

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN
SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



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

**Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de
películas delgadas del compuesto $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}NbO_3$**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

H'Linh H'Mok

Ensenada, Baja California, México
2014

Tesis defendida por

H'Linh H'Mok

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Oscar Raymond Herrera
Director del Comité

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones
Miembro del Comité

Dr. José Juan Gervacio Arciniega
Miembro del Comité

Dr. Roger Sean Cudney Bueno
Miembro del Comité

Dr. Leonel Susano Cota Araiza
Coordinador del Posgrado en Física
Materiales

Dr. Jesús Favela Vara
Director de Estudios de Posgrado

Diciembre, 2014

Resumen de la tesis que presenta H'Linh H'Mok como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

Propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas de películas delgadas del compuesto $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}NbO_3$

Resumen elaborado por:

H'Linh H'Mok

Las películas delgadas piezoeléctricas han tenido un gran interés en los últimos años por sus potenciales aplicaciones en sistemas micro-electro-mecánicos (MEMS, del inglés). Los MEMS son ampliamente aplicados en micropropulsores, motores ultrasónicos, resonadores, transductores de alta frecuencia, entre otras. La mayoría de las producciones en artículos industriales que emplean las propiedades físicas de materiales ferroeléctricos en su funcionamiento, se basan fundamentalmente en el compuesto $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT). Sin embargo, el óxido de plomo, que se desprende durante el procesamiento de las materias primas para elaborar el compuesto PZT, es altamente tóxico. Como resultado, la ciencia y la tecnología moderna se han propuesto desarrollar materiales libres de plomo debido a la exigencia de la protección del medio ambiente. El compuesto niobato de potasio y sodio $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ (KNN) es considerado uno de los candidatos más promisorios entre los compuestos ferroeléctricos libres de plomo. Con base en la literatura existente sobre materiales libres de plomo y con la experiencia del Grupo de Ferroeléctricos del CNYN, en este trabajo nos propusimos desarrollar películas delgadas del compuesto $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}NbO_3$ (KNNLa) con buenas propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas empleando la técnica de depósito por erosión iónica que puedan sustituir al PZT en el mercado ferroeléctrico; reduciendo de esta manera la contaminación por plomo.

En la tesis se describen las condiciones óptimas para el depósito de películas delgadas de KNNLa. El estudio estructural y de composición química se realizó empleando las técnicas de difracción de rayos-X; microscopía electrónica de barrido; espectroscopia por energía dispersiva y microscopía de fuerza atómica; mientras las propiedades físicas se evaluaron por microscopia de piezo-fuerza, medidas de histéresis eléctrica, medidas de permitividad, pérdidas dieléctricas e impedancia en función de la frecuencia, y medidas de corriente-voltaje. Como resultados principales, se reporta el crecimiento de películas con estructura perovskita de alta calidad cristalina sobre sustratos de $SrRuO_3/SiO_x/Si[100]$, y con muy alta textura cristalográfica sobre sustratos de $SrTiO_3:Nb[100]$ caracterizadas por la coexistencia de las fases tetragonal y ortorrómbica y sobre $SrTiO_3:Nb[110]$ con solo fase tetragonal. Aun cuando las películas exhiben valores altos de corrientes de fuga debido a la presencia, especialmente en las fronteras de grano, de vacancias de Na, K y de oxígeno originadas en los procesos de depósitos por la alta volatilidad del Na fundamentalmente, a nivel local las películas presentan buena repuesta ferroeléctrica con una estructura de dominios predominantemente de 180° fáciles de ser conmutada en la dirección fuera-del-plano.

Palabras Clave: **películas delgadas, erosión iónica, ferroeléctricos, piezoeléctricos, materiales libres de plomo, KNN.**

Abstract of the thesis presented by H'Linh H'Mok as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Física de Materiales.

**Dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of thin films of the
(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}O₃ compound.**

Abstract by:

H'Linh H'Mok

Piezoelectric thin films have had great interest in recent years due to their potential applications in micro-electro-mechanical systems (MEMS). MEMS are widely applied in microthrusters, ultrasonic motors, resonators, high frequency transducers, among others. Most industrial products based on the physical properties of ferroelectric materials in their operation are mainly based on the compound Pb (Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT). However, lead oxide, which is released during the processing of raw materials for making PZT, is highly toxic. As a result, science and modern technology have taken up the task of developing lead-free materials driven by the requirement of environmental protection. The compound potassium and sodium niobate (K_xNa_{1-x})NbO₃ (KNN) is considered one of the most promising candidates among lead-free ferroelectric compounds. Based on the literature on lead-free materials and the experience of CNYN Ferroelectrics Group, in this work we set out to develop thin films of the (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}NbO₃ (KNNLa) compound with good dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties using the sputtering deposition technique, such that they can substitute PZT in the ferroelectric market; thereby reducing lead contamination.

In this thesis work, the optimum conditions for the deposition of thin films KNNLa are described. The structural and the chemical composition study was carried out using X-ray diffraction; SEM; energy dispersive spectroscopy and atomic force microscopy; while the physical properties were evaluated by piezoelectric force microscopy, electrical hysteresis measurements, permittivity, dielectric loss and impedance as a function of frequency, and current-voltage measurements. As main results of this work, the growth of high quality film with perovskite crystalline structure on substrates of SrRuO₃/SiO_x/Si[100], and highly textured film on SrTiO₃:Nb[100] substrates, characterized by the coexistence of tetragonal and orthorhombic phases and on SrTiO₃:Nb[110] with only tetragonal phase. Even though the films exhibit high leakage currents values due mainly to the presence of Na, K and oxygen vacancies at the grain boundaries, originating from the deposits processes by the high volatility of Na, mainly, films locally exhibit good ferroelectric response with a predominantly 180° domain structure easily to switch in the out-of-plane direction.

Keywords: thin films, sputtering, ferroelectric, piezoelectric, lead-free materials, KNN.

.Dedicatorias

Thư gửi mẹ!

Từ khi còn bé thơ con đã sớm hiểu được sự vất vả của bố mẹ để lo cho anh em con và con luôn luôn biết ơn bố mẹ vì điều đó. Lúc anh em con còn nhỏ, mẹ từng nói "mặc dù gia đình mình còn nhiều khó khăn nhưng mẹ luôn hiểu được sự học quan trọng biết nhường nào. Mong ước lớn nhất của bố mẹ lúc này là các con chăm ngoan học hành, nếu được thế thì có vất vả bao nhiêu đi chăng nữa thì bố mẹ cũng sẽ cố gắng làm lụng để lo cho các con". Từ lúc ấy, con luôn ghi nhớ lời mẹ nói và con luôn cố gắng học tập tốt để làm vui bớt nỗi nhọc nhằn của bố mẹ và con mong sao mình nhanh lớn lên để báo hiếu cha mẹ. Rồi con cũng vào đại học, bố mẹ đã vui mừng biết nhường nào nhưng chưa kết thúc năm nhất đại học thì bố đã ra đi mãi mãi, con đã đau đớn đến mức không thể khóc được. Những ngày sau đó, con đã hứa với lòng mình là sẽ học đến bậc học cao nhất để thực hiện ước mơ mà bố mẹ hằng mong muốn, và giờ đây con đang dần biến ước mơ của bố mẹ trở thành hiện thực. Có ba món quà mà con muốn dành tặng cho bố mẹ và ngay lúc này đây con đang dành tặng cho bố mẹ món quà thứ hai, luận văn thạc sĩ của con. Còn món quà thứ ba con hứa sẽ dành tặng cho bố mẹ vào một ngày không xa.

Lời cuối cùng con muốn gửi đến gia đình mình là: "dù đang ở bất cứ nơi đâu thì trái tim của con vẫn luôn hướng về gia đình, sẽ chẳng có nơi đâu ấm áp bằng nơi có mẹ, con yêu và nhớ mẹ nhiều"

con gái của mẹ.

Agradecimientos

De manera muy especial quiero agradecer:

Al CONACYT por el apoyo económico brindando durante mis estudios de maestría, con el número de registro de beca 290784.

A la institución del CICESE por otorgarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

A los proyectos DGAPA-PAPIIT IN113312 “Estudio de materiales magnetoeléctricos nanoestructurados en películas delgadas obtenidas por erosión iónica” y CoNaCyT 127633 “Materiales multiferroicos nanoestructurados”.

A los proyectos CoNaCyT 166286 y PAPIIT-DGAPA-UNAM IN 106414.

A quien ha estado siempre ahí, para suerte de muchos que hemos tenido el orgullo de contar con su asesoría y apoyo de manera incondicional, a quien ha sido un ejemplo de entereza y dedicación al trabajo, a quien me ha exigido y obligado a desarrollar el pensamiento científico y el deseo de ver más allá de mis límites, a mi tutor el Dr. Oscar Raymond Herrera.

A todo el personal técnico del CNyN especialmente a Pedro Casillas, Eloisa Aparicio, Francisco Ruiz, Eduardo Antonio Murrillo Bracamontes, Israel Gradilla, Alejandro Tiznado Vázquez, Enrique Medina Leal, Wencel De La Cruz, Jaime Mendoza y José Juan Gervacio Arciniega.

A todos aquellos que me han ayudado con la revisión y me otorgaron valiosos comentarios para la tesis, a: Dr. Oscar Raymond Herrera, Dr. Juan Emilio Fuentes Betancourt, Ing. Espiridión Martínez Aguilar, Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones, Dr. José Juan Gervacio Arciniega y Dr. Roger Cudney.

A todo el personal administrativo del CICESE quienes siempre, con una gran amabilidad, respondieron a toda duda que surgió durante mi maestría. Particularmente agradezco a L.C.E. Dra. Laura Viana Castrillón, Norma Alicia Fuentes D., M. en C. Dolores Sarracino R., Quim. Ivonne Best G. y Dr. Leonel Cota. Igualmente a todo el personal académico del CNyN-UNAM.

Y el mayor agradecimiento lo quiero expresar a mis familiares, especialmente a mi mamá Ngo Thi Ly y a mis hermanos Y´Hoang H´Mok, H´Trang H´Mok y Y´Hien H´Mok, quienes me han apoyado incondicionalmente con dedicación y mucho cariño, pese a la distancia que nos separa.

A mi querido Espiridión que en todo este tiempo ha sido mi amigo y mi compañero, muchas gracias por estar a mi lado.

A mis compañeros de estudios con los que he podido contar durante todo este tiempo, y especialmente a Espiridión Martínez Aguilar y Nuyeli Izaguirre.

A todos aquellos que de una u otra forma me ayudaron durante esta travesía y que me alentaron en la realización plena de este trabajo.

Son muchas las personas que me han apoyado y ayudado a lo largo de todo este tiempo.

A todos ellos ¡Gracias!

