

**Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada**



**Síntesis y Caracterización del Material Ferroelectrico
 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Obtenido a Partir de las Técnicas de
Sol Gel y Rocío Piroclítico**

**TESIS
MAESTRIA EN CIENCIAS**

MIGUEL ANGEL GRACIA PINILLA

ENSENADA BAJA CFA, MEXICO AGOSTO DE 2005

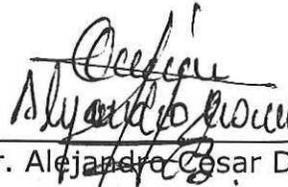
TESIS DEFENDIDA POR
Miguel Ángel Gracia Pinilla
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ



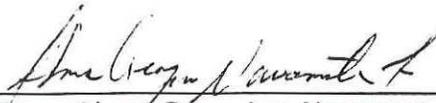
Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones
Director del Comité



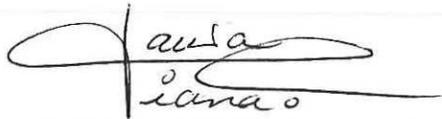
Dr. Oscar Raymond Herrera
Miembro del Comité



Dr. Alejandro César Durán Hernández
Miembro del Comité



Dra. Alma Georgina Navarrete Alcalá
Miembro del Comité



Dra. Laura Viana Castrillón
*Coordinador del programa de
posgrado en Física de Materiales*



Dr. Raúl Ramón Castro Escamilla
Director de Estudios de Posgrado

12 de Agosto de 2005

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL FERROELÉCTRICO
 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, OBTENIDO A PARTIR DE LAS TÉCNICAS DE SOL GEL Y ROCÍO
PIROLÍTICO.**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

MIGUEL ANGEL GRACIA PINILLA

Ensenada, Baja California, México, Septiembre del 2005.

RESUMEN de la tesis de **Miguel Ángel Gracia Pinilla**, presentada como requisito parcial la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FÍSICA de MATERIALES. Ensenada, Baja California. Septiembre 2005.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL FERROELÉCTRICO
SrBi₂Ta₂O₉ OBTENIDO A PARTIR DE LAS TÉCNICAS DE SOL GEL Y ROCÍO
PIROLÍTICO.**

Resumen aprobado por:



Dr. Jesus Maria Siqueiros Beltrones
Director de Tesis

En el presente trabajo se estudia la síntesis, caracterización estructural y morfológica, así como las propiedades dieléctricas del material ferroeléctrico SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) en fase aurivillius, a través de medidas de difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET) preparado por el método de sol gel. El método tiene la particularidad de producir precursores de tamaño nanométrico lo cual permite la formación de la fase aurivillius a una temperatura más baja (730°C) en comparación con otros métodos tradicionales como el de estado sólido en el cual se obtienen partículas del tamaño micrométrico.

En la primera etapa se estudiaron polvos de SBT que presentaron, como principal característica, un tamaño de grano del orden de 100 nm. A partir de tales polvos se prepararon cerámicas que mostraron una temperatura de transición para-ferroeléctrica de 350°C. Se observaron valores muy bajos de pérdidas dieléctricas, por debajo de 0.025. Los valores máximos obtenidos para la polarización remanente y la polarización espontánea fueron de $2P_r = 0.179 \mu C/cm^2$ y $2P_s = 0.23 \mu C/cm^2$, respectivamente. Adicionalmente se observa que el material presenta una transición de fase difusa.

En la segunda etapa se prepararon películas delgadas de SBT por la técnica de rocío pirolítico. Cabe destacar que es la primera vez que se usa esta técnica para obtener películas de SBT. Sin embargo, no fue posible obtener medidas de la respuesta dieléctrica de las películas probablemente debido a la presencia de huecos, que son generados por el crecimiento tipo capas del material SBT.

Palabras clave: sol gel, rocío pirolítico, SrBi₂Ta₂O₉ (SBT), películas delgadas ferroeléctricas.

ABSTRACT of the thesis presented by **Miguel Angel Gracia Pinilla** presents as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in MATERIALS PHYSICS. Ensenada, Baja California, México. September, 2005.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE FERROELECTRIC MATERIAL $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, OBTAINED FROM THE SOL GEL AND SPRAY PYROLYSIS.

In this work, a study of the synthesis, structural and morphological characterization, as well of the dielectric properties of the $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) ferroelectric compounds in the Aurivillius phase, through measurements of x-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) is presented. The samples were prepared by the sol gel technique, that has, as an important characteristic, the production of nanometer-size that allows the formation of the Aurivillius phase at a much lower temperature (730°C) as compared with other traditional methods such as the solid state reaction method where micrometer size particles are obtained.

In the first stage of this work, the studied SBT powders presented, as their main characteristic, a grain size around 100 nm, starting from such powders they were prepared ceramic, showing a temperature of transition of 350°C , very low values of lost dielectric was observed below (0.025), the material presents of diffuse phase transition and maximum values of polarization of $2P_r$ were obtained ($0.179\mu\text{C}/\text{cm}^2$) and $2P_s$ ($0.23\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

In the second stage, SBT polycrystalline thin films were deposited by the spray pyrolysis techniques which, according to the consulted literature, it was the first time that this technique was successfully used to obtain SBT films. However, it was not possible to obtain reliable measurements of the dielectric properties of the thin films probably because of the presence of large pored generated in the growth process of the SBT layers.

keywords: sol gel, spray pyrolysis, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), thin films ferroelectrics.

Dedico esta tesis a

Mis padres y hermanos que a la distancia me han apoyado incondicionalmente, día a día mas agradecido estoy con ustedes ya que por su entusiasmo, fuerza, valor y temple he finalizado este tramo de mi vida. Mil gracias

A mi familia, Norma y Ángel, ayer eran mi vida y hoy son mi luz, Norma gracias por tu continuo apoyo y dedicación, Ángel, hijo mío, has llenado mi vida de felicidad.

A Francisco Ruiz, hermano del alma, gracias por tu paciencia y por seguirme la corriente, un amigo que más que amigo es mi hermano.

Como no nombrar a Ana Maria (compatriota mil gracias, no se que hubiera hecho sin ti) a Wencel (compatriota) mil gracias por tu apoyo y confianza, a Carlos Gallardo y Tere (les sigo debiendo una comida, muchas gracias), a Anabel a la distancia, Alejandro (el único mechudo sobreviviente), Marcelo (gracias por brindarnos una sonrisa), a todos aquellos que no menciono y que sin lugar a dudas han aportado al desarrollo de este trabajo.

A la familia del CCMC (estudiantes, técnicos, secretarias, profesores y guardias), sin ustedes hubiera sido imposible la realización de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Aunque aparece al inicio de la tesis es lo último que se escribe y debería ser lo primero como diría cantinflas, pues en este punto se valora el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

Especialmente expreso mi agradecimiento invaluable al Dr. Jesús María Siqueiros, por la confianza brindada, el apoyo incondicional y el libre albedrío que me otorgó para la realización de este trabajo.

Como olvidarme del Dr. Eduardo Martínez, quien me incorporó al grupo de trabajo, me brindó su apoyo y experiencia.

También está el Dr. Abel Fundora, miembro fundador del grupo de ferroeléctricos del CCMC, gracias por haberme brindado tu casa, tus conocimientos en el tema y por permitirme ser tu amigo.

A los miembros del comité de tesis, por las observaciones y comentarios a este trabajo.

Al Dr. Jesús Heiras, quien me brindó toda su experiencia y apoyo.

Al personal técnico del Centro de Ciencias de la Materia Condensada: M.C. Eloísa Aparicio (Rayos X), Ing. Israel Gradilla (SEM), Gumersindo Vilchis (Fotografía), Sr. Francisco Ruiz (TEM), especialmente al M.C. Eric Flores (Catálisis) a quien invadí su espacio en el laboratorio, gracias por tu apoyo, en computo a Lic. Juan Peralta, Margot Saenz, Jorge Palomares y al M.C. Carlos González gracias, a los muchachos del taller Alex y Enrique, gracias por su ayuda y consejos en la realización de la cámara, a todos los que no mencioné y hacen parte de la planta del CCMC.

Como no agradecer a la UNAM y al CONACYT, por su apoyo económico a través de las becas que me otorgaron durante estos dos años.

Gracias al CICESE y CCMC por permitirme formarme y realizar este trabajo.

Agradezco a todos aquellos que me brindaron su amistad y cariño durante estos dos años, estén seguros que han dejado huella en mí, gracias por su tiempo, estoy seguro que quedaron muchas amistades y que en otro momento nos volveremos a encontrar.

Finalmente y mas importante a mi familia, que a la distancia siento su fuerza y cariño, quienes han cargado con el peso de tener a su hijo a la distancia, mil gracias mama y papa, es por ustedes que día a día me levanto lleno de energía, ya que ustedes son y serán mi mejor ejemplo, me siento orgulloso de ustedes, lo que han hecho por mi es algo invaluable.

A mis hermanos que en la distancia me llenan de fuerza y cariño al demostrarme día a día que el futuro es mejor.

A mi amada Norma, cuyo amor y cariño dio un nuevo aire a mi vida, con tu resplandor y vitalidad me haces sentir feliz, gracias por permitirme ser parte de ti.

A mi hijo Ángel, a quien desde el momento en que lo tome en mis manos me embrujó, pues no pasa una hora sin que deje de recordarte.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. CONCEPTOS BÁSICOS	4
II.1. <i>Ferroelectricidad</i>	4
II.2. <i>Transiciones de fase en materiales ferroeléctricos</i>	7
II.3. <i>Antecedentes, cristalografía y propiedades dieléctricas</i>	12
III. MATERIALES Y MÉTODOS	15
III.1. <i>Preparación de polvos de SrBi₂Ta₂O₉ a partir de la técnica de sol gel</i> ...	15
III.2. <i>Preparación de películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico</i>	19
III.3. <i>Caracterización dieléctrica</i>	23
III.4. <i>Caracterización microestructural por DRX, MEB y MET</i>	24
IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	26
IV.1. <i>Caracterización de polvos de SBT obtenidos por sol gel</i>	26
IV.1.1. <i>Estudio por difracción de rayos x</i>	26
IV.1.2. <i>Morfología y microestructura</i>	27
IV.2. <i>Caracterización de cerámicas de SBT obtenidas por polvos de sol gel</i> ...	33
IV.2.1. <i>Caracterización dieléctrica de la cerámica de SBT</i>	34
IV.2.1.1. <i>Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r) y $\tan(\delta)$ con la temperatura a diferentes frecuencias</i>	34
IV.2.1.2. <i>Estudio de la transición de fase</i>	39
IV.2.1.3. <i>Conductividad y energías de activación</i>	43
IV.3. <i>Caracterización de películas delgadas de SBT obtenidas por la técnica de rocío pirolítico</i>	44
IV.3.1 <i>Estudio de películas de SBT por difracción de rayos x</i>	44
IV.3.2 <i>Estudio de películas de SBT por microscopía electrónica de barrido (MEB)</i>	47
IV.3.2.1 <i>Detalle de micropilares de SBT obtenidos por sol gel-rocío pirolítico</i>	56
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	57
VI. LITERATURA CITADA	60

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Direcciones de polarización en un cristal ferroeléctrico tipo perovskita en presencia de un campo eléctrico y el comportamiento histerético del material ferroeléctrico donde se muestra la polarización (P) en función del campo eléctrico aplicado (E). P_r es la polarización remanente, P_s la polarización de saturación y E_c es el campo coercitivo.....	6
2	Ley de Curie-Weiss. Dependencia de ϵ^{-1} con la temperatura.....	8
3	Ocupación de los sitios A en una perovskita compleja por dos cationes diferentes (modelo 2D). (a)Caso desordenado, (b) caso ordenado.....	10
4	Estructura de la celda unitaria de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (Smolenskii, 1961) con parámetros $a=5.5274\text{Å}$, $b=5.5374\text{Å}$ y $c=24.9914\text{Å}$, perspectiva (110)	14
5	Esquema del equipo de Rocío Pirolítico para la preparación de películas delgadas de SBT.....	21
6	Cámara de rocío pirolítico para el depósito de películas delgadas de SBT a partir de una solución precursora obtenida por sol gel.....	22
7	Identificación del sistema cristalino Aurivillius para los polvos de SBT y efecto del ultrasonido en el crecimiento cristalino de polvos de SBT...	27
8	Micrografía de MEB de polvos de SBT obtenidos por sol gel.....	28
9	Micrografía de MET de polvos de SBT obtenidos por sol gel.....	29
10	Micrografía de MET de polvos de SBT obtenidos por sol gel.....	30
11	Micrografía de MET de polvos de SBT obtenidos por sol gel.....	31
12	Micrografía de MET de polvos de SBT obtenidos por sol gel.....	32
13	Micrografía de la cerámica de SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel	34
14	Dependencia de a) la constante dieléctrica (ϵ/ϵ_0) y b) $\tan(\delta)$ vs la temperatura a diferentes frecuencias para la cerámica de SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel.....	36
15	Comportamiento de la polarización con el campo aplicado evaluado a temperatura ambiente para la cerámica de SBT obtenida por la técnica de sol gel a) 1.1Kv, b) 2.1Kv, c) 2.6Kv y d) 2.7Kv.....	38
16	Curvas de inverso de permitividad vs temperatura para la cerámica de SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel	41
17	Gráfico de $\text{Ln} \left(\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon'_{\text{max}}} \right)$ vs $\text{Ln}(T-T_m)$ en la muestra de SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel analizada a una frecuencia de 1KHz.....	42
18	Gráfico de $\text{Ln} \sigma$ vs $1000/T$ para el sistema SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel calculado a frecuencia de 1KHz.....	43
19	Difractograma de una película delgada de SBT en el sistema $\text{SBT}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ obtenida por sol rocío.....	45

Lista de figuras (Continuación)

Figura		Página
20	Difractograma de una película delgada de SBT obtenida por Sol Rocío a 550°C a) estructura SBT/Pt/SiO ₂ /Si y b) estructura SBT/TiN/Pt/SiO ₂ /Si, ambas horneadas a 730°C.....	46
21	Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema multicapa SBT/Pt/SiO ₂ /Si crecida a a) 550°C y b) horneada a 730°C.....	48
22	Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema multicapa SBT/SiO ₂ /Si crecida a a) 550°C y horneada a b) 730°C.....	49
23	Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema multicapa SBT//PtN/SiO ₂ /Si crecida a 550°C y sinterizada a 730°C.....	50
24	Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema a) SBT/Pt/SiO ₂ /Si crecida a 550°C y horneada a 730°C, b) SBT/TiN/SiO ₂ /Si crecida a 550°C y horneada a 730°C.....	52
25	Micrografías de MEB de la película de SBT del sistema SBT/TiN/SiO ₂ /Si crecido a 550 ° C y horneado a 730 °C.....	53
26	Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema a) SBT/SiO ₂ /Si crecida a 550°C y horneada a 730°C.....	54
27	Micrografías de MEB de la película de SBT con microcanales en la estructura SBT/SiO ₂ /Si crecida a 550°C y tratada térmicamente a 730°C.....	55
28	Micrografías de MEB. Detalle de microcanales en películas de SBT con estructura SBT/SiO ₂ /Si crecida a 550°C y tratada térmicamente a 730°C.....	56
29	Micrografías de MEB detalle de micropilares de SBT obtenidos a partir de la técnica de sol gel –rocío pirolítico.....	57

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Comparación de rutas de síntesis vía sol gel.....	17
II	Principales ventajas y desventajas de métodos físicos y químicos de preparación de películas delgadas de SBT.....	20
III	Valores de polarización remanente y de saturación a diferentes campos.....	38
IV	Parámetros principales de las transiciones de fase.....	40

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el área de los materiales ferroeléctricos ha presentado una relevante importancia por sus múltiples aplicaciones tecnológicas, entre las que podemos destacar son: la fabricación de capacitores de alta constante dieléctrica, transductores electromecánicos, condensadores multicapas, sensores térmicos, detectores de infrarrojo, memorias ferroeléctricas, etc. (Xu, 1991). Estos materiales presentan, dos características fundamentales: la presencia de una polarización eléctrica espontánea cuya dirección y sentido puede ser cambiada por la aplicación de un campo eléctrico y una transición de fase cristalina que se manifiesta por el cambio del comportamiento ferroeléctrico al paraeléctrico o viceversa (Lines, 1977)

En los años 70 y 80 el impacto más fuerte dadas las aplicaciones ya mencionadas ha sido el desarrollo de películas delgadas en materiales ferroeléctricos. Diversas técnicas han sido utilizadas, tales como; espurreo, evaporación térmica, sol gel, etc. (Hoffmann-Eiffert, 2003), y así en pocos años llegó a ser un campo importante en la ciencia de los materiales que, a su vez, impulsó el desarrollo de materiales ferroeléctricos. Un material ferroeléctrico clásico es el $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT), el cual presenta valores de polarización de $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Los materiales ferroeléctricos en general presentan propiedades intrínsecas tales como piroelectricidad, alta permitividad y piezoelectricidad de modo tal que puede dárseles una aplicación en electro-óptica como sensores, electrónica como dispositivos de almacenamiento de datos, ingeniería militar como sensores de infrarrojo, entre otras.

