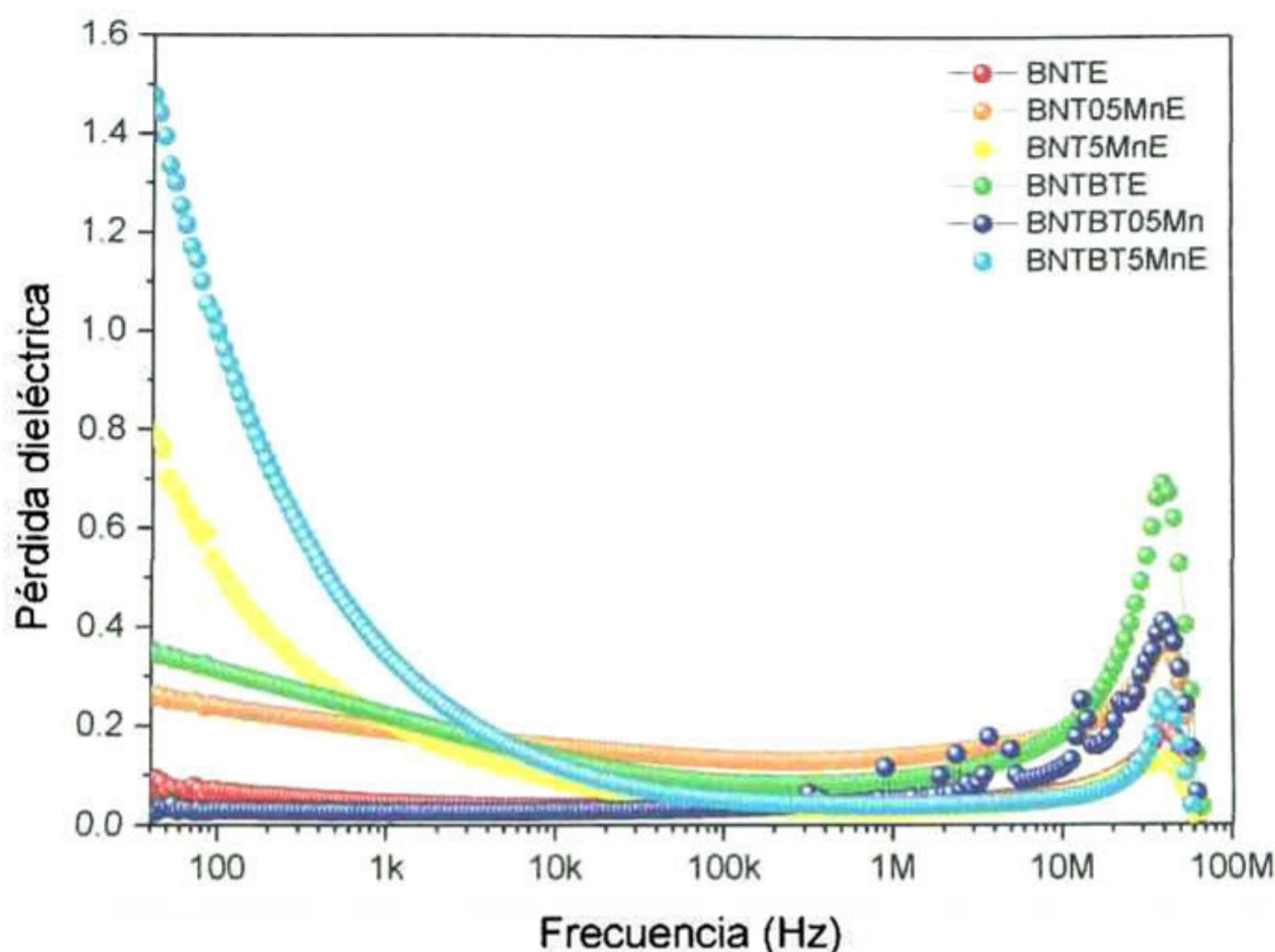


Figura 5.20 Gráfica de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente. Cerámicos con exceso de Bi y Na.

### 5.1.1.2 Pérdida dieléctrica

En la Figura 5.21 se observan las curvas de las pérdidas dieléctricas presentadas por los cerámicos estequiométricos y los cerámicos con exceso de Bi y Na. Las muestras que presentan mayor pérdida dieléctrica a menores frecuencias son las muestras dopadas con 5% de Mn. La muestra que presenta menores pérdidas dieléctricas es la muestra BNTBT0.5MnE; esto concuerda con el resultado observado en las curvas

de histéresis ferroeléctrica, donde esta muestra fue la que presentó saturación en el máximo campo de aplicación.



**Figura 5.21** Gráfica de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia a temperatura ambiente. Cerámicos con exceso de Bi y Na.

Respecto a los cerámicos con exceso de Bi y Na, se observa en general que al añadir estos excesos se ve afectada la densidad de los mismo de forma negativa, a pesar de esto, la polarización remanente que presentan estos cerámicos es de valores similares a los cerámicos estequiométricos; sin embargo, lo que más se ve afectado al introducir estos excesos es la estructura del material y el porcentaje en que se presentan las fases coexistentes en este. Respecto a este último punto se puede explicar de esta manera la mejora en el comportamiento ferroeléctrico de la muestra

BNTBT0.5MnE, ya que en particular esta muestra presenta alrededor de 50% de cada una de las fases, romboédrica y tetragonal.

## 5.2 Películas

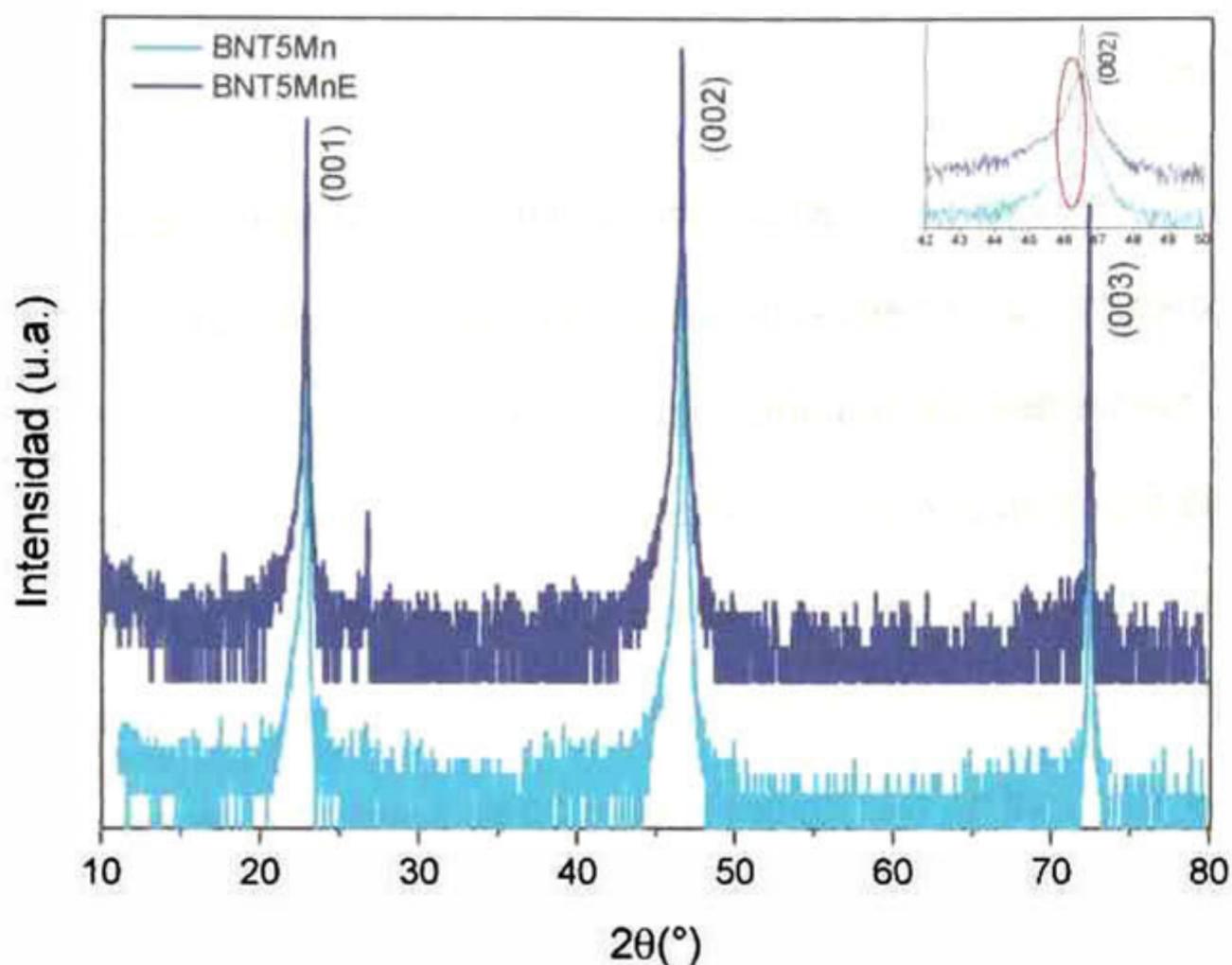
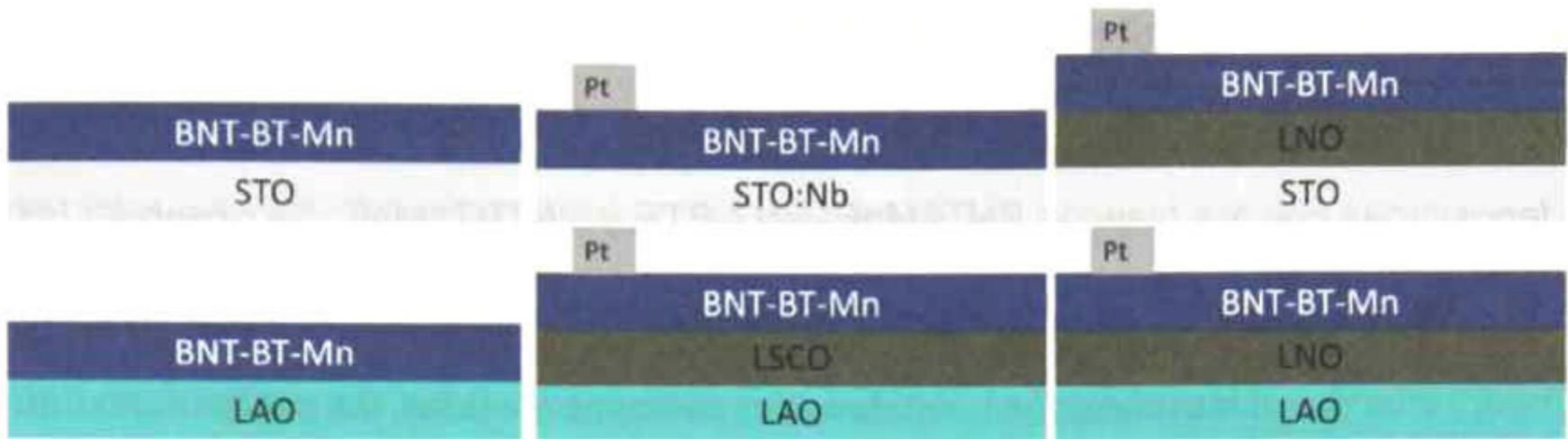


Figura 5.22 Difractogramas de las películas depositadas con los blancos BNT5Mn y BNT5MnE.

Cómo se describió en la metodología, los primeros depósitos realizados, se hicieron para observar el efecto de los excesos de Bi y Na en el crecimiento de las películas delgadas. Los depósitos que se realizaron fueron usando los blancos de BNT5Mn y BNT5MnE. En la Figura 5.22 se muestran los difractogramas correspondientes a las películas depositadas con los blancos antes mencionados. Las películas fueron depositadas sobre sustratos monocristalinos de STO (001). En el acercamiento que se muestra en el acercamiento de la Figura 5.22, se observa el pico (002); se puede ver

que en la película depositada con el blanco de BNT5Mn (en color verde), no está presente un pico claro perteneciente a la película, el pico que se observa está asociado al sustrato. En la película depositada con el blanco de BNT5MnE por el contrario, se observa un hombro a ángulos menores respecto a las reflexiones del sustrato; ese hombro observado pertenece a las reflexiones de los planos de la película crecida.

Para efectos de estudio de la estructura cristalina de las películas, es necesario obtener películas con parámetros de red cuyas reflexiones no se traslapen con las reflexiones provenientes del sustrato. Debido a esto y a que pruebas previas en el mismo sistema arrojaron que las películas crecidas de blancos con exceso de 5% mol de Bi y 10% mol de Na presentan mejores propiedades estructurales, ferroeléctricas y dieléctricas[16], se usaron los blancos con composiciones que contienen exceso de 5% mol de Bi y 10% mol de Na. En la Figura 5.23 se presentan los esquemas de los diferentes arreglos que se utilizaron para el depósito de películas delgadas epitaxiales. Los depósitos de prueba para encontrar los parámetros de depósito se realizaron sobre sustratos monocristalinos de STO (001). Los parámetros de depósito en los que se encontró un crecimiento epitaxial de una sola fase se muestran en la Tabla xv. Estos parámetros se utilizaron para crecer las diferentes composiciones sobre los diferentes sustratos utilizados.



**Figura 5.23 Esquema de los arreglos utilizados para el depósito de películas delgadas. Notese los diferentes electrodos inferiores y sustratos utilizados.**

**Tabla xv Parámetros de depósito finales de las películas ferroelectricas.**

Temperatura del sustrato	670°C
$pO_2$	0.2mbar
Taza de depósito	2 Hz
Fluencia del láser $f$ (J/cm <sup>2</sup> )	2-3 J/cm <sup>2</sup>
Distancia blanco-sustrato	4.5 cm

Con el fin de realizar las caracterizaciones ferroeléctricas y dieléctricas de las películas epitaxiales, estas se crecieron utilizando los parámetros descritos en la Tabla xv, pero sobre sustratos monocristalinos de STO:Nb, ya que este ligero dopaje lo convierte en un material conductor, a fin de utilizarlo como un electrodo inferior de la película. Posterior a los depósitos, se realizó un nuevo depósito de Pt a fin de formar los electrodos superiores.

### 5.2.1 Películas crecidas sobre STO:Nb

En los difractogramas de la Figura 5.24 se muestran las reflexiones de las películas depositadas con los blancos BNT5MnE, BNT-BTE y BNTBT5MnE. Se observan las reflexiones del sustrato STO:Nb monocristalino (señaladas con línea punteada) y con menor intensidad las reflexiones debidas a las películas crecidas, las cuales muestran la presencia de una sola fase y un crecimiento epitaxial en la dirección (00L).

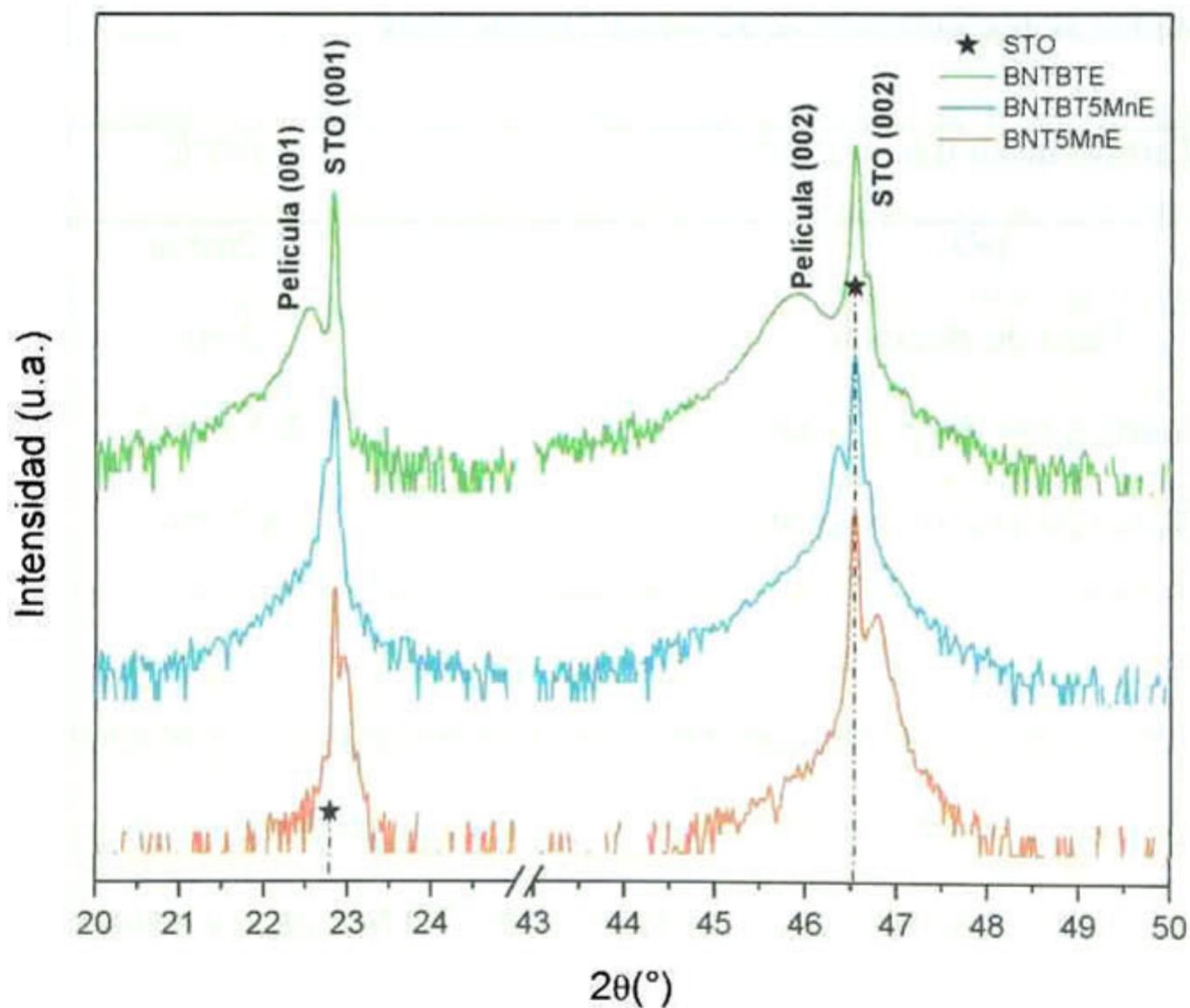


Figura 5.24 Difractogramas de las películas depositadas sobre STO:Nb (001).

En la Figura 5.25 se muestran imágenes generadas por RHEED de la superficie de estas películas, donde se observa que la rugosidad de la superficie es baja. Los parámetros de red calculados se presentan en la Tabla xvi.

Posterior a la caracterización estructural de las películas depositadas sobre STO:Nb, se realizó la caracterización ferroeléctrica. Se observó que las curvas, resultado de los ciclos de histéresis ferroeléctrica, Figura 5.25 no presentan la forma típica de las curvas de histéresis de materiales ferroeléctricos; esto puede estar asociado a baja conductividad por parte del sustrato, lo cual genera las curvas de histéresis no sean simétricas y la polarización no se efectúe homogéneamente. Debido a este fenómeno presentado al utilizar este sustrato, se realizaron pruebas en sustratos no conductores depositando una capa de perovskita conductora que realiza el papel de electrodo inferior.

### **5.2.2 BNT-BT5Mn crecidas sobre LNO/STO, LNO/LAO y LSCO/LAO.**

Se depositaron películas de BNT-BT5Mn sobre sustratos, con una película conductora previamente depositada ya sea de LNO o LSCO los cuales son perovskitas conductoras, no conductores de STO (00l) y LAO (00l). La configuración de los sistemas realizados se observó en la Figura 5.23. Las perovskitas conductoras utilizadas como electrodo inferior fueron de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (LSCO) y  $\text{LaNiO}_3$  (LNO). Se realizaron depósitos de LNO sobre STO y LNO sobre LAO, LSCO sobre LAO.