Tabla de contenido

	Página
Resumen español	ii
Resumen inglés	iii
Dedicatorias	iv
Agradecimientos	v
Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xvi
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Materiales ferroeléctricos.....	1
1.2 Revisión bibliográfica.....	5
1.2.1 Estructura perovskita.....	5
1.2.2 El niobato de potasio (KNbO ₃).....	7
1.2.3 El niobato de sodio (NaNbO ₃).....	7
1.2.4 El sistema (K _x Na _{x-1})NbO ₃ (KNN).....	8
1.2.5 Películas delgadas de KNN.....	13
1.3 Hipótesis.....	15
1.4 Objetivos.....	15
1.4.1 Objetivo general.....	15
1.4.2 Objetivos específicos.....	16
Capítulo 2. Método de preparación y técnicas de caracterización de cerámicas y películas delgadas	
2.1 Técnicas de obtención de las películas delgadas de (K _{0.5} Na _{0.5}) _{0.985} La _{0.005} NbO ₃ (KNNLa).....	17
2.1.1. Erosión iónica.....	17
2.1.2 Erosión iónica empleando un magnetrón.....	18
2.1.3 Obtención del blanco de KNNLa.....	19
2.1.4 Configuración del sistema de depósito de películas delgadas por erosión iónica.....	20
2.1.4.1 Sustratos utilizados para el depósito de KNNLa.....	20
2.1.4.2 Establecimiento de las condiciones de depósito de las películas KNNLa sobre el sustrato de SiO _x /Si[111].....	23
2.1.4.3 Establecimiento de las condiciones de depósito de electrodos inferiores de SrRuO ₃ sobre SiO _x /Si[100].....	24
2.1.4.4 Las condiciones de depósito de las películas de KNNLa sobre sustratos de SRO/SiO _x /Si[100], SrTiO ₃ :Nb[100], y SrTiO ₃ :Nb[110].....	25
2.2 Técnicas de caracterización microestructural.....	26
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	26
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	28
2.2.3 Espectroscopía por energía dispersiva (EED).....	29
2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	29
2.2.5 Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	30
2.3 Técnicas de caracterización de las propiedades físicas.....	32
2.3.1 Lazos de histéresis.....	32

Tabla de contenido (continuación)

2.3.2	Permitividad, pérdidas dieléctricas e impedancia en función de la frecuencia.....	33
2.3.3	Características corriente-voltaje.....	34
Capítulo 3. Resultados y discusión		
3.1	Caracterización estructural y química del blanco cerámico de KNNLa.....	35
3.2	Caracterización de los electrodos de SrRuO ₃ crecidos sobre SiO _x /Si[100].....	38
3.3	Optimización de los parámetros de depósito de las películas delgadas de KNNLa sobre sustratos de SRO/ SiO _x /Si[100].....	44
3.4	Películas de KNNLa crecidas sobre sustratos de SrRuO ₃ /SiO _x /Si[100].....	51
3.4.1	Caracterización estructural.....	51
	Difracción de rayos-X.....	51
	Microscopía de fuerza atómica.....	52
	Espectroscopía de energía dispersiva.....	53
3.4.2	Propiedades físicas.....	54
	Característica corriente-voltaje.....	54
	Histéresis eléctrica.....	59
	Microscopía de piezo-fuerza.....	60
3.5	Caracterización de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[100].....	62
3.5.1	Caracterización estructural.....	62
	Difracción de rayos-X.....	62
	Microscopía de piezo-fuerza.....	66
3.5.2	Propiedades físicas.....	66
	Permitividad contra frecuencia.....	67
	Característica corriente-voltaje.....	67
	Histéresis eléctrica.....	70
	Microscopía de piezo-fuerza.....	71
	Resonancia electromecánica.....	73
3.6	Caracterización de la película de KNNLa crecida sobre STO:Nb[110].....	74
3.6.1	Caracterización estructural.....	74
	Difracción de rayos-X.....	74
	Microscopía de fuerza atómica.....	77
3.6.2	Propiedades físicas.....	78
	Permitividad contra frecuencia.....	78
	Característica corriente-voltaje.....	78
	Histéresis eléctrica.....	81
	Microscopía de piezo-fuerza.....	82
	Resonancia electromecánica.....	83

Tabla de contenido (continuación)

Conclusiones.....	85
Recomendación.....	89
Referencias bibliográficas.....	90

Lista de figuras

Figura		Página
1	Análisis histórico de publicaciones por año sobre a) cerámicas ferroeléctricas, películas delgadas ferroeléctricas y b) películas delgadas ferroeléctricas de KNN empleando las palabras claves “Ferroelectric ceramic”, “Ferroelectric thin film” y “Ferroelectric thin film KNN” respectivamente; de acuerdo a Hub SciVerse (http://www.hub.sciverse.com).....	5
2	Celda unitaria cúbica tipo perovskita ABO_3 y red de los octaedros de oxígenos (Yuhuan, 1991).....	6
3	Diagrama de fase binario de $KNbO_3$ - $NaNbO_3$ (FR - ferroeléctrico romboédrico con alto contenido de potasio, F_{MONO} - ferroeléctrico monoclinico, F_{O1} - ferroeléctrico ortorrómbico, F_{O2} - ferroeléctrico ortorrómbico, F_{OM1} - ferroeléctrico ortorrómbico con campo aplicado en el $NaNbO_3$ puro, F_{OM2} - ferroeléctrico ortorrómbico, F_{T1} - ferroeléctrico tetragonal con alto contenido de potasio, F_{T2} - ferroeléctrico tetragonal, F_{TM} - ferroeléctrico tetragonal obtenido con aditivos, AO - antiferroeléctrico ortorrómbico, P_C - paraeléctrico cúbico, P_{OM} - paraeléctrico ortorrómbico, P_{TM} - paraeléctrico tetragonal, P_{TM2} - paraeléctrico pseudotetragonal, P_{TM3} - paraeléctrico pseudotetragonal) (B.Jaffe, 1971).....	9
4	a) El coeficiente piezoeléctrico d_{31} a 25 °C como función del contenido de Li y Ta fue determinado para la cerámica $((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$. Las composiciones de LF1, LF2 y LF3 son $(x, y) = (0.06, 0)$, $(x, y) = (0.04, 0.10)$ y $(x, y) = (0.03, 0.20)$ respectivamente. Nótese la FFM entre la fase ortorrómbica y tetragonal. El diagrama de fases fue determinado por DRX a 25 °C en muestras sinterizadas por el método convencional y la cerámica no polarizada, d_{31} fue determinado en la muestra polarizada a 5 kV/mm. b) Comparación del coeficiente piezoeléctrico d_{33} entre las cerámicas desarrolladas en el trabajo de Saito (LF) y las cerámicas convencionales (PZT) como función de la temperatura de Curie. LF4: $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$. LF3T y LF4T: cerámicas texturadas con las mismas concentración de LF3 y LF4 respectivamente. PZT1: $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, PZT2: $Pb_{0.988}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.976}Nb_{0.024}O_3$. PZT3: (sin fórmula, disponible comercialmente), PZT4: $((Pz_{0.85}Ba_{0.15})_{0.9925}La_{0.005})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$. Los valores d_{33} fueron medidos en muestras polarizadas a 5 kV/mm (Y. Saito, 2004).....	12
5	Procesos de erosión iónica.....	18

Lista de figuras (continuación)

6	Esquema de un dispositivo de erosión iónica tipo magnetrón en régimen de RF.....	19
7	Patrones de DRX de los sustratos de a) SiOx/Si[100] y b) SiOx/Si[111].....	21
8	Patrones de DRX de los sustratos de a) DRX de STO:Nb[100] y b) de STO:Nb[110].....	22
9	Imágenes de MFA de los sustratos a) STO:Nb[100] y b) STO:Nb[110].....	23
10	Esquema de la estructura del sistema que incluye la película delgada KNNLa sobre el sustrato de SiOx/Si(111).....	23
11	Esquema de la estructura del sistema SRO depositado sobre sustrato SiOx/Si(100).....	24
12	Esquema de la estructura del KNNLa depositado sobre sustrato a) SRO/SiOx/Si[100] y b) STO:Nb[100] y STO:Nb[110].....	26
13	a) Equipo de difracción de rayos-X Philips X'pert Pro MPD, b) la geometría de Bragg-Brentano y c) equipo de difracción de rayos-X Panalytical X'pert Pro MPD.....	27
14	a) Funcionamiento del MEB, b) equipo MEB utilizado, un JEOL JSM-5300.....	28
15	a) Funcionamiento del MET, b) equipo MET utilizado, un JEOL JSM-2010.....	29
16	a) Equipo de MFA utilizado, b) esquema del funcionamiento y del proceso de medición de un MFA	30
17	Principio de operación en la configuración de un MPF: un voltaje AC es aplicada entre punta y muestra, mientras que los dominios piezoeléctricos se expanden o se contraen según el signo del voltaje y la orientación del dominio, el cual da una respuesta en fase para P+ y una respuesta fuera de fase para P-. La respuesta en amplitud es independiente de la dirección de la polarización del dominio.....	31
18	Estación de micromanipuladores y el sistema Precision LC de Radiant Technologies acoplado con una fuente de alto voltaje de hasta 4 kV	32
19	Lazo de histéresis eléctrica típico de un material ferroeléctrico....	32
20	El puente de precisión LCR Meter E4980A de Agilent. Se utiliza para medir la permitividad, las pérdidas dieléctricas y la impedancia en función de frecuencia la frecuencia.....	33

Lista de figuras (continuación)

21	Equipo Electrometer/High resistance Meter, Keithley 6517A, utilizado para medir las curvas I-V.....	34
22	Patrón de difracción de rayos-X obtenido a temperatura ambiente de polvos del cerámico de KNNLa.....	36
23	Imagen de MEB de polvos del blanco de KNNLa.....	37
24	Imágenes de MET de polvos del blanco de KNNLa.....	37
25	Espectro de EED del blanco cerámico KNNLa.....	38
26	Patrones de DRX de SRO/SiOx/Si[100] obtenidas a 150 Watts, 10 mTorr, 1 h a diferentes temperaturas del depósito.....	40
27	Patrones de DRX de SRO/SiOx/Si[100] obtenidas a 150 Watts, 10 mTorr, 1 h a diferentes temperaturas del depósito y recocidas a 700 °C.....	41
28	Imagen de MEB de la sección transversal del sistema SRO/SiOx/Si(100). La película de SRO se obtuvo con las condiciones de 150 Watts, 10mTorr, 1h, y 475°C.....	42
29	Imágenes de MFA de películas de SRO sobre SiOx/Si(100)-150W-10mTorr-1h obtenidos a 600°C, b) 475°C y c) 425 °C.....	43
30	Método de Van Der Pauw para medir la resistividad. a) configuración para determinar $R_{AB,CD} = V_{DC}/I_{AB}$. b) Configuración para determinar $R_{BC,AD} = V_{AD}/I_{BC}$	44
31	Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a 120 Watts, 20 mTorr, a diferentes temperaturas y tiempos.....	45
32	Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a 575 °C, 20 mTorr y diferentes valores de potencia de 80 a 225 Watts.....	46
33	Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a 575 °C, 200 Watts y 20 mTorr a diferentes tiempos del depósito. Los resultados se comparan con el patrón obtenido para el blanco. Los picos marcados con * corresponden a fases secundarias.....	47
34	Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a diferentes temperaturas, 200 Watts, 20 mTorr y 1 h.....	48
35	Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a diferentes temperaturas, 175 Watts, 20 mTorr y 1 h.....	49
36	Imágenes de MEB de la sección transversal de los sistemas de películas KNNLa crecidas sobre SiOx/Si[111] con las condiciones de 575°C, 200 Watts, 20 mTorr a diferentes tiempos de depósito: a) 30min, b) 1h y c) 2h.....	50

Lista de figuras (continuación)