Existen muchas estructuras de óxidos ferroeléctricos que son de importancia y por lo cual son ampliamente investigados en la actualidad. Uno de los más importantes es el

tantalato de estroncio bismuto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) que surgió en la década de los 50, desarrollado por B. Aurivillius en 1949. La fase Aurivillius fue obtenida por el método de reacción del estado sólido.

Se conoce (Xu, 1991) que las propiedades de los materiales ferroeléctricos está fuertemente influenciadas por la ruta de preparación (síntesis). El método de reacción de estado sólido (convencional) presenta como principal desventaja el uso de altas temperaturas de síntesis, lo que conlleva a un menor control de la composición química (ejemplo Pb y Bi, en PZT y SBT suelen evaporarse debido a su alta presión parcial de vapor), menor control estructural (presencia de segundas fases) y partículas gruesas que propician pobre densificación y como consecuencia no permiten una medida exacta de sus propiedades eléctricas inherentes al material, entre otros problemas.

Fue así como se desarrollaron métodos de síntesis donde fuera posible resolver estos problema. En los años 90 y tras un exhaustivo estudio de diversos parámetros de síntesis (Boyle, 1996) logró obtener películas delgadas de SBT en fase aurivillius. Tras este hallazgo, las aplicaciones tecnológicas de este material y posibles rutas de síntesis vía sol gel han crecido día a día (Hoffmann-Eifert, 2003) llegando a controlar depósitos donde el espesor de la película es menor a 100 nm; sin embargo, el alto costo de estos dispositivos, así como la infraestructura necesaria para desarrollarlos (Hoffmann-Eifert, 2003) hace necesaria la búsqueda de posibles rutas de obtención de películas delgadas de SBT obtenidas a partir de sol gel – rocío pirolítico

Es por esta razón que en este trabajo vamos a utilizar, por primera vez, la técnica de rocío pirolítico como técnica para depositar películas delgadas ferroeléctricas de SBT a partir de una solución precursora obtenida por sol gel.

El objetivo principal de este trabajo es obtener, a partir de la técnica de sol-gel, polvos y películas delgadas del compuesto ferroeléctrico con fase aurivillius $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ a bajas temperaturas (menores de 750°C). Para lograr las metas propuestas se trazaron los siguientes objetivos específicos:

- Implementar la técnica del sol-gel y rocío pirolítico para la obtención del compuesto ferroeléctrico $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$.
- Caracterizar las propiedades microestructurales del compuesto obtenido (polvos y películas delgadas de SBT) a partir de la microscopía electrónica de barrido, de transmisión y difracción de rayos-X.
- Caracterizar las propiedades dieléctricas del compuesto (polvos y películas delgadas de SBT) a través de la medición de lazos de histéresis ferroeléctrico y el comportamiento de la permitividad dieléctrica con la temperatura a diferentes frecuencias.

El trabajo de investigación que presento en esta tesis está estructurado como sigue. El capítulo II abordará algunos conceptos básicos de los materiales ferroeléctricos. Además se especificará sobre las transiciones de fase difusa dado que es la observada en nuestro caso. En el capítulo III se presentan antecedentes, estructura cristalográfica y las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar y obtener los polvos y películas delgadas de SBT a partir de sol gel y rocío pirolítico. En el capítulo IV se presentan el análisis y la discusión de los resultados en la síntesis de los polvos obtenidos por sol gel y de las películas delgadas de SBT (mediante precursores de sol gel) obtenidas a partir de la técnica de rocío pirolítico. Se presentan las propiedades morfológicas que estas películas presentan dependiendo del tipo de electrodo utilizado.

CAPÍTULO II CONCEPTOS BÁSICOS

II.1 Ferroeléctricidad

La ferroeléctricidad es observada y estudiada con mucho interés en un grupo de materiales dieléctricos denominados materiales ferroeléctricos. La característica fundamental del fenómeno en estos materiales es la presencia de polarización espontánea neta (P_s) y/o momento dipolar neto, en ausencia de un campo eléctrico, magnético y/o tensión mecánica. La particularidad importante es la reorientación del momento dipolar entre dos direcciones de equilibrio en la celda unidad por la aplicación de un campo eléctrico. Esta polarización tiene su origen en un arreglo cristalino no centrosimétrico de los iones en la celda unitaria. En general en ciertas regiones del volumen de un cristal ocurre un arreglo uniforme de dipolos eléctricos; Estas regiones con polarización uniforme son denominados dominios ferroeléctricos. En la figura 1 se observa la dependencia de la polarización de un material ferroeléctrico con el campo eléctrico aplicado, la cual tiene la forma de un lazo cerrado, conocido como lazo de histéresis. Inicialmente se tienen los dominios ferroeléctricos ordenados de manera aleatoria, al aplicar un campo eléctrico (tramo discontinuo en la figura 1) estos se reorientan de tal manera que se llega a un valor de saturación llamado polarización de saturación (P_s), al disminuir el campo eléctrico hasta un valor de cero se obtiene una polarización neta en el sistema denominada polarización remanente (P_r). Al cambiar el sentido del campo aplicado y aumentar su valor desde cero, se inicia una reorientación de los dominios ferroeléctricos hasta llegar a un valor de campo eléctrico ($-E_c$) llamado campo coercitivo definido como el campo eléctrico necesario para llevar a cero la polarización neta remanente del material. Al seguir aumentando el campo

eléctrico aplicado se tienen una reorientación de todos los dominios ferroeléctrico con lo que obtenemos un valor de polarización negativa máxima ($-P_s$); al disminuir el campo eléctrico hasta cero, de nuevo llegamos a una polarización remanente ($-P_r$). Cambiando nuevamente la dirección de campo eléctrico y aumentando este, de nuevo reorientamos los dominios ferroeléctricos hasta llegar a un valor de campo eléctrico (E_c) tal que la polarización se torna cero. Finalmente al seguir aumentando el campo eléctrico terminamos de reorientar los dominios ferroeléctrico hasta llegar al máximo (P_s) y así se cierra el ciclo de histéresis.

La polarización total de un cristal ferroeléctrico es igual a la suma vectorial de las polarizaciones de todos sus dominios. El hecho de que la división del ferroeléctrico este dada en dominios, hace que disminuya la energía de despolarización. Al mismo tiempo crece la energía relacionada con la formación de las paredes de los dominios (capas delgadas que separan las regiones con distintas direcciones de polarizabilidad), el proceso de división de dominios termina cuando la disminución de la energía del campo despolarizador se hace igual al aumento de la energía de superficie de las paredes de los dominios.

La ferroeléctricidad desaparece normalmente cuando se sobrepasa una cierta temperatura, llamada temperatura de transición o temperatura de Curie (T_c) por encima de la cual se dice que el cristal esta en estado paraeléctrico. La terminología paraeléctrica sugiere una analogía con el paramagnetismo y lleva consigo una disminución rápida de la constante dieléctrica cuando la temperatura aumenta.

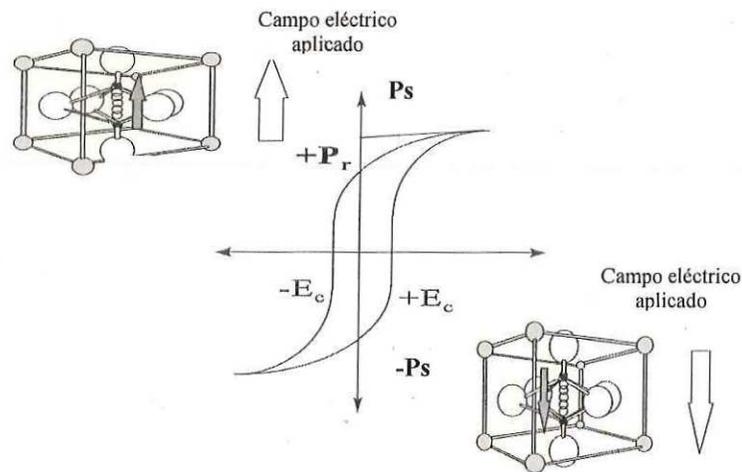


Figura 1. Direcciones de polarización en un cristal ferroeléctrico tipo perovskita en presencia de un campo eléctrico y el comportamiento histerético del material ferroeléctrico donde se muestra la polarización (P) en función del campo eléctrico aplicado (E). P_r es la polarización remanente, P_s la polarización de saturación y E_c es el campo coercitivo.

Si el espacio entre dos placas de un condensador se llena con un dieléctrico, la capacidad del mismo aumenta ϵ_r veces. El valor de la magnitud ϵ_r , llamada permitividad relativa o constante dieléctrica describe el comportamiento de un material frente a un campo eléctrico, esta constante dieléctrica ϵ es una propiedad de todos los materiales. Por su parte, los materiales dieléctricos presentan una permitividad relativa o constante dieléctrica $\epsilon > 1$. Los materiales ferroeléctricos tienen una permitividad relativa alta, las cuales varían entre 100 y 50,000 debido a sus características cristalográficas y la alta polarizabilidad del medio.

En la década de los años 40 se descubrió el titanato de bario (BaTiO_3) con constante dieléctrica entre 1000 y 3000 unidades (Wul-Goldman, 1945_a y Wul-Goldman 1945_b). Este descubrimiento estimuló un avance en el tratamiento teórico del comportamiento de los

ferroeléctricos y un incremento en el número de compuestos estudiados con estructura de perovskita similar a la del BaTiO₃.

La capacitancia C para un condensador está definida como la relación entre la carga almacenada Q y el voltaje aplicado V , esto es, $C = Q/V$. En el caso más simple de un condensador de placas paralelas de área S y espacio entre los electrodos l , tenemos:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{l} \quad (1)$$

Al usar películas delgadas ferroeléctricas en un condensador aumenta la capacitancia debido a los altos valores de ϵ_r y a los pequeños valores de l .

II.2 Transiciones de fase en materiales ferroeléctricos.

Las transiciones ferro-paraeléctricas son un subgrupo de las transiciones de fase estructural, pues siempre una transición de fase estructural implica un cambio de grupo espacial de simetría. Una característica importante de los materiales ferroeléctricos es que experimentan este tipo de transiciones estructurales al cambiar la temperatura. La temperatura a la que ocurre la transición de fase ferro-paraeléctrica se conoce como temperatura de transición de fase ferro-paraeléctrica ó temperatura de Curie (T_c). Cuando la temperatura disminuye la T_c , las propiedades termodinámicas (tales como propiedades dieléctricas, elásticas, ópticas y térmicas) presentan anomalías, debido al cambio estructural. Un ferroeléctrico normal que experimenta una transición de fase del estado ferroeléctrico al paraeléctrico se distingue por un cambio discontinuo de la polarización espontánea (a campo eléctrico cero) en la temperatura de transición (como se describe en la figura 2).

La polarización espontánea de los ferroeléctricos dependen mucho de la temperatura. Cuando esta se eleva, la polarización disminuye, y a cierta temperatura T_c , se anula. De esta forma, cuando $T > T_c$ el material sufre una transformación de fase pasando a una estructura de mayor simetría donde desaparece el momento dipolar y el material pasa al estado paraeléctrico. En la fase paraeléctrica la dependencia de ϵ respecto a la temperatura viene definida por la ley de Curie - Weiss, nos dice que en concordancia al estado paraeléctrico la permitividad varía inversamente con la temperatura:

$$\epsilon \cong \frac{C}{T - T_c} \quad (2)$$

Donde C es la constante de Curie-Weiss, T_c la temperatura de Curie y ϵ la permitividad. De lo anterior se desprende que la dependencia de ϵ^{-1} con T para $T > T_c$ es una línea recta de pendiente C^{-1} (figura 2).

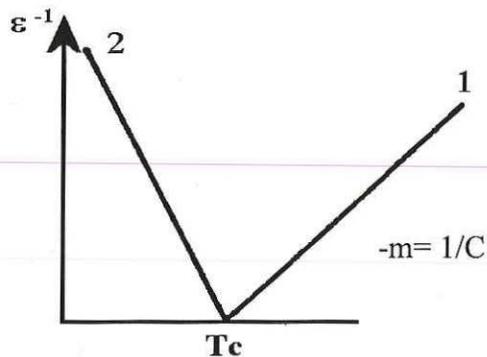


Figura 2. Ley de Curie-Weiss. Dependencia de ϵ^{-1} con la temperatura.

Las transiciones de fase difusas, son un caso especial de transición ferro-paraeléctrica donde no se cumple la ley de Curie-Weiss

El término transición de fase difusa (TFD), observada en nuestro caso, es un caso especial de las transiciones ferro-paraeléctricas introducidas por (Smolenskii, 1961). Este fenómeno fue observado por primera vez en perovskitas complejas de fórmula general $[A'A'']_2[B'B'']O_3$. Hasta la fecha se han descubierto un gran número de compuestos y soluciones sólidas con estructura perovskita y bronce-wolframio que presentan transiciones de este tipo. Una condición necesaria para la existencia de este tipo de transición es que sitios equivalentes de la estructura estén ocupados por diferentes especies atómicas; además existen algunos materiales difusivos en los que la temperatura de transición es dependiente de la frecuencia. A dichos compuestos se les conoce como ferroeléctricos relajadores.

Las características de los materiales con transición de fase difusa, diferentes a las presentadas por los ferroeléctricos normales, son:

- Altas permitividades dieléctricas, del orden de 20.000 a temperatura ambiente (1 kHz).
- Una pico ancho de permitividad dieléctrica (ϵ) en función de la temperatura
- La coincidencia de la temperatura correspondiente a los máximos de la ϵ y pérdidas dieléctricas ($\tan(\delta)$).
- Histéresis dieléctrica estrecha a temperaturas superiores a T_c , lo cual evidencia la existencia de microrregiones polares en el estado paraeléctrico.

Un modelo que explica las transiciones de fase difusa es el (Smolienskii e Isupov, 1961), y dice que en todo el intervalo de temperaturas que abarca la transición se tendrán microrregiones polares rodeadas de una matriz no polar. Cada una de estas microrregiones tendrá una temperatura de Curie propia a la cual efectuará una transición ferro-paraeléctrica normal, pasando a formar parte de la matriz no polar. (Smolienskii e Isupov, 1961) sugieren

que dichas regiones aparecen como consecuencia de las fluctuaciones de la composición, que ocurren cuando la ocupación de los sitios equivalentes de una red, por átomos de diferentes especies, es aleatoria (Figura3(a)).

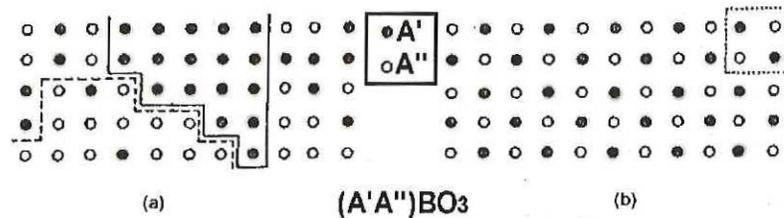


Figura 3. Ocupación de los sitios A en una perovskita compleja por dos cationes diferentes (modelo 2D). (a) Caso desordenado, (b) caso ordenado.

Partiendo de consideraciones estadísticas (Smolienskii e Isupov, 1961), propusieron una función gaussiana de semiancho δ introducido en (3), δ es el coeficiente que caracteriza el grado de difusividad de la transición centrada en T_c , para la distribución de la temperatura de Curie local de las microregiones.

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta^2}} e^{-\frac{(T-T_c)^2}{2\delta^2}} \quad (3)$$

A través de las consideraciones de este modelo se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{1}{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'_{\max}} e^{-\frac{(T-T_c)^2}{2\delta^2}} \quad (4)$$

de la cual, desarrollando en series de Taylor y aproximando, se llega a:

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_{\max}} = \frac{(T-T_c)^2}{2\delta^2 \varepsilon'_{\max}} \quad (5)$$

donde ϵ' y $\epsilon'_{\text{máx}}$ son la parte real de la permitividad y su valor máximo, respectivamente; T_c es la temperatura correspondiente a $\epsilon'_{\text{máx}}$. La dependencia (5) se conoce como ley de Curie-Weiss cuadrado, y se cumple para $T > T_c$ en las transiciones de fase difusa (Martínez, 1999). Según este modelo (Smolienskii e Isupov, 1961), cuando exista un ordenamiento en dos subredes de los cationes que ocupen sitios equivalentes, la transición de fase debe volver a ser normal, pues desaparecen las fluctuaciones de la composición que dan lugar a las microregiones polares como puede observarse claramente en el recuadro interrumpido de la (Figura3(b)). Este comportamiento ha sido confirmado por diversos autores para algunos materiales, pero no es una regla general (Bokov, 1992). Aunque existen otros modelos (Cross, 1987), la dependencia (5) es suficiente para determinar si una transición de fase es difusa o no y caracterizarla (Martínez, 1999). Uno de tales modelos, propuesto por (Bokov, 1992), sugiere que el origen de las microregiones polares está asociado a la distorsión que sufre la red cuando cationes de diferentes radios ocupan sitios equivalentes. Esto trae como consecuencia el desbalance de las fuerzas que actúan sobre los cationes ferroactivos. El papel desestabilizador es jugado usualmente por las interacciones de largo alcance dipolo-dipolo y el estabilizador, por las interacciones repulsivas. El paso a la estructura de menor simetría ocurre por la disminución de las fuerzas repulsivas al disminuir la temperatura.