Al observar en la Figura 5.26 el difractograma que pertenece al sistema BNTBT5Mn/LSCO/LAO (azul), se puede notar que las fases crecidas tanto de la película conductora como de la película ferroeléctrica tienen reflexiones que

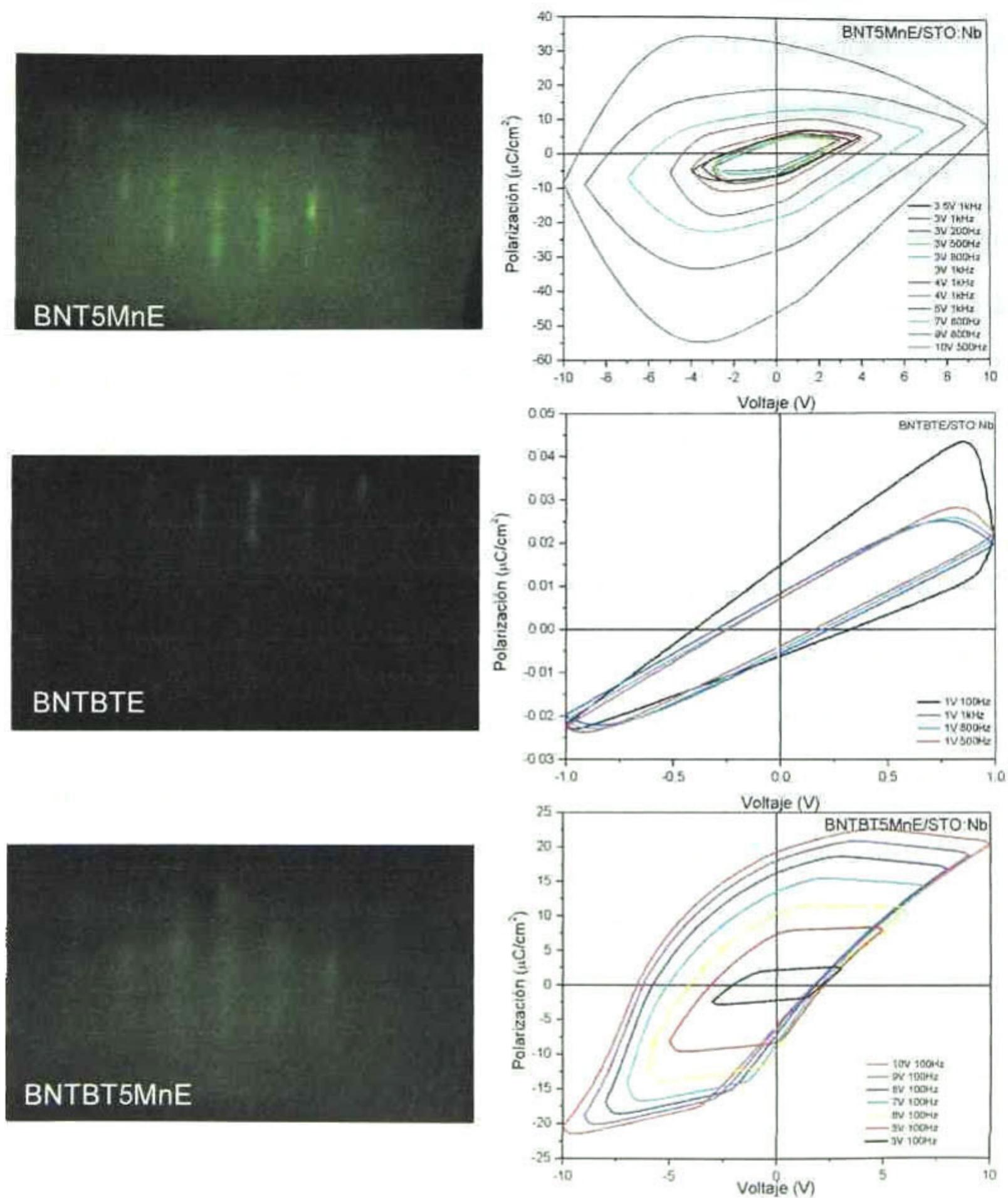


Figura 5.25 Imágenes RHEED de la superficie de las películas depositadas sobre STO (001) Diferentes ciclos de histéresis ferroeléctrica de las películas depositadas sobre STO (001). BNT5MnE/STO (izquierda), BNTBTE/STO (centro) y BNTBT5MnE/STO (derecha).

pertenece a la orientación cristalina (00 $l$ ). Es de anotar además, que solo se observa una reflexión debida a la película ferroeléctrica.

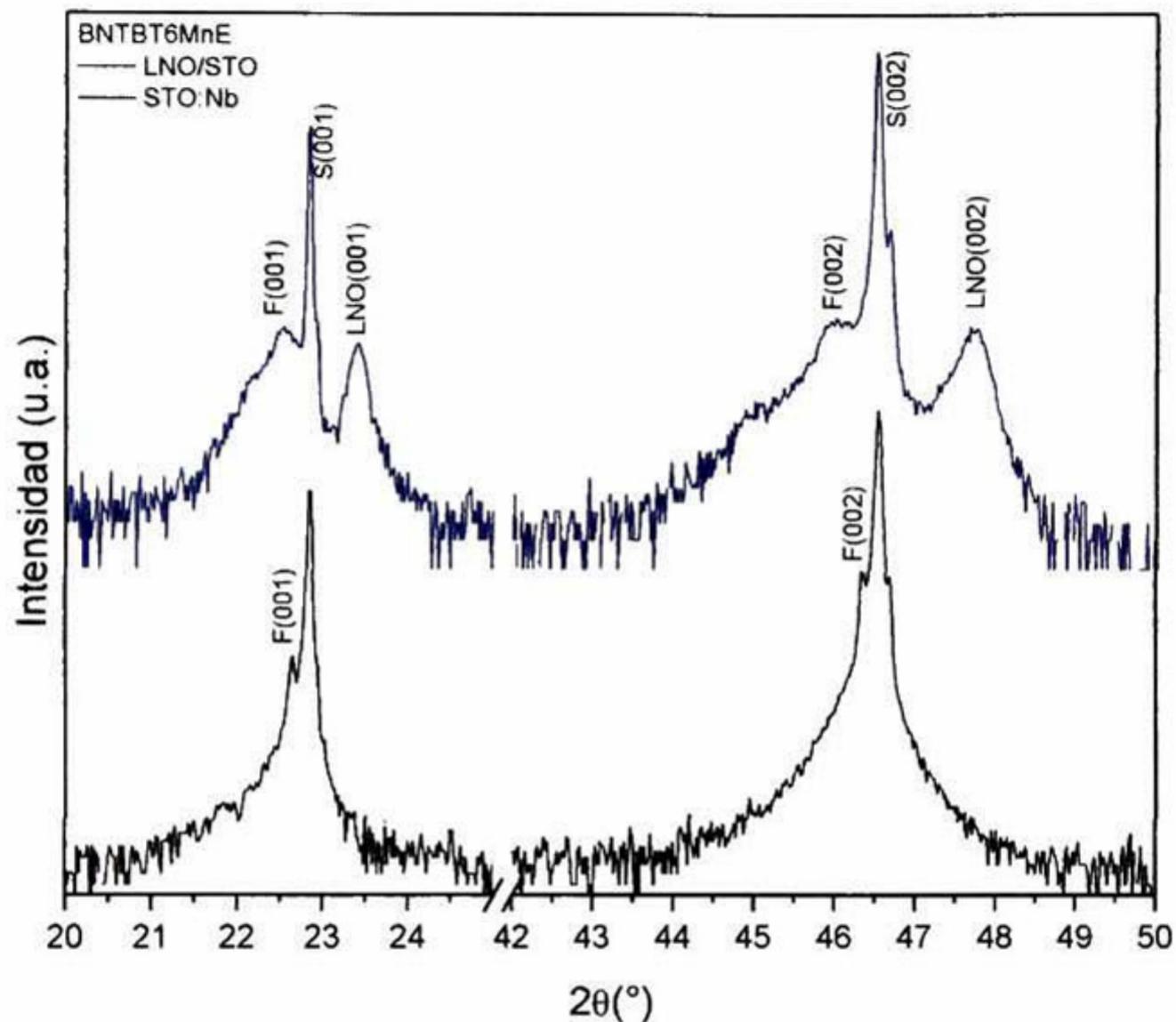


Figura 5.26 Difractogramas de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre LNO/STO (azul) y STO:Nb (negro).

Respecto al material ferroeléctrico depositado sobre cada uno de los sistemas anteriormente mencionados, se realizó primero el depósito usando el blanco de BNTBT5MnE, para observar sobre cual sistema se obtenían mejores resultados de caracterización ferroeléctrica. En la Figura 5.26 y la Figura 5.27 se muestran los difractogramas de las películas obtenidas en los diferentes sistemas.

Se observa en la Figura 5.26 que la película de LNO tiene un parámetro de red fuera del plano mayor que el del sustrato y que el de la película ferroeléctrica. También se observa en el pico principal (002) que existen dos reflexiones debidas a la película ferroeléctrica, aunque una de ellas es de intensidad muy baja, esto da un indicio que las condiciones de depósito encontradas para la película ferroeléctrica no son compatibles con el LNO. En la Figura 5.27 al observar el difractograma del sistema BNTBT5MnE/LNO/LAO (verde) en la reflexión del pico principal, se observa que la reflexión debida a la película ferroeléctrica presenta en realidad dos reflexiones; este sistema, al igual que el anterior (BNTBT5Mn/LNO/STO), fue crecido sobre LNO. Este fenómeno puede deberse a que, debido a la presencia de la película de LNO sobre el sustrato, al momento del depósito de la película ferroeléctrica, la conductividad térmica del "sustrato" cambia de valor y este cambio es el que puede estar afectando el crecimiento epitaxial de una sola fase de la película ferroeléctrica. En la Figura 5.28 se muestran las imágenes RHEED del BNTBT5MnE/LSCO/LAO y BNTBT5MnE/LNO/LAO. Se observa que aunque la superficie de ambas películas conductoras presenta rugosidad moderada, después de ser depositada la película ferroeléctrica, la rugosidad de la superficie resulta muy baja, lo cual es debido a un crecimiento cristalino y con pequeñas imperfecciones en la superficie, que son típicas de una película crecida con alta calidad.

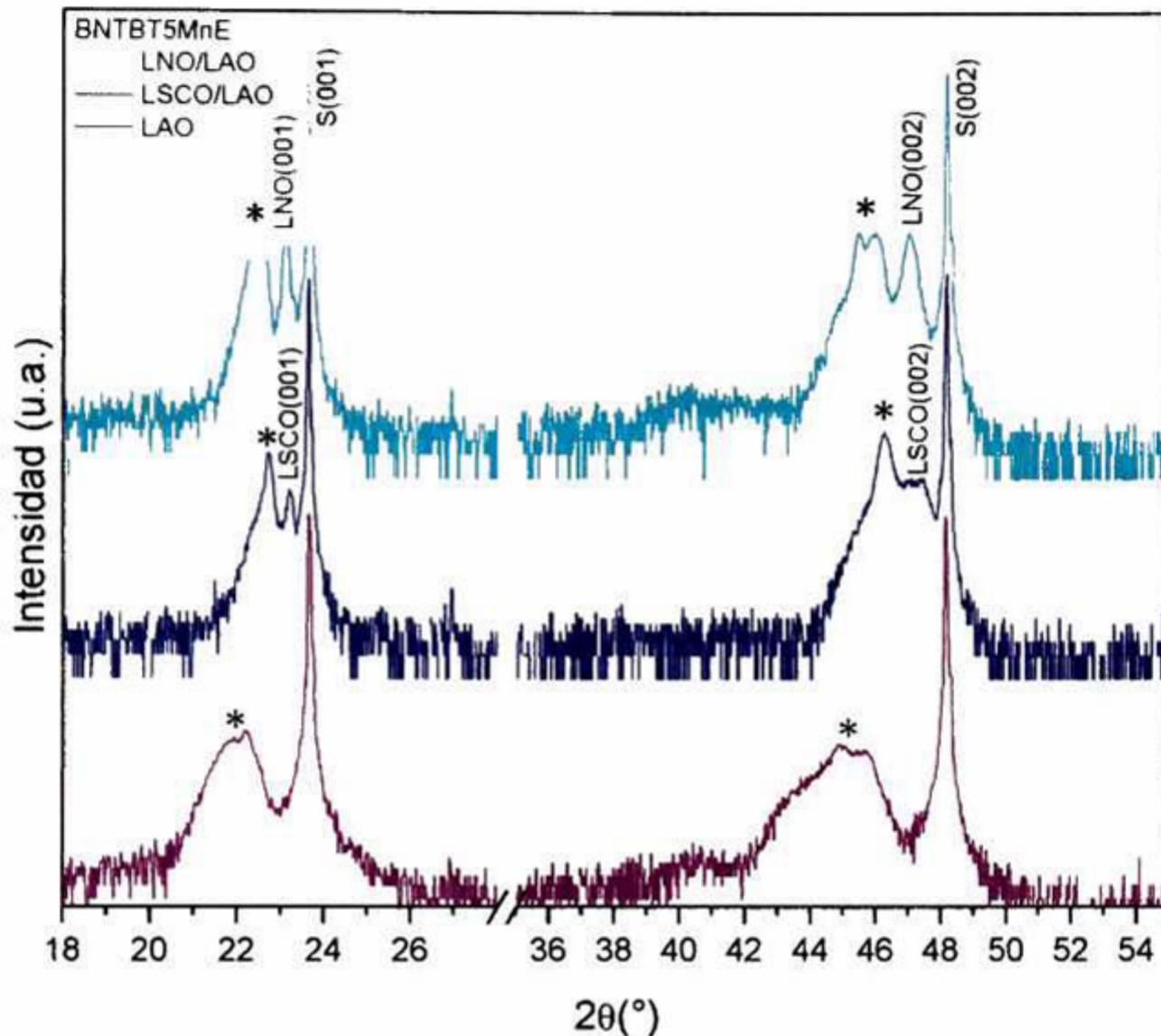


Figura 5.27 Difractograma de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre: LNO/LAO (verde), LSCO/LAO (azul) y LAO para efectos de comparación.

Las curvas de histéresis ferroeléctricas correspondientes a los sistemas BNTBT5MnE/LNO/STO, BNTBT5MnE/LNO/LAO y BNTBT5MnE/LSCO/LAO se muestran en la Figura 5.29. Se observan las curvas resultado de los ciclos de histéresis a los que fue sometida la muestra BNTBT5MnE/LNO/STO. Las curvas presentan forma de balón (arriba izquierda), comportamiento típico de un material que tiene alta conductividad. En la Figura 5.29 (arriba derecha) se presentan las curvas obtenidas de los ciclos de histéresis del sistema BNTBT5MnE/LNO/LAO; se observa que las curvas presentan la forma típica de un material ferroeléctrico que presenta

## Resultados y discusión

conductividad, ya que no llega a la saturación de la curva al aplicarle el mayor campo eléctrico y presenta una forma redondeada. En la Figura 5.29 (abajo), se presentan las curvas obtenidas de los ciclos de histéresis del sistema BNTBT5MnE/LSCO/LAO. Estas curvas presentan el comportamiento típico de un material ferroeléctrico al ser polarizado en las diferentes direcciones, no se observa conductividad y se observa que las curvas de más alto campo eléctrico aplicado comienzan la saturación. En las Figura 5.30, Figura 5.31 y Figura 5.32 se muestran la constante dieléctrica, la pérdida dieléctrica y las corrientes de fuga de los sistemas, comparando estas propiedades con el sistema anteriormente elaborado solo sobre STO:Nb.

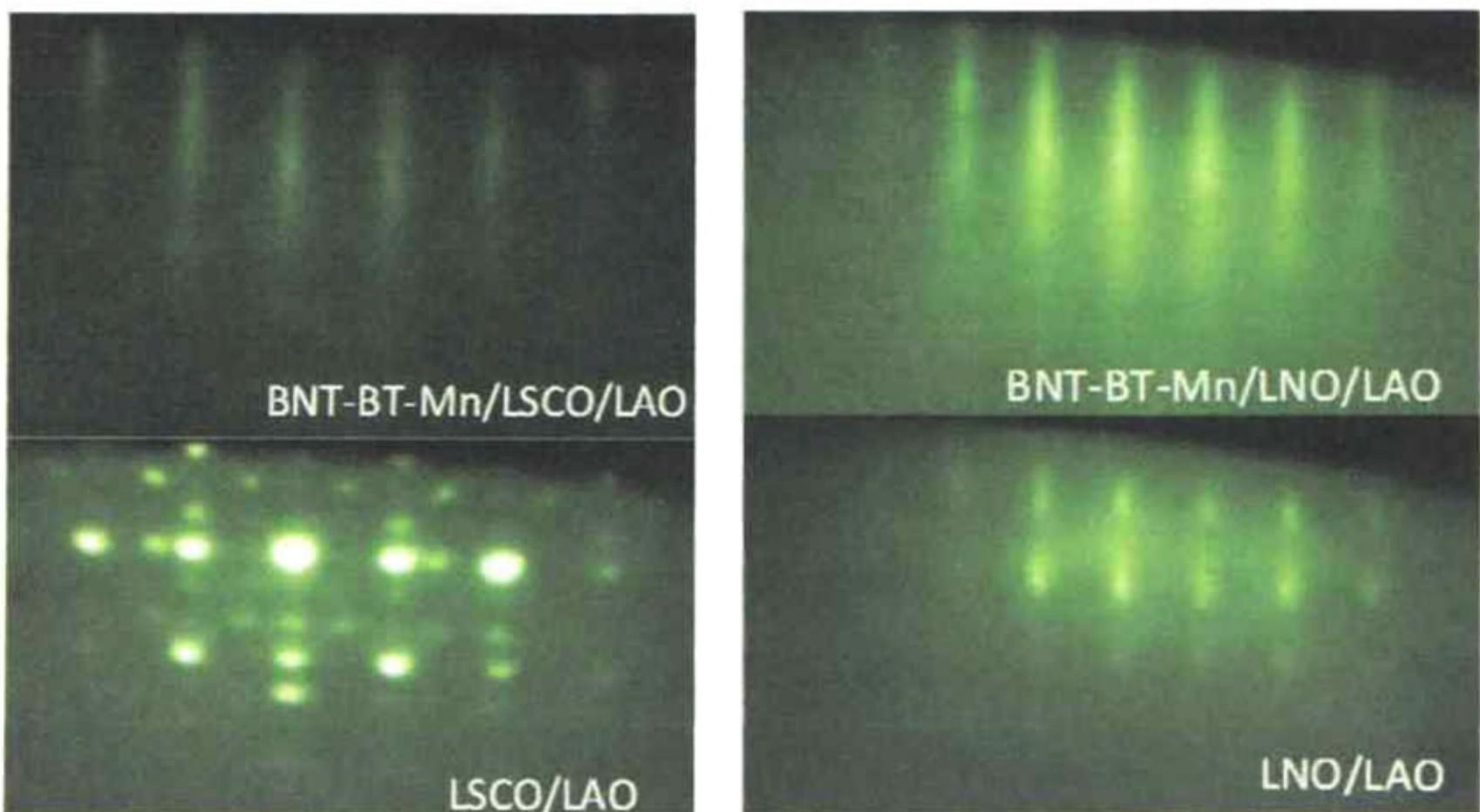


Figura 5.28 Imágenes RHEED de la superficie de las películas LSCO y BNTBT5MnE (izquierda) y LNO y BNTBT5MnE (derecha) ambas depositadas sobre LAO

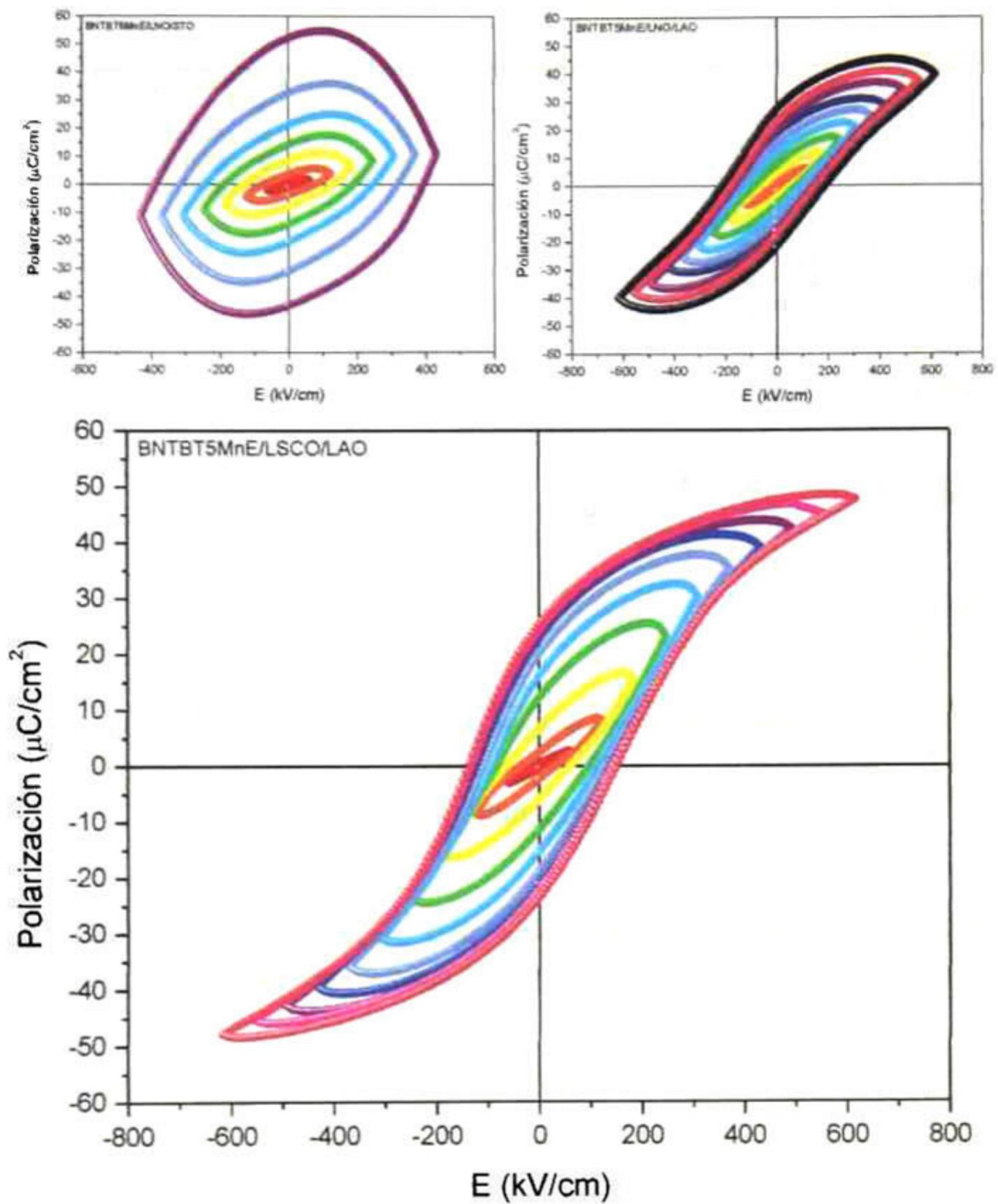
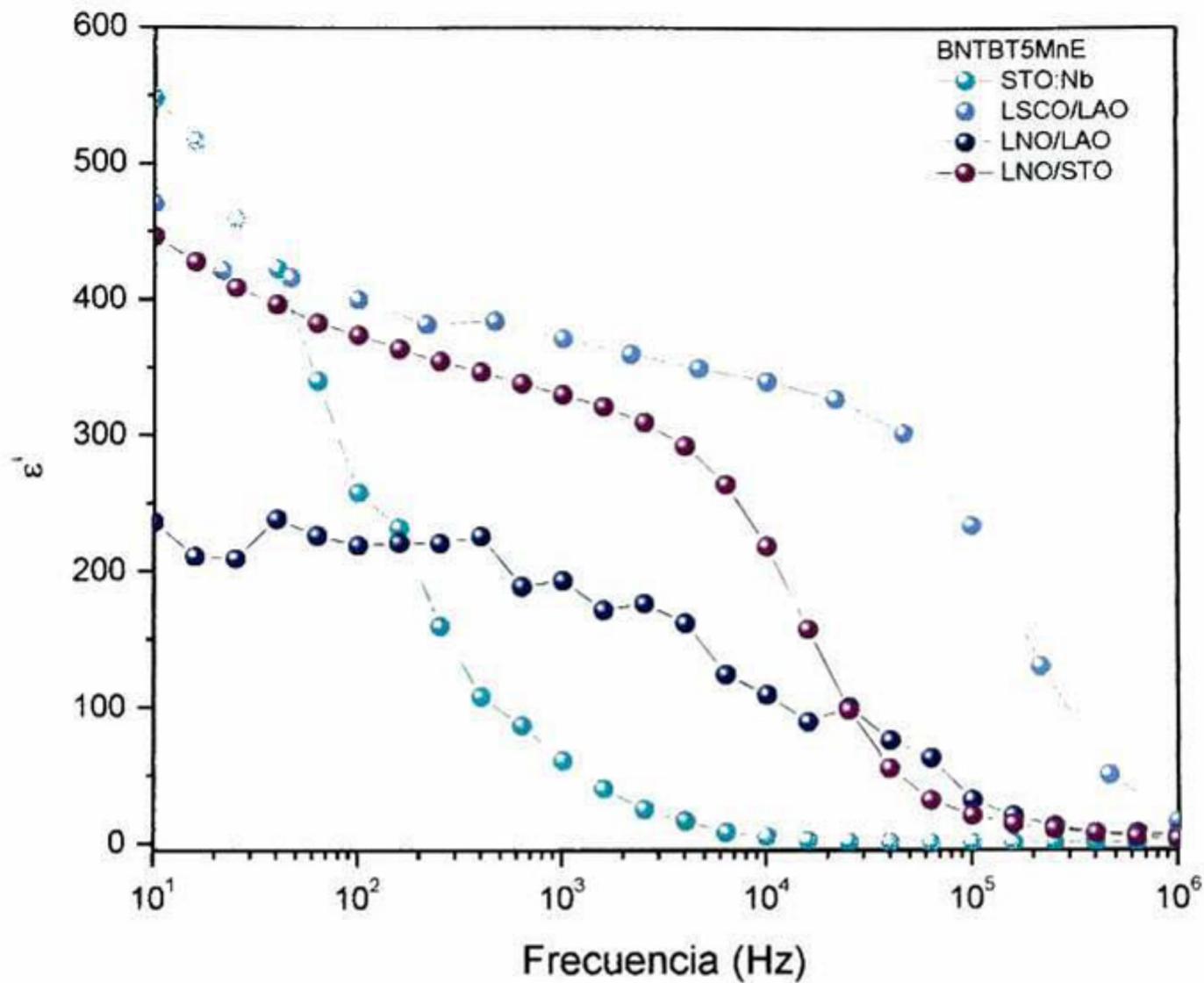


