

# OBTENCIÓN DE LÁMINAS DELGADAS PARA INDUSTRIA ELECTRÓNICA POR UN MÉTODO SENCILLO Y SOSTENIBLE, BASADO EN DISOLUCIONES ACUOSAS

M. Colado<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Antonio de Nebrija, Departamento de la Escuela de Ingenieros, Campus de Madrid-Princesa, Madrid 28015, [mcoladop@alumnos.nebrija.es](mailto:mcoladop@alumnos.nebrija.es)

**Resumen:** En este trabajo se presenta una alternativa innovadora, el método sol-gel acuoso + *spin-coating*, para la fabricación de láminas delgadas en disoluciones acuosas, evitando así el uso de disolventes orgánicos tóxicos que se utilizan en métodos como el sol-gel tradicional + *spin-coating*. Mediante esta técnica, se van a obtener láminas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  con cuatro composiciones estequiométricas distintas y en dos de ellas se llevarán a cabo estrategias de co-dopado. Por último, se llevará a cabo una caracterización utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM), con el objetivo de determinar si el método empleado ha sido efectivo en la obtención de láminas delgadas basadas en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

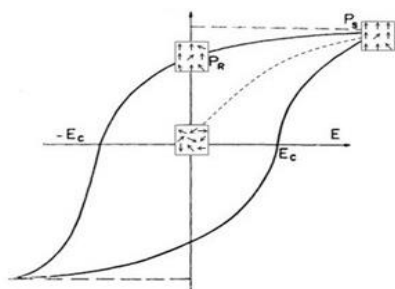
**Palabras clave:** materiales ferroeléctricos, láminas delgadas, sol-gel acuoso, reproducibilidad, sostenibilidad.

## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. Materiales ferroeléctricos.

Los materiales electrocerámicos son valiosos en la industria electrónica debido a sus propiedades eléctricas. Entre ellos, los que muestran propiedades ferroeléctricas son especialmente relevantes y se utilizan comúnmente en una variedad de aplicaciones y dispositivos electrónicos, como sensores y transductores.

Antes de empezar a definir un material ferroeléctrico, se debe comentar brevemente qué es un material dieléctrico. Un material dieléctrico es aquel en el que puede inducirse un dipolo eléctrico mediante la aplicación de un campo eléctrico. En ciertos materiales dieléctricos, la polarización espontánea generada con el campo eléctrico puede permanecer incluso en ausencia de éste. A este fenómeno se le conoce como piezoelectricidad. La dirección de la polarización puede revertirse con la aplicación de un campo eléctrico de igual valor, pero de signo contrario. Estos son los llamados materiales ferroeléctricos, que presentan ciclos de histéresis eléctrica (Figura1) [1].

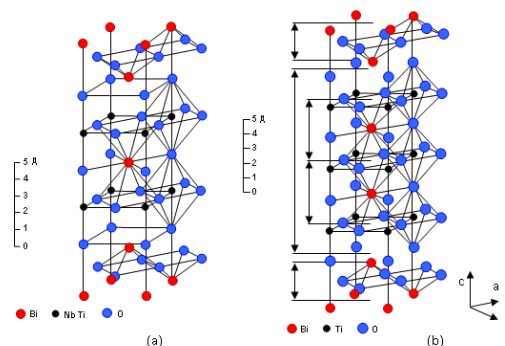


**Figura 1.** Ciclo de histéresis ferroeléctrica.

La ferroelectricidad puede originarse en estructuras cristalinas de compuestos laminares basados en óxido de bismuto. Esto nos lleva al titanato de bismuto.

### 1.2. Titanato de bismuto.

El compuesto más conocido de la familia Aurivillius es  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , abreviado como BiT, el cual tiene una temperatura de transición de fase ( $T_c$ ) de 675 °C, lo que lo hace adecuado para aplicaciones piezoeléctricas a altas temperaturas. Su estructura tiene capas de pseudo-perovskita entre capas de óxido de bismuto, lo que crea una anisotropía en sus propiedades eléctricas y piezoeléctricas (Figura 2).