37	Imagen de MEB de la sección transversal del sistema de la película de KNNLa crecida sobre SiOx/Si[111] con las condiciones de 585°C, 175 Watts, 20 mTorr y 1 h depósito.....	51
38	Patrones de DRX de los sistemas KNNLa/SRO/SiOx/Si[100] crecidos con las condiciones de depósito de 585 °C, 175 Watts, 20 mTorr, y 1 h.....	52
39	Imágenes de MFA de la topografía de la película de KNNLa26SRO21.....	53
40	Imágenes de MFA de la topografía de la película de KNNLa27SRO20.....	53
41	Comportamiento de la densidad de corriente como función del campo eléctrico aplicado para diferentes campos máximo incrementados gradualmente para las muestras a) KNNLa27SRO20 y b) KNNLa26SRO21.....	55
42	Modelos de mecanismos de conducción. a) medida de J vs E entre -100 y +100 kV/cm, b) gráfico schottky ($\ln J$ vs E^2), c) gráfico Poole-Frenkle ($\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$), d) gráfico Fowler-Nordheim ($\ln(J/E^2)$ vs $E^{1/2}$) y e) gráfico SCLS (J vs E^2) SCLS obtenidos para película KNNLa27SRO20.....	58
43	Densidad de corriente de fuga como función del campo eléctrico de la muestra: a) KNNLa27SRO20 y b) KNNLa26SRO21.....	59
44	Lazos de histéresis eléctrica P-E de: a) KNNLa27SRO20 y b) KNNLa26SRO21.....	60
45	Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase obtenidas por MPF en modo resonante de la película de KNNLa27SRO20.....	61
46	Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase obtenidas por MPF en modo resonante de la película de KNNLa26SRO21.....	62
47	Patrones de DRX de la muestra KNNLa/STO:Nb[100], a) medido con paso 0.02 y tiempo de 0.5 s y b) medido con paso 0.01 y tiempo de 1 s.....	64
48	Esquemas del crecimiento: a) conmensurado con simetría tetragonal y b) inconmensurado con simetría ortorrómbica de la película de KNNLa sobre STO:Nb[100].....	65
49	Imagen de MFA de la topografía de: a) la película de KNNLa sobre STO:Nb[100] y b) del sustrato STO:Nb[100] después del tratamiento térmico.....	66
50	Dependencia con la frecuencia de la permitividad relativa (ϵ_r) y $\tan \delta$ de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[100].....	67

Lista de figuras (continuación)

51	Modelos de mecanismos de conducción. a) medida de J vs E entre -125 y +125 kV/cm, b) gráfico J vs E escogido para el análisis, c) gráfico schottky ($\ln J$ vs E^2), d) gráfico Poole-Frenkle ($\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$), e) gráfico Fowler-Nordheim ($\ln(J/E^2)$ vs $E^{1/2}$) y f) gráfico SCLS (J vs E^2) SCLS obtenidos para la película KNNLa/STO:Nb[100].	69
52	Dependencia de la densidad de corriente de fuga en función del campo eléctrico del sistema KNNLa/STO:Nb[100] en dos diferentes puntos de la muestra: a) punto 1 y b) punto 2.	70
53	Lazos de histéresis P-E de KNNLa/STO:Nb[100] para campos máximos por ciclo de 0.5 kV/cm hasta 300 kV/cm en dos puntos diferentes de la muestra: a) punto 1 y b) punto 2.	71
54	Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase obtenidas por MPF en modo resonante de la película de KNNLa crecida sobre STO:Nb[100].	72
55	Imagen de la fase obtenida por MPF de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[100]. Esquema de conmutación de la polarización de acuerdo a la dirección del campo eléctrico aplicado en la dirección fuera-del-plano.	73
56	Espectro del módulo de la impedancia en función de la frecuencia alrededor de la resonancia electromecánica de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[100].	74
57	Patrón de DRX de la película del sistema KNN/STO:Nb[110].	76
58	Ilustración esquemática del crecimiento inconmensurado con simetría tetragonal de la película de KNNLa depositada sobre STO:Nb[110].	76
59	Imagen de MFA de la topografía de: a) la película de KNNLa sobre STO:Nb[110] y b) del sustrato STO:Nb[110] después del tratamiento térmico.	77
60	Dependencia con la frecuencia de la permitividad relativa (ϵ_r) y $\tan \delta$ de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[110].	78
61	Modelos de mecanismos de conducción. a) medida de J vs E entre -125 y +125 kV/cm, b) gráfico J vs E escogido para el análisis, c) gráfico schottky ($\ln J$ vs E^2), d) gráfico Poole-Frenkle ($\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$), e) gráfico Fowler-Nordheim ($\ln(J/E^2)$ vs $E^{1/2}$) y f) gráfico SCLS (J vs E^2) SCLS obtenidos para la película KNNLa/STO:Nb[110].	81

Lista de figuras (continuación)

62	a) Dependencia de la densidad de corriente de fuga en función del campo eléctrico y b) lazos de histéresis P-E para campos máximos por ciclo de 0.5 kV/cm hasta 300 kV/cm medidos en el sistema Pt/KNNLa/STO:Nb[110].	82
63	Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase obtenidas por MPF en modo resonante de la película de KNNLa crecida sobre STO:Nb[110].	83
64	Imagen de la fase obtenida por MPF de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[110]. Esquema de conmutación de la polarización de acuerdo a la dirección del campo eléctrico aplicado en la dirección fuera-del-plano.	83
65	Espectro del módulo de la impedancia en función de la frecuencia alrededor de la resonancia electromecánica de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[110].	84

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Comparación de las propiedades de niobatos alcalinos obtenidos por diferentes métodos de procesamiento.....	12
2	Características cristalográficas de los sustratos de silicio (Si) (JCPDS No. 00-027-1402) y de SrTiO ₃ (STO) (JCPDS No. 01-089-4934).....	22
3	Valores promedios de los tamaños de grano y de la rugosidad de los sustratos de SrTiO ₃	23
4	Las condiciones de depósito por erosión iónica para obtener las películas de KNNLa/SiOx/Si[111].....	24
5	Las condiciones de depósito por erosión iónica de los electrodos inferiores de SRO/SiOx/Si[100].....	25
6	Las condiciones de depósito por erosión iónica para obtener las películas de KNNLa/SRO/SiOx/Si[100], KNNLa/STO:Nb[100] y KNNLa/STO:Nb[110].....	26
7	Resultados de EED de los constituyentes del blanco.....	38
8	Valores promedio del tamaño de grano y la rugosidad del electrodo inferior de SRO/SiOx/Si[100] para las condiciones: 150 Watts, 10 mTorr y 1h, depositado a 425 °C, 475 °C y 600 °C.....	43
9	Resistividad y conductividad del electrodo inferior SRO/SiOx/Si[100] depositado con las condiciones: 150 Watts, 10 mTorr, 1h, a las temperaturas de 425 °C y 475 °C.....	44
10	Valores promedio del tamaño de grano y rugosidad de las películas KNNLa ₂₆ SRO ₂₁ y KNNLa ₂₇ SRO ₂₀ depositadas a 585 °C, 175 Watts, 20 mTorr, y 1 h.....	53
11	Razones catiónicas obtenidas por EDS para las películas de KNNLa y el blanco KNNLa.....	54

Capítulo 1. Introducción

Debido a la demanda cada vez más exigente de la sociedad, la ciencia de los materiales enfrenta el reto de desarrollar dispositivos cada vez más pequeños y lograr multifuncionalidad de sus propiedades en el mismo dispositivo.

Los materiales multifuncionales o inteligentes son materiales capaces de responder de modo reversible y controlable ante diferentes estímulos físicos o químicos externos, modificando alguna de sus propiedades. Por su sensibilidad o actuación, estos materiales pueden ser utilizados para el diseño y desarrollo de sensores, actuadores y productos multifuncionales, así como pueden también llegar a posibilitar estructuras y sistemas inteligentes de aplicaciones múltiples. Al margen de las aplicaciones de los sistemas formados por materiales multifuncionales en sectores como el aeroespacial y militar, estos pueden por sí solos constituir productos inteligentes o elementos fundamentales tales como sensores y actuadores de uso en ingeniería civil y servicios a la sociedad en general.

Un caso particular de materiales multifuncionales son los ferroeléctricos, que se han convertido en una gran parte de las principales líneas de investigación en la ciencia de los materiales.

1.1. Materiales ferroeléctricos

En 1880, los hermanos Pierre y Jacques Curie descubrieron la piezoelectricidad durante el estudio del efecto de la presión sobre la generación de cargas eléctricas en cristales como el cuarzo y la sal de Rochelle (Curie y Curie, 1880). Entre los materiales piezoeléctricos se encuentran, como subconjunto importante, los ferroeléctricos, cuyas propiedades fueron descubiertas por Valasek en la sal de Rochelle en 1921 (Yuhuan, 1991). Se define un cristal ferroeléctrico como aquel que no posee centro de simetría y que, en ausencia de un campo eléctrico externo y por debajo de una cierta temperatura, tiene polarización espontánea. La polarización espontánea ocurre cuando el centro de las cargas positivas no coincide con el de las cargas negativas. Además, es posible revertir la dirección de la polarización aplicando un campo eléctrico externo (Yuhuan,

1991). En los años 40, se realizó el primer salto cualitativo con el descubrimiento del material ferroeléctrico titanato de bario (BaTiO_3) (Suslick, 1989). El BaTiO_3 muestra buenas propiedades dieléctricas y ferroeléctricas. Sin embargo, su mayor inconveniente radica en el hecho de presentar poca respuesta piezoeléctrica. En los años de 1940 y 1950, se descubrió el titanato zirconato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{T}_{1-x})\text{O}_3$, denotado por PZT) (Jaffe *et al.* 1971) lo que significó un avance importante en el estudio de la ferroelectricidad, pues la familia de estos materiales muestra valores elevados en las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas en la zona morfotrópica (Jaffe *et al.* 1971) del diagrama de fases alrededor de $x = 0.5$. Hasta la fecha, el PZT es uno de los materiales piezoeléctricos más ampliamente explotados y extensivamente utilizados, y tiene asegurado un lugar permanente en el campo de las ciencias de materiales y la ingeniería.

En el 2001, el X Congreso Internacional sobre Ferroelectricidad reunió en Madrid a tres premios Nobel y a más de 700 científicos del mundo que estimaron una proyección económica del mercado ferroeléctrico en un total de 18 mil millones de euros para el año 2000 y a los 24 mil millones previstos para el año 2005. La utilidad de los materiales ferroeléctricos se reconoce en muchos sectores de la industria como la electricidad y electrónica, comunicaciones ultrasónicas, comunicaciones ópticas, robótica, automóviles, medioambiente, medicina, informática y telemática y sistemas de control de calidad. (Uni>ersia, 2001).

En la actualidad, la mayoría de las producciones de artículos industriales que contienen materiales ferroeléctricos y que emplean las propiedades físicas de éstos en su funcionamiento se basan fundamentalmente en el compuesto PZT. Sin embargo, el óxido de plomo, que se desprende durante el procesamiento de las materias primas para elaborar las cerámicas PZT, es altamente tóxico y su toxicidad es aún mayor debido a su volatilización a altas temperaturas, particularmente durante la calcinación y la sinterización, causando la contaminación del medio ambiente y enfermedades a los trabajadores que manipulan estas sustancias. Los síntomas importantes de intoxicación por plomo son la fatiga, dolores en los músculos y las articulaciones, malestar abdominal, efectos adversos sobre el desarrollo intelectual y neurológico (Gordon *et al.* 2002; Barltrop y Smith, 1985 y Rabinowitz *et al.* 1976).

De acuerdo a recientes normativas, la Unión Europea (UE) ha restringido el uso de sustancias contaminantes como el plomo y otros metales pesados (Ringgaard y Wurlitzer, 2005 y Takenaka y Nagata, 2005). No obstante, otros países como E.U.A, Alemania e Inglaterra, con su infraestructura industrial para el PZT, aún siguen produciéndolo. Esto pudiera ser una situación temporal, ya que esta legislación evidentemente lleva a los investigadores a desarrollar nuevos materiales piezoeléctricos libres de plomo para reemplazar al PZT (Yi *et al.* 2005 y Shimamura *et al.* 1996).