Figura 5.29 Gráficas de los ciclos de histéresis ferroeléctrica de los sistemas: BNTBT5MnE/LNO/STO (izquierda), BNTBT5MnE/LNO/LAO (centro) y BNTBT5MnE/LSCO/LAO (derecha).



**Figura 5.30** Gráfica de la constante dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre los diferentes arreglos de heteroestructura.

En las gráficas de constante dieléctrica y corriente de fuga se puede observar que los mejores valores son para el sistema BNTBT5MnE/LSCO/LAO, aunque este sistema presente el menor rango de frecuencias donde la pérdida dieléctrica es menor.

Debido a las características que presenta en las curvas de histéresis ferroeléctrica, la constante dieléctrica y la corriente de fuga, se escogió el arreglo Película/LSCO/LAO para hacer los depósitos de los otros dos blancos: BNT5MnE y BNT-BTE.

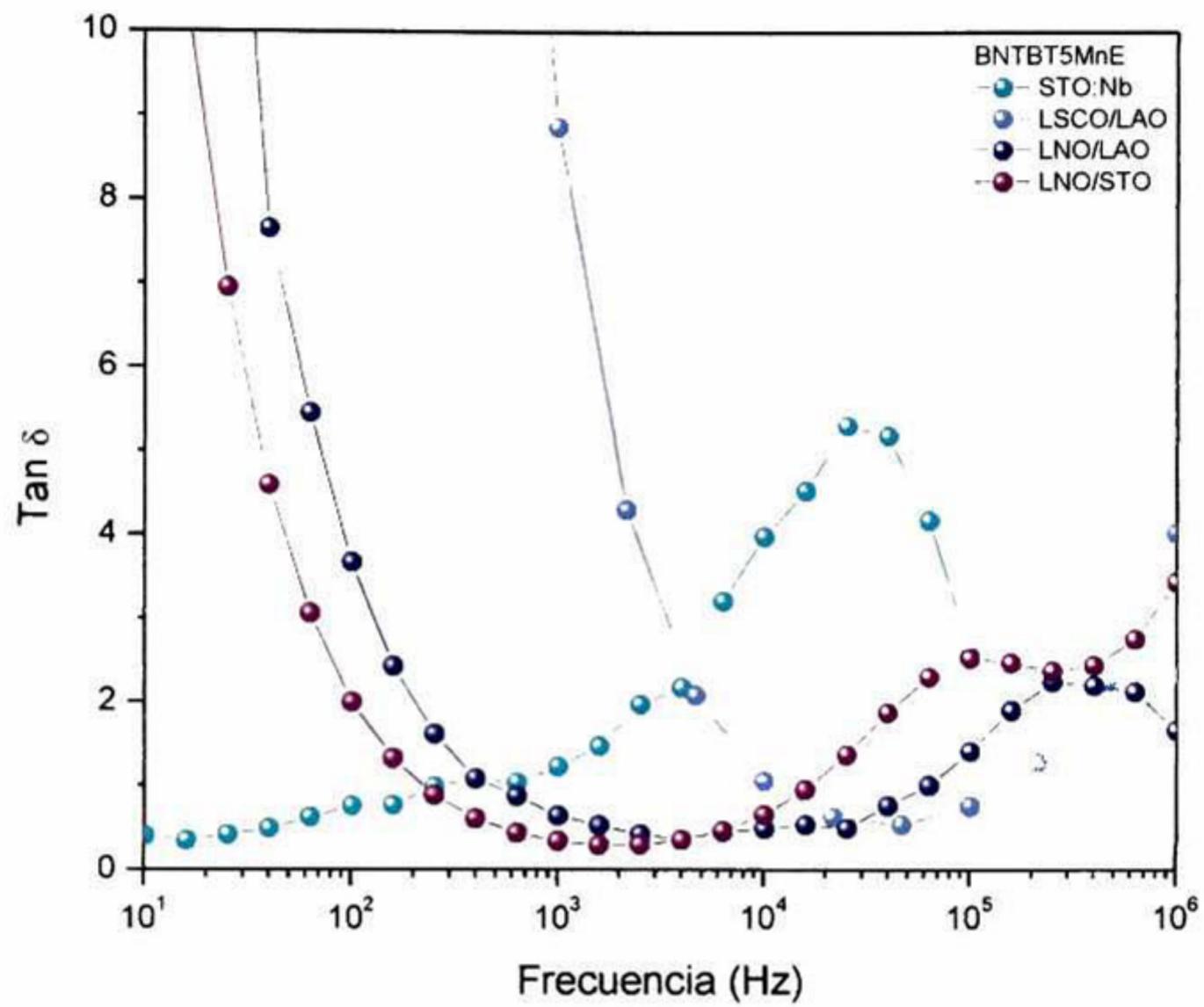


Figura 5.31 Gráfica de la pérdida dieléctrica en función de la frecuencia a temperatura ambiente de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre los diferentes arreglos de heteroestructura.

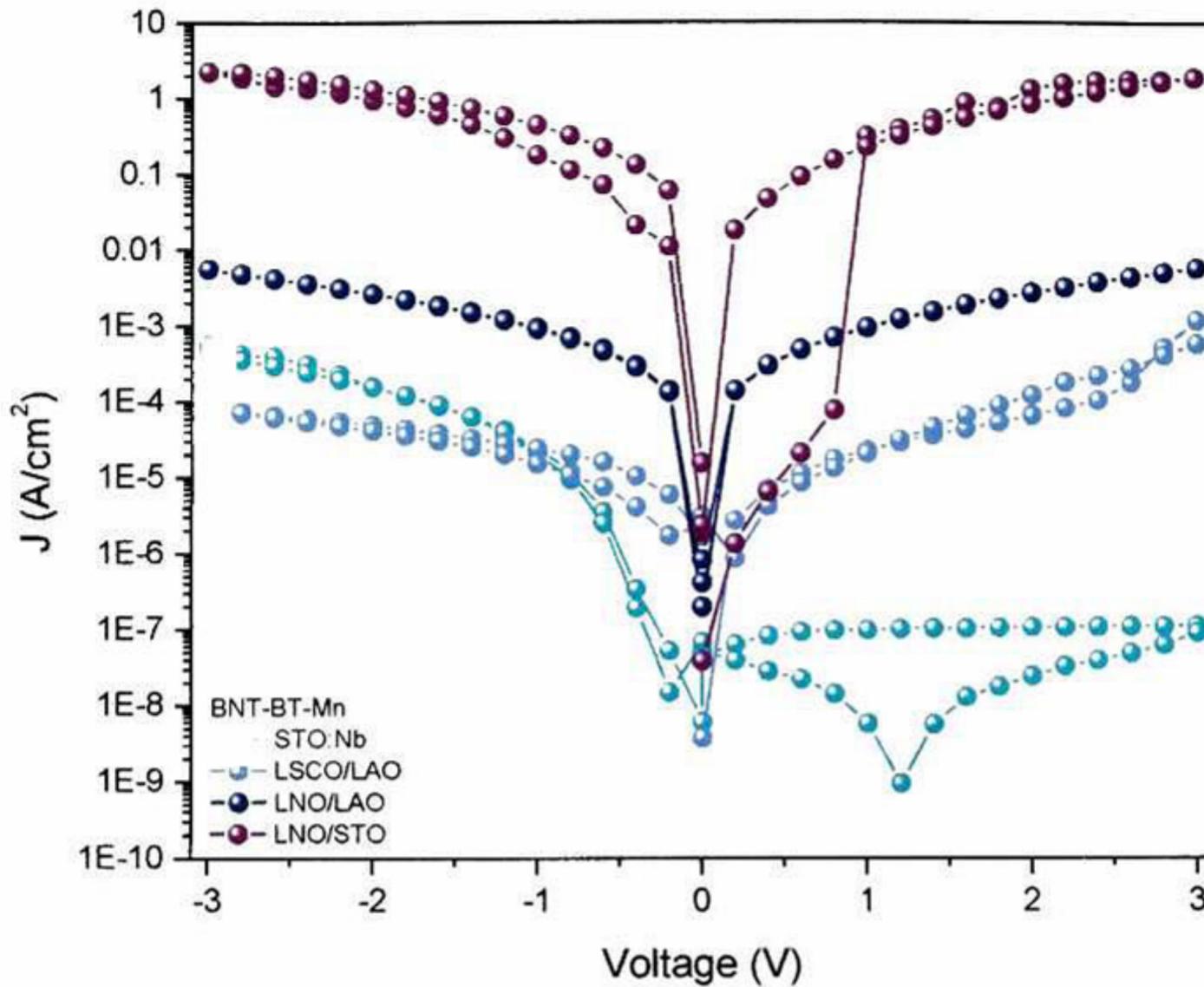


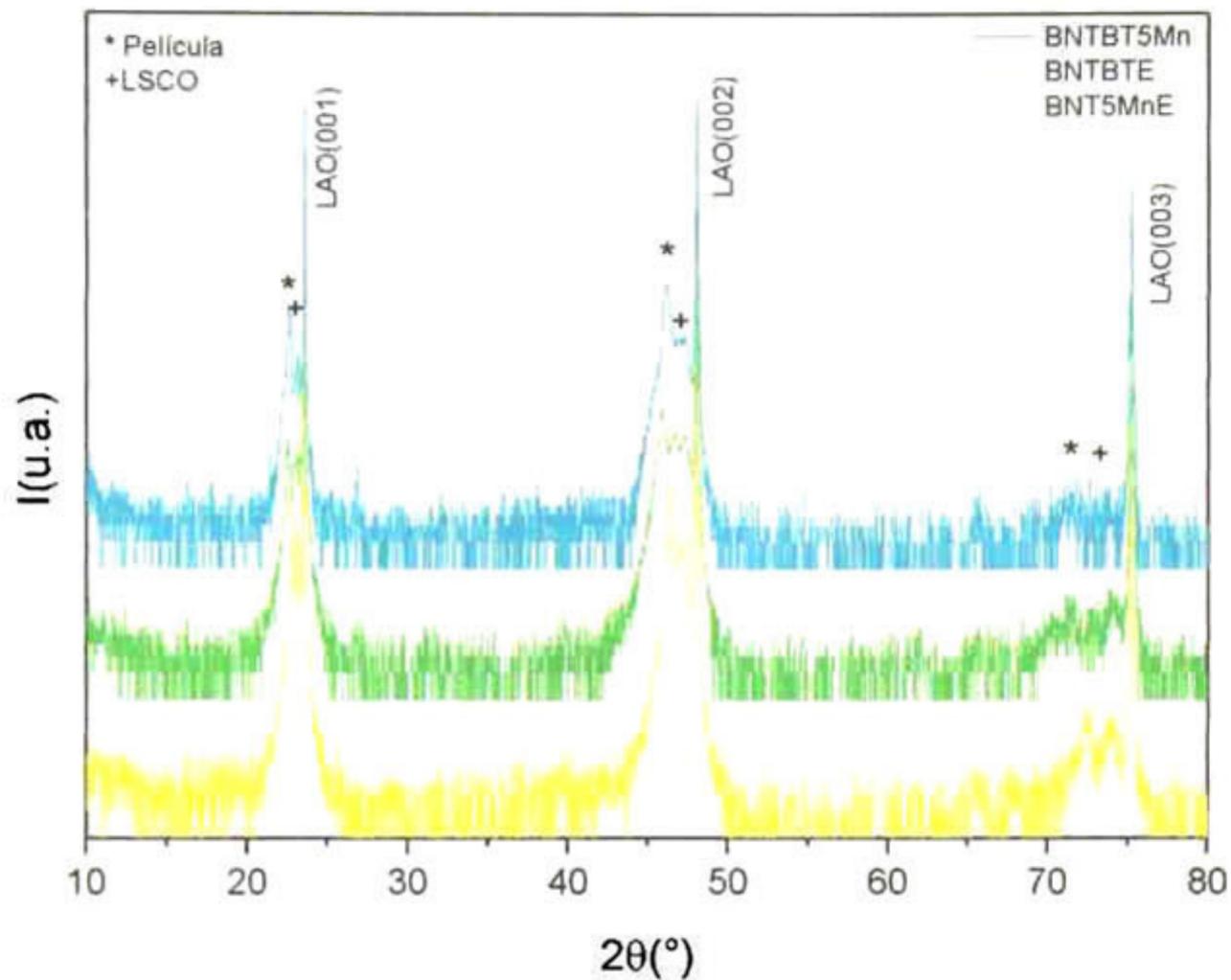
Figura 5.32 Gráfica de la corriente de fuga de las películas BNTBT5MnE depositadas sobre los diferentes arreglos de heteroestructura.

### 5.2.3 Sistemas depositados sobre LSCO y LAO.

Se crecieron películas epitaxiales de BNT5MnE, BNT-BTE y BNTBT5MnE sobre sustratos monocristalinos de LAO (001) con una película conductora previamente depositada que actúa como electrodo inferior. En la Figura 5.33 se muestran los difractogramas de las tres películas obtenidas.

En los difractogramas se observa con mayor intensidad las reflexiones debidas al sustrato monocristalino; a ángulos menores se observan la reflexiones debidas a la película conductora y a la película ferroeléctrica; la existencia de solo un pico de

difracción debido a la película, da a notar el crecimiento de forma epitaxial de las películas.



**Figura 5.33** Difractogramas de las películas BNT5MnE, BNTBTE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO (001).

Adicionalmente, se realizó la caracterización microestructural de las películas crecidas. En la Figura 5.34, se observa que tanto la película BNT5MnE y BNTBT5MnE muestran granos en forma circular, homogéneos y sin porosidad. La película BNTBTE presenta granos pequeños, homogéneos y poros de mayor tamaño que los granos, homogéneamente distribuidos.

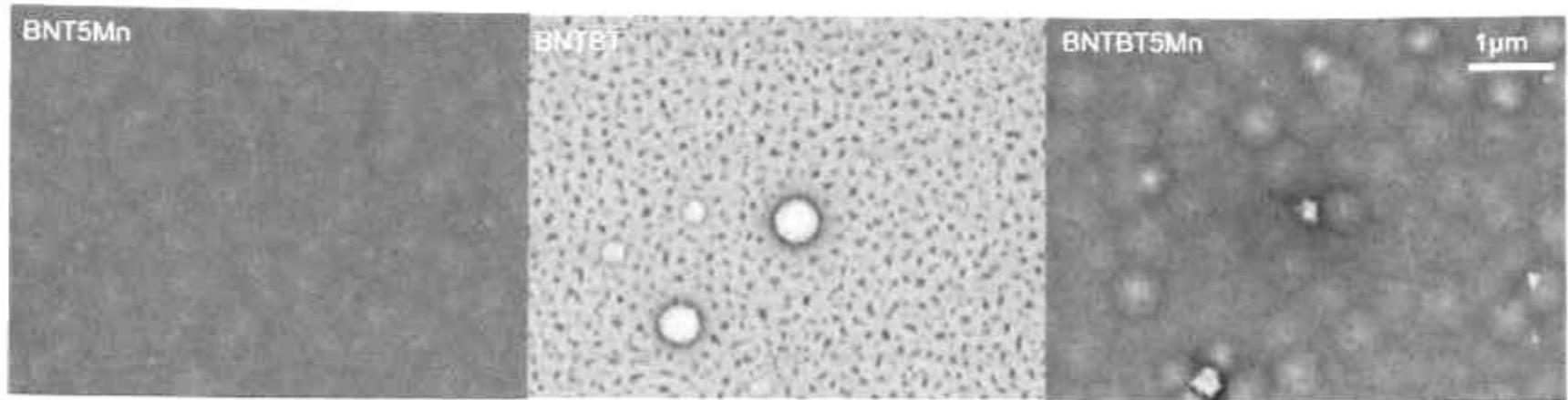


Figura 5.34 Imágenes del microscopio electrónico de barrido de las películas BNT5MnE, BNTBTE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO.

Tabla xvi Parámetros de red pseudocúbicos de los blancos utilizados y parámetros de red fuera del plano de las películas depositadas, de las tres composiciones, sobre los distintos sustratos.

Composición del blanco	$a_{pc}$ (Å)	$C_{película}$ (Å) / STO	$C_{película}$ (Å) / LAO
BNT5Mn	3.84	Translapado con el pico del sustrato	---
BNT5MnE	3.90	3.87	3.90
BNTBT5MnE	3.89	3.90	3.96
BNTBTE	3.89	3.91	3.947

Al realizar los ciclos de histéresis ferroeléctrica a las tres películas, se obtuvieron diferentes curvas, en la Figura 5.35 se muestran las curvas de histéresis obtenidas con el mayor campo eléctrico aplicado para cada caso. En las curvas mostradas se observa que las curvas obtenidas de los ciclos de histéresis de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE presentan un comportamiento típico de un material ferroeléctrico, sin embargo la película BNTBTE presenta un comportamiento distinto, el comportamiento de un dieléctrico. Debido a lo observado en la microestructura y

curvas de histéresis ferroeléctrica, se realizó el análisis más detallado de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO.