**Figura 2.** Mitad de la celda primitiva de la estructura cristalina de las fases Aurivillius. (izq.)  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ; (drcha.)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Sin embargo, el BiT tiene desventajas, como alta conductividad eléctrica que dificulta la polarización ferroeléctrica y la posibilidad de formación de fases secundarias líquidas durante la sinterización a alta temperatura, lo que puede degradar sus propiedades. Para abordar estos problemas, se dopará el BiT con un 20% de  $\text{Nd}^{3+}$  en las posiciones que ocupa el  $\text{Bi}^{3+}$  para mejorar la respuesta ferroeléctrica y con un 1% de  $\text{Nb}^{5+}$  las posiciones que ocupa el  $\text{Ti}^{4+}$  para reducir la conductividad y controlar la formación de fases secundarias [2,3].

### 1.3 Métodos de procesamiento de láminas delgadas basadas en BiT.

La miniaturización de materiales ferroeléctricos es crucial en electrónica, especialmente en forma de láminas delgadas [4] para su integración en circuitos microelectrónicos. La obtención de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en esta forma implica considerar parámetros como el sustrato y el proceso utilizado.

En los últimos años, se han utilizado diferentes métodos para fabricar estos materiales, dividiéndolos en función del estado de la fase precursora. Los métodos de deposición a partir de vapor o plasma, como PVD y CVD, son costosos y requieren equipos avanzados con alto vacío y altas temperaturas. También existen métodos de deposición a partir de disoluciones que consisten en la disolución de precursores, utilizando técnicas como sol-gel o MOD, seguido de la deposición en el sustrato con técnicas como *spray-coating*, *dip-coating* o *spin-coating*.

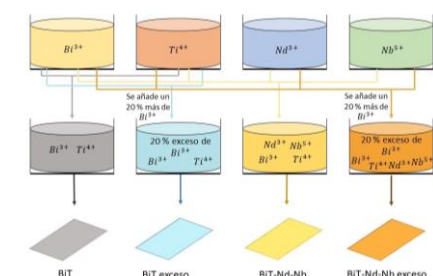
Aunque el método comúnmente utilizado es el sol-gel + *spin-coating*, en este trabajo se elige una alternativa más sostenible y simple: el método sol-gel + *spin-coating* con una disolución precursora en medio acuoso, evitando el uso de disolventes orgánicos tóxicos presentes en el método sol-gel convencional.

## 2. OBJETIVO.

El objetivo principal de este trabajo es confirmar que el método *sol-gel* acuoso + *spin-coating*, que ya ha demostrado ser eficaz en la obtención de láminas delgadas de materiales basados en bismuto, y que es además un método sostenible y benevolente con el medio ambiente, es eficaz también para la obtención de láminas delgadas en  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se pretende obtener láminas delgadas con cuatro composiciones estequiométricas distintas. Una lámina de BiT sin dopar, una lámina de BiT dopada y otras dos láminas de BiT dopada y sin dopar, ambas con un exceso de 20% de bismuto, ya que el bismuto se volatiliza con mucha facilidad, lo que puede generar un defecto estequiométrico de bismuto que podría conducir a la formación de fases secundarias. Para la obtención de las láminas delgadas deseadas, primero, se prepararán las disoluciones monometálicas de  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$ , para posteriormente combinarlas entre sí con el fin de obtener las disoluciones multimetálicas.



**Figura 3.** Representación esquemática de los caminos a seguir para la obtención de las láminas delgadas.

Una vez tengamos las disoluciones multimetálicas procedemos a la segunda etapa del método, en la cual se

procede a obtener las láminas delgadas mediante la deposición de las disoluciones multimetálicas sobre un sustrato por el método de *spin-coating*.

El sustrato utilizado es Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. Primero cortamos los sustratos con una punta de diamante, y a continuación, se realiza un tratamiento previo a la deposición de las disoluciones acuosas multimetálicas para conseguir una superficie hidrofílica. Para ello se sumergen los sustratos durante aproximadamente 1 hora y 15 minutos, en una disolución comúnmente conocida como disolución piraña, la cual es una mezcla entre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y posteriormente, se sumergirán durante 15 minutos en agua destilada.

Una vez realizado todo este procedimiento se procede a la deposición de las láminas. Para ello se ha utilizado el equipo de *spin-coating*, una bomba de vacío y tres placas calefactoras (Figura 4).



**Figura 4.** Equipo completo. De izquierda a derecha: el *spin-coater* y las tres placas.

El proceso de deposición de láminas comienza con la colocación del sustrato en el *spin-coater*, asegurando que no se mueva con la ayuda de una bomba de vacío. Luego, se depositan dos o tres gotas de la disolución sobre el sustrato con una jeringuilla con un filtro. El proceso consta de tres fases: una aceleración desde 1000 rpm/s hasta 3000 rpm, mantenimiento a 3000 rpm durante 30 segundos y desaceleración a 1000 rpm/s hasta detenerse.