Sin embargo hay una expresión empírica que nos caracteriza la transición de fase (Uchino y Nomura, 1982):

$$\frac{1}{\epsilon'_{\omega_i}(T)} - \frac{1}{\epsilon'_m} = C_{\omega_i} \cdot (T - T_m)^\alpha \quad (6)$$

donde T_m es la temperatura correspondiente al valor máximo $\epsilon'_{\text{máx.}}$ de la transición de fase correspondiente, C_{ω_i} es el coeficiente independiente de la temperatura en general dependiente de la frecuencia ω_i y α es el exponente difusivo que indica el grado de desorden de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica, en general, dependiente de la frecuencia. Si α tiene valores cercanos a $\alpha = 1$, indica que el material obedece la ley de Curie – Weiss, si toma valores de $\alpha = 2$ indica que el material obedece a la expresión cuadrática de Smolienskii, lo cual nos indicaría que presenta una transición de fase difusa.

II.3 Antecedentes, cristalografía y propiedades dieléctricas del SBT

A mediados del siglo XX, muchos investigadores se dieron a la tarea de buscar nuevos materiales con el objetivo de mejorar las propiedades ferroeléctricas de los ya bien conocidos materiales ferroeléctricos BaTiO_3 y PbTiO_3 (Landolt-Börnstein, 1981), compuestos con estructura de perovskita. Fue así como surgió, en la década de los 50, la cerámica ferroeléctrica de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) (Aurivillius, 1949), que desde el punto de vista cristaló-químico presenta una estructura cristalina conocida como aurivillius y cuyo sistema cristalino es ortorrómbico con grupo espacial $A2_1am$ en el estado ferroeléctrico y con grupo espacial $I4/mmm$ en el estado paraeléctrico. El sistema aurivillius es del tipo $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Me}_{m-1}\text{R}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, donde Me es un ión metálico mono, di, o trivalente (Me= Ca, Sr, Ba, etc.), y R es un elemento con coordinación seis ($\text{R} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ etc.), solo o en combinación y m puede tomar valores enteros o fraccionarios.

En la figura 4 (Smolenskii, 1961) se puede observar, la celda unidad del compuesto $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ la cual esta formada por unas capas de pseudoperovskitas $(\text{SrTa}_2\text{O}_7)^{2-}$, unidas por oxígenos octahedrales y que están encerradas por capas de oxido de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. De los materiales que muestran Ferroeléctricidad que han sido ampliamente investigados para aplicaciones en memorias ferroeléctricas existen dos familias: las de estructura tipo perovskita por ejemplo $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) y las Aurivillius cuya respuesta ferroeléctrica es debida a la presencia de capas tipo perovskitas en su estructura como ya fue mostrado (Uhlmann, 2000). La realización de una aplicación comercial viable de tecnología FRAM (del inglés Ferroelectric Random Access Memory) basadas en PZT ha sido retardada por problemas relacionados con el crecimiento y procesado de capas del condensador de ferroeléctrico. Adicionalmente, el uso de plomo dentro de su estructura y la política ecológica que prevalece actualmente compromete al desarrollo del SBT, que es atractivo debido a su buenas características de fatiga y retención, (Scott, 1989).

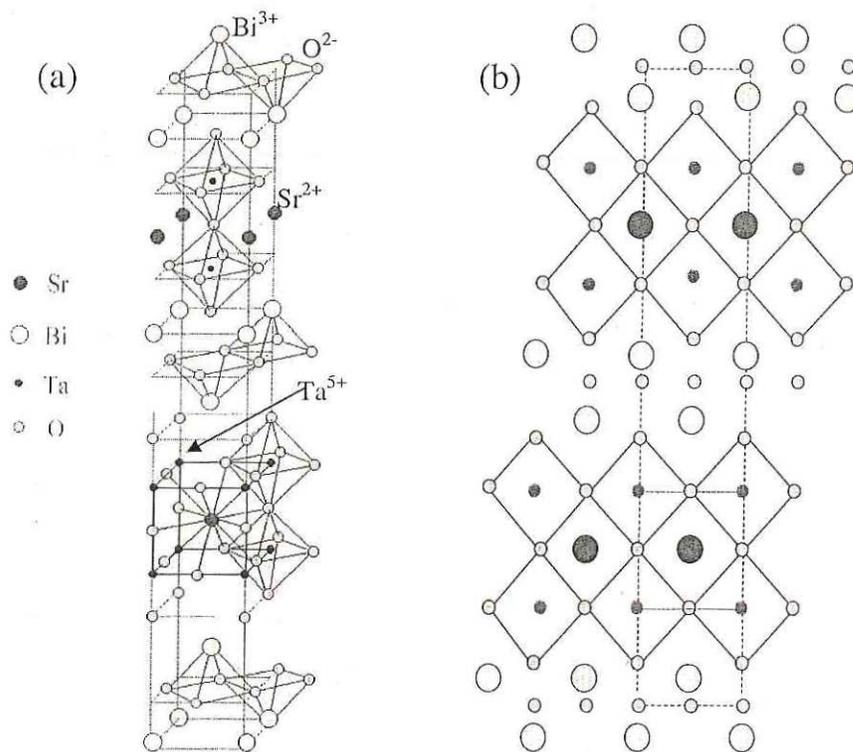


Figura 4. a) estructura de la celda unitaria de SrBi₂Ta₂O₉ (Smolenskii, 1961) con parámetros $a=5.5274\text{Å}$, $b=5.5374\text{Å}$ y $c=24.9914\text{Å}$, b) perspectiva (110)

La mayor limitación para la aplicación del SBT es la alta temperatura de obtención más de 700 °C (Chu, 1996) y su baja polarización remanente P_r ($20\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Sin embargo al realizar una comparación (ventajas y desventajas) entre el PZT y SBT podemos mencionar:

- Los condensadores basados en PZT tienen una polarización más grande ($40\text{--}50\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$) que los condensadores basados en SBT policristalino ($\sim 20\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$).

- Las películas delgadas de PZT se producen a más baja temperatura (600-700 °C) que las películas delgadas de SBT (750-850 °C) (dependiendo de la técnica de depósito de la película).
- La producción del PZT puede generar contaminación.
- En condiciones adecuadas, el SBT presenta una fatiga despreciable, respecto al PZT
- Las películas delgadas de SBT mantienen las propiedades eléctricas intactas inclusive en espesores <100 nm.

El SBT presenta su polarización en el plano a-b, a diferencia de la mayoría de los ferroeléctricos que la presentan en la dirección c; de la constante dieléctrica podemos mencionar que esta del orden de 100 – 2000 a temperatura ambiente, dependiendo del método de preparación del material (Panda, 2004) y (Nouguchi, 2002).

CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS.

III.1 Preparación de polvos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ a partir de la técnica de sol gel.

Este proyecto está enfocado a la preparación de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ por el método de sol gel. Se ubicaron 4 posibles rutas de síntesis las cuales presentan una serie de ventajas y desventajas, que son analizadas con mayor detalle a continuación. Del resultado de dicha discusión se escogió una ruta de síntesis.

Con respecto a los métodos químicos, el más comúnmente utilizado es el sol gel. Con relación a éste, hay cuatro rutas generales para la preparación del precursor en solución para la fabricación de las cerámicas y películas delgadas: (1) Ruta **2-etilhexanoatos**, (2)

Ruta **Glicolatos**, (3) Ruta **Etilenglicol-Nitrato** y (4) Ruta **Acetatos (Piridina – Ácido Acético)**.

En estas técnicas se forma una red del óxido vía hidrólisis seguida por la condensación de precursores moleculares. La síntesis se controla por parámetros como la proporción de hidrólisis, estructura molecular de precursores, los ácidos orgánicos, α -diacetonas o derivados que llevan a la formación de una red alrededor de la coordinación del metal. La selección de los precursores y solventes es el punto más importante en la obtención del material. Los puntos a tomarse en cuenta son: la naturaleza de las especies iniciales, la formación de metal mixto, la estequiometría de los varios elementos en la solución con respecto al de la formulación requerida, influencia del solvente, la temperatura de la reacción y su efecto en la homogeneidad y una eliminación controlada de los solventes orgánicos del material, al igual que la temperatura de cristalización y posterior recristalización. Estas variables tienen una gran importancia en la obtención de la fase cristalográfica del material, lo que implica mejores o pobres propiedades eléctricas en el material (Uhlmann, 2000). En la tabla I se muestran una comparación de las 4 rutas de síntesis de sol gel mencionadas aplicada a la obtención del SBT, así como los valores de Pr ($\mu C/cm^2$) reportados en cada caso.

Tabla I. Comparación de rutas de síntesis vía Sol Gel.

Rutas de Síntesis.	Ventajas.	Desventajas.	2Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Otros
2-Etilhexanoatos ^{a,b}	Reacción 1h No uso N ₂	Reactivos no comerciales	20	Método asiáticos
Glicolatos ^{c,d,e}	No uso de N ₂	Rea 3 – 8 h	15	Método españoles
Etilenglicol ^{f,g}	No uso de N ₂	Rea 4– 8 h	20	
Acetatos (Piridina – Ac. Acético) ^{h,i}	Reacción 30 min	Uso de N ₂	15	Ruta más citada

a. Nagahama *et al.*, 1999; b Dong *et al.*, 2000; c. Calzada *et al.*, 2001; d. Jimenez *et al.*, 2004; e. Calzada *et al.*, 2003; f. Zhou *et al.*, 2002; g. Kim *et al.*, 1999; h. Boyle *et al.*, 1996; i. Rodriguez *et al.*, 1996.

Se determinó, en base a los criterios mostrados en la tabla que la ruta de síntesis más adecuada para obtener nuestro material corresponderá a la de acetatos (Boyle, 1996), debido a los cortos tiempos de reacción y a las excelentes propiedades ferroeléctricas que muestran los compuestos obtenidos en trabajos anteriores

Los compuestos fueron manipulados en una cámara de atmósfera inerte para evitar su reacción con la humedad del ambiente. Los reactivos utilizados fueron de calidad analítica con una pureza de 99.999% de la compañía Alfa-Aesar. Como compuestos organometálicos se utilizaron: Acetato de bismuto (III) $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, acetato de estroncio (II) $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, etóxido de tántalo (V) $\text{Ta}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_5$, y como solventes se utilizaron ácido acético $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ y piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

En la implementación de la técnica se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Formación del Sol I. Se preparan la primera solución disolviendo, 2.5 mmol de $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (0.965 g) en 1.25 mL de piridina, agitando hasta observar una completa disolución.
2. Formación del Sol II. Se prepara la segunda solución disolviendo 1.89 mmol de $\text{Ta}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_5$ (0.768 g) en 3.63 mL de ácido acético y se adicionan 0.87 mmol de $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (0.179 g), agitando hasta observar una completa disolución.
3. Mezclado. Formación del gel. Una vez disueltas las dos soluciones precursoras (alrededor de 10 min) se mezclan las soluciones y se genera la solución precursora (formación del gel). Esta solución ternaria es agitada alrededor de 10 min y a partir de ésta se generan los polvos o la película delgada.
4. Obtención de polvos de SBT. Para la obtención de los polvos se calienta la solución hasta la evaporación de los solventes (aproximadamente 200°C , con agitación constante), se homogenizan los polvos de ser necesario a través de molienda y se hornean a una temperatura de 730°C , temperatura de obtención de la fase aurivillius.
5. Obtención de la cerámica SBT. Los polvos obtenidos anteriormente se prensaron a $5 \text{ Ton}/\text{cm}^2$, la muestra se somete a temperaturas de sinterización de 1250°C , obteniéndose una densidad acorde a lo reportado en la literatura (Yang y Chen, 1996).

III.2 Preparación de películas delgadas por la técnica de rocío pirolítico

De los métodos de preparación de películas delgadas de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, se han reportado el uso de técnicas como: depósito por erosión iónica (Sputtering) (Lee, 2002), depósito electroforético (Zanetti, 2004), depósito por láser pulsado (PLD) (Cruz-Jáuregui, 2004), depósito por goteo pirolítico (Boyle, 1996) y depósito por vapores metal orgánicos (MOCVD) (Zhu, 1996).

En general las principales ventajas y desventajas de los métodos químicos y físicos empleados para la fabricación de películas delgadas de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ se pueden observar en la tabla II.

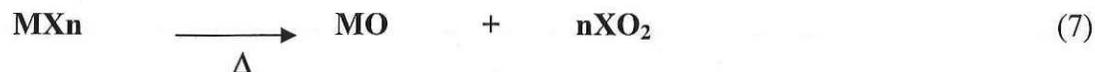
Tabla II. Principales características de los métodos físicos y químicos de preparación de películas delgadas de SBT. (Hoffmann-Eifert, 2003). Las negrillas indican las principales limitantes.

	Físicos		Químicos	
	Sputtering	PLD	MOCVD	Sol Gel
Mecanismo de producción de especies depositantes	Transferencia de momento	Energía térmica	Reacción química	Desde la solución
Velocidad de depósito	Baja	Moderada	Moderada superior 2µm/min	Variada requiere ciclos.
Especies depositadas	Átomos y iones	Átomos, iones y clusters	Moléculas precursoras disociando en átomos	Moléculas
Energía de especies depositadas	Alta 1 – 100 eV	Baja o alta	Baja Alta con plasma asist.	Baja
Complejos formados en la película	Pocos	Pocos	Muchos	Pocos
Porosidad	Poca	Poca	Limitante	Muy poco
Escalable al tamaño de la oblea	Superior	Limitante	Superior	Superior

Como se observa en la tabla II, uno de los principales métodos para la obtención de películas delgadas son los métodos químicos, entre los cuales podemos mencionar, depósito por rocío pirolítico, baño químico de solución, entre otros.

Una de las técnicas de preparación de películas delgadas en auge y continuo desarrollo es la de rocío pirolítico dadas sus características de repetibilidad, costo y versatilidad (Chopra, 1980). Esta técnica fue desarrollada en inicio de los años 70 para el crecimiento de semiconductores a ser usados en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos (Chopra, 1980). Aunque el método involucra varias reacciones, la reacción que globaliza

los procesos químicos que ocurren en la formación del SBT esta dado por la siguiente ecuación:



Donde

MX: Metal orgánico (solución precursora), MO: oxido del metal y $n\text{XO}_2$: CO_2 y NO_2

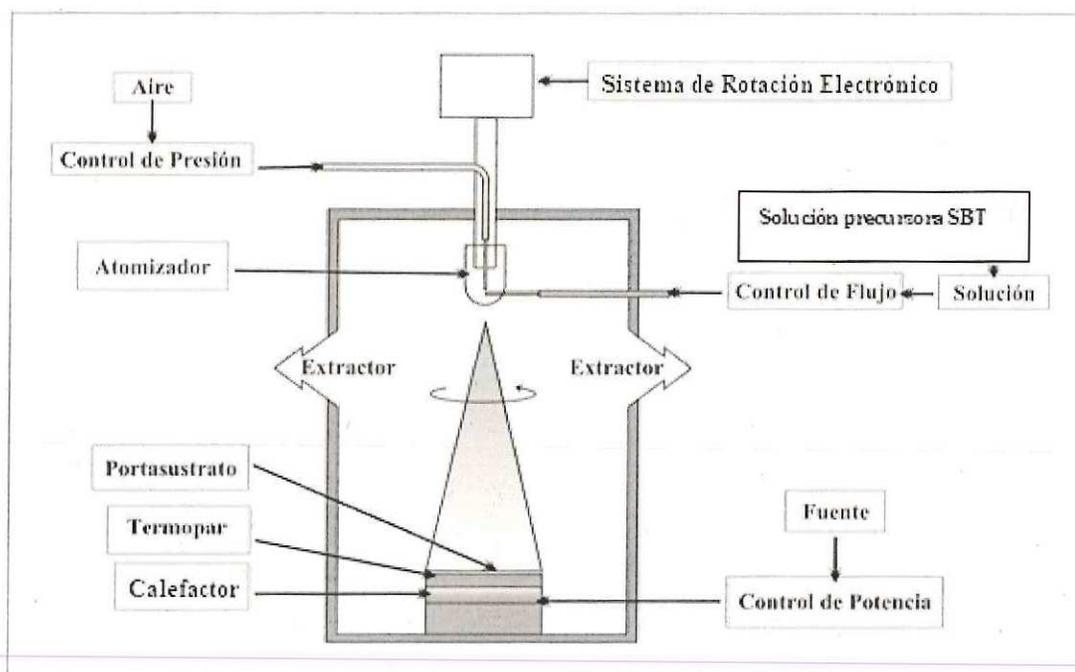


Figura 5. Esquema del equipo de Rocío Pirolítico para la preparación de películas delgadas de SBT.

Para ver una descripción más detallada de la técnica, de sus variables y aplicaciones (Chopra, 1980) describe de forma precisa y exacta este y demás métodos químicos de obtención de películas delgadas.