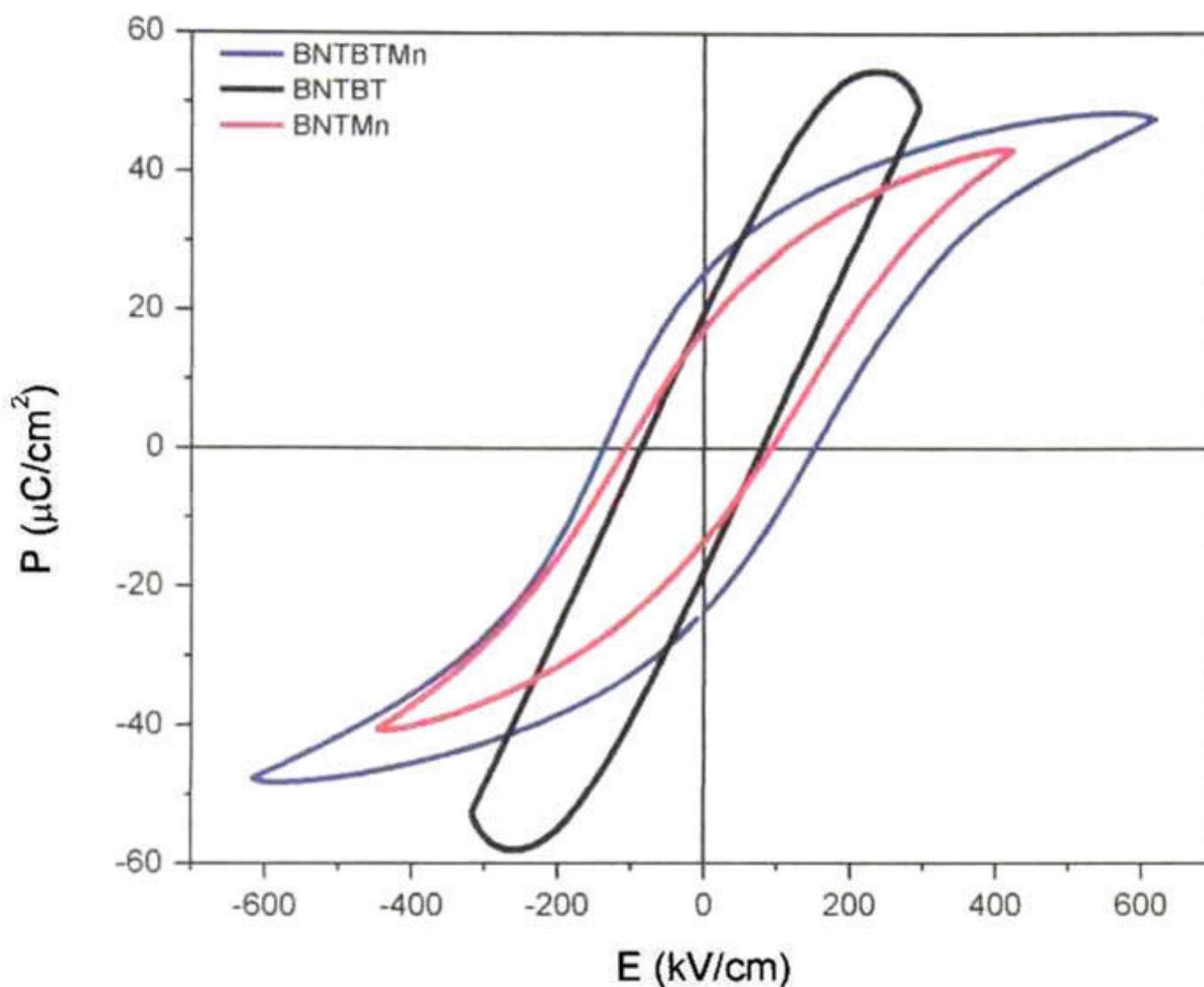


Figura 5.35 curvas de histéresis ferroeléctrica de las películas BNT5MnE, BNTBTE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO.

#### 5.2.4 Sistemas BNT5MnE/LSCO/LAO y BNTBT5MnE/LSCO/LAO.

Del análisis y comparación de los sistemas BNT5MnE/LSCO/LAO y BNTBT5MnE/LSCO/LAO se obtuvieron los siguientes resultados.

Los parámetros de red en el plano, tanto del electrodo inferior como de las películas delgadas fueron estimados a través de mapas de la red recíproca, tomadas alrededor de las reflexiones 103, se observa en las Figura 5.36. Los parámetros en el plano

calculados fueron 3.87 para las reflexiones de ambas películas conductoras, el parámetro de red fuera del plano fue de 3.9 y 3.96 para la película BNT5MnE y la película BNTBTE, respectivamente. Se observó un incremento en el parámetro de red fuera del plano cuando se comparan los valores del parámetro de red de las películas con las de los blancos con los cuales fueron depositadas. La existencia de vacancias de oxígeno en las películas no puede ser excluida y podría justificar el incremento del parámetro de red fuera del plano en ellas. Adicionalmente, un esfuerzo de compresión fue inducido por el crecimiento epitaxial, efecto que puede contribuir a este incremento en los parámetros de red. La tetragonalidad es 1.01 y 1.02 para las películas delgadas BNT5MnE y BNTBT5MnE, respectivamente. Las propiedades ferroeléctricas Figura 5.39 fueron observadas a través de ciclos de histéresis ferroeléctrica, al aplicar un campo eléctrico a temperatura ambiente, en diferentes frecuencias y diferentes campos eléctricos. Las curvas de histéresis ferroeléctrica de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE, depositadas sobre LSCO y LAO, dieron valores de polarización remanente de  $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y campo coercitivo de  $93 \text{ kV}/\text{cm}$  y  $150 \text{ kV}/\text{cm}$ , respectivamente.

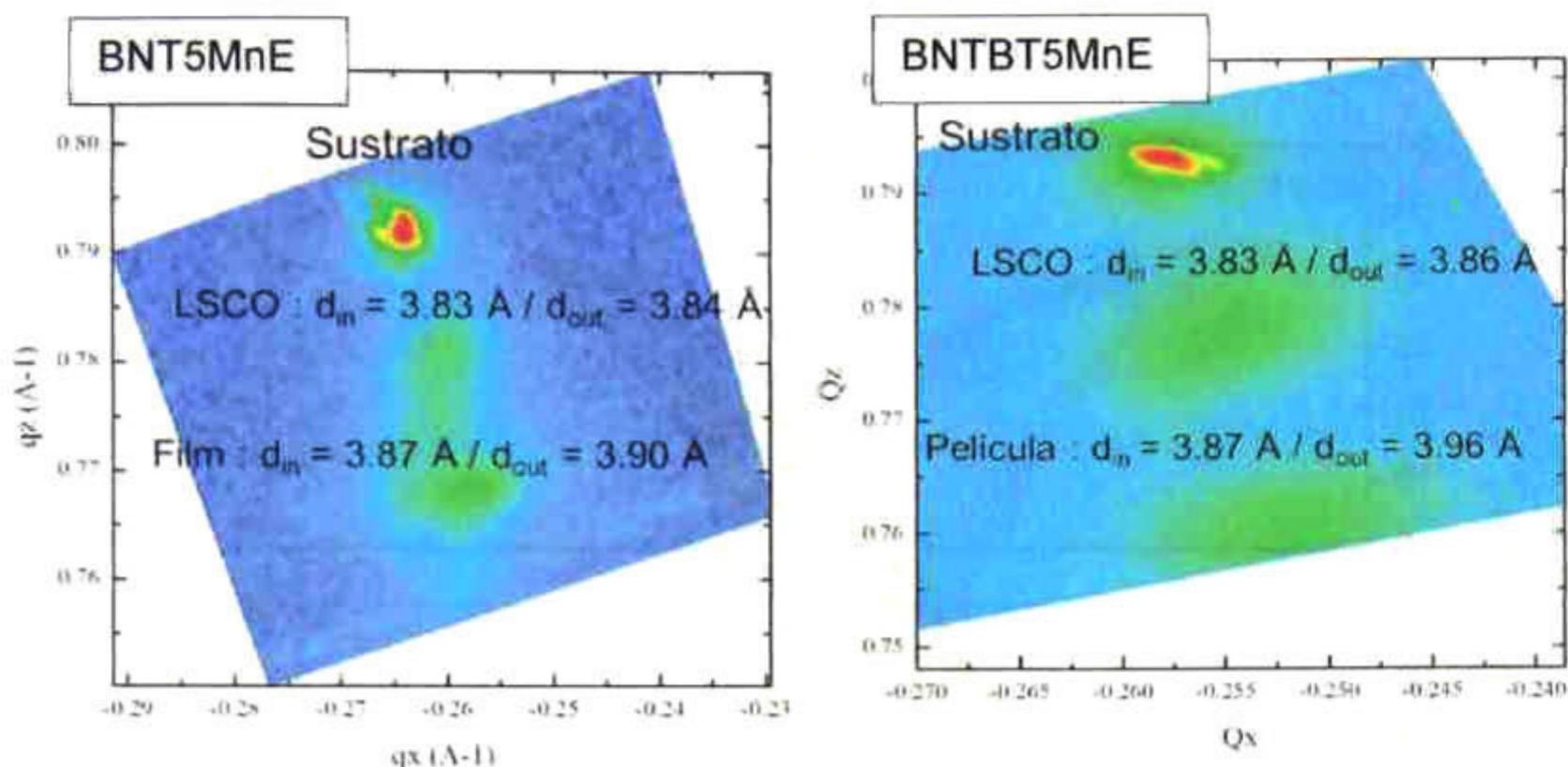


Figura 5.36 mapas de la red recíproca, tomadas alrededor de las reflexiones 103, para las películas BNT5MnE/LSCO/LAO y BNTBT5MnE/LSCO/LAO

La película de BNT5MnE pierde la habilidad de seguir un ciclo de histéresis simétrico en altos campos eléctricos aplicados arriba de 450 kV/cm, donde la película de BNTBT5MnE aún presenta esta simetría, obteniendo así mayores valores de polarización remanente y de campo coercitivo.

Sin embargo, el incremento de polarización remanente esperado con la adición de BaTiO<sub>3</sub> en la composición MPB en combinación con el dopaje de manganeso no presentó el efecto esperado, incrementar la polarización remanente. Esto apunta al ligero efecto en las propiedades ferroeléctricas debido a una pequeña perturbación de la composición de la fase binaria al adicionar manganeso. Respecto a la película BNT5MnE se sabe que debe presentar mayor conductividad, por lo cual generalmente no presenta ciclos de histéresis saturados.

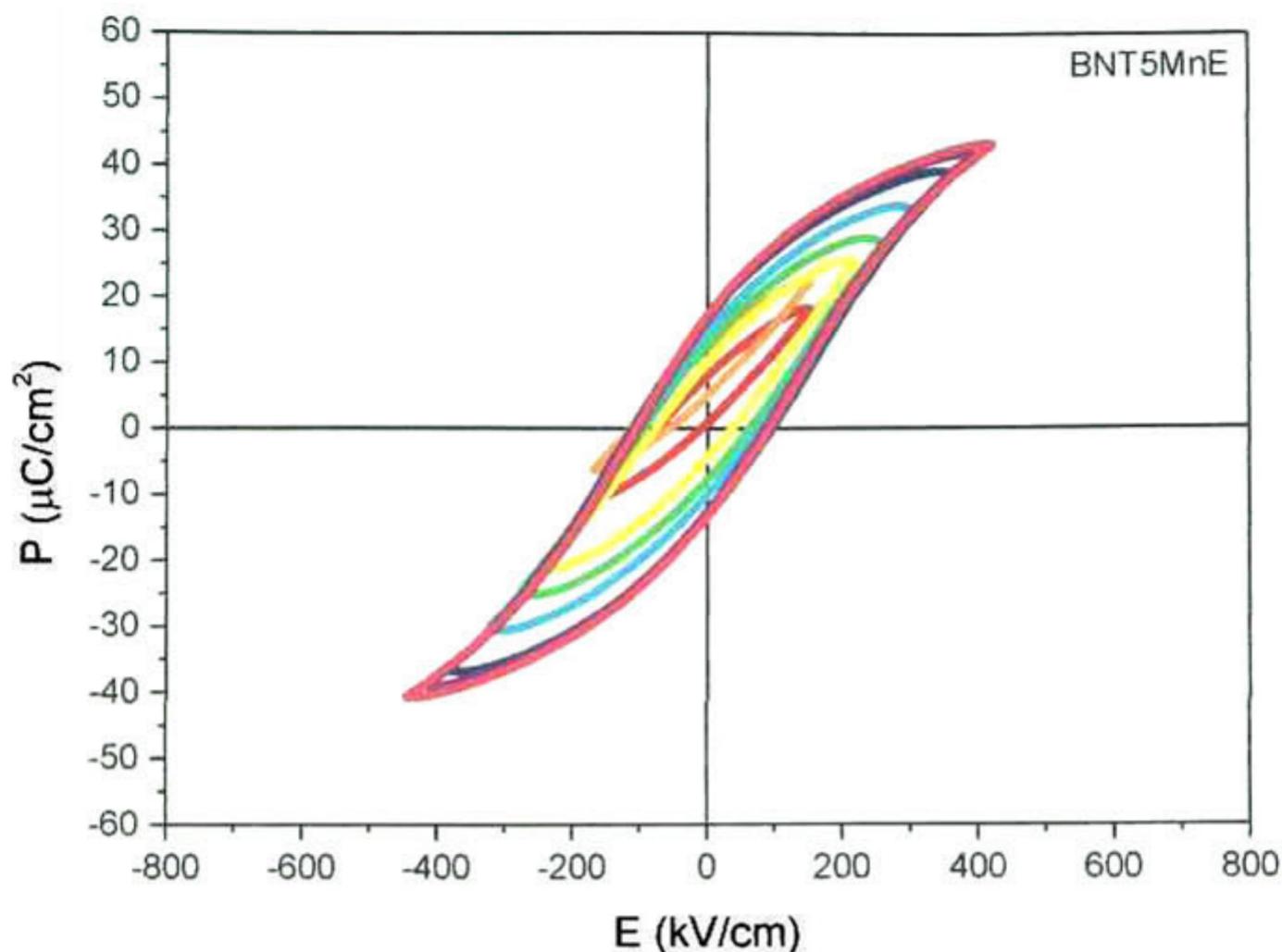


Figura 5.37 Curvas de histéresis ferroeléctrica de la película BNT5Mn/LSCO/LAO.

Se observa un efecto benéfico debido a la adición de manganeso, en términos de reducción de vacancias de oxígeno, las cuales son creadas debido a la volatilización del bismuto, esto se puede observar en las curvas de histéresis de la película BNT5MnE ( Figura 5.37). Sin embargo, en el caso de la película BNTBT5MnE crecida con esfuerzos de compresión, parece cambiar la composición fuera de la MPB. Debido a la limitada solubilidad del manganeso, contenido en la película obtenida con el blanco BNT5MnE y en la película obtenida con el blanco BNTBT5MnE, se tiene la hipótesis de que las adiciones de manganeso en ese gran porcentaje tienen un efecto negativo en las propiedades ferroeléctricas.

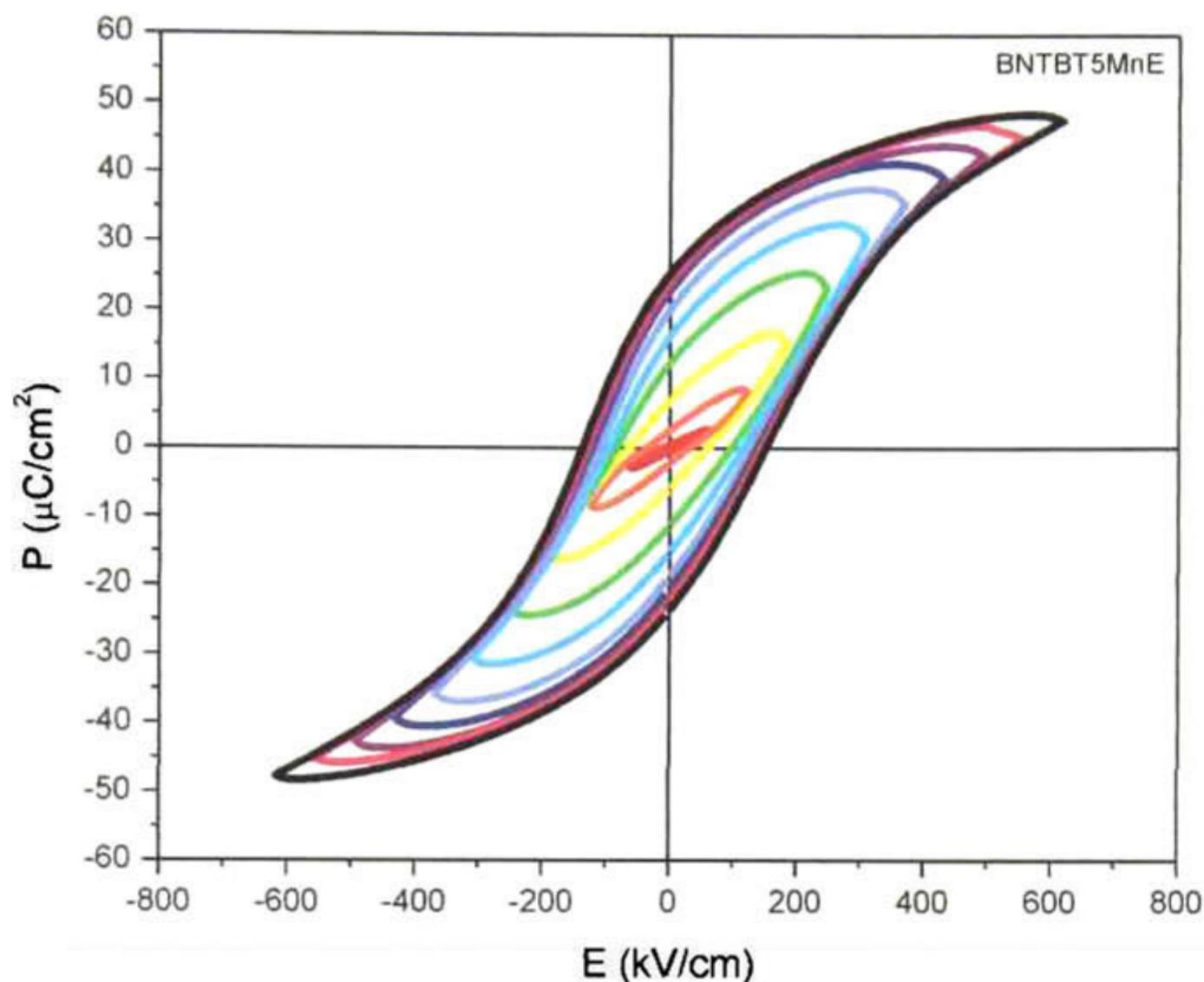


Figura 5.38 Curvas de histéresis ferroeléctrica de la película BNTBT5Mn/LSCO/LAO.

De los resultados de las curvas de histéresis ferroeléctrica, que la densidad de almacenamiento de energía en la película BNTBT5MnE es alta; en sistemas similares se encontraron, en contraste, valores de 0.485 y 0.598 reportadas para el BNTBT y BNT-BT-KNN respectivamente. En la Figura 5.39, se muestran las caracterizaciones dieléctricas de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y en el régimen de baja frecuencia de 1 kHz a 1 MHz. Los valores de las constantes dieléctricas a temperatura ambiente y a 1 kHz fueron 586 y 371 para las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE, respectivamente.

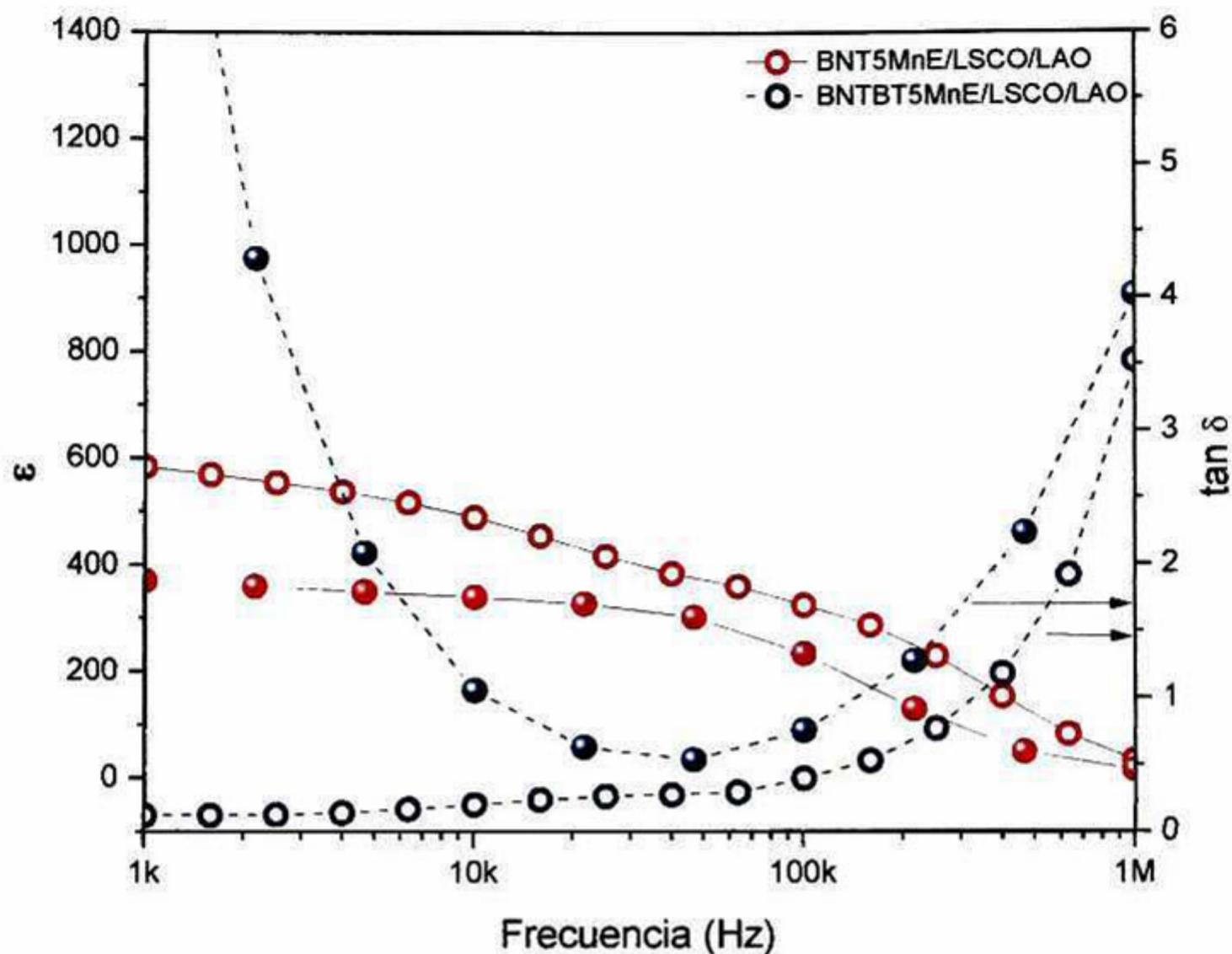


Figura 5.39 Gráfica de la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica en función de la frecuencia, a temperatura ambiente de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO.