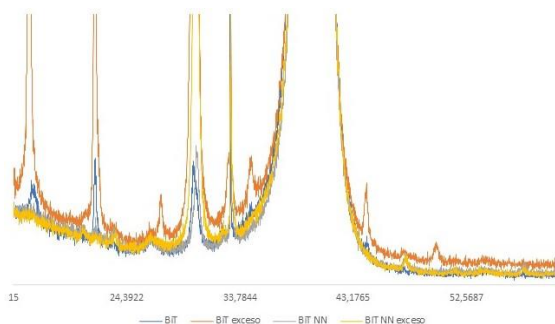
Cada capa depositada se somete a un tratamiento térmico llamado secado en diferentes placas calefactoras a temperaturas específicas: 95°C, 200°C y 520°C, respectivamente, para eliminar los compuestos utilizados en las disoluciones precursoras. Este proceso se repite 8 veces para así obtener 8 capas. Luego, se mantiene a 600 °C durante una hora para que cristalice la fase de BiT, siendo ésta la temperatura máxima que se debe alcanzar ya que el bismuto se volatiliza con facilidad a una temperatura superior.

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Una vez finalizado todo este proceso, se procederá a realizar la caracterización estructural y microestructural, con el objetivo de determinar si el método empleado ha sido efectivo en la obtención de láminas delgadas basadas en BiT.

Primero se llevó a cabo la caracterización por Difracción por Rayos X (DRX) para así identificar las distintas fases de la muestra a temperatura ambiente.

En los difractogramas de las cuatro muestras, los máximos de difracción correspondientes a la fase BiT presentan un aspecto distinto. Para las muestras sin dopar, los máximos de difracción observados en la lámina con exceso de óxido de bismuto presentan mayor intensidad, lo que parece indicar que el material ha evolucionado más y, por tanto, los granos presentan mayor tamaño. Cuando se comparan las dos láminas dopadas con las dos láminas sin dopar, la diferencia más notoria está en los dos primeros máximos de difracción en la posición  $2\theta = 16.24^\circ$ ,  $21.71^\circ$  en las láminas dopadas. Estos dos máximos de difracción corresponden a los planos  $[0\ 0\ 6]$  y  $[0\ 0\ 8]$ . Lo que nos hace pensar que en las dos láminas sin dopar el crecimiento de los cristales de BiT en la dirección  $[0\ 0\ 1]$  es mayor y es de esperar, por tanto, que los granos de la fase BiT en las dos láminas sin dopar sean más elongados, sobre todo en la lámina con exceso de óxido de bismuto donde la intensidad de estos máximos es la mayor. Esto podría indicar que los dopantes estarían ralentizando los procesos de difusión y como consecuencia los granos no crecerían tanto en la dirección  $[0\ 0\ 1]$ . En las láminas dopadas respecto a las láminas sin dopar, se ve un desplazamiento de los máximos de difracción (correspondientes a la fase BiT); esto podría indicar que los dopantes se han incorporado a la estructura cristalina del BiT (Figura 5). Esto se debe a la diferencia del tamaño de los cationes y, por tanto, los parámetros de red. Por tanto, concluimos que las únicas fases cristalinas presentes son el platino, correspondiente al sustrato, y la fase BiT.



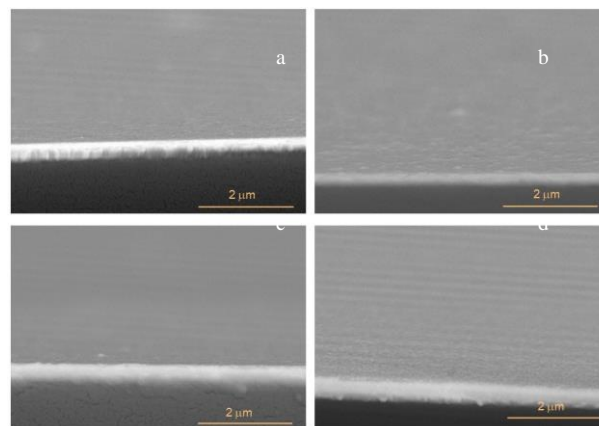
**Figura 5.** Comparación de los difractogramas de las cuatro muestras.