El compuesto niobato de potasio y sodio ($(K_xNa_{1-x})NbO_3$ denotado por KNN) es considerado como uno de los candidatos más promisorios entre los compuestos ferroeléctricos libres de plomo. Éste es una solución sólida del niobato de potasio ($KNbO_3$, ferroeléctrico) y el niobato de sodio ($NaNbO_3$, antiferroeléctrico). Los niobatos alcalinos, particularmente el KNN, han sido estudiados desde finales de la década de 1990, debido al incremento de las alertas ambientales. Las composiciones con altos coeficientes de acoplamiento electromecánico, nuevamente están cerca de la frontera de fase morfotrópica (FFM) correspondiente al 52.5 % atómico de Na, siendo la composición más estudiada la que presenta la relación entre el potasio y el sodio del 50%, es decir, el $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (Jaffe *et al.* 1971; Egerton y Dillom, 1959; Jaeger y Egerton, 1962 y Shirane *et al.* 1954). Sin embargo, mediante la técnica de sinterización convencional, es difícil preparar el KNN con alta densidad y bien sinterizado debido a la volatilidad de los elementos alcalinos a altas temperaturas. Por esta razón, no existió un posible sustituto del PZT hasta que en 2004, con el reporte de Yasuyoshi Saito *et al.* en Nature, presentaron la propuesta del KNN dopado con antimonio (Sb), tantalio (Ta) y litio (Li). Saito y sus colaboradores propusieron una metodología basada en el uso de tres métodos de obtención de materiales: 1) el método de síntesis de sales fundidas, 2) el método de reacción topoquímica y 3) el modelo reactivo de crecimiento de grano, para lograr cerámicas con estructura texturada. Los parámetros piezoeléctricos obtenidos en tales cerámicas son del orden de los parámetros de cerámicas de titanato-zirconato de plomo tipo PZT4 comercial (el coeficiente piezoeléctrico, el coeficiente de acoplamiento electromecánico radial y la permitividad dieléctrica relativa ϵ_r) (Saito y Takao, 2004). Sin negar este gran logro, aún se continúa buscando sistemas análogos al KNN dopado con ayuda de métodos de sinterización más económicos y sencillos.

Estos métodos buscan resolver la dificultad de la volatilización de los cationes K^+ y Na^+ en los procesos de obtención, así como obtener cerámicas con buenas densidades.

Por otro lado, se presenta el problema de sustituir igualmente el PZT en el diseño y la fabricación de circuitos integrados, a películas delgadas ferroeléctricas de materiales sin plomo. Las películas delgadas se han investigado desde los años 70 (Francombe, 1972), pero su aplicabilidad en dispositivos electrónicos y ópticos se ha visto retardada por las limitaciones de depositar películas delgadas de alta calidad cristalina. Recientemente, los avances en las técnicas de deposición han renovado el interés de la comunidad científica. De hecho, esto se ha puesto de manifiesto en el incremento de publicaciones científicas y contribuciones en los congresos internacionales de ferroelectricidad sobre películas delgadas ferroeléctricas. Además, en 1992, apareció una revista especializada, "Integrated Ferroelectrics", sobre el tema de películas delgadas ferroeléctricas. (Myers y Kingon, 1990; Kingon *et al.* 1991; Myers *et al.* 1993 y Sainz, 1997).

Realizando un análisis histórico de las publicaciones efectuadas en la rama del estudio sobre ferroelectricidad con el buscador Hub SciVerse (<http://www.hub.sciverse.com>) se encontró un crecimiento elevado en el número de publicaciones durante los últimos años desde el 2008 como se puede apreciar en las Figuras 1 a) y 1 b). Específicamente, se han publicado hasta 2012, un total acumulado de 51781 artículos sobre cerámicas ferroeléctricas, 86050 artículos sobre películas delgadas ferroeléctricas, y 407 artículos sobre películas delgadas ferroeléctricas del compuesto KNN.

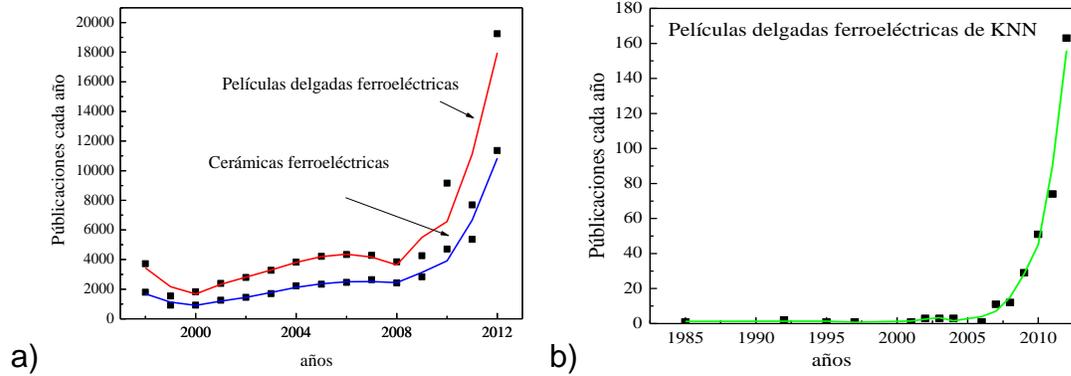


Figura 1. Análisis histórico de publicaciones por año sobre a) cerámicas ferroeléctricas, películas delgadas ferroeléctricas y b) películas delgadas ferroeléctricas de KNN empleando las palabras claves “Ferroelectric ceramic”, “Ferroelectric thin film” y “Ferroelectric thin film KNN” respectivamente; de acuerdo a Hub SciVerse (<http://www.hub.sciverse.com>).

Los resultados de la búsqueda muestran la novedad y actualidad del estudio de películas delgadas ferroeléctricas y en particular de películas delgadas ferroeléctricas de KNN. Este último es un tema nuevo y posiblemente abre un camino para avanzar en la tecnología y en la disminución de los contaminantes del medio ambiente. Particularmente, es la primera vez que se realiza investigación sobre películas delgadas ferroeléctricas de KNN en el CNYN.

1.2. Revisión bibliográfica

1.2.1. Estructura perovskita

La mayoría de los materiales ferroeléctricos de importancia comercial tienen estructura tipo perovskita con la fórmula química ABO_3 (Yuhuan, 1991), la cual tiene los sitios cristalográficos A y B rodeados por átomos de oxígeno (O) (Figura 2). El sitio A es ocupado por el ión más grande (Ej: Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} o Na^+) y tiene coordinación 12, mientras que el sitio B es ocupado por el ión más pequeño (Ej: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}) con coordinación 6 (Yuhuan, 1991).

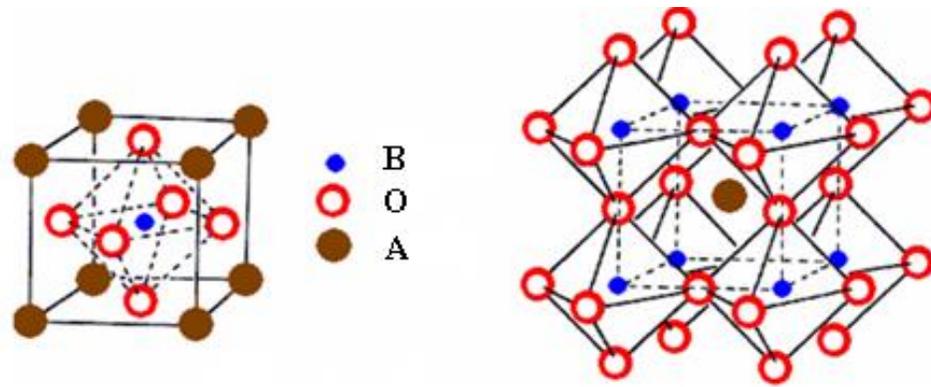


Figura 2. Celda unitaria cúbica tipo perovskita ABO_3 y red de los octaedros de oxígenos (Yuhuan, 1991).

La estructura perovskita de los materiales ferroeléctricos es cúbica (Figura 2) a temperatura por encima de la temperatura de Curie (fase paraeléctrica), por debajo de la cual puede cristalizar en diferentes estructuras como tetragonal, ortorrómbica, monoclinica y romboédrica (fase ferroeléctrica).

La estructura cristalina de la fase perovskita es extremadamente sensible a las variaciones de la composición y a las distorsiones (tensiones elásticas). De esta forma, cuando disminuye la temperatura, muchos compuestos con estructura perovskita pueden sufrir más de una transición de fase. La transición de fase más común en compuestos con estructura perovskita es del tipo displasiva (Zhong y Vanderbilt, 1995; Seshadri y Hill, 2001 y Ghosez *et al.*, 1995). Este tipo de transición es tipo martensítica, o sea son transformaciones sin difusión (composición producto = composición inicial), son reversibles, rápidas y durante la transformación los átomos sólo se desplazan pequeñas distancias de su posición inicial.

La mayoría de los compuestos ferroeléctricos actuales comercialmente importantes poseen variantes de la estructura cristalina perovskita simple donde los sitios cristalográficos A y B son ocupados por más de un catión. En general, tales compuestos de perovskitas complejas se conforman por la unión de dos o más perovskitas simples, por ejemplo, el compuesto ABO_3 mezclado con el compuesto CDO_3 conformando el compuesto $(AC)(BD)O_3$. Estas perovskitas complejas dan lugar a nuevas propiedades físicas que no necesariamente se observan en las perovskitas

simples originales. Por lo anterior se ha producido un gran número de estos compuestos complejos.

1.2.2. El niobato de potasio (KNbO₃)

Los materiales libres de plomo de estructura perovskita, con fórmula general, ANbO₃ (A = metales alcalinos) fueron propuestos en los años 50 y 60 (Ringgaard y Wurlitzer, 2005). Se sabe que el KNbO₃ y los compuestos relacionados muestran alta temperatura de Curie en $T_c = 435$ °C, y tienen buenas propiedades piezoeléctricas. Desde los primeros estudios sobre el equilibrio de fases en el sistema K₂CO₃-Nb₂O₅, se descubrió la formación de fases con diferentes proporciones de K/Nb distintas de 1:1, especialmente el sistema 2K₂O-3Nb₂O₅; lo que aunado a la gran volatilidad del K₂O por encima de 800 °C, representa uno de los problemas más grandes para la síntesis del KNbO₃ puro (Reisman y Holtzberg, 1955; Reisman *et al.* 1956 y Fluckiger y Arend, 1977). Para eliminar esto, se utilizó un proceso novedoso (Reisman *et al.* 1956) que consiste en disolver selectivamente las fases no perovskitas en una solución de carbonato de potasio (K₂CO₃) al 2% después de la calcinación. Alternativamente, la composición estequiométrica puede ser prensada en caliente (Heartling, 1967).

Tomando en cuenta que el sistema carbonato de potasio-óxido de niobio (K₂CO₃-Nb₂O₅) puede fácilmente formar fases indeseables si la proporción no es K/Nb 1:1 (Birol *et al.* 2005), es necesario controlar las condiciones de humedad, especialmente antes y después de la calcinación, debido a la naturaleza higroscópica del K₂CO₃ (Birol *et al.* 2005). Para obtener muestras densas y estables, Birol y sus colaboradores propusieron sinterizar en atmósfera libre de oxígeno. No obstante se continúan explorando métodos alternativos (Nazeri-Eshghi *et al.* 1990; Amini y Sacks, 1991 y Lu *et al.* 1998).

1.2.3. El niobato de sodio (NaNbO₃)

En los primeros estudios en NaNbO₃ realizados por Dungan y Golding en 1964 (Golding y Dungan, 1964), las fases perovskitas se prepararon por una vía convencional de estado sólido. Las mezclas de polvos de Na₂CO₃ y Nb₂O₅ fueron molidas en metanol, calcinadas a 950 °C por 16 h, y luego sinterizadas por encima de los 1400 °C durante 1h usando el método cerámico clásico. Sin embargo, el incremento de la volatilización

de las especies alcalinas llevó a una variación en la estequiometría del material sinterizado. Debido a esto, se han hecho grandes esfuerzos para preparar fases simples de polvos de Na_2CO_3 que permitan fácilmente la sinterización. El NaNbO_3 por otra parte es un antiferroeléctrico a temperatura ambiente (Jaffe *et al.* 1971). Por encima de la temperatura de Curie ($T_C = 630 \text{ }^\circ\text{C}$) es cúbico y sufre una serie de transiciones de fases a temperaturas inferiores a T_C .