En la implementación de la técnica de rocío pirolítico, el primer paso fue la construcción de la cámara de depósito (descrito en la figura 5). Después de una detallada

revisión bibliográfica y de ajustes experimentales se construyó una cámara de depósito de rocío pirolítico, con el 100% de material obtenido de material reciclado del CCMC. En la figura 6 se puede observar en detalle la cámara de crecimiento.

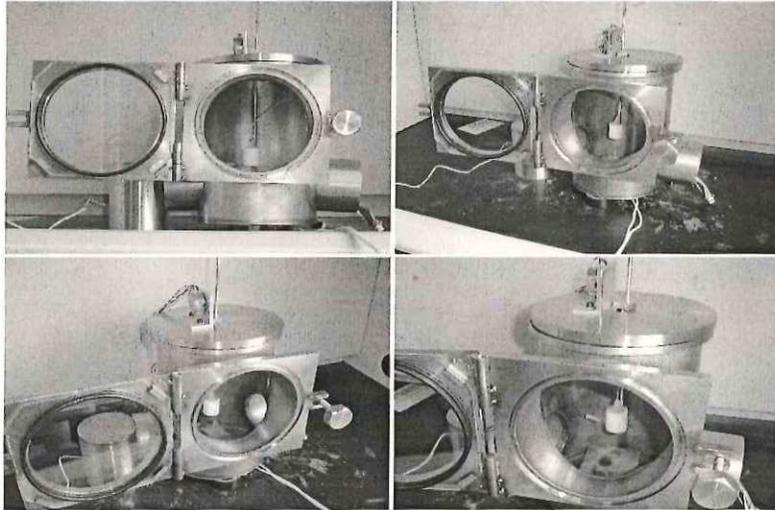


Figura 6. Cámara de rocío pirolítico para el depósito de películas delgadas de SBT a partir de una solución precursora obtenida por sol gel.

Para una evaluación de la “eficacia y potencialidad” de la cámara, se realizaron pruebas mediante la obtención de películas delgadas de óxidos transparentes conductores de ZnO y SnO₂ obteniendo excelentes resultados comparados con reportes de la literatura. A continuación, se prepararon películas delgadas de SBT sobre diferentes tipos de sustratos basados en Si/SiO₂ a partir de una solución precursora obtenida por el método de sol gel a una temperatura de sustrato de 550°C, obteniéndose SBT en fase pirocloro (Rodríguez, 1997), que al tratar térmicamente a 730°C durante 30 minutos, desaparecía, obteniéndose la fase Aurivillius pura.

III.3 Caracterización dieléctrica

Para comprobar la ferroeléctricidad del material se toman como apoyo las técnicas fundamentales de análisis termoeléctrico e histéresis ferroeléctrica. La medida de la permitividad relativa ϵ y de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) fueron realizadas utilizando un puente RLC HP 4284 A y una computadora que controla el sistema a través de un programa de Lab View. Las variaciones de temperatura son registradas con un par de Cromo – Aluminio. Con este sistema se determinaron simultáneamente las variaciones de la $\tan \delta$ y la capacitancia de las muestras con la temperatura a diferentes valores de frecuencia.

De este modo la permitividad puede ser estudiada como función de la temperatura a una frecuencia fija o variable con temperatura constante. Para ello, las muestras fueron preparadas en formas de disco, formando un condensador plano paralelo con dieléctrico (material ferroeléctrico) y usando una razón espesor/diámetro aproximadamente igual a 1/10.

La parte real de la constante dieléctrica compleja o permitividad relativa ϵ (llamada también constante dieléctrica) y la conductividad eléctrica pueden ser determinadas experimentalmente como función de la temperatura T a diferentes frecuencias ω_i desde 100Hz a 1Mhz como parámetro de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\epsilon'_{\omega_i}(T) = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{Cp_{\omega_i}(T)}{\epsilon_0}, \quad (8)$$

$$\sigma_{\omega_i}(T) = \frac{\ell}{S} \cdot \omega_i \cdot Cp_{\omega_i}(T) \cdot \tan \delta_{\omega_i}, \quad (9)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$), ℓ es el espesor y S el área del electrodo depositado en la muestra. Por otro lado, la conductividad eléctrica sigue una ley de Arrhenius en un intervalo de temperaturas y viene expresada por la ecuación:

$$\sigma_{\omega i}(T) = \sigma_0^{\omega i} \cdot e^{-(E_{ACT} / K_B \cdot T)} \quad (10)$$

Donde $\sigma_0^{\omega i}$ es un factor preexponencial (en general dependiente de la frecuencia) y característico del material; k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y E_{ACT} es la energía de activación asociada al mecanismo de conducción preponderante de los materiales bajo estudio.

Para medir el lazo de histéresis, que es la propiedad más distintiva de un material ferroeléctrico, se utilizó el sistema de prueba estándar RT66A (Radiant Technologies) que está diseñado específicamente para realizar pruebas en cerámicas y películas delgadas ferroeléctricas, basado en el circuito original de Sawyer-Tower (Sawyer y Tower, 1930), se usó el software Radiant Technologies, 1990.

III.4 Caracterización microestructural por DRX, MEB y MET

En el desarrollo de este trabajo se utilizó un difractómetro Philips X'pert-MPD. Los patrones de difracción de rayos x (DRX) fueron obtenidos usando los siguientes parámetros experimentales:

- Material del ánodo: Cu; $\lambda(k_{\alpha 1})=1.54056 \text{ \AA}$, $\lambda(k_{\alpha 2})=1.54439 \text{ \AA}$.
- Intensidad fijada por abertura: V = 40 kV, I = 30 mA.
- Barrido en 2θ entre 20° y 70° .

- Registro continuo con paso de 0.020° .
- Tiempo de exposición 0.5 segundos.

En todos los casos, las muestras fueron examinadas antes y después de haber sido tratadas térmicamente. Las fases cristalinas se identificaron comparando los difractogramas con los patrones reportados en las tablas de datos internacionales correspondiente a los ficheros PDF ICDD (del inglés International Centre for Diffraction Data (ICDD-PDF, 1997).

Con el objetivo de hacer un análisis detallado de la morfología de los polvos y las películas delgadas, la porosidad, el crecimiento y la forma de los granos con la variación de distintos parámetros en las muestras (temperatura de depósito, agitación por ultrasonido, sustratos y temperatura de recocido), se obtuvieron imágenes de la microestructura de los polvos, cerámicas y películas delgadas por microscopía electrónica de barrido (MEB). En el caso de las cerámicas, las muestras fueron previamente pulidas para su posterior observación bajo el microscopio. El microscopio electrónico usado fue del tipo Jeol JSM-5300 y los parámetros de medición fundamentales fueron, en todos los casos, un voltaje de aceleración de 10 kV con aumentos variables en el intervalo de 1500X a 20000X.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) fue utilizada para estudiar la estructura cristalina de los polvos ya sinterizados. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL-2010 con una energía de 200 keV y $\lambda=0.025 \text{ \AA}$. Con este equipo fue posible, además, realizar difracción de electrones para el análisis estructural. El fenómeno es similar al que ocurre para rayos X, sólo que, para este caso, la radiación utilizada son electrones y el área radiada es mucho más pequeña. Las muestras se prepararon

suspendiendo las partículas en alcohol y depositándolas luego sobre rejillas estándar de cobre recubiertas de carbono y fueron secadas por una lámpara. Para la difracción de electrones se utilizó el modo de operación de difracción por área selecta (SAD, por sus siglas en inglés, Selected Area Diffraction).

CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1 Caracterización de polvos de SBT obtenidos por sol gel

Esta parte comprende los resultados obtenidos por difracción de rayos-x, se describe los patrones característicos de la fase Aurivillius. Es importante observar la morfología que se obtiene por el método de sol gel, así como los detalles microestructurales los cuales fueron analizados por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

IV.1.1 Estudio por difracción de rayos x.

Utilizando el patrón de DRX de la base de datos ICDD-71911 se logró identificar la presencia de la fase aurivillius correspondiente a los polvos del compuesto SBT calentándolos a 730°C (ver figura 7). Todas las posiciones angulares de los picos en el patrón de difracción experimental son coincidentes con aquellas del patrón en la base ICDD-71911. Este resultado confirma la obtención del material SBT en fase aurivillius grupo espacial $A2_1am$. A una temperatura de sinterización de 730°C.

Por otra parte las soluciones precursoras de SBT fueron sometidas a ultrasonido a temperatura ambiente; por un tiempo de 5 horas con la finalidad de producir un crecimiento preferencial. Como se observa en la figura 7, no se observa un efecto notable

del ultrasonido sobre la característica cristalina de los polvos de SBT, por lo tanto no se tendrá en cuenta para posteriores análisis.

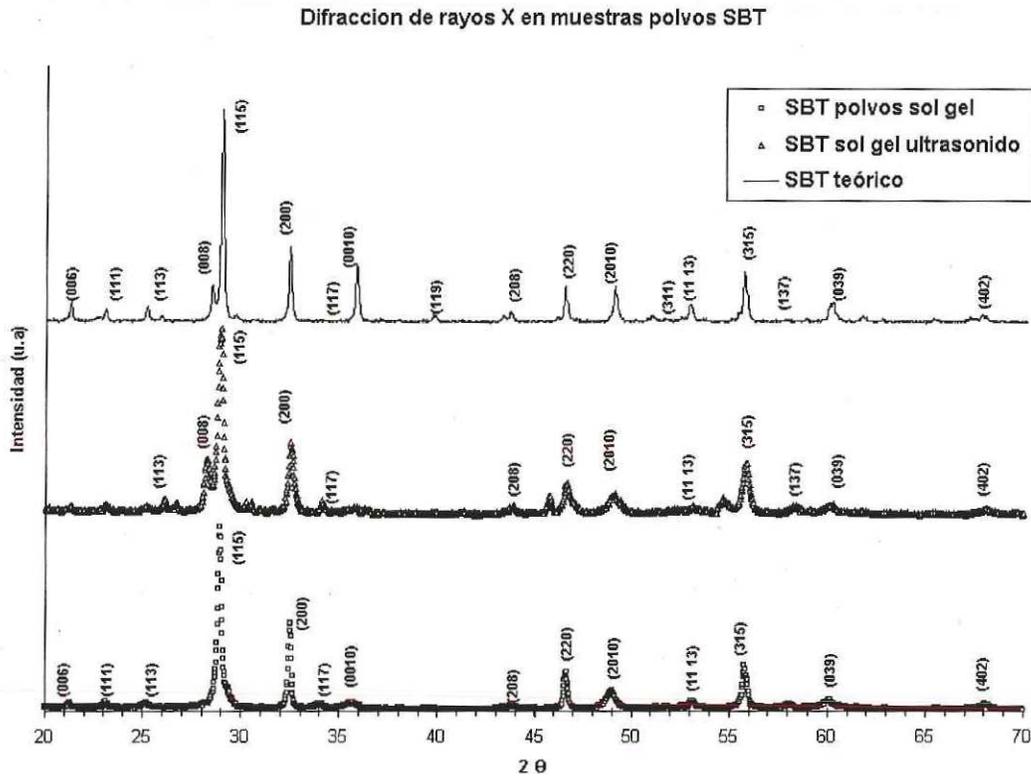


Figura 7. Identificación del sistema cristalino Aurivillius para los polvos de SBT y efecto del ultrasonido en el crecimiento cristalino de polvos de SBT.

IV.1.2 Morfología y microestructura.

De las micrografías de MEB de los polvos de SBT podemos apreciar la formación de aglomerados con tamaños que varían entre 4 μm a $\sim 40 \mu\text{m}$. En esta distribución de tamaño no homogénea se puede observar (en la figura 8), formas que van desde pequeñas hojuelas, aglomerados de pequeñas partículas con poros muy pequeños hasta bloques de tamaños aproximado de 40 μm . La forma de estos bloques o polvos gruesos parece que esta

conformada de cristales o aglomerados del orden nanométrico así como de partículas más pequeñas e intersticios de hasta $1\mu\text{m}$. No se observó un empaquetamiento compacto o formación de microcristales macizos, esto se debe a que el método de sol gel permite la obtención de materiales con una distribución de tamaños del orden nanocrystalino a diferencia de los métodos cerámicos tradicionales; por ejemplo método de reacción de estado sólido donde obtenemos materiales con una distribución de tamaños del orden microcristalino.



Figura 8. Micrografía de MEB de polvos de SBT obtenidos por sol gel

Con el objetivo de investigar qué microestructura presenta el material obtenido se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión y, para visualizar los detalles estructurales, se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y se observó la red cristalina con la técnica de difracción de

electrones SAD. Todo esto sirve para elucidar que características estructurales presenta el sistema y asociarlas al método de preparación.

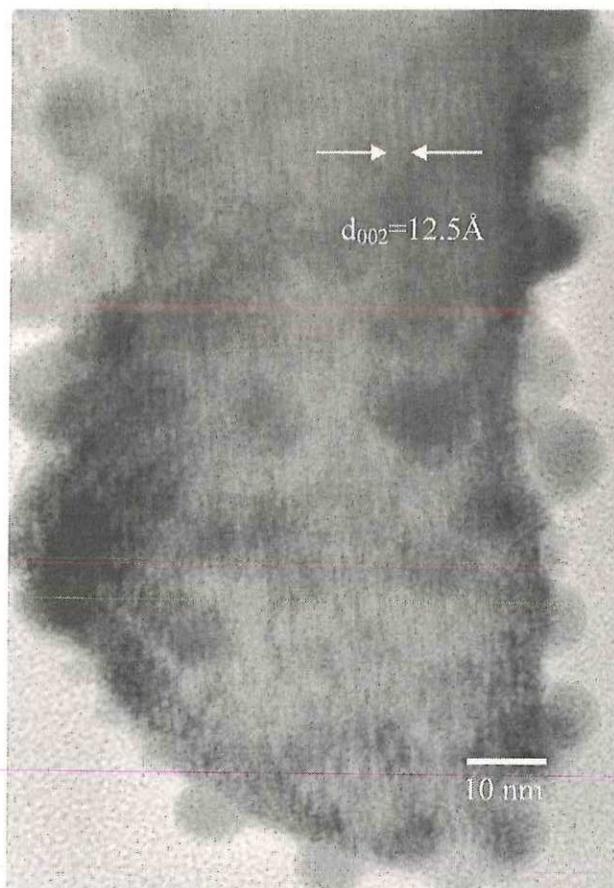


Figura 9. Micrografía de MET de polvos de SBT obtenidos por sol gel.

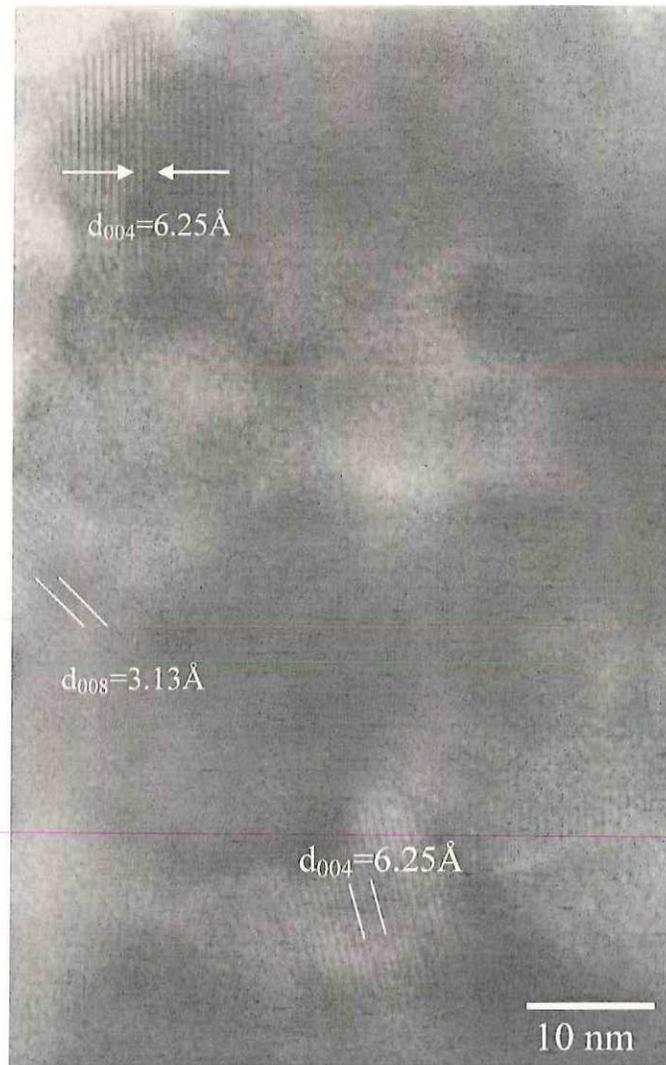


Figura 10. Micrografía de MET de polvos de SBT obtenidos por sol gel.