Se observan en estas mediciones, que la constante dieléctrica es menor en la composición BNTBT5MnE. La disminución de la constante dieléctrica al compararla con la de la película sin BT puede estar asociada a la sustitución del Ba en los sitios del Bi, debido a que la actividad del y Bi y Na se puede compensar por la formación de vacancias de oxígeno. Por otra parte, en cierta concentración, el Mn puede reemplazar el Bi induciendo dificultad en el movimiento de paredes de dominio, lo cual es la razón del limitado movimiento de dominios a nivel micro y macro. Es importante destacar que para la película de la composición BNTBT5MnE, la variación

de la constante dieléctrica respecto a la frecuencia, es menor en comparación con la película de BNT5Mn, lo que sugiere una estequiometría homogénea en la película delgada con baja concentración de defectos. Respecto a las pérdidas dieléctricas, los valores medidos son similares para ambas películas, están en el rango  $10^4$  a  $10^6$  Hz, lo cual se encuentra dentro de los valores reportados[54][12]. Sin embargo, el incremento en frecuencias bajas observado por el sistema BNTBT5MnE no está claramente entendido, ya que esto no concuerda con las curvas de histéresis cuyo comportamiento de la corriente de fuga que se discutirá más adelante.

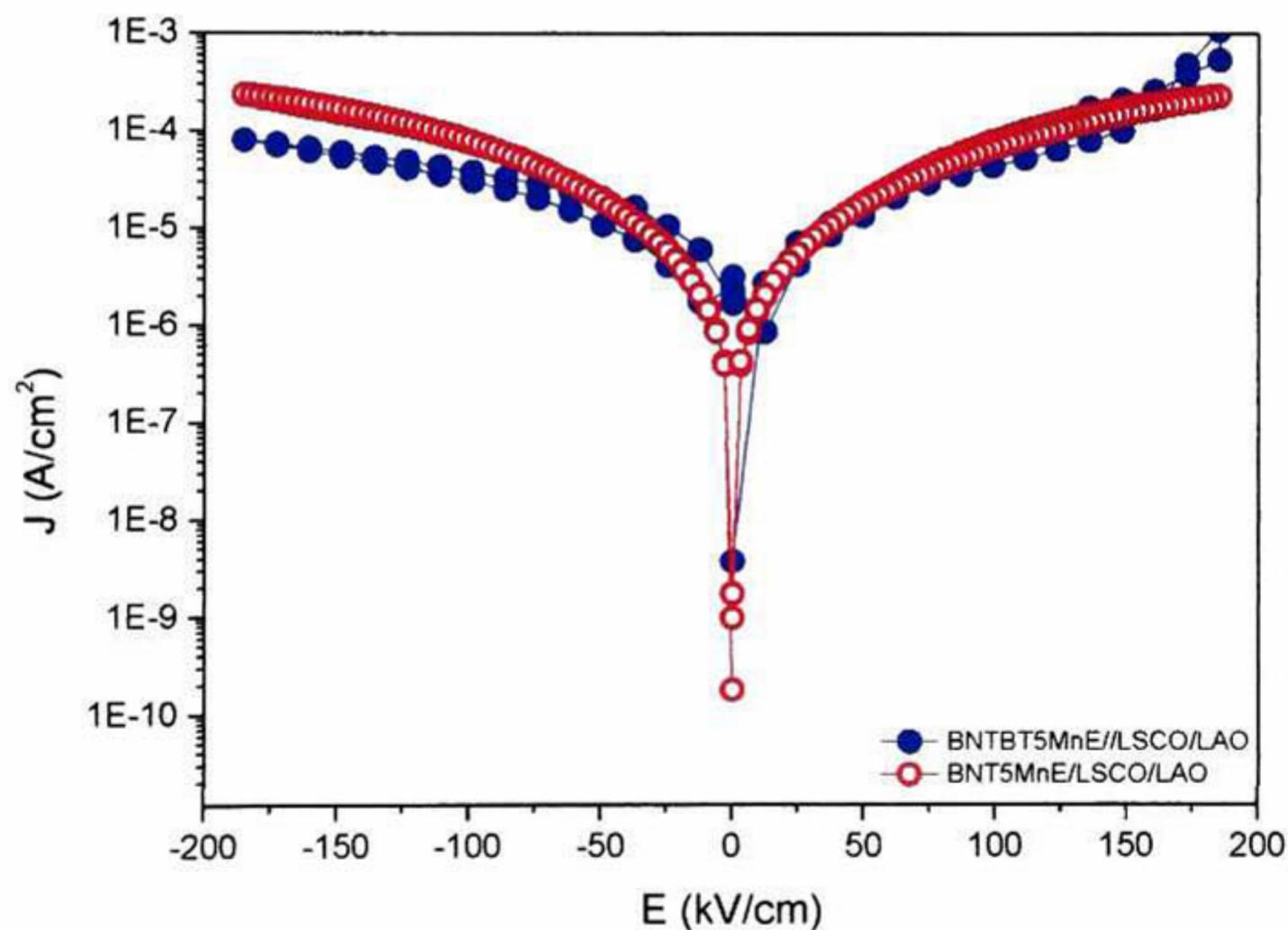


Figura 5.40 Gráfica de la densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado. Corriente de fuga.

La Figura 5.40 muestra la dependencia de la corriente de fuga en función del campo eléctrico aplicado a temperatura ambiente, para las películas delgadas BNT5MnE y BNTBT5MnE.

La corriente eléctrica positiva fue definida partiendo del electrodo inferior hacia el electrodo superior y la corriente negativa en la dirección opuesta. Es de esperarse un incremento exponencial en la densidad de corriente en bajos valores de fuga con bajos campos aplicados en ambas muestras estudiadas. Se observaron pequeños cambios entre las muestras cuando se comparan los valores de ambas a campo nulo o campo máximo aplicado. Para las películas de BNT5MnE, la corriente de fuga presenta un valor de  $2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  y para la película BNTBT5MnE fue  $8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  con el mismo campo aplicado de  $185 \text{ kV/cm}$ .

Considerando estos hechos, es claro que las densidades de corriente son similares a las diferencias de la resistividad para el BNT5MnE y BNTBT5MnE y se espera que sea debida a la combinación del efecto de la MPB con la adición de Mn; esta última tiene el efecto de mejorar la microestructura de las películas. La Tabla xvii muestra un resumen de los resultados que incluyen parámetros de red, tetragonalidad y propiedades ferroeléctricas de las películas crecidas, los resultados son consistentes con las características reportadas en otros grupos de trabajo.

Por último, la Figura 5.41 muestra los resultados de polarización inversa realizados en histéresis local para las películas de BNT5MnE y BNTBT5MnE.

## Resultados y discusión

Tabla xvii Resultados de propiedades estructurales, ferroeléctricas y dieléctricas de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE /LSCO/LAO comparados con la literatura.

Película	Electrod o inferior (BL)	Sustr ato	Espe sor (nm)	C sustrato (Å)	BL c (Å)	c/a	desa cople	Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ec (kV/ cm)	J ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\epsilon'$
BNT	Pt	[16] (110) STO	300	3.90	3.92		1.31*	14	85	NA	~500
BNT-Mn	LSCO	LAO	162	3.78	3.83	1.01	-1.04	17.43	91	1E-3 a 1E-4	586
BNT-BT- Mn	LSCO	LAO	162	3.78	3.83	1.02	-1.04	25.4	149	1E-04	371
BNT-BT- Mn	CRO	[19] LSAT	380	3.89	3.96	1.01	1.76*	24.5	113	1.E-01	NA
BNT-BT- Mn		[55] Pt/Ti/SO 2/si	380	5.43			28.5	11.3	65	NA	~140 0
BNT-BT- Mn	LSCO	[10]STO	360	3.90	3.83	NA	-1.3	21	74	NA	~800

En ambos casos el cambio de dirección de dominios en todas direcciones fue realizado exitosamente. El campo aplicado a través de la punta del AFM relacionado con el campo coercitivo es un poco menor para la película BNTBT5MnE, ya que el espesor de ambas películas es el mismo.

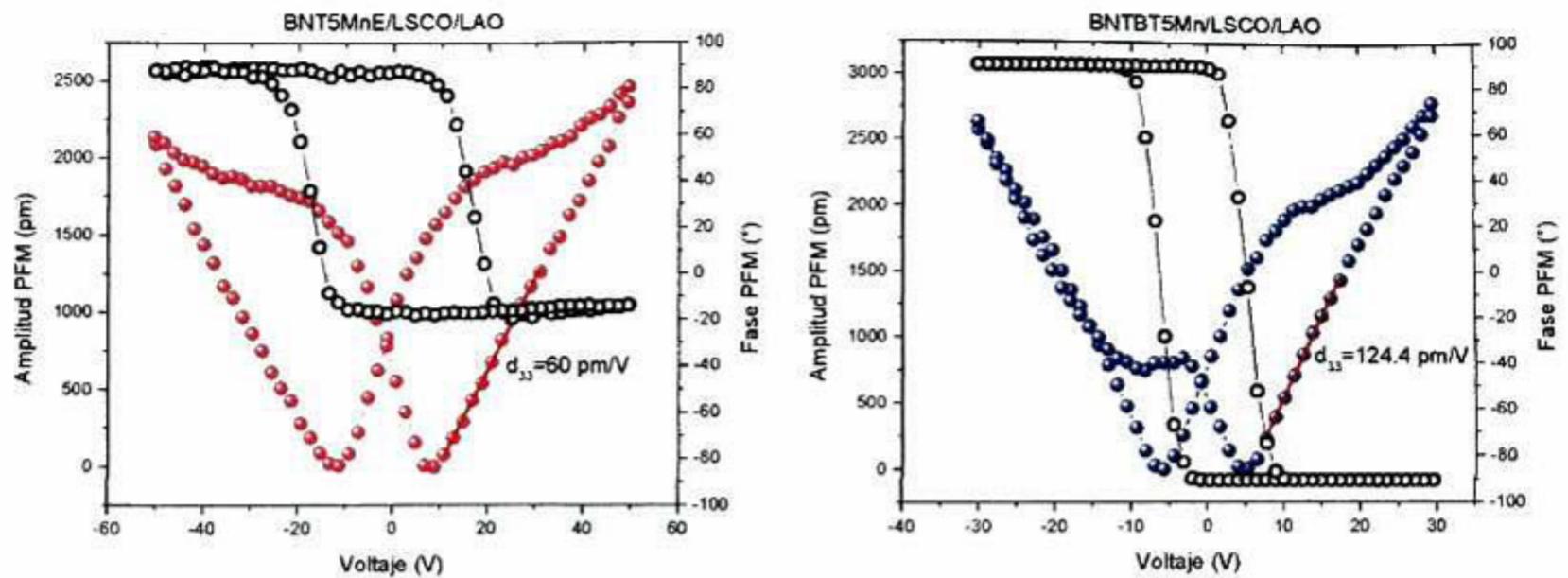


Figura 5.41 Curvas de histéresis locales, realizadas mediante PFM.

Se realizaron mediciones locales mediante PFM en diferentes regiones. Adicionalmente, se realizaron curvas de mariposa de piezorespuesta las cuales se muestra en la Figura 5.41, también se realizaron grabaciones aplicando un campo eléctrico en diferentes zonas para la BNT5MnE, donde el valor obtenido para la constante  $d_{33}$  de la curva de la película BNT5MnE no es simétrica, fue de 60 pm/V y para la película de BNTBT5MnE fue de 124 pm/V. La Figura 5.42 muestra la comparación del cambio de dominios experimentado en ambos sistemas. En ambas películas la polarización local se realizó aplicando +12V a 20 V DC en pasos de 2V, con un ancho aproximado de  $1.4\mu\text{m}$ , después del grabado se observó un área de  $7 \times 7\mu\text{m}$ , en la cual se observa un cambio progresivo de oscuro a claro en la figura de amplitud y fase de PFM. Ambos contrastes en amplitud y fase que mostraron cualitativamente el progresivo cambio local de la polarización, proveen información acerca de las características de polarización de cada película.

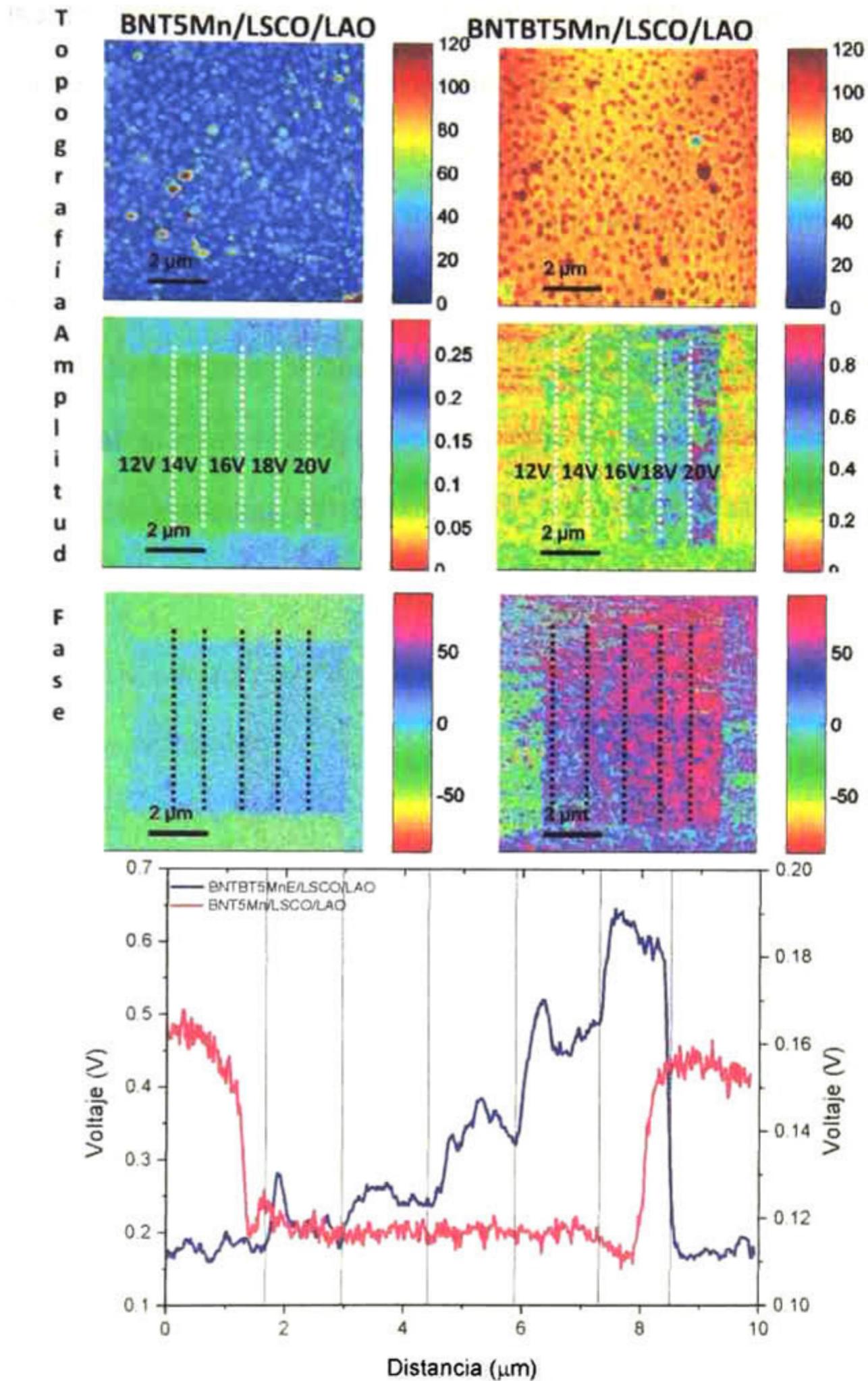


Figura 5.42 Imágenes de topografía, amplitud y fase de las películas BNT5MnE y BNTBT5MnE depositadas sobre LSCO/LAO (derecha). Gráfica del perfil de polarización de ambas películas en función del voltaje aplicado.

De nuevo se observaron algunas diferencias en las características de cambio de polarización particularmente observadas en las imágenes de amplitud. En la película dopada con manganeso, la máxima amplitud de cambio parece ser al aplicar 12 V, sin observar cambio al incrementar el voltaje. Este comportamiento cambia dramáticamente en las películas de BNTBT5MnE, donde se observa un incremento monótonico desde aproximadamente 0.2 igual a 0.65 V conforme se incrementa el voltaje aplicado. Esto indica que el campo coercitivo para la película de BNT5MnE es mucho mayor que para la película BNTBT5MnE, ya que ésta es más fácil de polarizar.

## 6. CONCLUSIONES

- El dopaje de los cerámicos con Mn afecta las características estructurales y microestructurales de los cerámicos  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  y  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-6\text{BaTiO}_3$ , de manera que cuando estos se dopan con el 0.5% mol de Mn:
  - El valor de su densidad incrementa hasta un 98% y 98.5% respecto a la densidad teórica.
  - El valor de la polarización remanente incrementa en los cerámicos y  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-6\text{BaTiO}_3$
- Cuando los cerámicos  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  y  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-6\text{BaTiO}_3$  se dopan con el 5% mol de Mn:
  - El valor de su densidad disminuye hasta 93.5% y 91.8% respectivamente.
  - El valor del campo coercitivo para la composición  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  disminuye.
  - El valor de la polarización máxima y remanente de la composición  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-6\text{BaTiO}_3$  disminuye respecto al dopaje con 0.5% mol de Mn.
  - El tamaño de grano aumenta con el incremento del porcentaje de dopado con Mn.
- Respecto a las propiedades mecánicas de los cerámicos:

- El módulo de elasticidad de las composiciones de los cerámicos base  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  y  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-6\text{BaTiO}_3$  incrementa conforme es aumentado el %de Mn con que se dopa al material.
- La dureza de los cerámicos base  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  disminuye conforme al porcentaje de dopaje con Mn, mientras que la dureza de los cerámicos base  $94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3)-6\text{BaTiO}_3$  incrementa cuando el material es dopado con 5%mol de Mn
- La dureza Vickers de los cerámicos disminuyó conforme se doparon con Ba y Mn.
- La tenacidad a la fractura, se vio modificada por el dopaje con Ba, con valores menores al del  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , mientras que al dopar con Mn incrementó su valor.
- Por las características microestructurales y valores de propiedades ferroeléctricas y dieléctricas las composiciones BNTBT0.5Mn y BNTBT0.5MnE son las mejores candidatas como material ferroeléctrico libre de plomo.
- La adición de 5% mol de exceso de Bi y 10% mol de exceso de Na a los cerámicos, ayuda a mejorar algunas características de ellos, como la constante dieléctrica y la polarización remanente, sin embargo la calidad del material se ve afectada debido a la baja densidad que presenta.
- En las películas delgadas epitaxiales depositadas con los blancos fabricados en cinvestav se obtuvo una buena respuesta ferroeléctrica en las películas depositadas sobre el electrodo LSCO y el sustrato LAO.

## 7. ANEXO

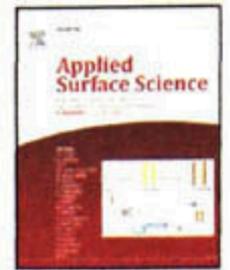


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)



## Ferroelectric properties of manganese doped $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ and $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ epitaxial thin films

A. Gallegos-Melgar<sup>a</sup>, D.G. Espinosa-Arbelaez<sup>a</sup>, F.J. Flores-Ruiz<sup>a</sup>, A. Lahmar<sup>b</sup>, J.-L. Dellis<sup>b</sup>, N. Lemée<sup>b</sup>, F.J. Espinoza-Beltran<sup>a</sup>, J. Muñoz-Saldaña<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Lib. Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, 76230 Santiago de Querétaro, Qro, Mexico

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC), EA 2081, Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 June 2015

Received in revised form 3 September 2015

Accepted 21 September 2015

Available online xxx

#### Keywords:

Bismuth

Lead-free thin film

Mn-doping

Piezoelectric properties

Ferroelectric properties

### ABSTRACT

The effects of Manganese doped  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  and  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  epitaxial thin films on the structure, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties are reported. The thin films were grown by pulsed laser deposition on  $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$  (LSCO) electrode  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) substrates using homemade ceramic targets. The  $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$  (LSCO)/ $\text{LaAlO}_3$ /system was chosen based on the adequate coupling conditions to grow high quality epitaxial films with desired properties. The dielectric and ferroelectric properties are all self-consistent to each other, despite the morphotropic phase boundary effect in Mn doped BNT-BT thin film. Even when remanent polarizations of 17 and 25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  from BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films were respectively obtained from well-defined *P-E* hysteresis curves and the corresponding values of coercive field for BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films are 93 and 150  $\text{kV}/\text{cm}$ , respectively, no significant changes are observed suggesting that the effect of MPB composition is not fully activated due to Mn additions. In the ceramics, the vibrational modes associated to Mn interactions with the oxygen octahedral were identified with Raman spectroscopy. Finally, the local piezoelectric constants ( $d_{33}$ ) as measured by PFM are 60 and 124  $\text{pm}/\text{V}$  for BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films, respectively. Thus, BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films are potential candidates to be used in lead-free piezoelectric devices.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The study of high performance piezoelectric materials as alternative of PZT in devices such as sensors, actuators and FeRAM [1] has a raised great importance in the last decades.  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  (BNT) first reported in 1960 [2,3] shows high values of remanent polarization (38  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) but also high coercive field value (79  $\text{kV}/\text{cm}$ ). The latter is a drawback that has motivated a number of studies to reach potential applications by reducing the coercive field either in bulk or in thin films [4,5]. The so called morphotropic phase boundary composition (MPB) (rhombohedral and tetragonal phases coexisting simultaneously) was one of the alternatives intensively reported especially between BNT and  $\text{BaTiO}_3$  (BT) at 6 mol% of BT composition hereafter refereed as MPB of the BNT-BT system. It is worth mentioning that near to the large piezoelectric and dielectric constant have been reported for this system [6–8]. For instance, the MPB (of BNT-BT) remanent polarization values around 20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  and with high coercive field around 90  $\text{kV}/\text{cm}$  are reported in thin films [9,10].