Seguidamente, se ha realizado la caracterización microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (*FESEM*), para determinar el espesor, la rugosidad, uniformidad y homogeneidad de las láminas. Además, también se ha podido observar el tamaño y la distribución de los granos.

Pero antes de realizar la caracterización, cada lámina fue cortada por la mitad, una mitad para observar la superficie y la otra para observar el canto. Después las muestras fueron sometidas a dos tratamientos previos. Primero las muestras fueron metalizadas mediante *sputtering* de oro, para hacer que las muestras sean

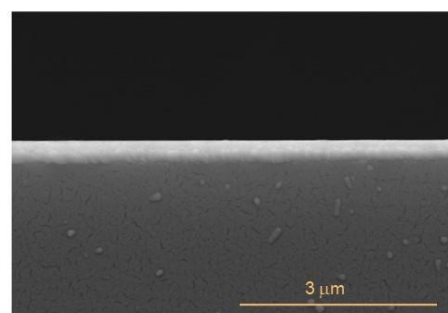
conductoras y después se dibuja una línea de grafito para permitir la evacuación de electrones.

En estas micrografías del corte se observa el canto de cada lámina con cierta inclinación, pudiendo apreciar la uniformidad de la superficie, confirmando así la obtención de laminas delgadas distribuidas a lo largo de todo el sustrato de forma homogénea (Figura 6).



**Figura 6.** Micrografías correspondientes a las láminas: (a) BiT; (b) BiT exceso; (c) BiT-Nd-Nb; (d) BiT-Nd-Nb exceso.

En la lámina de BiT-Nb-Nd sin inclinación, se aprecia una distribución uniforme a lo largo de todo el sustrato, sin mostrar grandes irregularidades ni fases secundarias (Figura 7). Este patrón se ha repetido en todas las láminas, lo que demuestra que la técnica utilizada para la fabricación de láminas basadas en BiT es reproducible.



**Figura 7.** Micrografía de la lámina de BiT-Nd-Nb sin inclinación.

Además, mediante las micrografías del corte se ha podido medir el espesor aproximado de cada lámina siendo estos en torno a 235 nm.

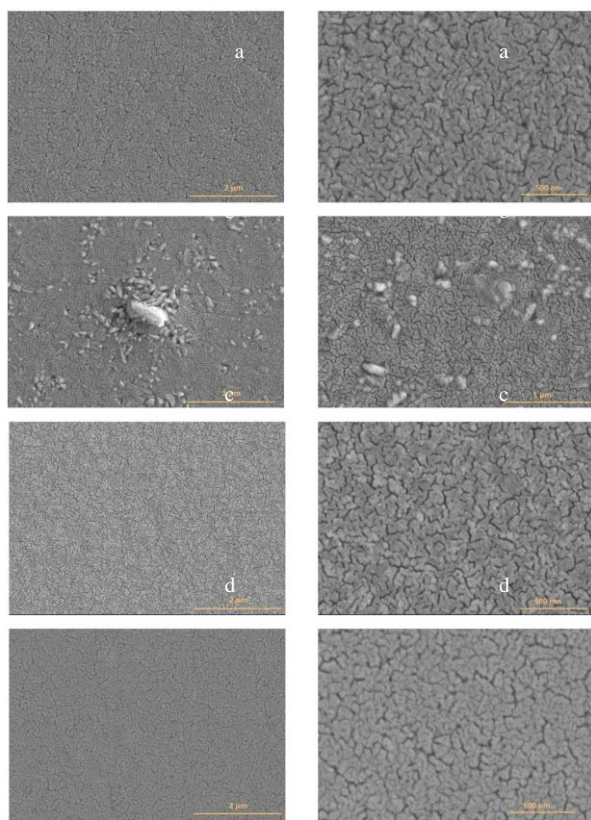
Por último, se ha realizado la caracterización microestructural de la superficie de cada lamina. La lámina de BiT (sin dopar y sin exceso) muestra granos ligeramente alargados debido a su estructura cristalina laminar, que tiende a formar granos en forma de placa. También se puede ver que los granos están juntos y cohesionados. La falta de dopaje hace que la temperatura de cristalización ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) esté cerca del punto de fusión del BiT, por lo que lo más probable es que el óxido de bismuto se haya empezado a fundir. Esto resulta en bordes de grano menos definidos y la presencia de una fase vítrea en algunas zonas.