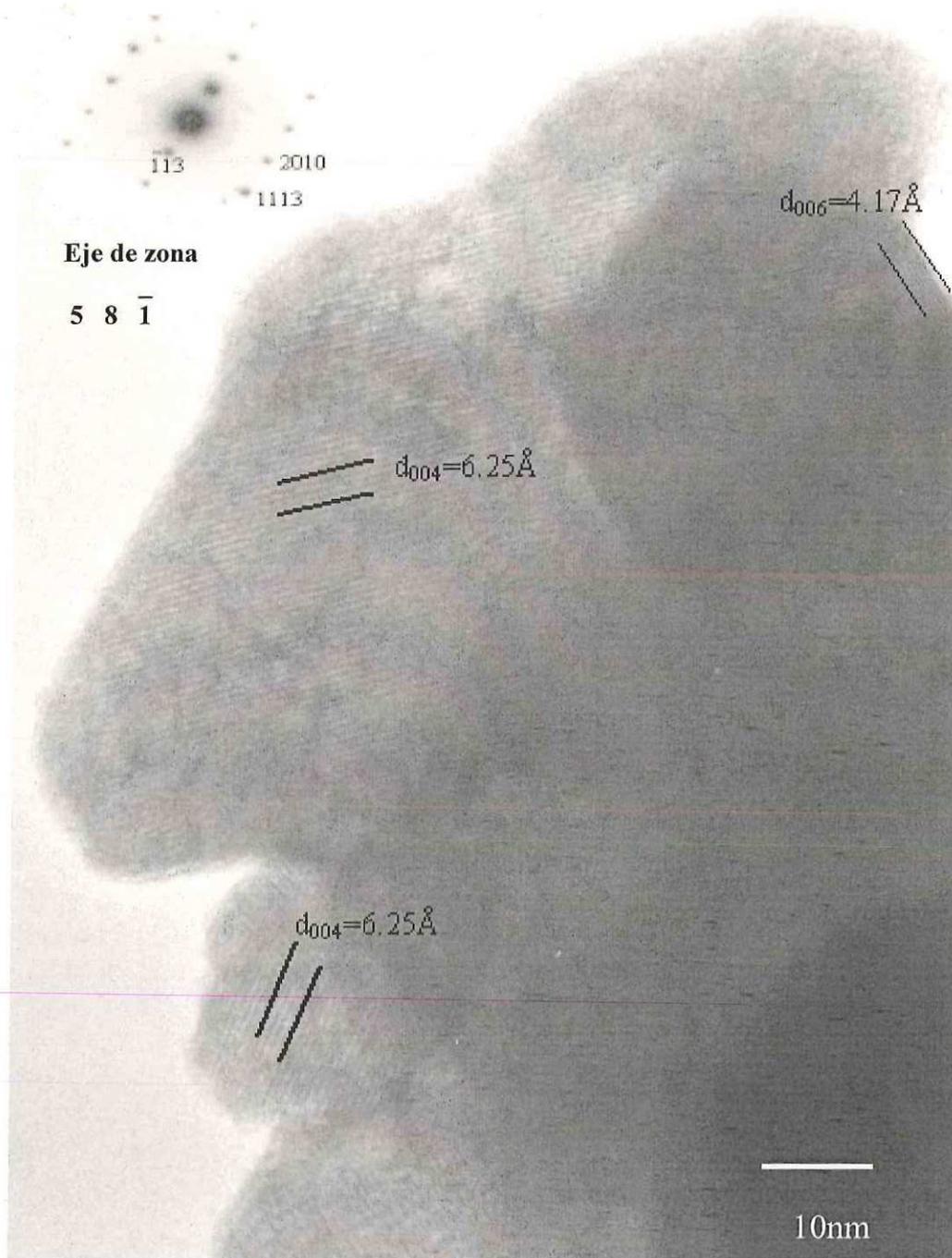


Figura 11. Micrografía de MET de polvos de SBT obtenidos por sol gel.

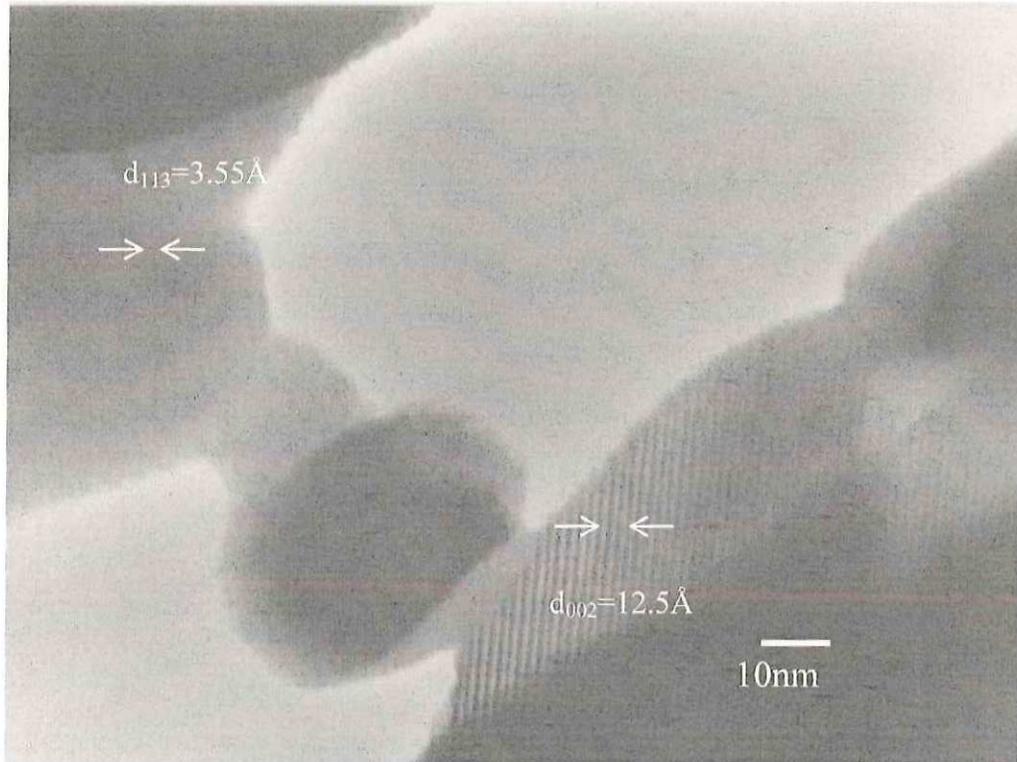


Figura 12. Micrografía de MET de polvos de SBT obtenidos por sol gel.

De los resultados de MET reflejado en las figuras 9, 10, 11 y 12 se puede indicar que existe un crecimiento del material SBT del orden nanocristalino (10 –100 nm) que concuerda con lo reportado por otros autores (Zhou, 2002), para este compuesto obtenido por sol gel. Los aglomerados observados en la figura 8 pueden ser de nanocristales con distribuciones aleatorias, lo que hace ver cierta porosidad en el material (visto desde MEB). Este crecimiento nanocristalino del material SBT es característico del método de sol gel si tomamos en cuenta que, a partir de la solución precursora, estamos iniciando la obtención del material, lo que facilita su crecimiento en órdenes de nanómetros, a diferencia del método de reacción del estado sólido donde su característica es el crecimiento a orden de micrómetros. También se puede observar que existe una dirección

de crecimiento preferencial correspondiente a la familia de planos 00 l . En específico se logró identificar las distancias interplanares de la familia de planos que tienen l par (002, 004, entre otros), esto se explica debido a que esa familia de planos en los sistemas aurivillius, presentan valores energéticamente más favorables de crecimiento que otras direcciones, como la 113 que se observó en la figura 12.

En el recuadro del lado superior izquierdo de la figura 11 se muestra un patrón de difracción de electrones por área selecta donde se identificó el eje de zona (5 8 -1), que corrobora la presencia de la fase aurivillius correspondiente al SBT.

IV.2 Caracterización de cerámicas de SBT obtenidas por polvos de sol gel.

Una vez realizada la caracterización de los polvos de SBT, se procedió a fabricar una cerámica (III.1) para su posterior análisis ferroeléctrico. Para obtener la cerámica adecuada, se recurrió al método tradicional de ceramización que nuestro caso consistió esencialmente, en calentar a la razón de 1°C/min, desde la temperatura de 730 °C hasta 1250°C. Este tratamiento térmico se realizó en una atmósfera rica en Bi, con la finalidad de evitar pérdidas por volatilización ya que, a estas temperaturas, el bismuto presenta presiones de vapor cercanas a la atmosférica (caso similar al Pb en el PZT). Una vez terminado este tratamiento, se verificó la existencia de la fase por DRX. Posteriormente, la cerámica se pulió para la mejor observación de su morfología y su porosidad. Un cálculo de la densidad no fue realizado, sin embargo, por lo que se nota de la figura 13, se puede observar una cerámica con un alto grado de densificación al compararlo con el método tradicional de estado sólido.



Figura 13. Micrografía de la cerámica de SBT obtenida a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel.

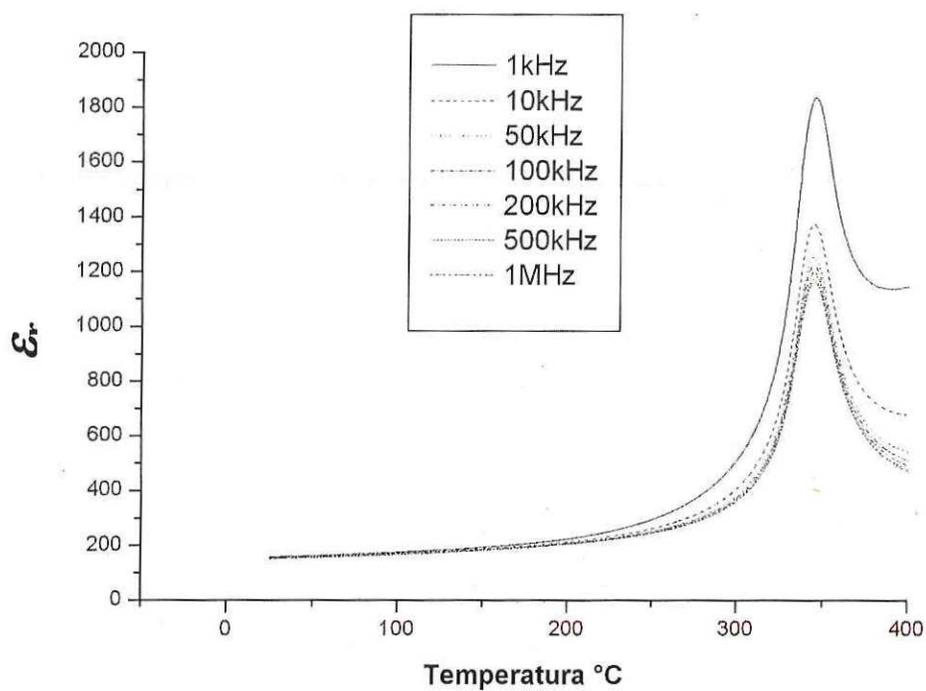
IV.2.1 Caracterización dieléctrica de la cerámica de SBT.

IV.2.1.1 Dependencia de la constante dieléctrica (ϵ_r) y $\tan(\delta)$ con la temperatura a diferentes frecuencias

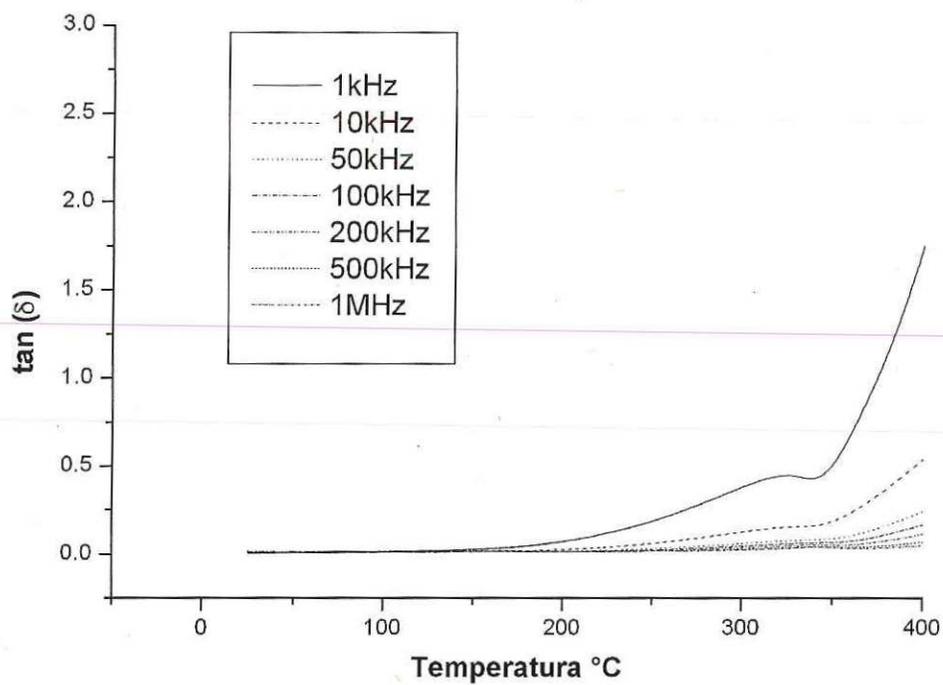
Después de evaluar las características microestructurales del SBT obtenido por sol gel, se midieron sus propiedades eléctricas, tales como la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas, representadas por ϵ_r y $\tan(\delta)$. Usando como base estos resultados, se determinó, el carácter difusivo del sistema, así como se evaluó la conductividad del sistema y la energía de activación de los procesos conductivos con el fin de evaluar la calidad dieléctrica del SBT.

En la Figura 14 a) y b), se muestran la dependencia de la constante dieléctrica y de las pérdidas dieléctricas a diferentes frecuencias como función de la temperatura respectivamente. Se puede decir que el valor encontrado de constante dieléctrica de 1150 a

1MHz es similar al reportado por otros autores (Noguchi, 2002), con una temperatura de transición de 344°C. Al aumentar la frecuencia, se observa una disminución en el valor de la constante dieléctrica. Del ensanchamiento de la curva alrededor de 350°C, se puede decir que no existe una única temperatura de transición de fase, es decir podríamos considerar que es un promedio de temperaturas de transiciones, lo cual es promovido por microregiones en el material, caracterizadas por su temperatura de transición individual. De la gráfica de pérdidas dieléctricas se observa un comportamiento típico (valores de 0.05 para temperaturas menores de 150°C para todas las frecuencias) y sólo se destacarían los altos valores a temperaturas mayores a la temperatura de transición los que se podrían explicar por un mecanismo de conductividad iónica inducida precisamente por la alta temperatura. También se observa que no hay coincidencia entre los máximos de $\tan(\delta)$ y ϵ_r en bajas las frecuencias.



a)



b)

Figura 14. Dependencia de a) la constante dieléctrica (ϵ_r) y b) $\tan(\delta)$ vs la temperatura a diferentes frecuencias para la cerámica de SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel.

En la figura 15 se observa el comportamiento de la polarización con la variación del campo aplicado a temperatura ambiente. Los resultados muestran bajos valores de polarización los cuales pueden ser ocasionados por el tamaño de partícula; cuando un sistema ferroeléctrico presenta un pequeño tamaño de partícula (nanocristales) los dipolos eléctricos no pueden interaccionar tan fácilmente inhibiendo el carácter de largo alcance de la polarización ferroeléctrica (Raymond, 2005). También podría presentarse el caso de tener microcristales en la cerámica con cierta orientación cristalográfica en la cual el vector de polarización no está perpendicular a los contactos del capacitor, dando como resultado bajos valores de polarización. Vale la pena mencionar que en monocristales de SBT se han encontrado valores de $P_s = 0.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Amorín, 2004).

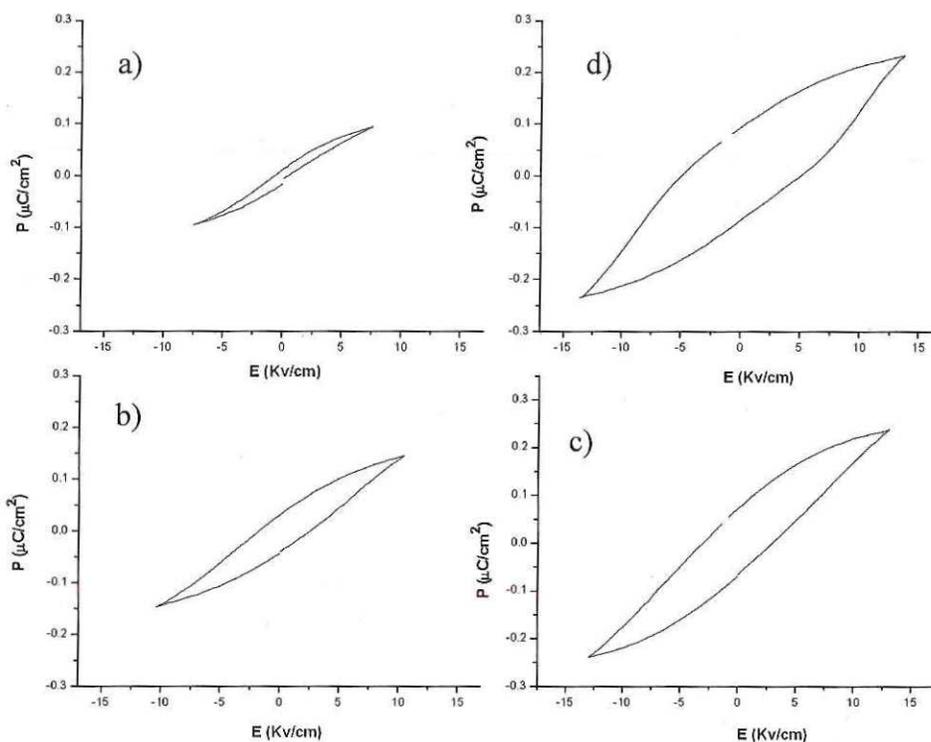


Figura 15. Comportamiento de la polarización con el campo aplicado evaluado a temperatura ambiente para la cerámica de SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel a) 1.1 kV, b) 2.1 kV, c) 2.6 kV y d) 2.7kV.