Doping of BNT (respectively BNT-BT) with Manganese (Mn) has been reported to reduce leakage current and thus improving the polarization performance by limiting the oxygen vacancies

contents and thus the electron holes contribution [8,10–13]. Hejazi et al. [13] reported the coexistence of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  by XPS. The authors claimed that the divalent Mn could be localized in B-sites and absorbed electron holes, leading to an oxidation to  $\text{Mn}^{3+}$  or  $\text{Mn}^{4+}$ . Nevertheless, Mn could also occupied A-deficient sites created as a result of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Na}^+$  volatilization leading to donor states, which compensate the oxygen vacancies. This should explain the better DC-resistance in Mn-doped BNT material corroborating thus the reported effect on the reduction of leakage by one order of magnitude compared to undoped BNT-based films [8,10–13].

It should be noted that for thin film preparation, pulsed laser deposition (PLD) is a suitable technique for growing epitaxial thin films. In the case of BNT-based ferroelectrics material, the use of Bi- and/or Na-rich targets was usually aimed at compensating volatility and reducing oxygen vacancies for successfully growth of stoichiometric BNT based thin films material with good ferroelectric quality [8,9,14–16].

In this work, we emphasize the comparative effect of Mn doping (5 mol%  $\text{MnO}_2$ ) on the structural, ferroelectric, dielectric, and piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  and of the MPB composition in  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  lead free epitaxial thin films.

**Table 1**  
Deposition conditions related to the growth of the BNT-Mn, the BNT-BT-Mn thin films and the buffer layers.

Film	Buffer layer (BL)	Substrate	Deposition conditions							
			Thickness (nm)		Frequency (Hz)		$pO_2$ (mbar)		$T$ ( $^{\circ}C$ )	
			BL	Film	BL	Film	BL	Film	BL	Film
LSCO	LSCO	LAO	86	162	2	3	0.3	0.2	750	670
LSCO	LSCO	LAO	86	162	2	3	0.3	0.2	750	670

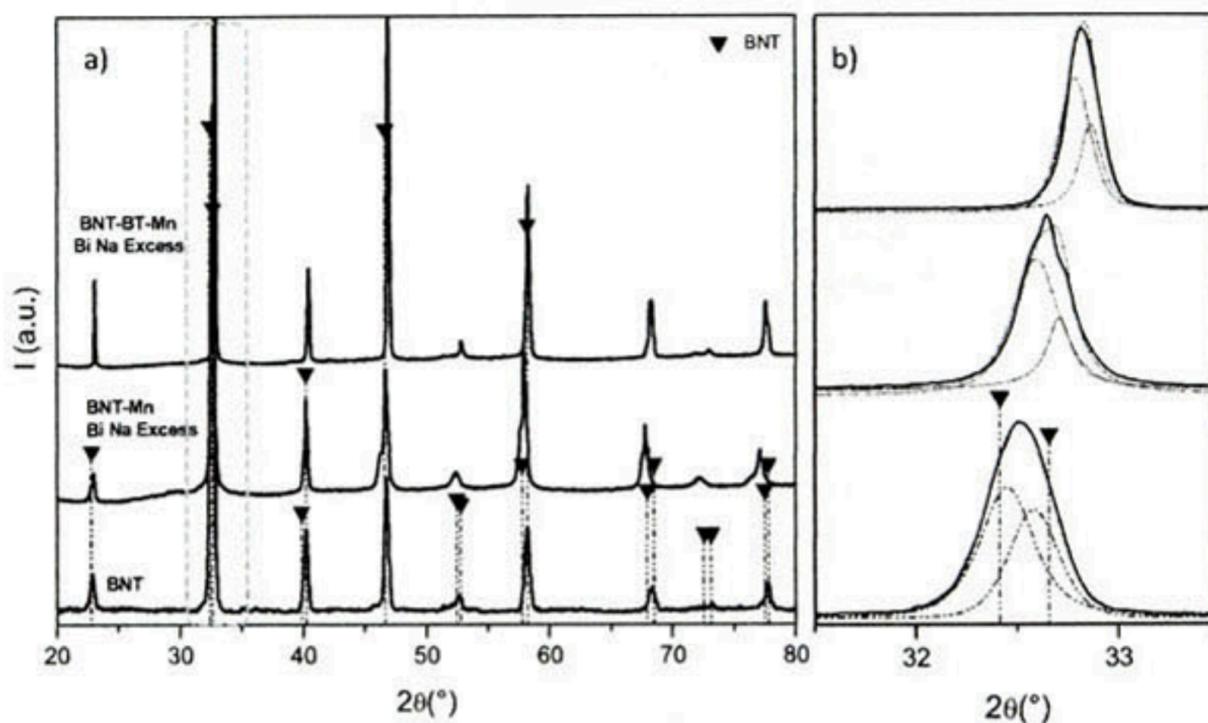


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the used Mn-doped BNT and BNT-BT ceramic targets.

## 2. Experimental procedure

Thin films were deposited by pulsed laser deposition using a KrF-excimer laser (laser wavelength  $\lambda = 248$  nm pulse duration 20 ns). The targets used for the deposition were prepared by solid state reaction, from  $Bi_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $TiO_2$  powders, with excesses of 5 and 10 mol% of bismuth oxide and sodium carbonate, respectively, to compensate the volatility of these elements due to the sintering process of the ceramic as well as due to the deposition process of the film. The final target size was 2.5 cm in diameter. The growth was carried out on (001)  $LaAlO_3$  buffered with a conductive layer of  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  (LSCO). The deposition conditions for the films of LSCO and of the BNT based materials are reported in Table 1. The laser fluence was  $3 J/cm^2$ . According to the aforementioned procedure, two sets of thin films with different composition were grown with a thickness around 160 nm. The set of samples grown with two stoichiometries  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ -5 mol% Mn (BNT-Mn) and  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $BaTiO_3$ -5 mol% Mn (BNT-BT-Mn) were obtained to address the effect of BT and Mn doping in the BNT matrix. It should be noted that the nominal Mn-doping is expected to diminish during PLD deposition according to previous reports [17,18].

The smoothness of the surface was controlled after growth using a 15 kV reflection high energy electron diffraction (RHEED, Staib instruments) system. The structural properties were characterized at room temperature using a two-circle Siemens D5000 diffractometer with  $Cu(K_{\alpha 1}) = 1.5406 \text{ \AA}$ , in  $\theta$ - $2\theta$  reflection geometry. The mosaicity of the films was evaluated by rocking curve measurements in comparison with those carried out on the substrate. Reciprocal space maps (RSMs) were performed on a high resolution D8 Discover Bruker diffractometer ( $Cu K_{\alpha 1}$  radiation =  $1.5406 \text{ \AA}$ ) coupled to a two reflections Ge (220) monochromator and equipped with a LynxEye detector. The dielectric properties measurements were performed using an impedance measurement

system Solartron SI-1260 device applying AC voltage of 100 mV, with frequencies between 1 Hz and 1 MHz. The  $P$ - $E$  hysteresis loops of the films were carried on at a frequency 1 kHz using a Sawyer-Tower circuit. The thin film piezoresponse measurements as well as local hysteresis and butterfly loops were obtained with a AFM system Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100 AFM. External function generator and a lock-in amplifier (HP/Agilent 33120A, Stanford Research Systems SR844) as well as the Signal Access Module (SAM) and custom data acquisition electronics were used. The sample holder and the Pt-coated tip were both shielded to avoid interference with the AFM-electronics. The local hysteresis and butterfly loops (amplitude and phase) were obtained following the method of resonance tracking piezoresponse force microscopy [19], which is based on switching spectroscopy piezoresponse force microscopy (SS-PFM) described elsewhere [20]. A soft Pt-coated AFM tip (ElectricCont-G, BudgetSensors with  $l = 450 \mu m$ , resonant frequency  $\sim 13$  kHz, and spring constant  $k \sim 0.2$  N/m) was used. The local hysteresis loops are obtained by sweeping the frequency of the excitation signal with the function generator applying a peak to peak voltage of 30 or 50 V between the bottom electrode and the grounded tip and recording the vertical signal of the cantilever deflection (VPFM). The results were collected with a data acquisition card (DAQ NI-PCI-6133) and thereafter processed using a commercial software package Matlab (MATLAB and Statistics Toolbox Release 2012b, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, US). A sinusoidal wave with 1 V amplitude at  $\sim 220$  kHz resonance frequency of the tip-sample system is superimposed on a sequence of voltage pulses with the same duration and with the amplitude cycled from  $-30$  V or  $-50$  V to 30 V or 50 V to produce the switching voltage. The PFM amplitude and phase were measured during both the voltage application and the pulse-off time to avoid electrostriction effects. Further details of RT-PFM can be found in Ref. [19]. The hysteresis loop shown in the present contribution is an average of twenty cycles (the cycles are

**Table 2**  
Results of the pseudocubic lattice parameter calculations of the target (A).

Target composition	Lattice parameter (Å)
BNT [00-036-0340 PDF]	3.89
BNT	3.89
BNT-Mn	3.87
BNT-BT-Mn	3.86

133 composed of positive and negative polarization). To obtain statistical  
134 information, a total of ten hysteresis loops in arbitrary zones  
135 were recorded for each sample. The measurements were carried  
136 out in controlled atmosphere ( $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $\text{HR}<2\%$ ). The SPM is  
137 operated with a closed-loop XY-nanopositioning stage, nPoint, Inc.  
138 NPXY100, with the technique reported by Hong et al. [21] to avoid  
139 thermal drift issues during measurements.

140 The local piezoelectric modulus,  $d_{33}$  was experimentally deter-  
141 mined from the slope of the hysteresis strain film strain behavior  
142 (butterfly or amplitude curve) during the electric field excitation  
143 loops.

### 144 3. Results and discussion

145 The epitaxial growth of Mn-doped BNT and BNT-BT thin films  
146 necessarily obligates the quality control of the synthesized powder  
147 to prepare high quality ceramics. In particular the effect of bismuth  
148 oxide and sodium carbonate excesses on the structural param-  
149 eters of the perovskite has to be addressed. Fig. 1 shows typical  
150 diffraction patterns of the Mn-doped BNT-BT ceramics used for PLD  
151 compared with an undoped BNT ceramic. Also for comparison pur-  
152 poses, the reference lines correspond to a pure BNT according to the  
153 PDF 00-036-0340 from the ICDD XRD-database. The XRD pattern  
154 related to the target used for the deposition showed characteristics  
155 of a homogeneous substitutional solid solution, where the lattice  
156 parameters decrease with both Mn and Ba additions (see Table 2).  
157 The lattice parameter was calculated considering a pseudocubic  
158 system according to the following expression [22]

$$159 a_{\text{rhpr}} = \sqrt{\frac{a^2_{\text{hex}}}{3} + \frac{c^2_{\text{hex}}}{9}}$$

160 Further on, the decrease of the lattice parameter resulting from  
161 the addition of manganese in the BNT lattice is probably due to B-  
162 sites substitution ( $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{Ti}^{4+}$  positions, due to the smaller ionic  
163 radius ( $0.53\text{ \AA}$ ) of  $\text{Mn}^{4+}$  [23] than  $\text{Ti}^{4+}$  ( $0.605\text{ \AA}$ ) [23], replacing B-  
164 sites). The reduction in lattice parameter has also been explained  
165 elsewhere by a decrease in oxygen vacancies [24–26]. In this case  
166 the Ba additions in the BNT-Mn system is likely to generate reducing  
167 lattice defects, having a more ordered structure.

168 To explore further changes in the crystal structure as a func-  
169 tion of Mn additions, Raman spectroscopy of the prepared ceramic  
170 targets was undertaken. Fig. 2 shows typical Raman spectra of  
171 undoped and Mn-doped for both BNT and BNT-BT ceramics fab-  
172 ricated under the same conditions.

173 The vibrational modes were identified after a deconvolution  
174 analysis and compared to the previous literature reports on BNT  
175 [25,27–30] and on BNT-BT [31].

176 The mode  $A_1(\text{TO})$  observed at  $50\text{ cm}^{-1}$  is assigned to Bi–O vibra-  
177 tion, whereas the mode at  $135\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the vibration  
178 in the A-site(A–O) of the Perovskite and more specifically to Na-  
179 O and Ba–O bonds. The features developed around  $280$ ,  $530$ , and  
180  $580\text{ cm}^{-1}$  are related to the interaction between Ti and oxygen octa-  
181 hedral. Additional E(LO) bonds, related to the  $\text{TiO}_6$  interaction are  
182 observed around  $770\text{ cm}^{-1}$  and  $850\text{ cm}^{-1}$ . In addition to the done  
183 shift observed for the mode around  $135\text{ cm}^{-1}$ , a splitting mode  
184 detected in the wavenumber range between  $500$  and  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  
185 could be related to the insertion of the barium in the structure.

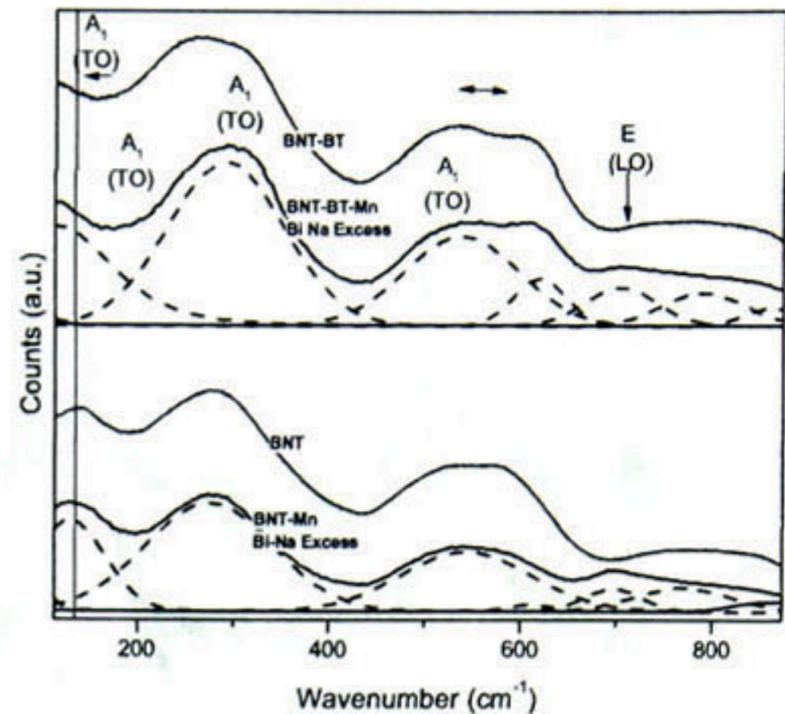


Fig. 2. Raman spectroscopy of BNT-Mn and BNT-BT-Mn ceramic targets.

186 These changes in the structure, already reported in the literature,  
187 were associated to the existence of MPB region [28]. Finally, an  
188 additional vibrational mode appears at around  $700\text{ cm}^{-1}$  that is  
189 not observed in pure BNT or BNT-BT. This vibrational mode was  
190 associated to the Mn interaction with oxygen octahedral, in good  
191 agreement with the reported behaviors for other Mn doped bis-  
192 muth titanates [29]. The XRD as well as Raman investigations have  
193 shown that no structural change has been induced by the addition  
194 of Na and Bi in the composition of the ceramics.

195 Different compositions of the ceramic targets in terms of Na- and  
196 Bi-excesses were prepared and those used for thin film preparation  
197 were chosen based on their structural characteristics. Thin films  
198 were prepared by PLD and the deposition conditions reported in  
199 Table 1 were optimized in order to get epitaxial growth conditions  
200 for the different samples.

201 Fig. 3 shows typical XRD patterns and RHEED images obtained  
202 for BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films. The dotted images for  
203 the buffer layers are characteristic of a 3D growth of LSCO thin  
204 films. However, the streak lines observed in the RHEED images  
205 related to the films, confirm the smoothness of the surface and the  
206 crystalline quality for all BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films. The  
207 X-ray diffraction patterns display only 00L reflections. Therefore  
208 we can conclude about the preferential (00L) out of plane orienta-  
209 tion for both the ferroelectric films and the buffer layer [1,12].  
210 The in-plane lattice parameters of the buffer layers (LSCO) as well  
211 as of the ferroelectric films were estimated from reciprocal maps  
212 recorded around the (103) reflection (see for example the recip-  
213 rocal space maps for the system BNT-BT-Mn/LSCO/LAO shown in  
214 Fig. 3c). The calculated in-plane lattice parameter was  $3.87\text{ \AA}$  for  
215 both films, whereas the out of plane lattice parameters were  $3.90$   
216 and  $3.96\text{ \AA}$  for BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films, respectively.  
217 The value of the in-plane lattice parameter is close to the one of the  
218 LSCO layer ( $3.83\text{ \AA}$ ) due to the epitaxial growth and also to the bulk  
219 lattice constants reported in Table 2. An increment of the out of  
220 plane lattice parameter is observed when comparing the exper-  
221 imental values of the BNT-Mn and BNT-BT-Mn films to the bulk  
222 ones reported in Table 2. The existence of oxygen vacancies in the  
223 films cannot be excluded and could justify the larger out of plane  
224 lattice parameter in the film. A compressive stress induced by the  
225 epitaxial growth could also contribute to the increase of this lat-  
226 tice parameter. The tetragonality is 1.01 and 1.02 for BNT-Mn and  
227 BNT-BT-Mn, respectively.

228 To address the ferroelectric properties,  $P$ - $E$  hysteresis loops  
229 were measured at room temperature and 1 kHz at different electric

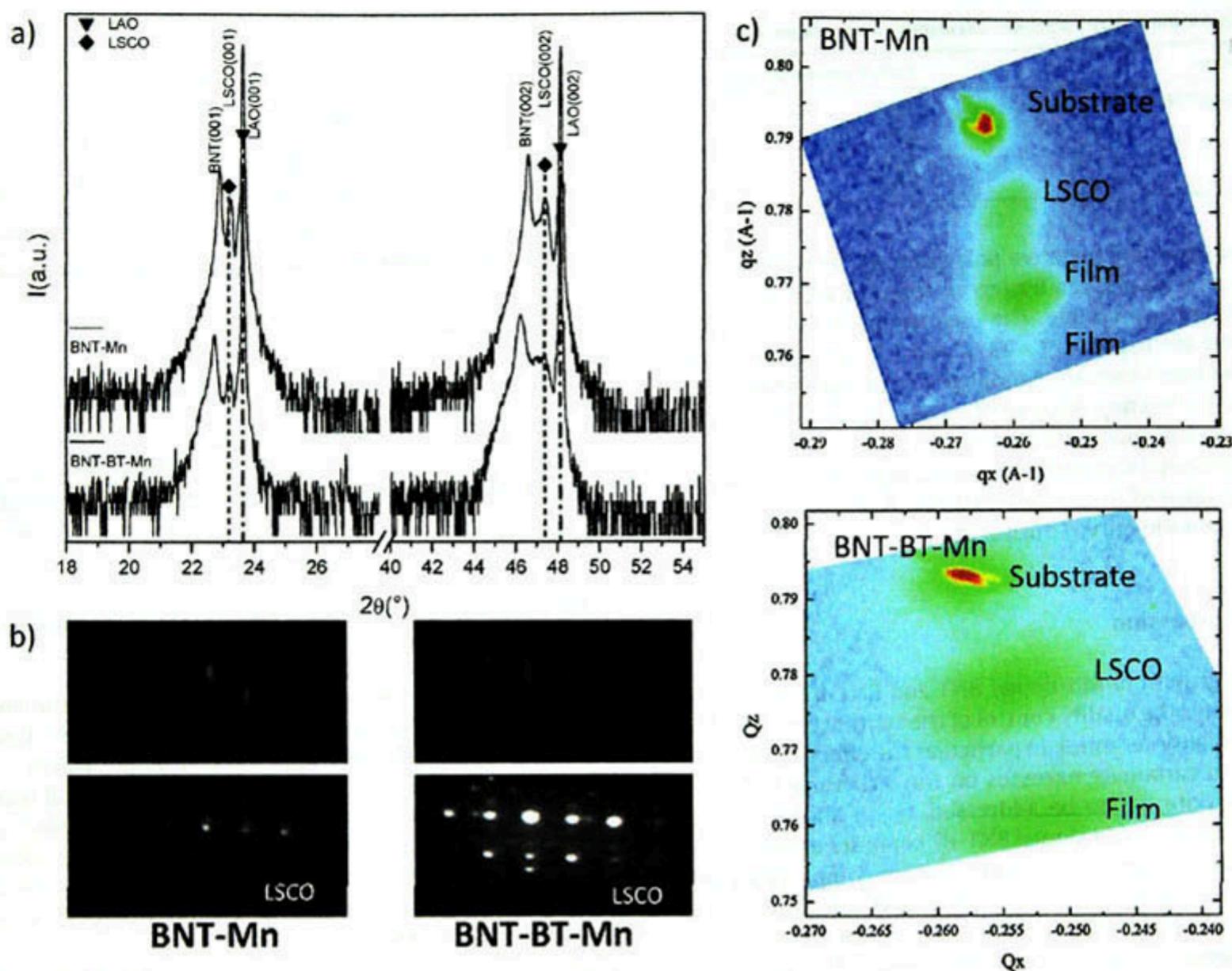


Fig. 3. Structural characteristics of the BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films measured by (a)  $\theta$ - $2\theta$  XRD scan, (b) RHEED. The reciprocal lattice map recorded around the (103) reflection is also shown (c).