1.2.4. El sistema $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ (KNN)

Las cerámicas obtenidas de mezclas de KNbO_3 y NaNbO_3 , cuyo diagrama de fase se muestra en la Figura 3, son difíciles de obtener con altas densidades mediante una sinterización convencional por varias razones (Jaffe *et al.* 1971; Jona y Shirane, 1993 y Kosec y Kolar, 1975). Entre ellas encontramos que la fase estable está limitada por la fase líquida del KNbO_3 a $1040 \text{ }^\circ\text{C}$ y del NaNbO_3 a $1420 \text{ }^\circ\text{C}$. Para la composición $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ las líneas del sólido y líquido se encuentran en $1140 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1280 \text{ }^\circ\text{C}$. Por esta razón no son posibles altas temperaturas de sinterización. Además, pequeños cambios en la estequiometría en la zona morfotrópica (ZM), a ambos lados de ésta (compuesto rico en sodio o rico en potasio), llevan a un cambio de la estructura. Un exceso de potasio pudiera ayudar al aumento de la densificación de la fase líquida, pero algunas de las fases que se forman son altamente higroscópicas, lo que lleva a una desintegración de la muestra cerámica una vez expuesta a la humedad. Las temperaturas de sinterización para el KNbO_3 están entre $950 - 1030 \text{ }^\circ\text{C}$ y para el NaNbO_3 entre los $1090 - 1120 \text{ }^\circ\text{C}$. Las mejores densidades reportadas para el KNbO_3 sin dopar y el NaNbO_3 están entre el 90 - 95% de la densidad teórica.

Los compuestos del sistema KNbO_3 - NaNbO_3 forman soluciones sólidas en todo el rango de composiciones siendo todas éstas de estructura ortorrómbica a temperatura ambiente (Jaffe *et al.* 1971; Shirane *et al.* 1954 y Tennery y Hang, 1968). Estudios térmicos y de difracción de rayos-X (DRX) mostraron fronteras entre las diferentes fases ortorrómbicas en 52.5%, 67.5%, 82.5% y 98% de NaNbO_3 (Tennery y Hang, 1968; Megaw y Wells, 1958; Ahtee y Glazer, 1974 y Ahtee y Hewat, 1978). Debe notarse que, aunque se denomine ortorrómbica, las soluciones sólidas muestran distorsiones monoclinicas en algunas décimas de grados (Tennery y Hang, 1968). El KNN presenta

alta temperatura de Curie ($T_C = 420 \text{ }^\circ\text{C}$), alta polarización remanente ($P_r = 33 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$) así como coeficiente piezoeléctrico con valores aceptables ($d_{33} = 80 \text{ pC}/\text{N}$), para muestras calcinadas al aire (Jaffe *et al.* 1971; Egerton y Dillom, 1959). Es por ello que el sistema KNN es considerado como uno de los candidatos más prometedores para cerámicas piezoeléctricas libres de plomo. En la Figura 3, se puede ver por ejemplo que, para el compuesto $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, la temperatura de Curie es mayor a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, la fase tetragonal se transforma a la fase ortorrómbica sobre los $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y a la fase romboédrica sobre los $-160 \text{ }^\circ\text{C}$.

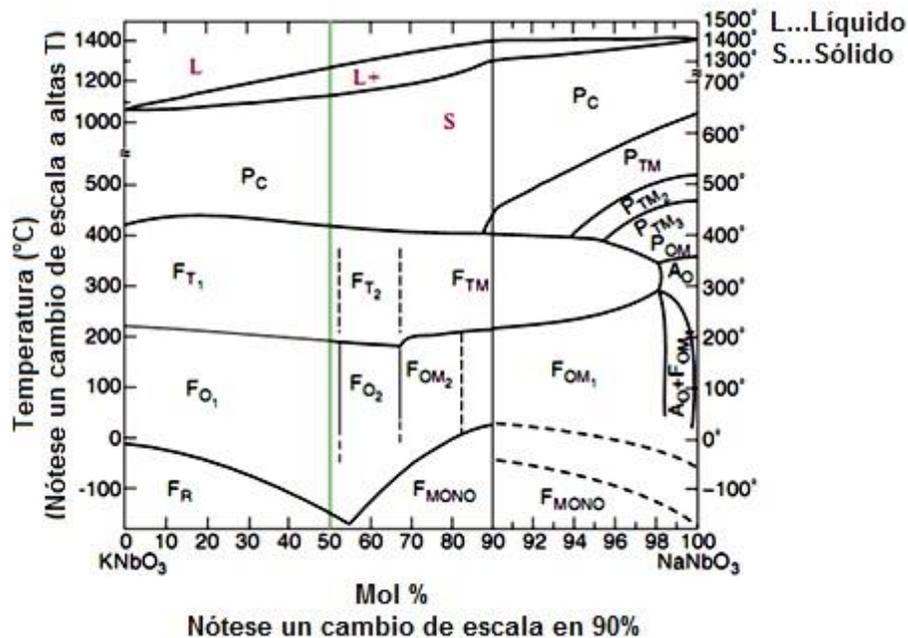


Figura 3. Diagrama de fase binario de $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ (FR - ferroeléctrico romboédrico con alto contenido de potasio, F_{MONO} - ferroeléctrico monoclinico, F_{O_1} - ferroeléctrico ortorrómbico, F_{O_2} - ferroeléctrico ortorrómbico, F_{OM_1} - ferroeléctrico ortorrómbico con campo aplicado en el NaNbO_3 puro, F_{OM_2} - ferroeléctrico ortorrómbico, F_{T_1} - ferroeléctrico tetragonal con alto contenido de potasio, F_{T_2} - ferroeléctrico tetragonal, F_{TM} - ferroeléctrico tetragonal obtenido con aditivos, AO - antiferroeléctrico ortorrómbico, P_C - paraeléctrico cúbico, P_{OM} - paraeléctrico ortorrómbico, P_{TM} - paraeléctrico tetragonal, P_{TM_2} - paraeléctrico pseudotetragonal, P_{TM_3} - paraeléctrico pseudotetragonal) (Jaffe *et al.* 1971).

El diagrama de fase del $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (denotado KNN) fue originalmente reportado por Ahtee y Glazer (1976) y muestra la frontera de fase morfotrópica (FFM) en $x = 0.5$ (línea verde en la Figura 3); a partir de este momento muchos investigadores se enfocaron en estudiar tal FFM (Biol *et al.*, 2006; Zhang *et al.* 2008 y Guo *et al.* 2004). Sin embargo, el concepto de FFM no debe ser confundido con el tipo de frontera de fase que normalmente se encuentra en los diagramas de fase, el cual es usualmente

dependiente de la temperatura (Baker y Thomas, 2009). En la vecindad de FFM se acentúan importantes propiedades físicas como la permitividad dieléctrica, el factor de acoplamiento electromecánico, los coeficientes piezoeléctricos y la polarización remanente. De acuerdo con Ahtee y Glazer (1976), la frontera en $x = 0.5$ contempla la simetría ortorrómbica (grupo espacial $Amm2$) en el lado rico en potasio y la simetría monoclinica (Pm) aparece en el lado rico en sodio (Figura 3). Estos grupos espaciales son subgrupos relacionados y se ha encontrado que el cambio de fase parece ser continuo, dentro de los límites de los cambios de composición discretos alcanzables durante la síntesis de la cerámica (Baker *et al.* 2009). Las investigaciones más recientes en este sistema se han enfocado a disminuir las altas temperaturas de la transición de fase ortorrómbica-tetragonal desde 200 °C hasta la temperatura ambiente mediante la adición de dopantes, debido a las facilidades de estudio y procesamiento de la fase tetragonal. Este cambio de fase se denomina frecuentemente transición de fase polimórfica (Shrout y Zhang, 2007; Zhang *et al.* 2007 y Du *et al.* 2008), lo que se refiere al cambio de forma de la celda unitaria. Para el $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ se reporta un valor de la constante piezoeléctrica d_{33} de 127 pCN^{-1} (Jaeger y Egerton, 1962), que es del mismo orden del valor reportado para el comercial PZT4 ($((Pz_{0.85}Ba_{0.15})_{0.9925}La_{0.005})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$) con $d_{33} = 200 \text{ pCN}^{-1}$. Ambos materiales pueden ser dopados para incrementar estos valores, como mostró Saito en su trabajo publicado en Nature en 2004 (Saito *et al.* 2004). Queda claro que el KNN es un candidato potencialmente bueno para sustituir al PZT y tiene, además, la ventaja de tener tres fronteras de fase reportadas que pudieran ser FFM en el diagrama de fase, lo que amplía con respecto al PZT las posibles zonas donde se incrementan las propiedades de interés de estos materiales (Ahtee y Hewat, 1976).

Según estudios de Baker y Thomas (2009) en la región $x = 0.3$ ocurre un cambio de la inclinación del octaedro de oxígeno, sugerida originalmente para el sistema KNN en las fases a temperatura ambiente y en las altas temperaturas. Esto podría ser de considerable interés con respecto a las propiedades físicas en esta composición. En este trabajo, además, se reportó por primera vez una transición de fase Ferroeléctrica - paraeléctrica a 250 °C la cual es, con certeza, de primer orden. Este tipo de transición es aquella en la que la polarización llega a cero en forma abrupta cuando pasa de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica. Matsubara *et al.* (2005) y Sel *et al.* (2008)

encontraron que añadir pequeñas cantidades de CuO aumenta en el proceso de sinterización, la densidad y las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas basadas en KNN.

Egerton y sus colaboradores reportaron las propiedades eléctricas del sistema $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ y determinaron que las constantes dieléctricas son relativamente bajas en un rango de composición grande (Egerton y Dillom, 1959). Para lograr elevar la densificación (~ 99% de la densidad teórica), se ha usado el prensado en caliente. En estas muestras se logra una alta $T_C = 420\text{ }^\circ\text{C}$, alto valor de $d_{33} = 160\text{ pC/N}$ y un alto valor del factor de acoplamiento electromecánico $k_p = 45\%$. Birol et al. (2006) prepararon muestras por el método de sinterización convencional en aire para obtener altas densidades por encima de un 95%, lo cual proporciona propiedades piezoeléctricas inferiores ($d_{33} = 110\text{ pC/N}$) que en aquellas obtenidas por el método de prensado en caliente (Birol et al. 2006). Otro método reportado, con mejores propiedades dieléctricas y piezoeléctricas que las preparadas por el método convencional, es por sinterización *spark plasma* ($d_{33} \sim 148\text{ pC/N}$) (Li et al. 2006 y Zhang et al. 2006). Como se mencionó anteriormente, otro método fue el desarrollado por Saito et al. los cuales obtuvieron cerámicas texturadas (LF3T, LF4T) con altos valores de $d_{33} \sim 416\text{ pC/N}$ (Saito y Takao, 2004). Las Figura 4 a) y b) tomada del artículo de Saito y Takao (2004) se grafican los valores de diferentes parámetros piezoeléctricos de cerámicas PZT y libres de plomo (LF, del inglés, lead free). La Tabla 1 muestra una comparación de las propiedades de los niobatos alcalinos (ANbO_3) obtenidos por diferentes métodos de procesamiento.