En la tabla III, se resumen los valores de $2P_r$ y $2P_s$ para diferentes valores de campo externo.

Tabla III. Valores de polarización remanente y de saturación a diferentes campos.

Kvolts	1.1	2.1	2.6	2.7
$2P_r$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	0.026	0.072	0.152	0.179
$2P_s$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	0.09	0.14	0.23	0.23

IV.2.1.2 Estudio de la transición de fase

En las curvas de ϵ_r vs T en la figura 14 se observa una relajación con la frecuencia, además los máximos de $\tan(\delta)$ y ϵ no corresponden a la misma temperatura para bajas frecuencias. Esto es una evidencia del carácter semidifuso de las transiciones ferro-paraeléctricas. El carácter difuso del sistema puede ser evaluado a través del modelo de Isupov, que considera que el inverso de la permitividad tiene una dependencia con el cuadrado de la temperatura, como se muestra en la ecuación (5).

Durante una transición ferro-paraeléctrica, el volumen del material pasa de ser ferroeléctrico a ser paraeléctrico al aumentar la temperatura. En cambio, es imposible que todo el material pase de un estado al otro “exactamente” a la misma temperatura, más bien lo hará en un cierto intervalo, no importa cuan pequeño sea el intervalo de temperatura en que ocurre la transición lo importante es que existe y que en dicho intervalo se tendrán microregiones polares con diferentes temperaturas de transición, lo cual describe el carácter difuso de la transición. Lo que diferencia a las transiciones de fases normales y difusas es el tamaño del intervalo ΔT durante el cual ocurre la transición del estado ferroeléctrico a paraeléctrico. Es difícil determinar dónde termina un tipo de transición y comienza otro. Cuando ΔT es suficientemente grande como para que el estado difuso sea apreciado sin dificultad, la transición se considera difusa.

En la Figura 16 se muestran las curvas de $\frac{1}{\epsilon'}$ vs T a diferentes frecuencias, donde se pueden definir tres regiones:

1. Región ferroeléctrica, a temperaturas menores que la temperatura correspondiente al máximo de la constante dieléctrica o permitividad relativa.

2. Región de carácter difuso, en un intervalo de temperaturas entre T_m y la temperatura a que empieza a cumplirse la ley de Curie - Weiss (T_{cw}). En este intervalo se tiene una matriz paraeléctrica coexistente con microregiones ferroeléctricas embebidas (Cross, 1987).
3. El estado paraeléctrico a temperaturas superiores a T_{cw}

La temperatura de Curie real (T_c) (Figura 16) no es más que aquella que se obtiene de extrapolar una recta desde el estado paraeléctrico donde se cumple la ley de Curie-Weiss, hasta el eje de temperatura, en la tabla IV se muestran los parámetros que caracterizan la transición de fase difusa.

Tabla IV. Parámetros principales de las transiciones de fase.

FRECUENCIA	T_{CM}	T_{DET}	ΔT	T_C
1Khz	344.7	349.5	34.7	310
100KHz	344	351.4	22	322
1Mhz	343.7	352.2	19.3	323

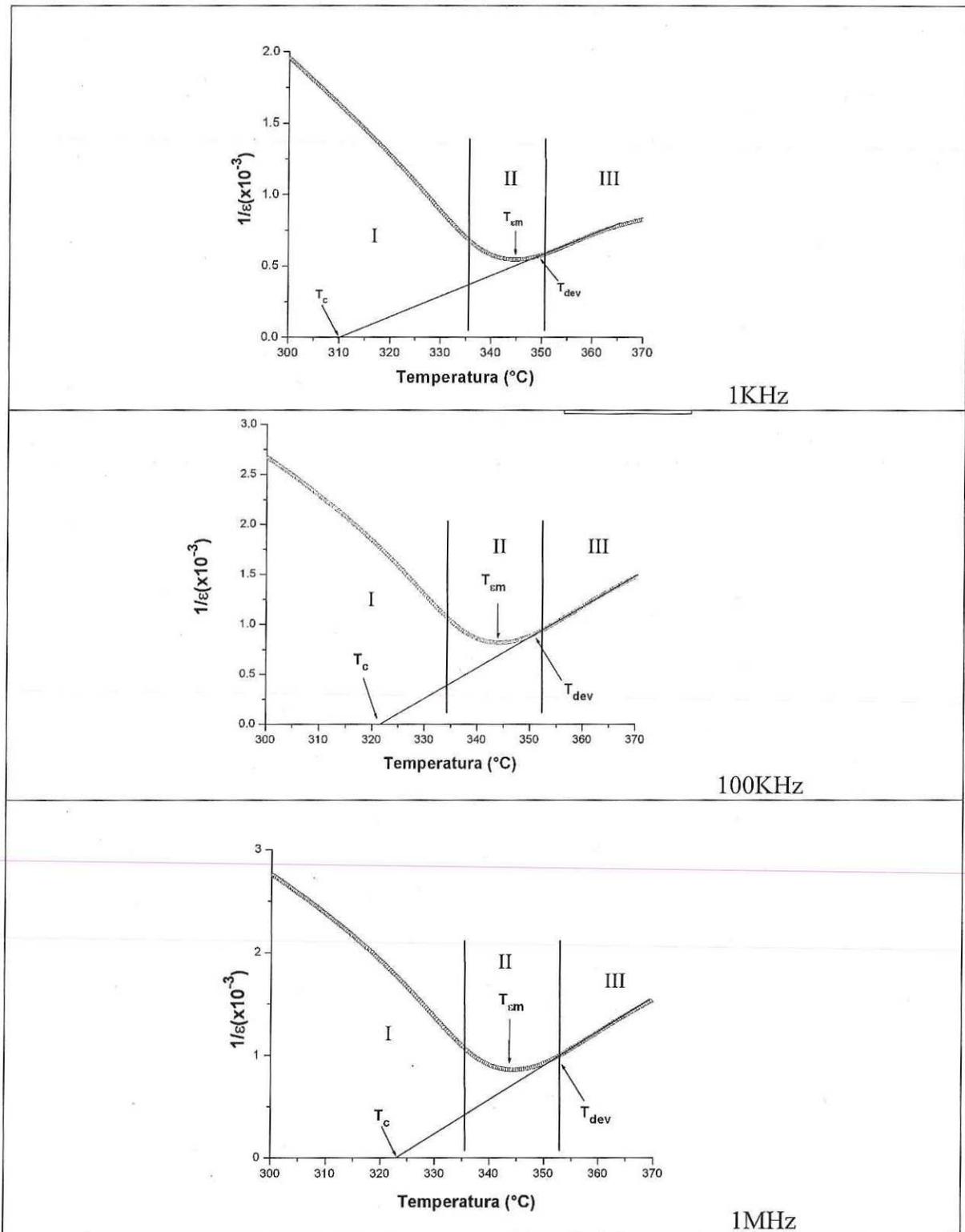


Figura 16. Curvas del inverso de la permitividad relativa como función de la temperatura para la cerámica de SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel.

Del gráfico $\text{Ln} \left(\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon'_{\max}} \right)$ vs $\text{Ln} (T-T_m)$ se pueden encontrar las regiones donde se cumple la ley de Isupov (donde el valor de γ es igual o aproximado a 2) y la ley de Curie-Weiss (donde el valor de γ es igual o aproximado a 1).

La figura 17 muestra la curva para la frecuencia de 1KHz donde aparece el intervalo de temperatura para la cual γ es igual a 1.88, lo que demuestra que el material presenta una transición de fase difusa.

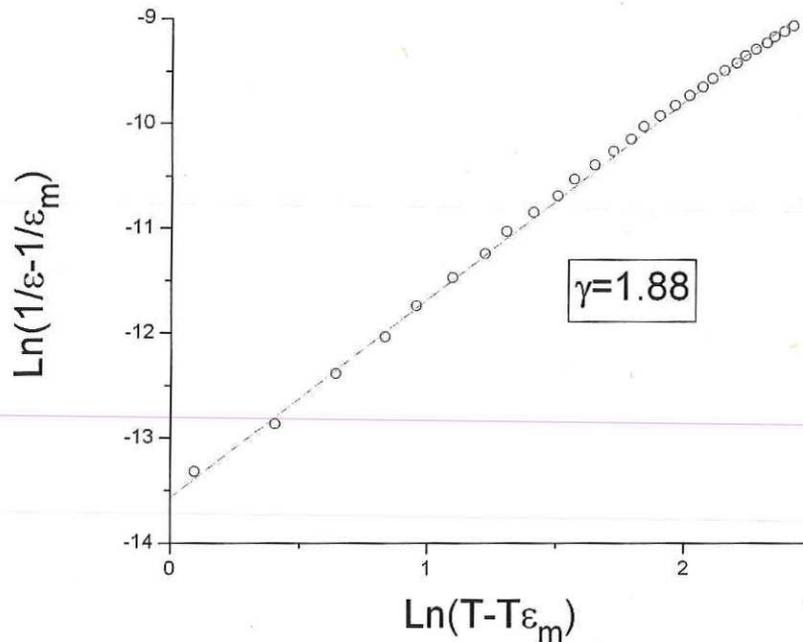


Figura 17. Gráfico de $\text{Ln} \frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon'_{\max}}$ vs $\text{Ln} (T-T_m)$ en la muestra de SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel correspondiente a una frecuencia de 1KHz.

IV.2.1.3. Conductividad y energías de activación

Para el cálculo de la energía de activación se desarrolló el procedimiento seguido por (Raymond, 2005) y como resultado se obtuvieron dos valores de energía de activación. En la figura 18 se muestra la curva de $\text{Ln } \sigma$ vs $1000/T$ donde se observan dos zonas caracterizadas por diferentes valores de pendiente y por tanto de energía de activación. En la zona denominada 1, se obtuvo un valor de 0.342 eV que, según valores reportados en la literatura (Raymond, 2005), correspondería a un mecanismo de transporte de carga por saltos de carga (hopping charge) asociados a movimiento de iones y/o vacancias de oxígeno, características de los materiales ferroeléctricos a altas temperaturas. Para la zona denominada 2, se obtuvo un valor de 0.031 eV (bajas temperaturas) que correspondería a un mecanismo de movimiento de electrones libres que podrían provenir de los electrodos de nuestro capacitor y/o capas de óxido de bismuto (Bi_2O_2)²⁺.

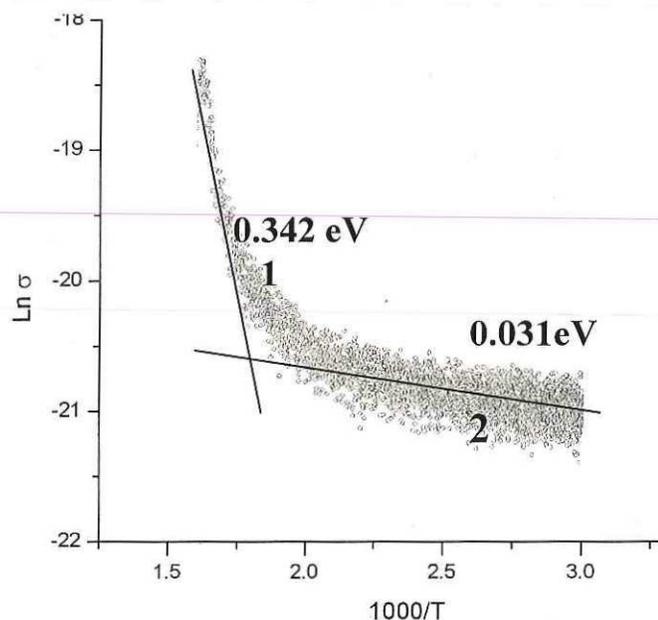


Figura 18. Gráfico de $\text{Ln } \sigma$ vs $1000/T$ para el sistema SBT fabricada a partir de polvos obtenidos por la técnica de sol gel calculado a frecuencia de 1KHz.

IV.3 Caracterización de películas delgadas de SBT obtenidas por la técnica de rocío pirolítico

IV.3.1 Estudio de películas de SBT por difracción de rayos x.

Se logró identificar la presencia de la fase Aurivillius correspondiente a la película delgada de SBT obtenida por el método de sol – rocío (sol gel y rocío pirolítico), ya que todas las posiciones angulares de los picos del patrón de difracción experimental son coincidentes con el patrón estándar, ver figura 19. Se muestra el patrón de difracción de una película delgada de SBT en el sistema SBT/SiO₂/Si, donde a 550°C se obtiene SBT en fase pirocloro (Rodríguez, 1997) y tras un horneado de 30 min a 730°C se obtiene la fase Aurivillius pura donde se observa que los picos más intensos pertenecen a la familia de planos (008), (017) y (0010) lo que sugiere un crecimiento preferencial alrededor de la dirección [00 l]. Particularmente, en esta muestra se observa un corrimiento de los tres picos de alrededor de 0.1° hacia la derecha con respecto al patrón teórico ICCD-71911. Para un análisis más detallado, es necesario realizar un barrido en ángulo más lento de la muestra y tener un patrón estándar para calibrar el equipo. Vale la pena resaltar en este punto que este trabajo es el primer reporte escrito del depósito de SBT por rocío pirolítico y, por lo tanto, aún existen muchas variables a tener en cuenta.

Note que, debido al crecimiento orientado del material, el tamaño de los policristales (100 nm) y el espesor de la película delgada (determinado por perfilometría) de 500 nm, no se logró preparar películas con un espesor mayor a 500nm, este efecto se observó sobre varios sustratos y modificando variables de la técnica. Los picos del patrón experimental son anchos y poco definidos en los difractogramas que se muestran a continuación, esto concuerda muy bien con el tamaño pequeño de los cristales.

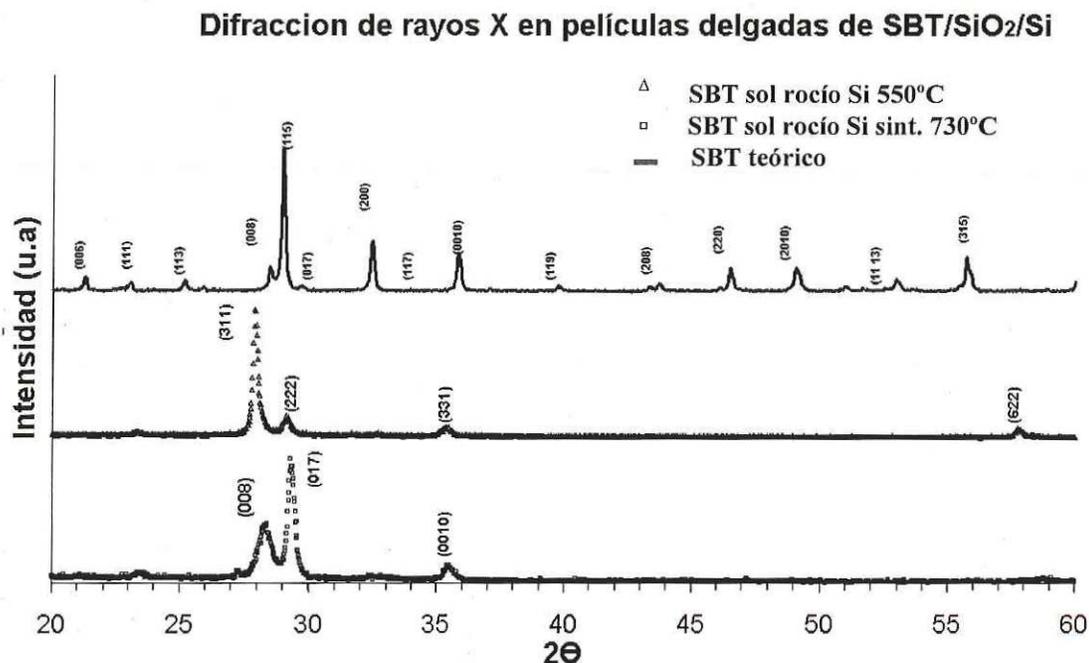
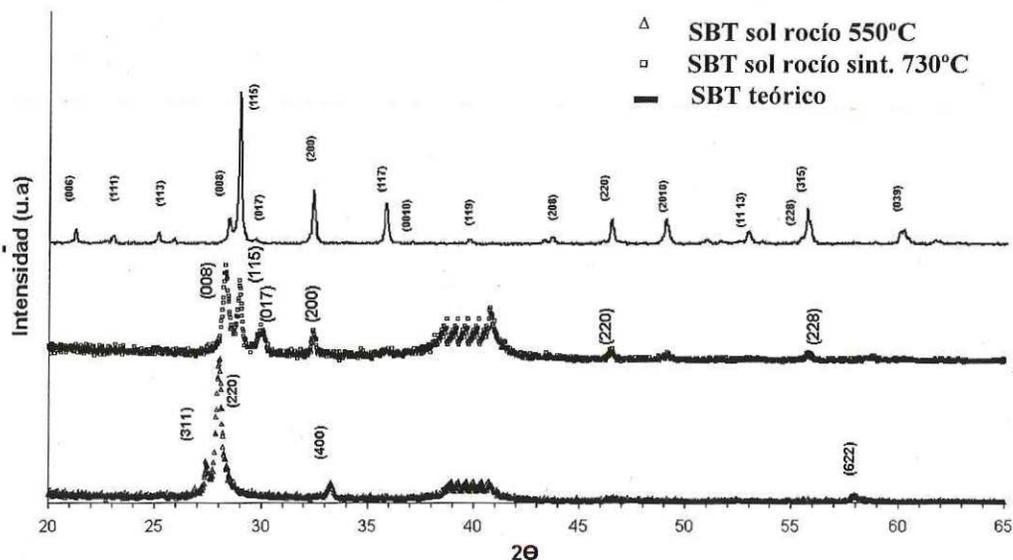


Figura 19. Difractograma de una película delgada de SBT en el sistema SBT/SiO₂/Si obtenida por sol rocío.