En la lámina de BiT con exceso, los granos son significativamente más alargados, como se esperaba tras ver los resultados de DRX. La lámina es mayormente homogénea, pero en algunas zonas no representativas, se observan heterogeneidades que causan un alargamiento de los granos de BiT en forma de placas. Esto se debe a la presencia de óxido de bismuto líquido (fase silenita) alrededor de los granos de BiT durante el tratamiento térmico, lo que facilita la difusión y el crecimiento de los granos de BiT en forma de placa. También se nota una parte borrosa, eso es la fase líquida que se ha fundido creando así una zona vítrea al solidificarse. La fase vítrea es predominante en el centro de la lámina, mientras que la falta de fase vítrea en las zonas perimetrales podría deberse a una mayor evaporación del óxido de bismuto en estas zonas.

La micrografía de la lámina de BiT-Nd-Nb muestra una lámina homogénea con granos redondos debido a la presencia de dopantes que evitan la formación de fases secundarias y controlan el tamaño de los granos. Estos dopantes ralentizan los mecanismos de difusión y aumentan el punto de fusión, lo que la distingue claramente de la lámina de BiT.

En la lámina de BiT-Nd-Nb con exceso, al igual que en la anterior, se observa una lámina muy homogénea con granos redondos. Esto se debe al dopado, que controla el crecimiento de los granos y previene la formación de fases secundarias, incluso en presencia de un exceso de óxido de bismuto en el material.



**Figura 8.** Micrografías de la superficie de las cuatro láminas: (a) BiT; (b) BiT exceso; (c) BiT-Nd-Nb; (d) BiT-Nd-Nb exceso.

## 5.- CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.

Se ha alcanzado el objetivo principal, demostrar que el método sol-gel acuoso + *spin-coating*, que ya había demostrado ser efectivo en la fabricación de láminas delgadas basadas en bismuto, es también efectivo en la obtención de láminas de BiT, empleando por tanto un método más sostenible y benevolente con el medio ambiente. También se ha logrado obtener las disoluciones monometálicas en medio acuoso, evitando los disolventes orgánicos tóxicos, y las disoluciones multimetálicas. Además de lograr depositar un total de 8 capas mediante la técnica de *spin-coating* y los tratamientos posteriores. Por último, se ha realizado con éxito la caracterización estructural y microestructural de las láminas.

En este trabajo se ha logrado el objetivo establecido. Sin embargo, existe la oportunidad de obtener información adicional mediante la caracterización funcional para medir la respuesta ferroeléctrica y piezoeléctrica de las láminas. Convendría estudiar cómo las diferentes morfologías de grano observadas por *FESEM* afectan a esta respuesta funcional. También se podría buscar formas de mejorar el método para reducir la temperatura de tratamiento térmico de cristalización y, por lo tanto, el consumo de energía. Esto además abriría la posibilidad de utilizar sustratos de distinta naturaleza, como sustratos poliméricos, para fabricar dispositivos electrónicos flexibles. Además, sería valioso estudiar la huella de carbono para evaluar con precisión la sostenibilidad de este método y su impacto ambiental real.

## 6.- REFERENCIAS.

- [1] Jardiel Rivas, M. T., “Diseño de materiales cerámicos de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  dopados con  $\text{WO}_3$ ”, Tesis Doctoral presentada en la facultad de ciencias en la Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
- [2] Gumiel, C.; Jardiel, T.; Calatayud, D. G.; Vranken, T.; Van Bael, M. K.; Hardy, A.; Calzada, M. L.; Jiménez, R.; Mompeán, F. J.; García-Hernández, M.; Caballero, A. C. y Peiteado, M., “Nanostructure stabilization by low-temperature dopant pinning in multiferroic BiFeO-based thin films produced by aqueous chemical solution deposition”, *J. Mater. Chem. C*, 8, pp. 4234, 2020.
- [3] Hernández-Cuevas, G.; Leyva Mendoza, J. R.; García-Casillas, P. E.; Olivas-Armendariz, I.; Mani-González, P. G.; Díaz de la Torre, S.; Raymond-Herrera, O.; Martínez-Guerra, E.; Espinosa-Almeyda, Y., y Camacho-Montes, H., “Síntesis y caracterización del titanato de bismuto dopado con niobio”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 62, pp. 220-232, 2022.
- [4] Ramesh, R. y Spaldin, N. A., “Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films”, *Nature Materials*, 6, pp. 21-29, 2007.