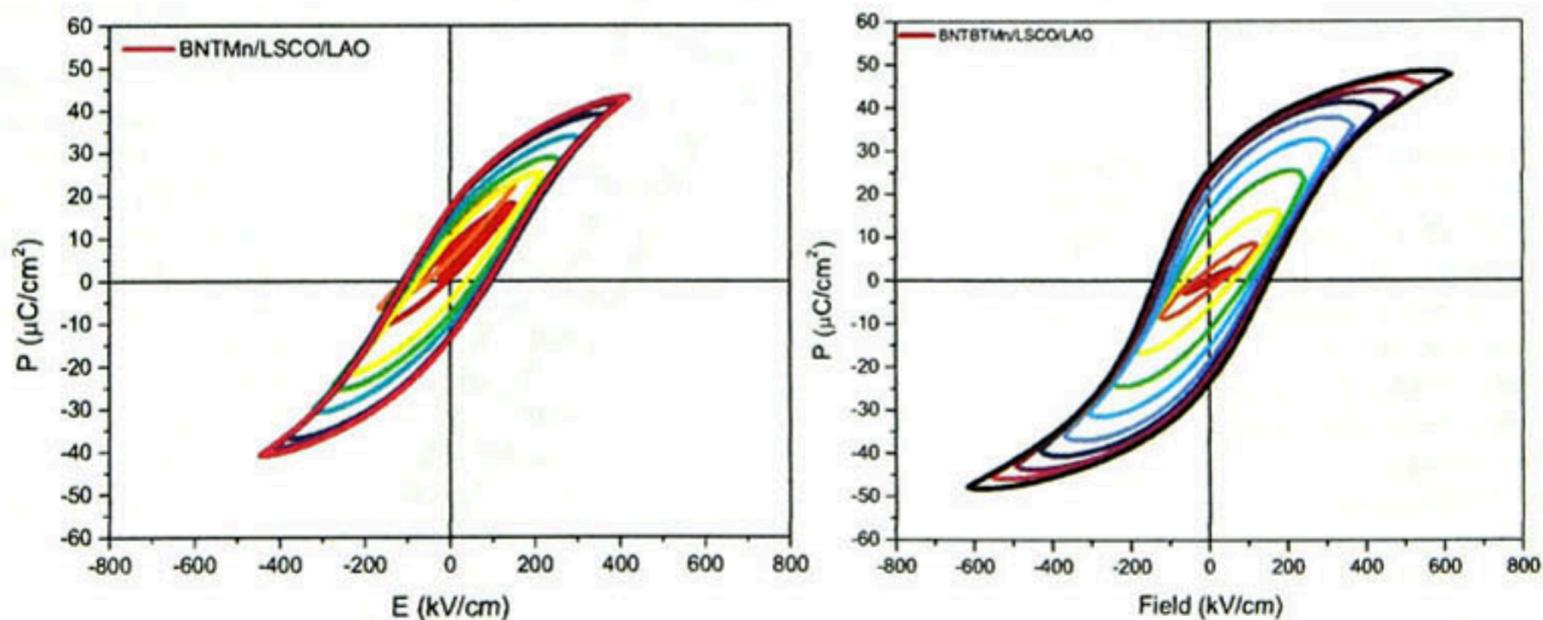


Fig. 4. Polarization ( $P$ )–electric field ( $E$ ) hysteresis loops of the BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films prepared on LSCO/LAO substrates.  $P$ - $E$  loops were measured at room temperature (frequency: 1 kHz).

fields (Fig. 4). The  $P$ - $E$  loops of the BNT-Mn and BNT-BT-Mn films grown on LSCO/LAO lead to values of  $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and  $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , for remanent polarization and  $93 \text{ kV}/\text{cm}$  and  $150 \text{ kV}/\text{cm}$ , for coercive field, respectively. The BNT-Mn sample loses the ability to follow a symmetric hysteresis loop polarization at an electric field higher than  $450 \text{ kV}/\text{cm}$ , whereas the BNT-BT-Mn sample holds for higher electric fields, leading to slightly higher remanent polarizations and coercive fields.

However, the expected increase of remanent polarization with the BT addition in the morphotropic phase composition in

combination with Mn doping is not strong enough. This weak effect in the ferroelectric behavior points out to a perturbation effect of the MPB composition due to Mn addition in the BNT-BT-Mn sample. It is agreed upon that pure BNT endorses high conductivity that stresses its ferroelectric properties with unsaturated and huge  $P$ - $E$  loop. A beneficial effect of the addition of Mn could be rationalized firstly in terms of reduction of oxygen vacancies created because of the volatility of bismuth, which can be seen in the  $P$ - $E$  loop of BNT-Mn. However, in the case of BNT-BT thin film with compressive stress, manganese seems to shift the composition outside the

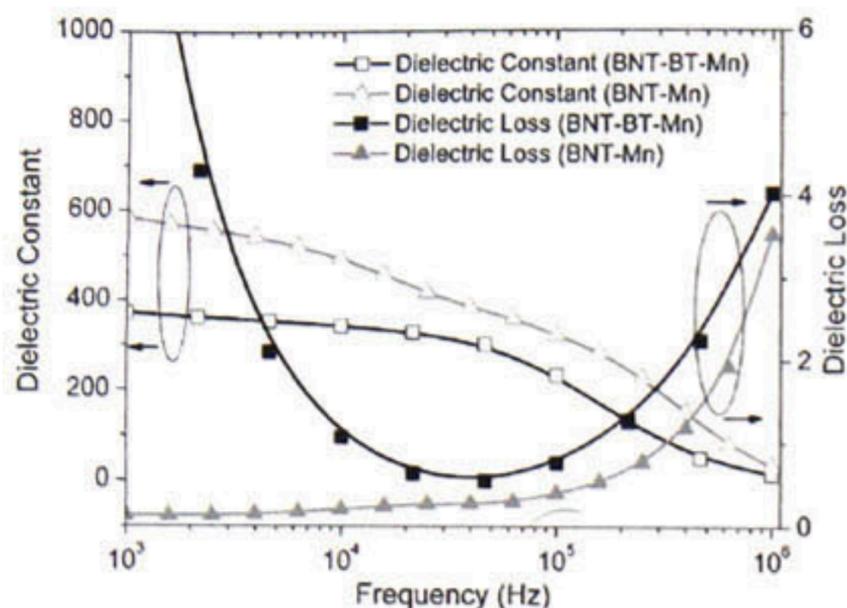


Fig. 5. Dielectric properties of BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films measured as a function of frequency at room temperature.

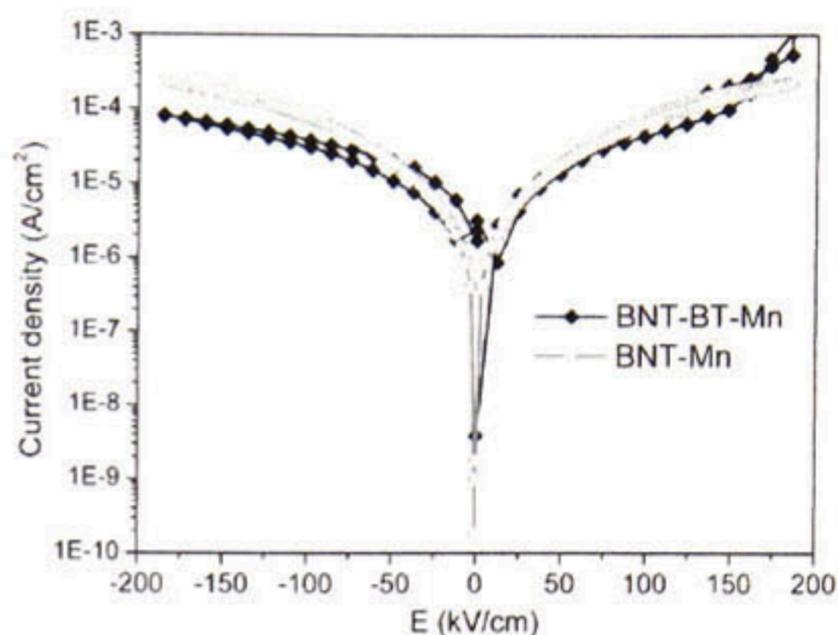


Fig. 6. Leakage current density as a function of applied voltage of BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films at room temperature. Positive bias was applied from the bottom electrode to the top electrode. Negative bias was the reverse.

MPB. Since the solubility limit of Mn neither in BNT nor in BNT-BT is known, the hypothesis of a negative effect of Mn-doping in the BNT-BT that affects the ferroelectric properties is still open. Thus, further work needs to be carried out to systematically study the effect of Mn additions in these materials.

Furthermore from hysteresis curves results, a high energy storage density in the BNT-BT-Mn/LSCO/LAO system was found  $\sim 13 \text{ J/cm}^3$  in contrast to  $\sim 0.485 \text{ J/cm}^3$  and  $\sim 0.598 \text{ J/cm}^3$  reported for BNT-BT and BNT-BT-KNN respectively [31].

The dielectric constant and dielectric losses of the BNT-Mn and BNT-BT-Mn films were measured as a function of frequency and results are summarized in Fig. 5. All measurements were carried out at room temperature in the low frequency (LF) regime ranging from 1 kHz to 1 MHz. The values of dielectric constant at room temperature and 1 kHz were 586 and 371 for BNT-Mn and BNT-BT-Mn films, respectively. From these measurements, the dielectric constant is slightly lower for the BNT-BT-Mn composition. The decrease of the dielectric constant compared to the BNT-Mn material, is expected to be induced by the substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  in  $\text{Bi}^{3+}$  sites. Because of the volatility of Bi and Na, vacancies may form and can be compensated by the formation of oxygen vacancies, whereby for each Bi ( $V_{\text{Bi}}^{\text{III}}$ ) or Na ( $V_{\text{Na}}^{\text{I}}$ ) vacancies,  $3/2 V_{\text{O}}^{\text{II}}$  and/or  $1/2 V_{\text{O}}^{\text{II}}$  are created (following Kröger-Vink notation). Firstly,  $\text{Ba}^{2+}$  can compensate the created vacancies. At certain concentration level (0.06 mol% reported in BNT-BT [35]),  $\text{Ba}^{2+}$  begins to replace  $\text{Bi}^{3+}$  elements inducing domain wall clamping which is responsible for the limitation of macro-micro domain switching [33]. It is worth to note that for the BNT-BT-Mn thin film, the expected effect is observed in the frequency variation of dielectric constant, which is slightly lower comparing to BNT-Mn, suggesting homogenous thin film stoichiometry and low defect concentration [36].

The frequency dispersion observed herein is similar to what is reported by Xu et al. in BNT thin films prepared by metal organic decomposition [37]. The authors attributed this behavior to the existence of surface charge layers at the electrode-films interface and grain boundaries.

Concerning the dielectric losses, the measured values are similar for both systems in the range of  $10^4$ – $10^6$  Hz, which show a good matching with literature reports [10]. However, the abrupt increase at lower frequencies, observed for the BNT-BT-Mn sample is intriguing and not clearly understood, since they don't match with the PE-loops or the current leakage behavior discussed below. Further investigations are required to clarify this anomaly.

Fig. 6 shows the dependence of current leakage as a function electric field at room temperature for both BNT-BT-Mn and BNT-Mn thin films. Positive electric current was defined as the current

flowing from the bottom to the top electrode, and negative current, as the current flowing in the opposite direction (top to bottom electrode).

As expected, an exponential increase of the current density was observed from the lower leakage value at low voltage applied in both studied films. Slight changes are observed between the samples when comparing the values either at null or maximum electric fields. For BNT-Mn thin film, the leakage current density at  $\pm 185 \text{ kV/cm}$  was  $2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ . However, for the BNT-BT-Mn thin film the leakage current density was  $8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  at the same applied field. Thus, considering these facts, it is clear that the leakage current densities are almost similar. The differences of electrical resistivity for BNT-BT-Mn compared to BNT-Mn is expected to be due to the combined effect MPB composition and Mn leading to an improvement of the microstructure of the films [38].

Table 3 shows a summary of results that includes lattice parameters, tetragonality, and ferroelectric properties of the films grown for this work. Our data are consistent to the characteristics of other BNT-based thin films reported in the literature [12].

Fig. 7 shows the results of polarization reversal through local hysteresis loops on BNT-Mn and BNT-BT-Mn films deposited on LSCO/LAO. In both cases the domain switching in two directions was successfully achieved. The applied bias through the AFM tip related to coercive field is slightly lower in the BNT-BT-Mn film, assuming that the thickness is the same in both films. These results are consistent to the results presented in Fig. 4, assuming that no considerable differences are observed in the macroscopic ferroelectric behavior between the samples. Local measurements carried out with PFM might deliver regions with different ferroelectric behavior, depending on the local composition. What are consistent are the higher values of polarization to reach the saturation obtained in the BNT-BT-Mn film. Additionally, butterfly curves in piezo response force microscopy were recorded and are shown in the same Fig. 7a and b. For BNT-Mn film  $d_{33}$  value was obtained from a non-symmetric curve of  $60 \text{ pm/V}$ . The piezoelectric constant  $d_{33}$  was higher for the BNT-BT-Mn film ( $124 \text{ pm/V}$ ). However, the effect of the MPB composition is expected to be stronger so that its partial suppression due to Mn additions cannot be excluded at this point.

Finally, Fig. 8 shows a comparison of the domain switching experiments on both film systems. Irrespective of the films, the local poling was done by applying from +12 V, to +20 V DC in progressive 2 V steps within a length of  $\sim 1.4 \mu\text{m}$  in the fast scanning axis, and then increasing the recording area to  $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ , which created progressive dark/bright contrasts in the PFM amplitude or

**Table 3**  
 Properties of BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films.

Film	Buffer layer (BL)	Substrate	Thickness (nm)	Substrate lattice parameter (Å)	BL lattice parameter (Å)	c/a	Misfit	Pr (uC/cm <sup>2</sup> )	E <sub>c</sub> (kV/cm)	J (A/cm <sup>2</sup> )	ε
BNT	Pt	[110] STO	300	3.90	3.92		1.31 <sup>a</sup>	14	85	NA	~500
BNT-Mn	LSCO	LAO	162	3.78	3.83	1.01	-1.04	17.43	91.43	1E-3 to 1E-4	586
BNT-BT-Mn	LSCO	LAO	162	3.78	3.83	1.02	-1.04	25.4	148.9	1.00E-04	371
BNT-BT-Mn	CRO	[112] LSAT	380	3.89	3.96	1.01	1.76 <sup>a</sup>	24.5	113	1.00E-01	NA
BNT-BT-Mn		[111] Pt/Ti/SO <sub>2</sub> /si	380	5.43				28.5	11.3	NA	~1400
BNT-BT-Mn	LSCO	[110] STO	360	3.90	3.83	NA	-1.3	21	74	NA	~800

<sup>a</sup> Taken from reported BNT *a* = 3.89.  
 NA: not specified in the paper.

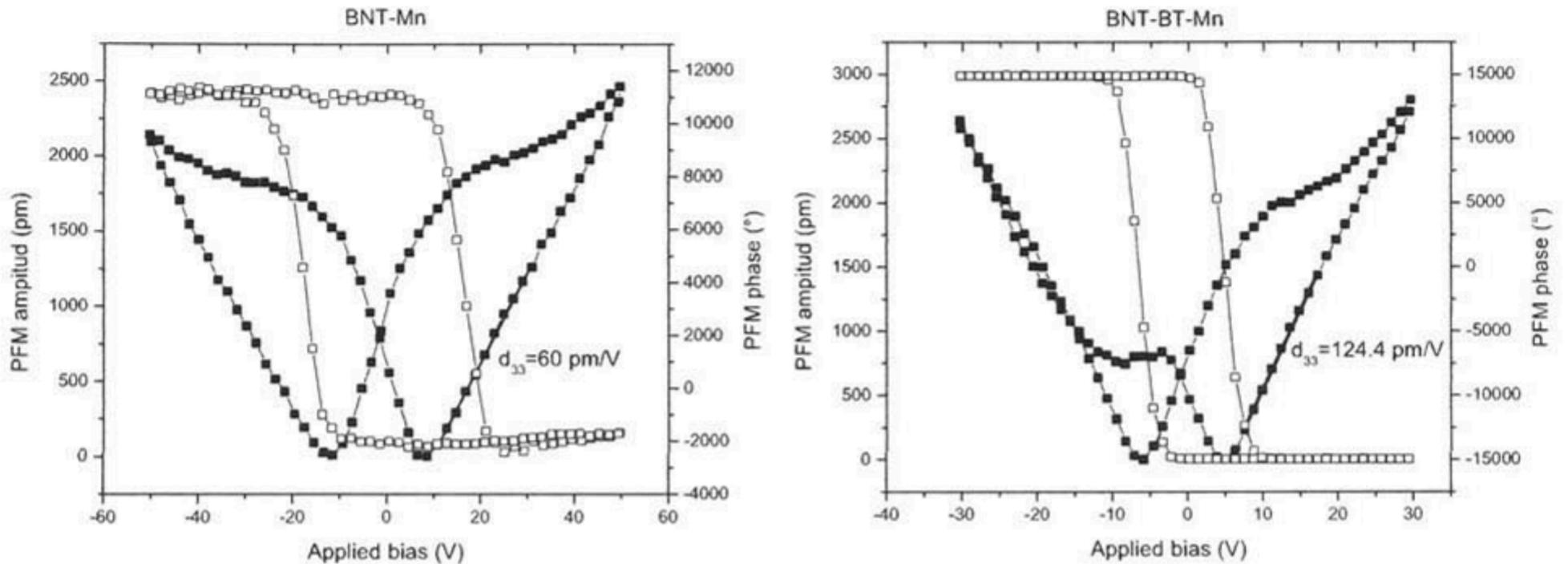


Fig. 7. PFM local hysteresis and butterfly loops from BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films.

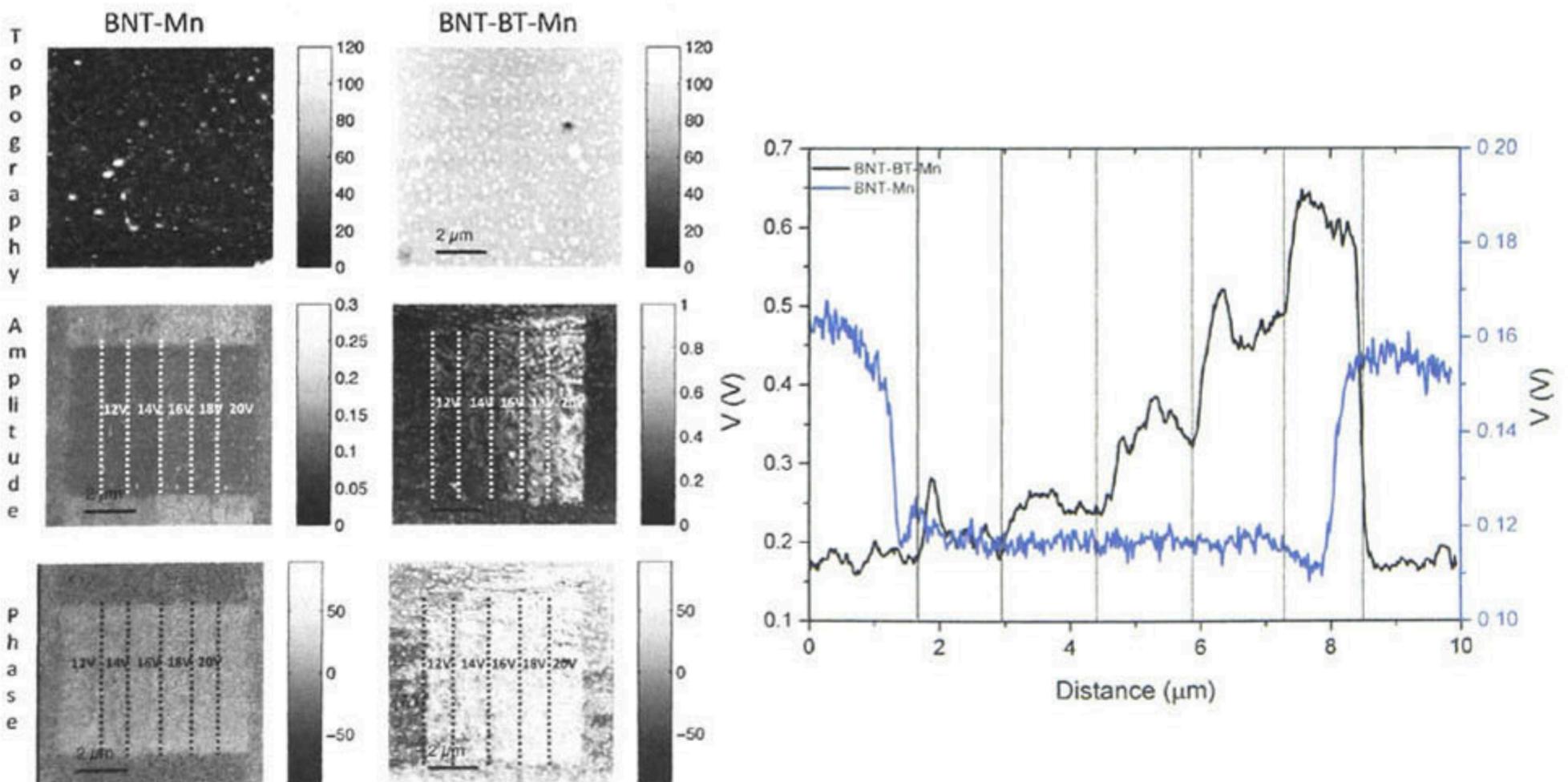


Fig. 8. Topography and PFM micrographs (amplitude and phase) of BNT-Mn and BNT-BT-Mn thin films before and after "steps" polarization experiments applying from 10 to 20V. The surface profiles from the PFM amplitude micrographs of both thin films are also shown for comparative purposes.