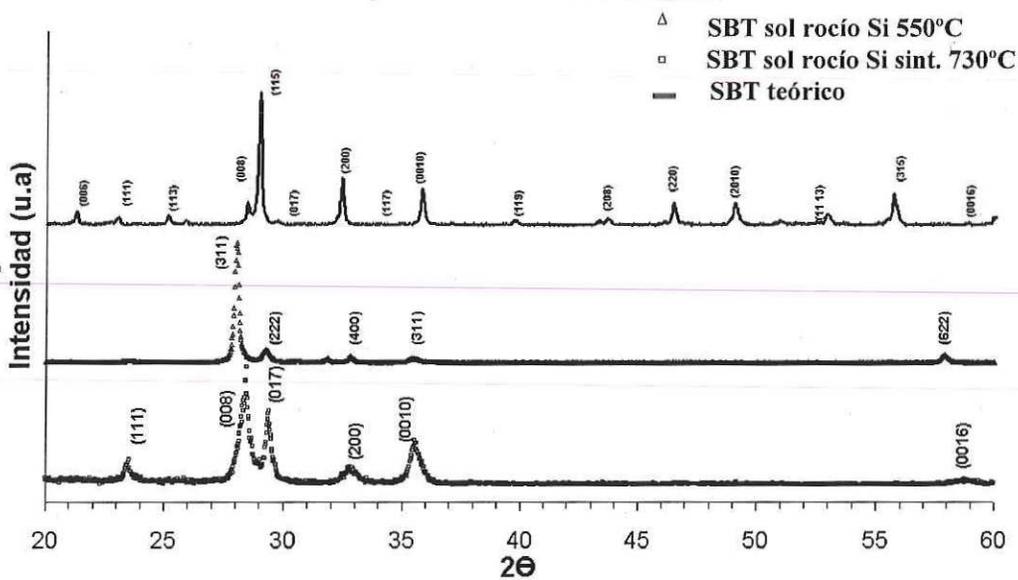
En la figura 20 a) se muestra el difractograma de una película de SBT crecida directamente sobre el sistema SBT/Pt/SiO₂/Si, donde se observaron resultados similares a los discutidos en la figura 19; se obtiene a 550°C SBT en fase pirocloro (Rodríguez, 1997) y tras un horneado de 30 min a 730°C se obtiene la fase Aurivillius pura en donde los picos más intensos pertenecen a la familia de planos (008), (115), (017), (200) y (220). El pico de 40° corresponde al Si y ha sido cortado por conveniencia. En la figura 20 b) se muestran los difractogramas de la película de SBT crecida sobre Silicio en el sistema SBT/Pt/TiN/SiO₂/Si, donde se observó que los picos más intensos pertenecen a la familia de planos (008), (017), (200) y (0010), repitiéndose la orientación preferencial alrededor de la dirección [00 l] aunque en menor cuantía. De este difractograma cabe resaltar un pico en 23.5° asociado a la familia de planos (111).

Difracción de rayos X en películas delgadas SBT/Pt/SiO₂/Si



a)

Difracción de rayos X en películas delgadas SBT/Pt/TiN/SiO₂/Si



b)

Figura 20. Difractograma de una película delgada de SBT obtenida por sol rocío a 550°C a) estructura SBT/Pt/SiO₂/Si y b) estructura SBT/TiN/Pt/SiO₂/Si, ambas horneadas a 730°C

IV.3.2 Estudio de películas de SBT por microscopia electrónica de barrido (MEB).

El primer punto a observar por esta técnica es la morfología del material. Como ya se mencionó anteriormente (IV.3.1), se obtuvo la película delgada de SBT en fase pirocloro que tiene como característica el acumularse en pequeños aglomerados que son visibles por la técnica MEB (Jung, 2003). En la figura 21 a), se observa la superficie de la película en el sistema SBT/Pt/SiO₂/Si depositada a 550°C y en la figura 22 b) luego de un tratamiento térmico a 730°C durante 30 minutos donde se observa un cambio notable en la morfología. La película después de ser tratada térmicamente presenta una mayor homogeneidad superficial, todo parece indicar que el tratamiento térmico elimina los cúmulos de nanocristales formados en fase pirocloro y se obtiene la película de SBT en fase aurivillius con alto grado de orientación cristalográfica.

En la figura 22, se observa la superficie de la película en el sistema SBT//SiO₂/Si depositada a 550°C y tratada térmicamente a 730°C y nuevamente se observan detalles de los conglomerados (señalados con las flechas) formados a bajas temperaturas del SBT en fase pirocloro y su desaparición tras el horneado a 730°C por 30 minutos.

En la figura 23 se observa un perfil del sistema multicapa SBT/PtN/SiO₂/Si en el cual se puede estimar un espesor de aproximadamente 500nm.

Vale la pena mencionar que al hornear las muestras a 730°C por 30 minutos se obtiene una superficie más homogénea, con menos cantidad de irregularidades a las observadas al depositarse a 550°C. Una explicación puede ser el reordenamiento de los nanocristales en ciertas orientaciones cristalográficas tanto en la superficie como en bulto en la película. Se propone realizar un estudio morfológico de las superficies de las películas por la técnica de microscopia de fuerza atómica y de esta manera poder tener un control oportuno y efectivo

de sus propiedades superficiales, tales como el tamaño de partícula, distancia máxima entre pico y valle y demás características.

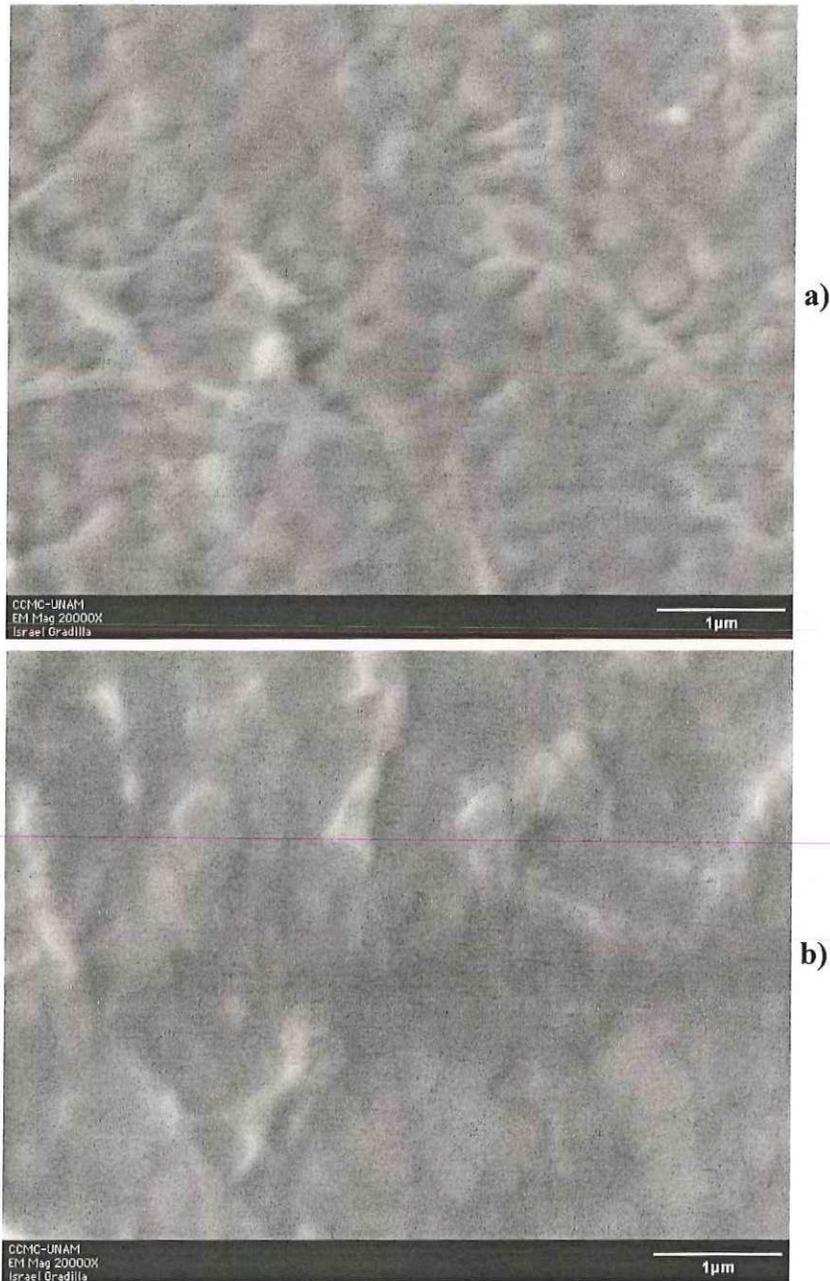


Figura 21. Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema multicapa SBT/Pt/SiO₂/Si crecida a a) 550°C y b) horneada a 730°C.



Figura 22. Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema multicapa SBT//SiO₂/Si crecida a a) 550°C y b) horneada a 730°C.



Figura 23. Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema multicapa SBT//PtN/SiO₂/Si crecida a 550°C y sinterizada a 730°C.

La figura 23 muestra un perfil de la película de SBT obtenida por sol – rocío, donde se muestran las interfaces entre las diferentes capas del sistema SBT/PtN/SiO₂/Si. Cabe resaltar la ausencia de fracturas en la película. Otra característica que se puede observar en esta figura es la no formación de una capa de cerámica, que generalmente ocurre entre los 500 – 600 nm, como a continuación se discute.

Algo interesante a analizar es el efecto del espesor sobre las propiedades morfológicas de las películas delgadas de SBT obtenidas por sol gel – rocío pirolítico. Como se mencionó anteriormente, se tiene un crecimiento preferencial alrededor de la dirección $[00l]$. Tanto en los polvos de SBT obtenido por sol gel como en algunos de los sistemas de las películas delgadas en especial en el sistema Si/SiO₂/SBT, se muestra que los picos característicos del difractograma corresponden a esta dirección $[00l]$, atribuible en

gran medida a que en estas orientaciones el sistema tiene su valor de energía mínima. En las películas delgadas después de 500 nm, el sistema cambia su hábito de crecimiento de capas a un crecimiento en forma de cerámica, efecto inusual, por no decir impredecible de nuestro sistema. Este crecimiento orientado de cerámica lo podemos observar en las figuras 24 y 25 donde se observa claramente el inicio de un crecimiento con alta orientación de la película a la cerámica independientemente del tipo de estructura de la película delgada de SBT.

En la figura 26 se observa el mecanismo de crecimiento de las películas delgadas de SBT, podemos decir que es un crecimiento inicial de islas seguido por un crecimiento de capas, se nota que este es independientemente del tipo de estructura ó sustrato utilizado. El método de roció pirolítico presenta como principal desventaja, un cubrimiento no homogéneo a diferencia de otras técnicas de deposito de películas delgadas en las cuales se asegura un cubrimiento homogéneo (Uhlmann, 2000) sin embargo esta técnica es muy efectiva para controlar el espesor de la película a diferencia de otras técnicas (Hoffmann, 2003). Por otra parte, si bien el crecimiento que se presenta en esta técnica es por capas, cada capa no cubre totalmente la superficie anterior lo que genera una serie de microcanales que permiten la migración de Pt a la superficie de la película permitiendo la formación de cortos circuitos en el dispositivo.

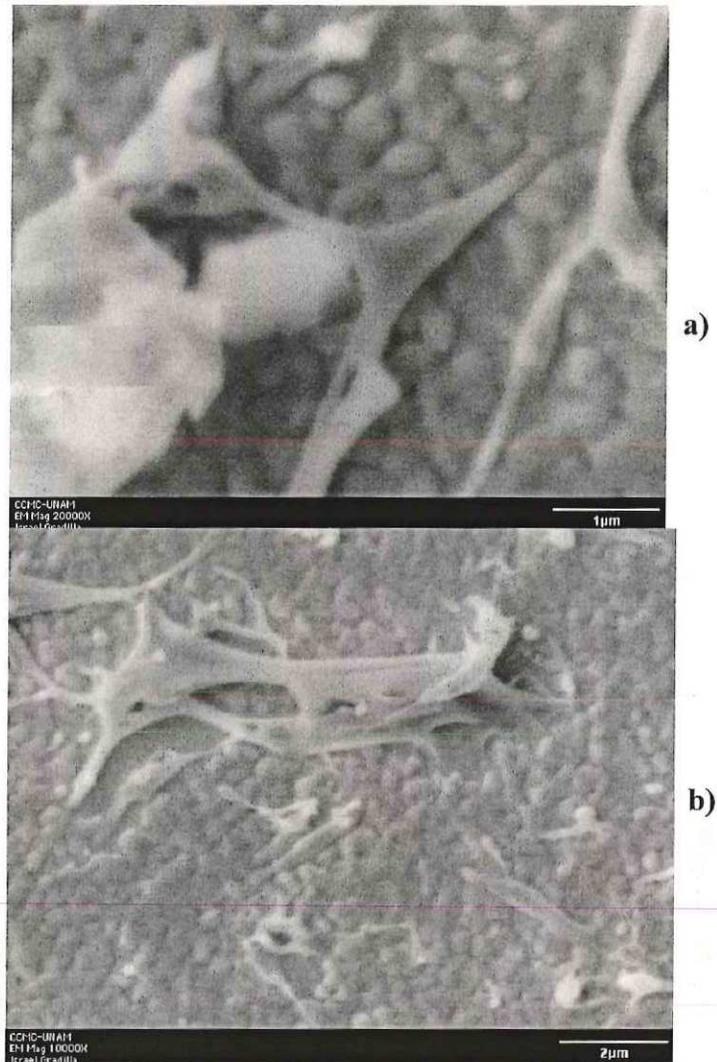


Figura 24. Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema a) SBT/Pt/SiO₂/Si crecida a 550°C y horneada a 730°C, b) SBT/TiN/SiO₂/Si crecida a 550°C y horneada a 730°C.



Figura 25. Micrografías de MEB de la película de SBT del sistema SBT/TiN/SiO₂/Si crecido a 550 ° C y horneado a 730 ° C.