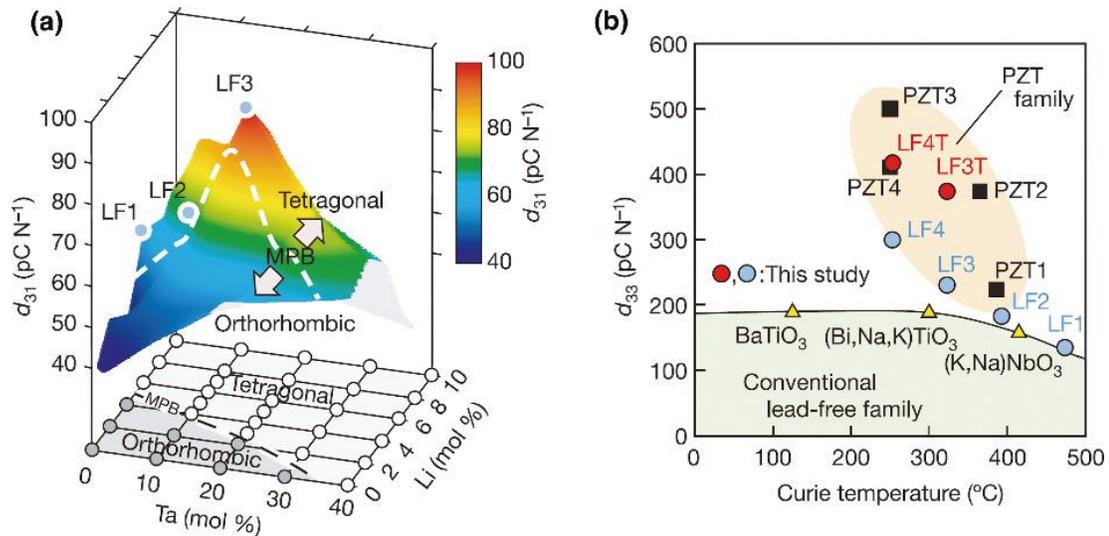


Figura 4. a) El coeficiente piezoeléctrico d_{31} a 25 °C como función del contenido de Li y Ta fue determinado para la cerámica $((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_x)(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$. Las composiciones de LF1, LF2 y LF3 son $(x, y) = (0.06, 0)$, $(x, y) = (0.04, 0.10)$ y $(x, y) = (0.03, 0.20)$ respectivamente. Nótese la FFM entre la fase ortorrómbica y tetragonal. El diagrama de fases fue determinado por DRX a 25 °C en muestras sinterizadas por el método convencional y la cerámica no polarizada, d_{31} fue determinado en la muestra polarizada a 5 kV/mm. b) Comparación del coeficiente piezoeléctrico d_{33} entre las cerámicas desarrolladas en el trabajo de Saito (LF) y las cerámicas convencionales (PZT) como función de la temperatura de Curie. LF4: $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$. LF3T y LF4T: cerámicas texturadas con las mismas concentración de LF3 y LF4 respectivamente. PZT1: $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, PZT2: $Pb_{0.988}(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.976}Nb_{0.024}O_3$. PZT3: (sin fórmula, disponible comercialmente), PZT4: $(Pz_{0.85}Ba_{0.15})_{0.9925}La_{0.005}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$. Los valores d_{33} fueron medidos en muestras polarizadas a 5 kV/mm (Saito y Takao, 2004).

Tabla 1. Comparación de las propiedades de niobatos alcalinos obtenidos por diferentes métodos de procesamiento.

Métodos de procesamiento	Densidad (ρ) g/cm ³	En % de la teórica	d_{33} (pC/N)	k_p
Sinterizada en aire $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (Jaeger y Egerton, 1962)	4.25	94.24	80	0.36
Sinterizada en aire $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (Kosec <i>et al.</i> 2004)	4.20	93.13	---	0.23
Sinterizada en aire $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (Birol <i>et al.</i> 2005)	4.30	95.30	110	0.39
Prensado en caliente $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (Jaeger y Egerton, 1962)	4.46	98.89	160	0.45
Método de crecimiento de grano (Saito y Takao, 2004)	---	---	416	---

1.2.5. Películas delgadas de KNN

La ausencia de progreso en la obtención de películas delgadas libre de plomo puede ser atribuido a los desafíos asociados con el depósito de películas de alta calidad. Esto es particularmente importante para las películas delgadas basadas en KNN porque contienen especies volátiles tales como K^+ y Na^+ , y aún más probable es que se tengan películas no-estequiométricas debido a que tales iones son ligeros, lo cual propicia el llamado “problema de termalización” además de las complicaciones asociadas con la volatilización. Varios reportes muestran una pérdida considerable de Na^+ y K^+ en películas crecidas por las técnicas de ablación láser (PLD, por sus siglas en inglés de pulsed laser deposition) y por erosión iónica (conocida por sputtering en inglés) (Zhu *et al.* 2005 y Shen *et al.* 2006). Por otra parte, la pérdida de las especies alcalinas promueve una mayor conductividad eléctrica de la película, lo que limita significativamente su rendimiento ferroeléctrico. Por lo tanto, el desarrollo de películas delgadas libres de plomo, especialmente películas delgadas basadas en KNN, requiere un control minucioso de los parámetros de depósito.

Las películas delgadas basadas en KNN han sido fabricadas utilizando diferentes técnicas, tales como la deposición por erosión iónica, la deposición química en fase vapor (CVD), el depósito de sol-gel y el depósito por ablación láser. (Cho y Grishin, 1999; Tanaka *et al.* 2006; Saito *et al.* 2005; Tanaka *et al.* 2007; Wang *et al.* 2002; Wang *et al.* 1998 y Saito y Wada, 2004). Muchos trabajos anteriores han reportado la pérdida de los elementos alcalinos durante el uso de las técnicas mencionadas en la obtención de películas delgadas (Saito y Wada, 2004; Zaldo *et al.* 1994 y Nakashima *et al.* 2007). Preservar el potasio y el sodio estequiométricamente y evitar la formación de fase pirocloro resultan ser los principales retos en el desarrollo de las películas delgadas. Para superar el problema elemental de las pérdidas de los elementos alcalinos, se propuso que una cantidad en exceso de los mismos sea adicionada en los materiales precursores (Ahn *et al.* 2009).

El depósito por ablación láser de películas delgadas fue una de las técnicas más populares para fabricar películas delgadas basadas en KNN debido a la versatilidad de la técnica, la facilidad de procesamiento y a la mejor conservación de la estequiometría (Cho y Grishin, 1999; Saito *et al.* 2005; Saito y Wada, 2004; Zaldo *et al.* 1994 y Ahn *et*

al. 2009). Con esta técnica, se reportó por primera vez un lazo de histéresis (polarización ferroeléctrica (P) vs. campo eléctrico (E)) con un valor de la polarización remanente, P_r , de $\sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Cho y Grishin, 1999). El efecto de la presión parcial de oxígeno (P_{O_2} en lo sucesivo) durante el crecimiento de películas usando PLD, en las propiedades físicas de las películas basadas en plomo, ha demostrado ser un parámetro crítico para la supresión de la volatilización del Pb y correspondientemente se asegura la estequiometría adecuada de oxígeno (Fujita *et al.* 2000; Lee *et al.* 1992; Grabowski *et al.* 1991 y Wu *et al.* 2000). Cho *et al.* (2000). demostraron que la disminución de la P_{O_2} llevó a la formación de la fase pirocloro en películas de KNN y propuso la termalización como fenómeno subyacente, sin hacer referencia al efecto de la P_{O_2} en la fase de equilibrio gas-sólido en el marco de la preservación de la estequiometría de la película.

Además, existen varios reportes en la literatura que muestran el desarrollo de películas delgadas basadas en KNN crecidas sobre varios sustratos por la técnica de erosión iónica (Shibata *et al.* 2008; Lee *et al.* 2008 y Wu y Wang, 2009). Shibata *et al.* reportaron películas epitaxiales de KNN sobre sustratos de Pt/MgO con un coeficiente piezoeléctrico transversal $e_{31}(d_{31}/s_{11})$ de $3.6 \text{ C}/\text{m}^2$. Este valor de e_{31} es menor que el obtenido en películas delgadas policristalinas crecidas sobre sustratos Pt/SiO₂/Si (con $e_{31} = 5.5 \text{ C}/\text{m}^2$), lo cual se atribuye a la calidad epitaxial de las películas. Del mismo modo, el valor de la constante dieléctrica fue más alto para las películas policristalinas sobre el sustrato Pt/SiO₂/Si en comparación con el sustrato de Pt/MgO, siendo 598 y 185, respectivamente (Shibata *et al.* 2008). El efecto del recocido posterior al depósito de películas delgadas de KNN depositadas por erosión iónica - RF, sobre sustratos Pt/Ti/SiO₂/Si, fue estudiado a varias temperaturas por Lee *et al.* (2008). En este caso, el recocido incrementó significativamente la polarización comparando con los valores obtenidos para películas in situ. La película recocida a 700 °C exhibió una estructura perovskita ortorrómbica con un valor alto en $P_r = 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $E_c = 90 \text{ kV}/\text{cm}$. Los resultados de DRX indicaron que la cristalinidad de las películas presentó picos anchos y la rugosidad de la superficie mejoró con el aumento de la temperatura de recocido. Por su parte, Wu *et al.* estudiaron las transiciones de fase y el comportamiento eléctrico en películas de 300 nm ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$) depositadas sobre el sistema SrRuO₃/SrTiO₃(100) por erosión iónica - RF y se observó una fuerte orientación

preferencial de la dirección [100]. Las temperaturas de transición de fase, presentaron valores menores a los reportados en cerámicas, esto es, a 120 °C para la transición ortorrómbica - tetragonal (T_{o-t}) y 310 °C para la transición tetragonal - cúbica (T_c). La P_r de 12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ se observa hasta los 10^9 ciclos de conmutación sin fatigas en la película de KNN. La constante dieléctrica de 452 a 1 kHz es mayor que la constante de 417 para el cerámico; Además, la película presenta una pérdida dieléctrica del 1,7% comparado con los valores del 2 al 3% para la cerámica; además, se observó en las películas un incremento de la polarización, este último está relacionado con la presencia de la orientación preferencial <100> en las películas. Por otra parte, las vacancias de oxígeno se mostraron involucradas en el proceso de conducción de la película de KNN, con una energía de activación de 0.93 eV, cerca del valor promedio de 1 eV para la mayoría de las películas delgadas de óxido (Wu y Wang, 2009).

Con base en la literatura existente sobre películas delgadas libres de plomo y con la experiencia del grupo de Ferroeléctricos del CNYN, en este trabajo se pretende desarrollar materiales libres de plomo que puedan sustituir al PZT en el mercado ferroeléctrico, reduciendo de esta manera la contaminación por plomo.

1.3. Hipótesis

A partir de un control estricto de las condiciones de depósito, empleando la técnica de depósito por erosión iónica, se podrán crecer películas delgadas de niobato de sodio y potasio dopado con lantano (KNNLa) de alta cristalinidad que exhiban buenas propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Determinar las condiciones óptimas para la obtención de películas delgadas del compuesto ferroeléctrico niobato de sodio y potasio dopado con lantano (KNNLa), con composición dentro de la zona morfotrópica, empleando la técnica de depósito por erosión iónica, y realizar la caracterización estructural y de las propiedades físicas.

1.4.2. Objetivos específicos

1. Optimizar los parámetros de depósito (presiones parciales, temperaturas, potencia, tiempos, etc.) así como determinar regímenes de recocidos, tipo de sustrato (incluyendo electrodos inferiores), orientación cristalográfica, entre otros factores, que permitan obtener películas delgadas de KNN reproducibles, de alta calidad cristalina.
2. Caracterización de las propiedades morfológicas, estructurales y de la composición química de las películas obtenidas empleando las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de fuerza atómica (MFA), espectroscopía de energía dispersiva (EED), entre otras.
3. Estudio de las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas de las películas delgadas obtenidas empleando la técnica de espectroscopía de impedancia y estudiando las respuestas en función de la frecuencia y el campo eléctrico así como las técnicas de análisis de la ferroelectricidad utilizadas por el Grupo de Ferroeléctricos del CNyN.