- 488 [30] J. Kreisel, A. Glazer, P. Bouvier, G. Lucazeau, High-pressure Raman study of  
489 a relaxor ferroelectric: the  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  perovskite, *Phys. Rev. B* 63 (2001)  
490 (1741) 174106, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.06>.
- 491 [31] S.-T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, Y. Deng, Temperature-dependent electrical  
492 properties of  $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$  ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91  
493 (2008) 3950–3954, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02778.x>.
- 494 [32] P.K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric  
495 materials, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5049–5062, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>.
- 496 [33] X.L. Zhong, J.B. Wang, L.Z. Sun, C.B. Tan, X.J. Zheng, Y.C. Zhou, Improved ferro-  
497 electric properties of bismuth titanate films by Nd and Mn cosubstitution, *Appl.*  
498 *Phys. Lett.* 90 (2007) 2005–2008, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2730243>.
- 499 [34] M. Chandrasekhar, P. Kumar, Synthesis and characterizations of BNT–BT and  
500 BNT–BT–KNN ceramics for actuator and energy storage applications, *Ceram.*  
501 *Int.* 41 (2015) 5574–5580.
- [35] Y. Qu, D. Shan, J. Song, Effect of A-site substitution on crystal component  
and dielectric properties in  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-*  
*State Mater. Adv. Technol.* 121 (2005) 148–151, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.03.023>.
- [36] Y. Lee, J. Wu, C. Lai, Influence of La doping in multiferroic properties of  
 $\text{BiFeO}_3$  thin films, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 042903, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2167793>.
- [37] J. Xu, Y. Liu, R.L. Withers, F. Brink, H. Yang, M. Wang, Ferroelectric and  
non-linear dielectric characteristics of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films deposited via  
a metallorganic decomposition process, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 116101,  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3032893>.
- [38] Z. Xie, B. Peng, S. Meng, Y. Zhou, Z. Yue, High-energy-storage density capacitors  
of  $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$  thin films with good temperature stability, *J. Am.*  
*Ceram. Soc.* 96 (2013) 2061–2064, <http://dx.doi.org/10.1111/jace.1244.3>.

phase micrographs. Both, the dark and bright contrasts in amplitude and phase images demonstrate qualitatively the progressive local switching of the polarization and provide information about the individual film polarization characteristics and piezoelectric properties. Again some differences in the switching characteristics can be observed from BNT-Mn and BNT-BT-Mn films particularly focusing in the amplitude images. In the BNT-Mn film (left), the maximal switching amplitude seems to be reached already applying 12 V leading to a constant amplitude of about 0.04 V irrespective of further increasing of the applied voltage. This behavior changes dramatically in the BNT-BT-Mn films since a monotonic increase from approx. 0.2 V to 0.65 V by increasing the applied voltage. It seems that value of polarization saturation is clearly higher in the BNT-BT-Mn film. It is worth to note that even when the same voltage was applied to both films, the amplitude scale BNT-BT-Mn films is much higher.

#### 4. Conclusions

Manganese doped BNT and BNT-BT targets were prepared by solid state reaction of mixed oxides. The incorporation of Mn into the BNT lattice was evidenced by XRD and Raman spectroscopy investigation on following the vibrational modes of  $\text{TiO}_6$  octahedral. Epitaxial thin films corresponding to these compositions were successfully grown by PLD.

The effects of Mn-addition on dielectric, ferroelectric, leakage current, and piezoelectric of pure BNT and BNT-BT epitaxial films system have been investigated.

A weak positive effect on the leakage current  $\sim 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , remanent polarization ( $25.4 \mu\text{C/cm}^2$ ), and  $d_{33}$  constant ( $124 \text{ pm/V}$ ) are obtained for the BNT-BT-Mn thin film deposited on  $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$  buffered (001)  $\text{LaAlO}_3$  substrates compared to the values determined for Mn doped BNT thin films. The effect of MPB composition seems to be weakened by the amount of Mn additions. Nevertheless, the concomitant effect of the MPB composition and of the Mn doping has enabled to obtain good ferroelectric and piezoelectric properties of the lead free BNT material. Based on these results, we conclude that Mn doped BNT and BNT-BT epitaxial thin films are potential candidates to be used as lead-free piezoelectric materials.

#### Uncited reference

[32].

#### Acknowledgements

This work was supported by the CONACYT 125141 and 174391 through the BisNano and MULTINANO projects, respectively. This research has been carried out partially at CENAPROT National Laboratory.

#### References

- [1] J. Schwarzkopf, R. Fornari, Epitaxial growth of ferroelectric oxide films, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 52 (2006) 159–212, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2006.06.001>.
- [2] T. Takenaka, H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2693–2700, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.125>.
- [3] P. Jaita, A. Watcharapasorn, S. Jiansirisomboon, Effects BNT compound incorporated on structure and electrical properties of PZT ceramic, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) S77–S81, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2011.03.012>.
- [4] M. Chen, Q. Xu, B.H. Kim, B.K. Ahn, J.H. Ko, W.J. Kang, et al., Structure and electrical properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 843–849, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.007>.
- [5] C. Xu, D. Lin, K.W. Kwok, Structure, electrical properties and depolarization temperature of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *Solid State Sci.* 10 (2008) 934–940, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.003>.
- [6] Y.S. Sung, J.M. Kim, J.H. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, T.G. Park, notRoles of lattice distortion in  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$  ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 202901, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3428580>.
- [7] B.-H. Kim, S.-J. Han, J.-H. Kim, J.-H. Lee, B.-K. Ahn, Q. Xu, Electrical properties of  $(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$  synthesized by emulsion method, *Ceram. Int.* 33 (2007) 447–452, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.022>.
- [8] W. Sakamoto, N. Makino, B.-Y. Lee, T. Iijima, M. Moriya, T. Yogo, Influence of volatile element composition and Mn doping on the electrical properties of lead-free piezoelectric  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films, *Sens. Actuators A: Phys.* 200 (2013) 60–67, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2012.10.006>.
- [9] D.Y. Wang, N.Y. Chan, S. Li, S.H. Choy, H.Y. Tian, H.L.W. Chan, Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in doped lead-free  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  thin films, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 212901, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3518484>.
- [10] M.M. Hejazi, E. Taghaddos, A. Safari, Growth and electric properties of (100)-oriented Mn-doped  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  thin film by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A* 115 (2013) 1375–1379, <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-013-8014-7>.
- [11] C. Jin, F. Wang, C.M. Leung, Q. Yao, Y. Tang, T. Wang, et al., Enhanced ferroelectric and piezoelectric response in Mn-doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  lead-free film by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 348–351, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.114>.
- [12] D.Y. Wang, N.Y. Chan, S. Li, S.H. Choy, H.Y. Tian, H.L.W. Chan, Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in doped lead-free  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  thin films, *Appl. Phys. Lett.* 212901 (2010) 2008–2011, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3518484>.
- [13] M.M. Hejazi, E. Taghaddos, a. Safari, Reduced leakage current and enhanced ferroelectric properties in Mn-doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based thin films, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 3511–3516, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7144-9>.
- [14] M. Zhu, X. Shang, G. Chang, M. Li, X. Liu, T. Zhou, et al., Pulsed laser deposition of single-phase lead-free NKNST thin films with K- and Na-excess targets, *J. Alloys Compd.* 567 (2013) 97–101, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.049>.
- [15] A.S. Daryapurkar, J.T. Kolte, P.R. Apte, P. Gopalan, Structural and electrical properties of sodium bismuth titanate ( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) thin films optimized using the Taguchi approach, *Ceram. Int.* 40 (2014) 2441–2450, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.019>.
- [16] M. Bousquet, J.-R. Duclère, B. Gautier, A. Boule, A. Wu, S. Députier, et al., Electrical properties of (110) epitaxial lead-free ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition: Macroscopic and nanoscale data, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 104106, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4716177>.
- [17] S.Y. Wu, H.X. Liu, L. Gu, R.K. Singh, L. Budd, M. Van Schilfgaarde, et al., Synthesis, characterization, and modeling of high quality ferromagnetic Cr-doped AlN thin films, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3047–3049, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1570521>.
- [18] M. Detalle, D. Rémiens, L. Lebrun, D. Guyomar, Electrical property evaluation of manganese-fluorine codoping of lead zirconate titanate thin films: compatibility between hard material and piezoelectric activity, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 094102, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2369542>.
- [19] C.I. Enriquez-Flores, J.J. Gervacio-Arciniega, E. Cruz-Valeriano, P. de Urquijo-Ventura, B.J. Gutierrez-Salazar, F.J. Espinoza-Beltran, Fast frequency sweeping in resonance-tracking SPM for high-resolution AFAM and PFM imaging, *Nanotechnology* 23 (2012) 495705, <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/23/49/495705>.
- [20] S. Jesse, H.N. Lee, S.V. Kalinin, Quantitative mapping of switching behavior in piezoresponse force microscopy, *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006) 0–10, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2214699>.
- [21] S. Hong, J. Woo, H. Shin, J.U. Jeon, Y.E. Pak, E.L. Colla, et al., Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1377–1386, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1331654>.
- [22] G. Picht, J. Töpfer, E. Hennig, Structural properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3445–3453, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.042>.
- [23] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767, <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [24] B.L. Can Wang, S.Y. Cheng, H.B. Wang, Y.L. Lu, Z.H. Zhou, Chen, et al., Effects of oxygen pressure on lattice parameter, orientation, surface morphology and deposition rate of  $(\text{Ba}_{0.02}\text{Sr}_{0.98})\text{TiO}_3$  thin films grown on MgO substrate by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 485 (2005) 82–89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.055>.
- [25] R. Selvamani, G. Singh, V. Sathe, V.S. Tiwari, P.K. Gupta, Dielectric, structural and Raman studies on  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$   $(1-x)(\text{BiCrO}_3)_x$  ceramic, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (2011) 055901, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/5/055901>.
- [26] J.S. Horwitz, W. Chang, W. Kim, S.B. Qadri, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, et al., The effect of stress on the microwave dielectric properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *Thin Films* 3 (2000) 357–363.
- [27] M. Wojdyr, Fityk: a general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 1126–1128, <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889810030499>.
- [28] C.Y. Kim, T. Sekino, K. Niihara, Synthesis of bismuth sodium titanate nano-sized powders by solution/sol-gel process, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (2003) 1464–1467.
- [29] B.W. Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter, *Raman Spectrosc.* 1–21.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Technologies, Type AB Dual Ferroelectric Capacitors in Package, (2008) 87107.
- [2] T.R. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *J. Electroceramics*. 19 (2007) 111–124. doi:10.1007/s10832-007-9047-0.
- [3] T.H.E.E. Parliament, T.H.E. Council, O.F. The, E. Union, the European Parliament and the Council of the, Communities. (2002) 12–25.
- [4] European Parliament, The Council Of The European Union, Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Off. J. Eur. Union*. 13 (2003) 1–24. doi:10.3000/19770677.L\_2012.197.eng.
- [5] H. Xinyou, G. Chunhua, C. Zhigang, L. Huiping, Influence of Composition on Properties of BNT-BT Lead-Free Piezoceramics, *J. Rare Earths*. 24 (2006) 321–324. doi:10.1016/S1002-0721(07)60391-3.
- [6] Y. Qu, D. Shan, J. Song, Effect of A-site substitution on crystal component and dielectric properties in Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 121 (2005) 148–151. doi:10.1016/j.mseb.2005.03.023.
- [7] D.Q. Xiao, D.M. Lin, J.G. Zhu, P. Yu, Studies on new systems of BNT-based lead-free piezoelectric ceramics, *J. Electroceramics*. 21 (2007) 34–38. doi:10.1007/s10832-007-9087-5.
- [8] K.S. Rao, V. Rajulu, B. Tilak, A. Swathi, Effect of Ba<sup>2+</sup> in BNT ceramics on dielectric and conductivity properties, *Nat. Sci.* 02 (2010) 357–367. doi:10.4236/ns.2010.24043.
- [9] D. Shan, Y. Qu, J. Song, Ionic doping effects on crystal structure and relaxation character in Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics, *J. Mater. Res.* 22 (2011) 730–734. doi:10.1557/jmr.2007.0082.

- [10] T.T. Nguyen, M. Detalle, D. Rémiens, L. Lebrun, D. Guyomar, STUDIES OF SOME DOPANTS: EFFECT OF Mn, Mg, F on (Ba, Sr)PZT FILMS PIEZOELECTRIC RESPONSE FOR SPECIFIC MEMS APPLICATIONS, *Integr. Ferroelectr.* 96 (2008) 40–50. doi:10.1080/10584580802074181.
- [11] L. Eyraud, B. Guiffard, L. Lebrun, D. Guyomar, Interpretation of the Softening Effect in PZT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary, *Ferroelectrics*. 330 (2006) 51–60. doi:10.1080/00150190600605510.
- [12] M.M. Hejazi, E. Taghaddos, a. Safari, Reduced leakage current and enhanced ferroelectric properties in Mn-doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based thin films, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 3511–3516. doi:10.1007/s10853-013-7144-9.
- [13] S. Yun, X. Wang, J. Shi, D. Xu, Effects of chemical modification on the structural and electrical properties of  $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})_{0.90}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.10}\text{TiO}_3$  ceramics, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 610–615. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.056.
- [14] X.-J. Li, Q. Wang, Q.-L. Li, Effects of  $\text{MnO}_2$  addition on microstructure and electrical properties of  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  ceramics, *J. Electroceramics*. 20 (2007) 89–94. doi:10.1007/s10832-007-9362-5.
- [15] Y. Gong, X. Zheng, L. Gong, Y. Ma, D. Zhang, S. Dai, et al., Effects of annealing temperature on microstructure and ferroelectric properties of  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 20 (2010) 1906–1910. doi:10.1016/S1003-6326(09)60393-9.
- [16] M. Bousquet, J.-R. Duclère, B. Gautier, a. Boulle, a. Wu, S. Députier, et al., Electrical properties of (110) epitaxial lead-free ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films grown by pulsed laser deposition: Macroscopic and nanoscale data, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 104106. doi:10.1063/1.4716177.
- [17] A. Safari, M. Abazari, Lead-free piezoelectric ceramics and thin films, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 57 (2010) 2165–2176. doi:10.1109/TUFFC.2010.1674.
- [18] W. Sakamoto, N. Makino, B. Lee, T. Iijima, M. Moriya, Sensors and Actuators A: Physical Influence of volatile element composition and Mn doping on the electrical properties of lead-free piezoelectric  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films, 200 (2013) 60–67.

- [19] D.Y. Wang, N.Y. Chan, S. Li, S.H. Choy, H.Y. Tian, H.L.W. Chan, Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties in doped lead-free  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  thin films, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 212901. doi:10.1063/1.3518484.
- [20] K. Aizu, Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelectric crystals, *Phys. Rev. B.* 2 (1969).
- [21] P.B. Littlewood, *Physics of ferroelectrics*, 2002.
- [22] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrotr, Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, *J. Electroceramics.* 19 (2007) 251–257. doi:10.1007/s10832-007-9056-z.
- [23] J.N. Gordon, a. Taylor, P.N. Bennett, Lead poisoning: Case studies, *Br. J. Clin. Pharmacol.* 53 (2002) 451–458. doi:10.1046/j.1365-2125.2002.01580.x.
- [24] P.K. Panda, Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 5049–5062. doi:10.1007/s10853-009-3643-0.
- [25] G. Fan, W. Lu, X. Wang, F. Liang, Effects of manganese additive on piezoelectric properties of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$  ferroelectric ceramics, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 472–476. doi:10.1007/s10853-006-1084-6.
- [26] P. Xiang, H. Takeda, T. Shiosaki, temperature coefficient of resistivity ceramics using impedance spectroscopy, 064102 (2012). doi:10.1063/1.2884714.
- [27] V. Fachbereich, M.- Geowissenschaften, K. Seifert, *Lead-Free Piezoelectric Ceramics*, (2010).
- [28] H. Nagata, T. Takenaka, *ferroelectric ceramics*, 21 (2001) 1299–1302.
- [29] L.W. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 68 (2010) 89–133. doi:10.1016/j.mser.2010.03.001.
- [30] D.P. Norton, Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 43 (2004) 139–247. doi:10.1016/j.mser.2003.12.002.

- [31] X. Fang, B. Shen, J. Zhai, X. Yao, Preparation and ferroelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  thin films deposited on Pt electrodes using  $\text{LaNiO}_3$  as buffer layer, *Ceram. Int.* 38 (2012) S83–S86. doi:10.1016/j.ceramint.2011.04.055.
- [32] M. Abazari, a. Safari, S.S.N. Bharadwaja, S. Trolier-McKinstry, Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ -based thin films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 082903. doi:10.1063/1.3309706.
- [33] B.D. Cullity, Stress measurement, *Elements X-Ray Diffr.* (1956) 431–453.
- [34] C.B. Sawyer, C.H. Tower, Rochelle salt as a dielectric, *Phys. Rev.* 35 (1930) 269–273. doi:10.1103/PhysRev.35.269.
- [35] A. Fischer-Cripps, *Nanoindentation, Test.* (n.d.).
- [36] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3–20. doi:10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [37] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, et al., Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 051606. doi:10.1063/1.2336999.
- [38] V. Der Wagt, *Reflection High-Energy Electron Diffraction During Molecular-Beam Epitaxy*, (1994) 158.
- [39] J. Cazaux, J. Olivier, Stress and Strain in Epitaxy, *Stress Strain Ep.* (2001) 287–318. doi:10.1016/B978-044450865-2/50013-1.
- [40] michael E.M. Marc de Graef, *Structure of Materials*, 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [41] W. Braun, *Applied RHEED Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*, 1999.
- [42] J.B. Lim, D. Suvorov, J.-H. Jeon, Ferroelectric  $\text{Bi}(\text{Na,K})\text{TiO}_3$ -based materials for lead-free piezoelectrics, *Ceram. Int.* 38 (2012) S355–S358. doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.011.

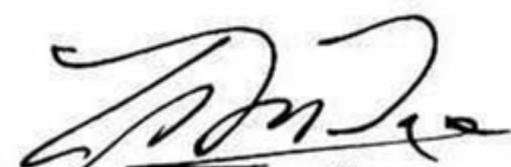
- [43] P Properties, B. Ceramics, Piezoelectric properties, 169 (1995) 317–325.
- [44] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.
- [45] B. Parija, S.K. Rout, L.S. Cavalcante, a. Z. Simões, S. Panigrahi, E. Longo, et al., Structure, microstructure and dielectric properties of 100-x(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-x[SrTiO<sub>3</sub>] composites ceramics, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 109 (2012) 715–723. doi:10.1007/s00339-012-7105-1.
- [46] B. Parija, T. Badapanda, P Sahoo, M. Kar, P. Kumar, S. Panigrahi, Structural and electromechanical study of Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> solid-solutions, *Process. Appl. Ceram.* 7 (2013) 73–80. doi:10.2298/PAC1302073P.
- [47] B. Wylie-van Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter, J. Trodahl, Structural complexity of (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> as revealed by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 1–7. doi:10.1103/PhysRevB.82.104112.
- [48] L.E.A. sergio Jimenez Sandoval, Título:Aplicaciones de la espectroscopía raman en la caracterización de materiales Autores: Sergio Jiménez Sandoval y Luis Escobar Alarcón, (n.d.).
- [49] Fundamentos\_de\_la\_teoría\_Electromagnética\_-\_reitz,\_milford\_\_\_christy.pdf, (n.d.).
- [50] M. Factor, I. Roman, C.K. Lin, C.C. Berndt, Statistical-Analysis of Microhardness Variations in Thermal Spray Coatings, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 181–193. doi:10.1016/S0257-8972(00)00738-6.
- [51] V. Licht, P. Hülsmeier, T. Fett, Probability of cone crack initiation due to spherical contact loading, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2907–2915. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.038.
- [52] H. Li, C. Feng, W. Yao, Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of (Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> morphotropic-phase-boundary composition, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1194–1198. doi:10.1016/j.matlet.2003.08.034.

- [53] L. Gao, Y. Huang, Y. Hu, H. Du, Dielectric and ferroelectric properties of  $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$  ceramics, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1041–1046. doi:10.1016/j.ceramint.2006.03.006.
- [54] C. Dragoi, M. Cernea, L. Trupina, Lead-free ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  doped- $(\text{Na}_0.5\text{Bi}_0.5)\text{TiO}_3$  thin films processed by.pdf, (n.d.).
- [55] C. Jin, F Wang, C.M. Leung, Y. Tang, T. Wang, Q. Yao, et al., Growth and electric properties of (100)-oriented Mn-doped  $(\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5)\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  thin film by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A.* 115 (2013) 1375–1379. doi:10.1007/s00339-013-8014-7.

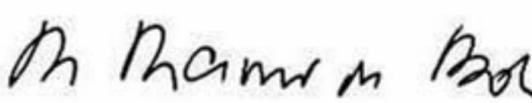
EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. ADRIANA DEL CARMEN GALLEGOS MELGAR TITULADA: "PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICOS Y PELÍCULAS FERROELÉCTRICAS DEL SISTEMA BNT Y 94BNT-6BT DOPADOS CON MN", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS QUINCE DÍAS DEL MES DE DICIEMBRE DE 2015.



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DR. LUIS GERARDO TRÁPAGA MARTÍNEZ



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. CARLOS AGUSTÍN POBLANO SALAS



DR. JUAN ZÁRATE MEDINA



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0013574