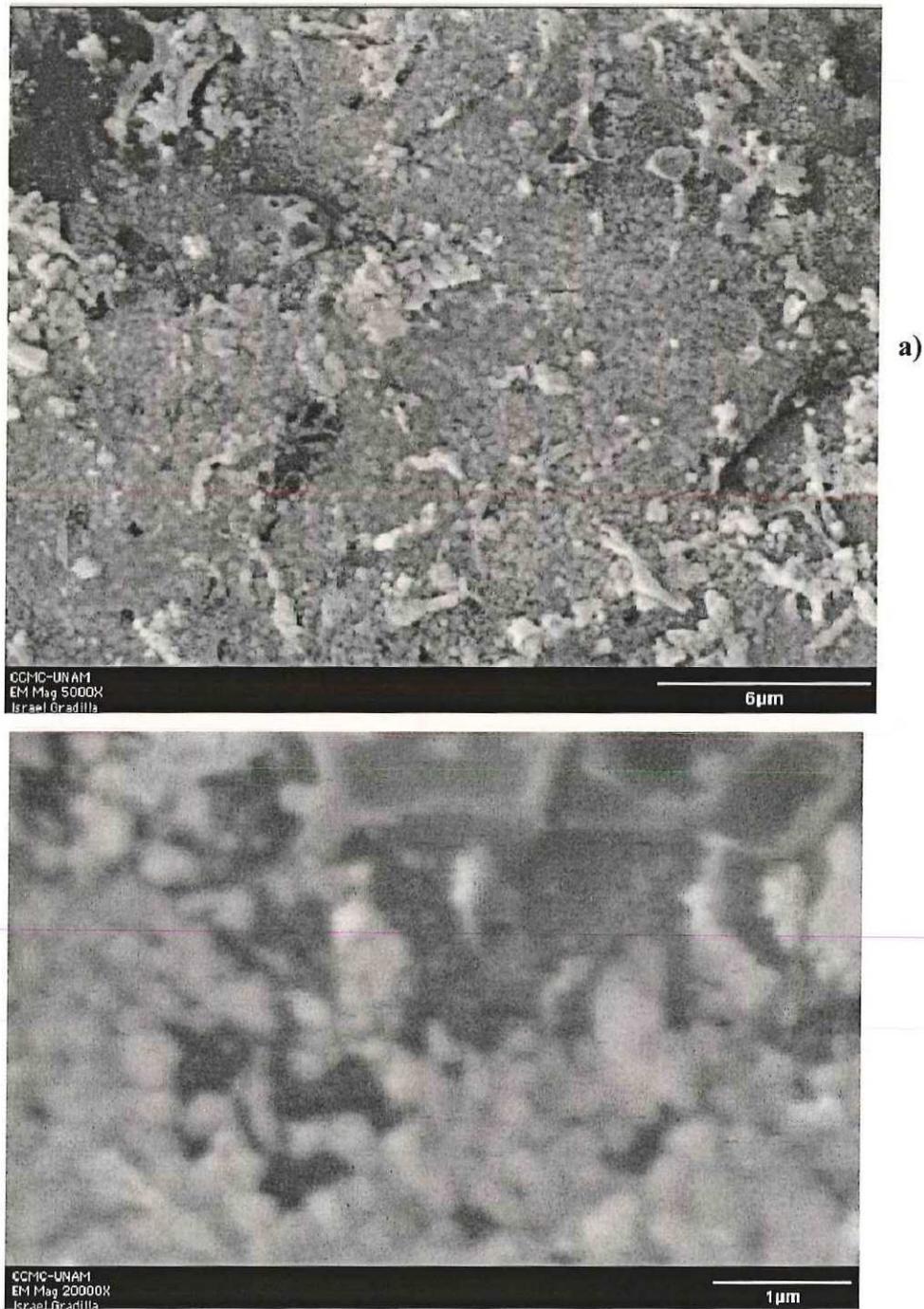


Figura 26. Micrografías de MEB de la película de SBT en el sistema a) SBT/SiO₂/Si crecida a 550°C y horneada a 730°C.

En las figuras 27 y 28, se pueden observar microcanales con diámetros alrededor de 100nm, suficientemente grandes para permitir la migración de la Pt que es, comúnmente, el material utilizado para el electrodo inferior del capacitor.

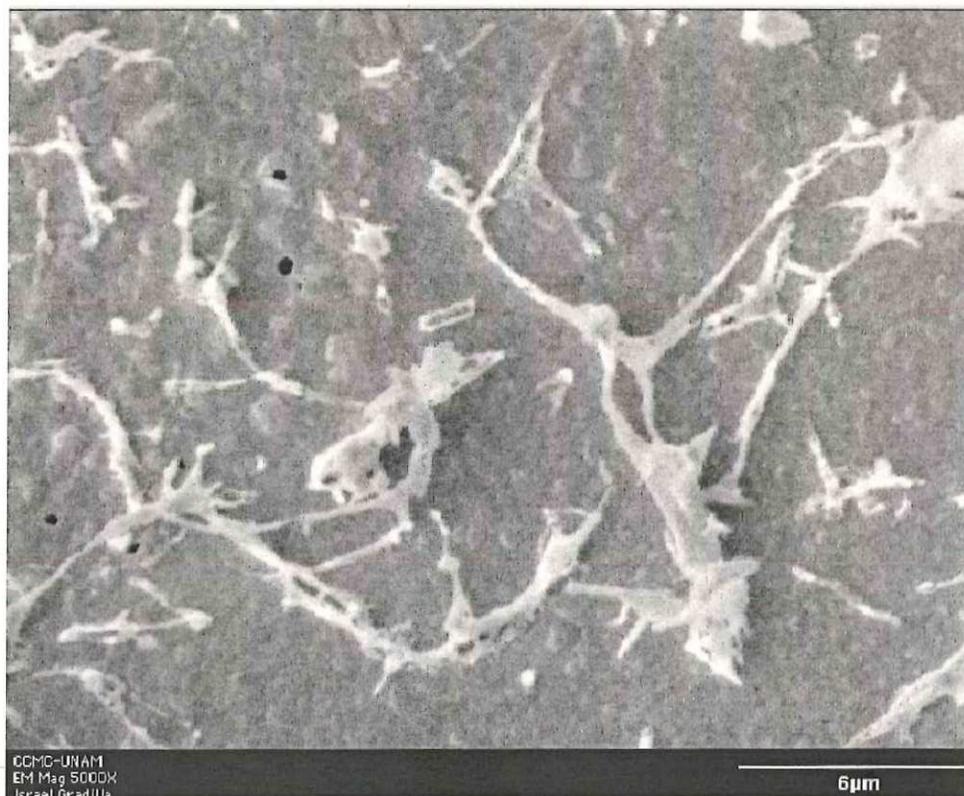


Figura 27. Micrografías de MEB de la película de SBT con microcanales en la estructura SBT/SiO₂/Si crecida a 550°C y tratada térmicamente a 730°C.



Figura 28. Micrografías de MEB. Detalle de microcanales en películas de SBT con estructura SBT/SiO₂/Si crecida a 550°C y tratada térmicamente a 730°C.

IV.3.2.1 Detalle de micropilares de SBT obtenidos por Sol Gel-Rocío Pirolítico.

Como se mencionó anteriormente, en el proceso de depósito de la película delgada de SBT, se presentó un crecimiento tipo cerámica a partir de un espesor de 500nm, independientemente del tipo de sustrato. Un análisis minucioso muestra que este crecimiento tiene una cierta dirección preferencial, la cual puede observarse en la figura 29, donde se muestran micropilares de longitudes mayores a 10 micras, lo que demuestra un crecimiento preferencial a partir de las películas delgadas de SBT obtenidas por la técnica de rocío pirolítico.



Figura 29. Micrografías de MEB detalle de micropilares de SBT obtenidos a partir de la técnica de sol gel –rocío pirolítico.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El trabajo realizado condujo a las siguientes conclusiones:

- Se implementó la técnica del sol gel para la obtención de polvos del material ferroeléctrico $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ en fase pura aurivillius.
- Se implementó la técnica de rocío pirolítico para la obtención de películas delgadas del material ferroeléctrico $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ en fase aurivillius siendo ésta la primera vez, de acuerdo a nuestra búsqueda bibliográfica, que se utiliza esta técnica para la obtención de películas delgadas de SBT.
- Se estudiaron las propiedades microestructurales de los polvos del material ferroeléctrico SBT a partir de microscopía electrónica de barrido, de transmisión y difracción de rayos-X obteniendo un crecimiento del orden nanocrystalino (10-100nm). Se observó una dirección de crecimiento preferencial correspondiente a la familia de planos $00l$ en los nanocristales de SBT.

- Se estudiaron las propiedades microestructurales de las películas delgadas de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ a partir de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X obteniendo un espesor límite para un crecimiento tipo capas en la película delgada de SBT entre de 500 y 600 nm. Al continuar con el proceso, se inicia un crecimiento del material en forma de cerámica y donde se observó cierta dirección preferencial de crecimiento formándose micropilares del orden de 10 micras.
- Se estudiaron las propiedades dieléctricas de las cerámicas de SBT fabricadas a partir de polvos obtenidos mediante la técnica de sol gel encontrándose que los valores máximos de polarización fueron $2P_r = 0.179 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $2P_s = 0.23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Se observó el comportamiento de la permitividad con la temperatura a diferentes frecuencias obteniendo el mejor valor de permitividad de 1840 a una frecuencia de 1 KHz, con una temperatura de transición de 350°C .
- Se calculó la constante γ que nos indica el carácter difuso del material, obteniéndose un valor de 1.88, lo que indica que el sistema se comporta como un material que presenta una transición de fase difusa.
- Se calcularon las energías de activación asociadas a los procesos de conducción del sistema dando como resultado energías asociadas a procesos característicos de los materiales ferroeléctricos. Los resultados reflejan un material con buenas propiedades dieléctricas características de un material ferroeléctrico.
- No fue posible obtener películas delgadas por la técnica de sol-rocío con características adecuadas a ser utilizadas como capacitores debido a la presencia de microperforaciones (pinholes) que propiciaron cortos circuitos en el capacitor.

RECOMENDACIONES

- En este trabajo se obtuvieron películas ferroeléctricas con fases aurivillius pura a temperaturas similares a las reportadas en la literatura (Uhlmann, 2000), utilizando una nueva técnica de depósito (rocío pirolítico), pero con problemas en su microestructura debido a la presencia de microperforaciones. Es necesario realizar nuevas investigaciones para eliminar este problema, ensayando con nuevos electrodos y nuevas condiciones de depósito.
- Se sugiere realizar nuevas investigaciones en donde se realice un dopaje del material ferroeléctrico SBT con diferentes tierras raras y así realizar una caracterización ferroeléctrica, de tal forma que, dada su respuesta se pudiera aplicar a otras áreas de la tecnología.

LITERATURA CITADA

- Amorín, H;** Costa. M.E.V; Kholkin. A. L. y Baptista. J. L. 2004. "Electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ single crystals grown self-flux solution". Journal of the European Ceramic Society. 24:1535-1539.
- Aurivillius, B.** 1949. "Mixed bismuth oxides with layer lattices". Arkiv för Kemi. 1: 463-499.
- Boyle, T. J;** Buchheit. C D; Rodríguez. M. A; Al-Shareef. H. N; Hernández. B. A; Scott. B y Séller. J. W. 1996. "Formation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$: Part I. Synthesis and characterization of a novel sol-gel solution for production of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films". Journal Materials Research. 11(9): 2274-2281.
- Bokov, A. A.** 1992, "Recent advances in diffuse ferroelectric phase transition", Ferroelectrics. 131:49-53.
- Calzada, M.L;** González. A; Jiménez. R; Alemany. C y Mendiola. J. 2001. "Rapid thermal processing of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Thin Films prepared Chemical Solution Deposition Method". Journal of the European Ceramic Society, Vol. 21,, pp. 1517-1520.
- Cross, L. E.** 1987 "Relaxor Ferroelectrics", Ferroelectrics, 76:241-267.
- Calzada, M. L;** Gonzalez. A; Garcia-Lopez. J; y Jiménez. R. 2003. "Crystallization, heterostructure, microstructure, and properties of ferroelectric strontium bismuth tantalate films derived from tantalum glycolate solutions". Chem Mater. 15: 4775 – 4783.
- Chopra, K.L;** 1983. "Thin film solar cells", Plenum press. New York. 607 p.
- Chu, P. Y;** Jones. R.E; Zurcher. P; Taylor. D; Jiang. B; y Gillespie, S.j. 1996. "Characteristics of spin-on ferroelectric SBT thin films capacitor for FRAM". Journal of Materials Research. 11(5):1065-1068.
- Cruz-Jauregui, M. P;** Siqueiros. J. M; y Portelles. J.J. 2004. "Temperature induced growth away from the-001-orientation $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ films deposited by PLD". Journal of Materials Science. 39:2937-2940.
- Dong, J.P y** Tae. S.O. 2000. " effects of the Sr content on the ferroelectric characteristics of $\text{Sr}_x\text{Bi}_{2.4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ films". Journal Of Materials Science Letters. 19:1963-1969.
- Fundora, A.** 1997, Transiciones de fase difusa en el sistema PMN-PT, Tesis de Maestría, Universidad de la Habana. 107 p.

Hoffmann, E. S; MRS Tutorial C. Symposium C: Ferroelectric Thin Films XII, Nov 30, 2003. Boston. 203 p.

Jiménez, R; Calzada. M.L; González. A; Mendiola. J; Shvartsman. V.V; Kholkin. A.L y Vilarinho, P.M; 2004. "Nanoscale properties of ferroelectric ultrathin SBT films". Journal of the European Ceramic Society. 24: 319-323.

Jung, S.Y; Hwang. S.J y Sung, Y. 2003 "Enhanced aurivillius phase formation kinetics in seeded SBT thin films". Journal of Crystal Growth. 254: 92-99.

Landolt –Börnstein, J, 1981, "Numerical data and functional relationships in science and technology, New Series, Ferroelectric and Related Substances", subcoluma a; Oxides, Springer-verlag. Heidelberg. New York.

Lines, M. E y Glass, A. M. 1977, "Principles and applications of ferroelectric and related materials", Claredon Press-Oxford. 680 p.

Nagahama, T; Manabe. T; Yamaguchi. I; Kumagai. T; Mizuta. S y Tsuchiya, T. 1999. "Preparation of epitaxial $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films by the coating-pyrolysis process". Journal of Materials Research, 14: 3090-3095.

Martinez, E. 1999. Influencia de la microestructura en las propiedades dieléctricas del sistema cerámico complejo $(\text{La}_{0.03}\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.7})\text{Nb}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_{-y/2}$ Tesis de Maestría. CICESE. 139 p.

Martinez, E. 2004. Propiedades eléctricas y microestructurales de policristales y películas delgadas del sistema $\text{P}_x\text{S}_{1-x}\text{TiO}_3$. Tesis de Doctorado. CICESE. 194 p.

Noguchi, Y; Miyayama. M, Oikawa. K; Kamiyama, T; Osada. M y Kakihana. M. 2002. "Defect engineering for control of polarization properties in $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ". Jpn. J. Appl. Phys. 41: 7062-7075.

Panda, A. B; Tarafdar. A y Pramanik. P. 2004. " Synthesis, characterization and properties of nano-sized $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics prepared by chemical routes" Journal of the European Ceramic Society. 24(10-11): 3043-3048.

Radiant Technologies, Inc. 1990. RT66A. Analysis 2.1. Manual. Radiant Technologies, Inc. Albuquerque. p 23 - 27.

Rae, D; Thomson. J y Withers. R. 1992, "Structure refinement of commensurately modulated bismuth strontium tantalate $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ " Acta Cryst, (48): 418-428.

Raymond, O; Font. R; Suarez-Almodovar. N; Portelles. J y Siqueiros. J. 2005, "Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics

obtained by different precursors. Part I. Structural and thermo-electrical characterization", *J. Appl. Phys.* (97): 084107.

Rodriguez, M.A; Boyle. T. J; Ducheeit. C. D; Tissot. G. R; Drewien. C.A; Hernandez. B. A y Eatouch. M.O. 1997. "Formation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$: part II. Evidence of a bismuth deficient pyrochloro phase" *Journal Materials Research*, 11(9): 2282-2287.

Sawyer, C. B y Tower. C. H; 1930, "Rochelle salt as a dielectric", *Physical Review*. 35: 269-273.

Scott, J. F y Paz de Araujo. C. A. 1989 "Ferroelectric memories", *Science*. 246: 1400-1405.

Si-Hyung, L; Jeon-Kook. L y Hyun. Y. K. 2002 "(200)-predominant growth of radio-frequency sputtered $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films" *Journal Materials Research*. 17 (6): 1455-1462.

Somolenskii, G.A; Isupov. V.A. y Agranovskaya. A.I; 1961. "Ferroelectric of the oxygen octahedral type layer structure". *Soviet Phys. Solid State*, 2: 2584-2591.

Seung, K; Im. H. K; Kim. D.J.J. y Kingon.A. 1999. "Ferroelectric properties of new chemical solution derived SBT thin films for non-volatile memory devices". *Journal of Sol Gel Science and technology*. 16: 57-63.

Uchino, K. y Nomura. S.1982. *Ferroelectr. Lett. Sect.* 41: 117-132.

Uhlmann, D.R; Dawley. J.T; Poisl. W.H. y Zelinsbki. B.J.J; 2000. "Ferroelectric films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 19: 53-64.

Wul, B y Goldman. I. J; 1945^a, *C.R. Acad. Sci. URRS*. 46: 139-142

Wul, B y Goldman. I. J; 1945^b, *C.R. Acad. Sci. URRS*. 49: 177-179

Xu, Yuhuan 1991, "Ferroelectric materials and their applications", North Holland, Inc. Primera edicion. Amsterdam. 391 p.

Yang, P. y Chen X.M. 1996. "Preparation and dielectric charahteristics of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics". *Mater. Lette*. 29: 73-75.

Yong, T.Kim; Chulson. W; Hee. K. C; Yong.. L; Wan. I.L; Yongwan. D y Hoseop. Y. 2000. "The Sol-Gel chemistry of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin layers". *Journal of Sol Gel Science and technology*. 19: 301-304.

Zanetti, S.M; Varela. J.A; Leite E.R y Longo. E. 2004. "SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thick films prepared by electrophoretic deposition using aqueous suspension". Journal of the European Ceramic Society. 24: 2445–2451.

Zhu, Li. T; Desu, Y; Peng. S. B y Nagata. M. 1996 "Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin Films", Appl. Phys. Lett. 68(5): 616-619.

Zhou, Yu; Wang. W; Jis. C y Ye .F. 2002 "Synthesis of SrBi₂Ta₂O₉ nanocrystalline powder by a modified sol gel process using bismuth subnitrate as bismuth source". Materials Chemistry and Physics. 77: 60-64.