Capítulo 2. Método de preparación y técnicas de caracterización de cerámicas y películas delgadas

En el presente capítulo se presenta la técnica de depósito por erosión iónica y las condiciones establecidas para el crecimiento de las películas delgadas de $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}NbO_3$. Se hace también una breve descripción de las técnicas de caracterización estructural, morfológica, composición química, así como las técnicas para caracterizar las propiedades físicas como permitividad, pérdidas dieléctricas, histéresis ferroeléctrica, piezoelectricidad y estructura de dominios que serán empleadas durante el proceso de desarrollo del proyecto.

2.1. Técnicas de obtención de las películas delgadas de $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}NbO_3$ (KNNLa)

Entre las técnicas de depósito y crecimiento de películas delgadas que cumplen con las ventajas de bajo costo, fácil instalación y depósito sobre grandes áreas, se encuentran las técnicas de depósito por erosión iónica, el depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés, chemical vapor deposition), el depósito químico por sol-gel y el depósito por ablación láser. (Cho y Grishin, 1999; Tanaka *et al.* 2006; Saito *et al.* 2005; Tanaka *et al.* 2007; Wang *et al.* 2002; Wang *et al.* 1998 y Saito y Wada, 2004). De entre todas las anteriores, la técnica de erosión iónica es atractiva por su versatilidad y su gran potencial de aplicación en la industria.

2.1.1. Erosión iónica

La técnica de erosión iónica consiste en arrancar partículas de un blanco para posteriormente depositarlas sobre un sustrato. El proceso básico (Figura 5) es el siguiente: un blanco que es el material, el cual se desea depositar, está colocado en el cátodo. El sustrato es el cuerpo donde se formará la película, se coloca arriba del blanco y junto con el porta-sustrato constituye el ánodo. El blanco y el sustrato están separados cierta distancia dependiendo de la configuración y las mejores condiciones de depósito. Para empezar el proceso de depósito, se crea un vacío de la cámara de hasta 10^{-6} Torr. Después se introduce un gas que puede ser argón (Ar), oxígeno (O_2),

nitrógeno (N_2) o una mezcla de ellos, entre otros, con los cuales se crea el plasma que permitirá el arranque de los átomos del blanco. Comúnmente se usa argón pues es un gas noble que no reacciona fácilmente con el material que se va a depositar. El proceso de formación de plasma ocurre en todas partes dentro la cámara. Posteriormente los iones cargados positivamente del plasma se aceleran sobre el cátodo y arrancan los átomos de la superficie del blanco, estos átomos se van a depositar en el sustrato y generan más electrones libres por transferencia de energía. Los electrones libres adicionales alimentan la formación de iones y la continuación del proceso de formación del plasma.

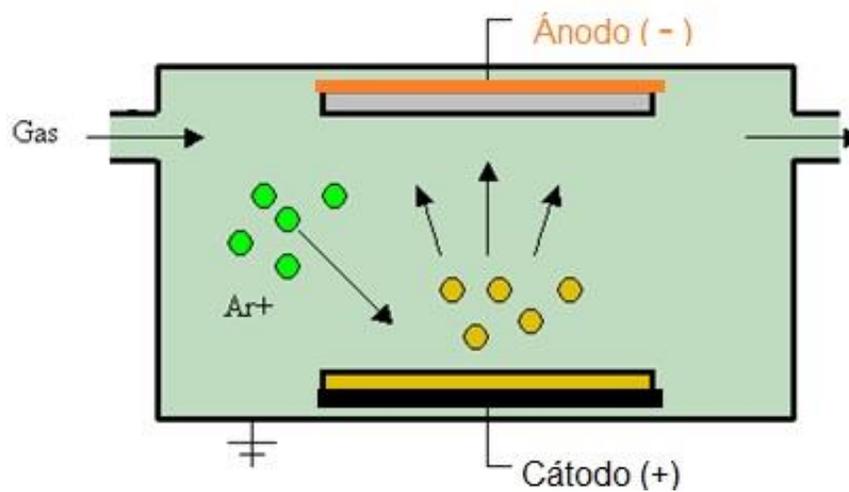


Figura 5: Procesos de erosión iónica.

2.1.2. Erosión iónica empleando un magnetrón

La técnica de erosión iónica según el esquema de la Figura 5 ha demostrado ser una técnica útil en el depósito de películas delgadas. Sin embargo, esta configuración presenta dos grandes problemas: - la velocidad de depósito es lenta, y el bombardeo de electrones al sustrato es extenso lo cual puede causar un sobrecalentamiento y daños estructurales.

El desarrollo de erosión iónica con magnetrón se ocupa de ambos problemas simultáneamente. Mediante el uso de imanes detrás del cátodo se pueden atrapar a los electrones libres en un campo magnético directamente sobre la superficie del blanco como se puede ver en la Figura 6. Este campo hace viajar electrones en espiral a lo largo de las líneas del flujo magnético cerca del blanco en lugar de ser atraído hacia el

sustrato. La ventaja de esto es que el plasma está confinado a un área cerca del blanco, sin causar daños a la película fina que se está formando. Además, los electrones viajan una distancia más larga, lo que aumenta la probabilidad de ionizar más átomos de argón. Este aumento en iones disponibles aumenta significativamente la velocidad a la que el blanco se erosiona y posteriormente es depositado sobre el sustrato.

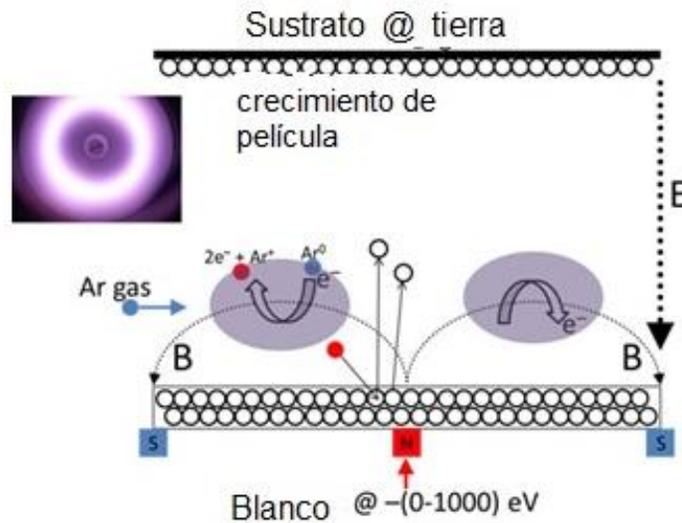


Figura 6. Esquema de un dispositivo de erosión iónica tipo magnetrón en régimen de RF.

2.1.3. Obtención del blanco de KNNLa

Entre los métodos más utilizados para la obtención de polvos para la fabricación de los materiales cerámicos se encuentra el método sol-gel. En general, el proceso del sol-gel implica la transición de un sistema de un líquido "sol" (de una suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño suficientemente pequeño para permanecer en suspensión gracias al movimiento Browniano) en una fase sólida del "gel" (sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Las ventajas de esta técnica son: control de la pureza de los reactivos, del grado homogeneidad de la mezcla de precursores, y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas); la posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales con propiedades muy controladas; el poder preparar a temperaturas bajas, materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

El blanco cerámico de $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}NbO_3$ (KNNLa) se fabricó previamente en el CNYN de la UNAM en Ensenada empleando el método de sinterizado tradicional a partir de polvos obtenidos por el método sol-gel usando los precursores alcalinos y un agente gelatinante. Dado que algunos de los reactivos utilizados reaccionan violentamente con la humedad atmosférica, todo el proceso se realiza en una atmósfera de nitrógeno. El acetato de sodio (CH_3COONa), acetato de potasio (CH_3COOK), acetato de lantano ($(CH_3CO_2)_3La$), niobio penta-etóxido ($Nb(OCH_2CH_3)_5$), 2-metoxietanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$) y acetilacetona ($CH_3COCH_2CH_2OH$) se utilizaron como materiales de partida. Para compensar las pérdidas de los metales alcalinos, se añadieron 0-20 mol% cantidades excesivas de productos químicos alcalinos para las soluciones precursoras. A continuación, la solución mixta se calentó a reflujo durante 3 h y se concentró para dar una solución homogénea 0,3 Molar. (Vendrell *et al.* 2012)

2.1.4. Configuración del sistema de depósito de películas delgadas por erosión iónica

2.1.4.1. Sustratos utilizados para el depósito de KNNLa

Para nuestro trabajo, se consideró primeramente el uso de sustratos de silicio para encontrar las condiciones óptimas de depósito de KNNLa. El silicio además de ser el material más usado como sustrato en la industria electrónica, es relativamente barato con respecto a sustratos monocristalinos. Sin embargo, la superficie donde se depositan las películas para este estudio no es silicio puro sino se encuentra en forma de dióxido de silicio y de silicatos complejos que no son conductores. Por esta razón es necesario depositar un material que tenga propiedades conductoras para formar el electrodo inferior que en el trabajo posterior permita la caracterización eléctrica y dieléctrica del material obtenido. Para esto, en nuestro trabajo utilizamos el rutenato de estroncio ($SrRuO_3$) como electrodo inferior debido a su buena conductividad, su buena afinidad al sustrato de Si y además tienen los parámetros de red: $a = 5.560 \text{ \AA}$, $b = 5.560 \text{ \AA}$ y $c = 7.860 \text{ \AA}$ (acorde con la carta JCPDS No. 00-025-0912) muy similares a los del KNNLa, lo que favorece el crecimiento de películas con buena cristalinidad.

Además en el trabajo se usan también monocristales de titanato de estroncio ($SrTiO_3$) dopado con niobio (Nb), con orientaciones [100] y [110] que funciona a su vez como

electrodo inferior debido a que es un conductor y a su excelente orientación cristalina lo cual favorece el crecimiento preferencial de la película.

Antes de comenzar con la fabricación de películas delgadas de KNNLa, es necesario identificar ciertas características de los sustratos a utilizar; como son los patrones de difracción de rayos X, conocer los ángulos en los cuales ocurre la difracción para cada orientación cristalina.

En las Figuras 7 a) y 7 b) se muestran los difractogramas de los sustratos $\text{SiO}_x/\text{Si}[100]$ con los planos (200) y (400) en condición de difracción, y $\text{SiO}_x/\text{Si}[111]$ con el plano (111). Los resultados corresponden con la base de datos JCPDS No. 00-027-0402. Las Figuras 8 a) y 8 b) muestran los difractogramas de los sustratos $\text{STO:Nb}[100]$ con los planos (100), (200) y (300) en condición de difracción, y $\text{STO:Nb}[110]$ con los planos (110) y (220).

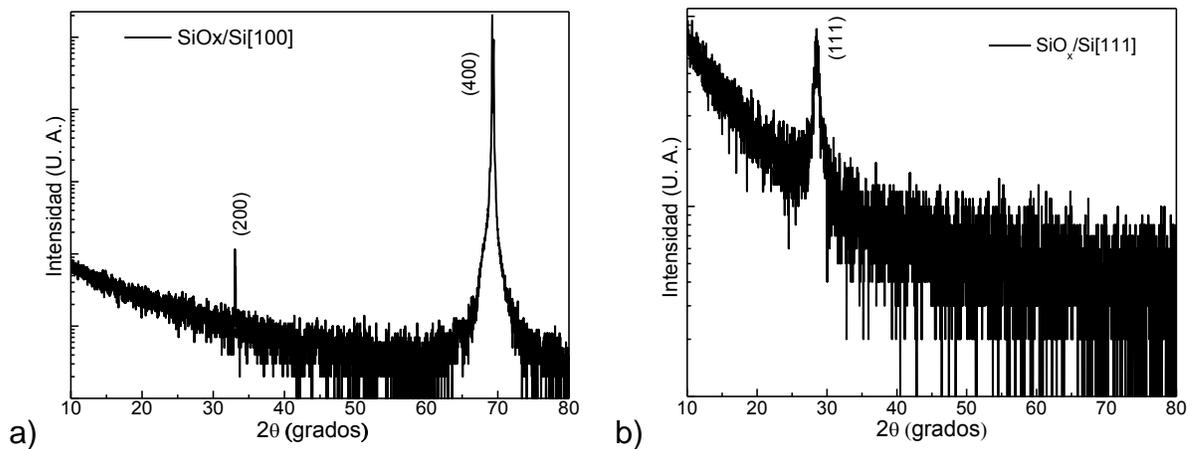


Figura 7: Patrones de DRX de los sustratos a) $\text{SiO}_x/\text{Si}[100]$ y b) $\text{SiO}_x/\text{Si}[111]$.

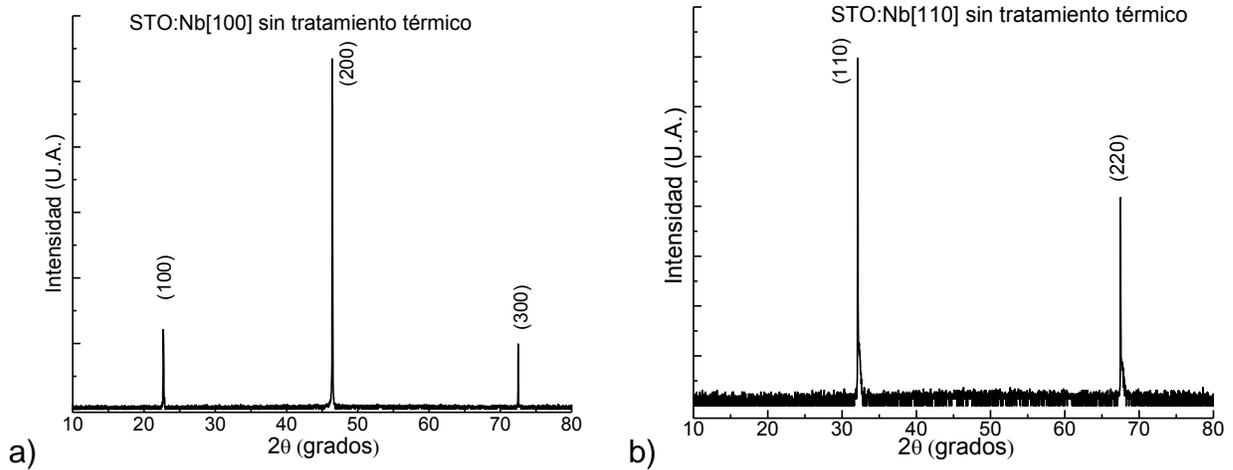


Figura 8. Patrones de DRX de los sustratos de a) STO:Nb[100] y b) STO:Nb[110].

En la Tabla 2, se ilustran los datos cristalográficos de los sustratos empleados para el depósito de las películas delgadas KNNLa.

Tabla 2. Características cristalográficas de los sustratos de silicio (Si) (JCPDS No. 00-027-1402) y de SrTiO₃(STO) (JCPDS No. 01-089-4934)

Sustratos	Sistema	Grupo espacial	Parámetro de red (Å)	DRX	
				Ángulo 2θ (°)	Plano
Si[100]	Cúbica	Fd-3m No. 227	5.4309	30.070	(200)
Si[111]				69.132	(400)
SrTiO ₃ [100]	Cúbica	Pm-3m No. 221	3.9070	22.742	(100)
SrTiO ₃ [110]				46.447	(200)
				72.524	(300)
				32.380	(110)
				67.787	(220)

En la Figura 9 se muestran imágenes de microscopía de fuerza atómica (MFA) de los sustratos de STO:Nb con orientaciones [100] y [110], cuyas superficies son considerablemente planas. Los valores promedio de los tamaños de grano y rugosidad se reportan en la Tabla 3.

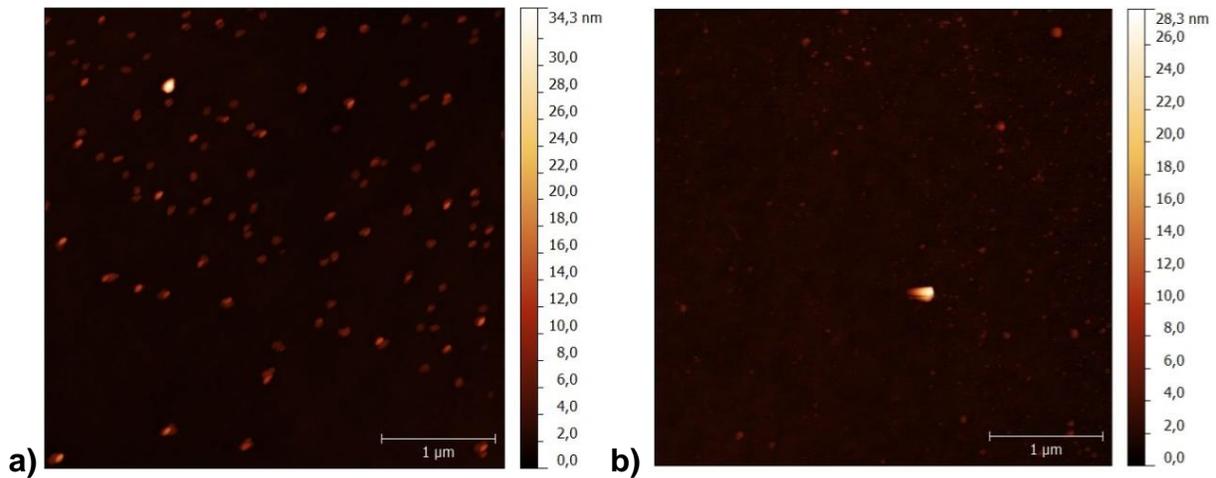


Figura 9: Imágenes de MFA de los sustratos de a) STO:Nb[100] y b) STO:Nb[110]

Tabla 3. Valores promedio de los tamaños de grano y de la rugosidad de los sustratos de SrTiO₃.

Sustrato	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad (nm)
SrTiO ₃ :Nb[100]	1.72 ± 0.10	0.21 ± 0.12
SrTiO ₃ :Nb[110]	1.79 ± 0.03	0.22 ± 0.03

2.1.4.2. Establecimiento de las condiciones de depósito de las películas de KNNLa sobre el sustrato de SiO_x/Si[111].

Para obtener las películas de KNNLa de forma reproducible y de alta calidad cristalina se realizaron una serie de pruebas depositando primero sobre sustratos de SiO_x/Si[111]. Se utilizó este sustrato debido a la utilidad que tiene en la industria electrónica y a su bajo precio. En la Figura 10 se muestra el esquema del sistema KNNLa/SiO_x/Si[111] y en la Tabla 4 se muestran las condiciones de depósito.

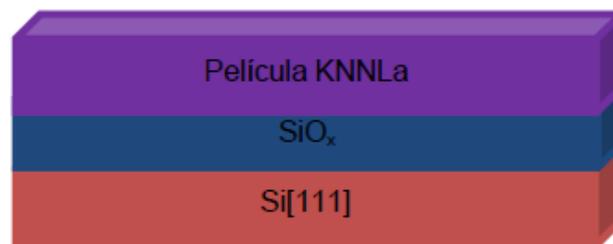


Figura 10. Esquema de la estructura del sistema que incluye la película delgada KNNLa sobre el sustrato de SiO_x/Si(111).

Tabla 4. Las condiciones de depósito por erosión iónica para obtener las películas de KNNLa/SiO_x/Si[111].

Condiciones de depósito	Parámetros de depósito				
Tipo de sustrato	SiO _x /Si[111]				
Blanco	KNNLa				
Distancia entre el blanco y el sustrato (cm)	5				
Presión de vacío base (Torr)	4 x 10 ⁻⁵				
Presión parcial Ar/O ₂ (4:1) (mTorr)	20				
Temperatura del sustrato (°C)	500, 525, 550, 575, 600	575	575	550, 575, 600	550, 565, 575, 585, 600
Potencia RF (W)	120	80, 120, 150, 175, 200, 225	200	200	175
Tiempo de depósito (hora)	1	3	0.5, 1, 2, 3	1	1

2.1.4.3. Establecimiento de las condiciones de depósito de electrodos inferiores de SrRuO₃ sobre SiO_x/Si[100].

Para la caracterización de las propiedades físicas de las películas delgadas KNNLa es necesario fabricar capacitores en donde el dieléctrico es la película de KNNLa y sus electrodos son películas delgadas de materiales conductores que en nuestro trabajo, como primer caso, se empleó el SrRuO₃ depositados sobre sustratos de SiO_x/Si[100] (SRO/SiO_x/Si[100]) como se ilustra en la Figura 11.

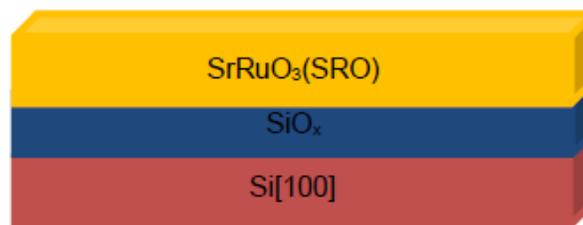


Figura 11. Esquema de la estructura del sistema SRO depositado sobre sustrato SiO_x/Si[100].

Para el depósito de películas SRO/SiO_x/Si[100] por erosión iónica, se empleó una cámara de alto vacío con un cañón MAK de 2 pulgadas de diámetro y un calefactor de alta temperatura US-MeiVac de 2 pulgadas de diámetro con un voltaje de operación de 45V-10A.

Con el empleo del equipo descrito anteriormente y un blanco cerámico de rutenato de estroncio, cuya estructura cristalina se identifica con la ficha cristalográfica experimental PDF-430472 con fórmula química SrRuO₃, se depositaron electrodos formados por este óxido conductor sobre Si [100].

La estructura cristalina del blanco de SrRuO₃ presenta una red ortorrómbica con la simetría del grupo espacial *Pnma* (No. 62) y con parámetros de red $a = 5.573 \text{ \AA}$, $b = 7.856 \text{ \AA}$ y $c = 5.538 \text{ \AA}$.

Para establecer las condiciones del depósito de SRO sobre SiO_x/Si[100], se realizaron una serie de depósitos por erosión iónica que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Las condiciones de depósito por erosión iónica de los electrodos inferiores de SRO/SiO_x/Si[100].

Condiciones de depósito	Parámetros de depósito
Tipo de sustrato	SiO _x /Si[100]
Blanco	SrRuO ₃
Distancia entre el blanco y el sustrato (cm)	5
Presión de vacío base (Torr)	3.5×10^{-5}
Presión del trabajo Ar (mTorr)	10
Temperatura del sustrato (°C)	400, 425, 450, 475, 500, 550,600
Potencia RF (W)	150
Tiempo de depósito (hora)	1

2.1.4.4. Las condiciones de depósito de las películas de KNNLa sobre sustratos de SRO/SiO_x/Si[100], SrTiO₃:Nb[100], y SrTiO₃:Nb[110].

Con el objetivo de estudiar las propiedades físicas de las películas de KNNLa, se depositó KNNLa sobre los electrodos inferiores SRO/SiO_x/Si[100], SrTiO₃:Nb[100] (STO:Nb[100]) y SrTiO₃:Nb[110] (STO:Nb[110]) como se ve en la Figura 12 con las condiciones iniciales empleadas en la Tabla 6; se emplearon las mismas condiciones

de depósito para las tres películas KNNLa/SRO/SiO_x/Si[100], KNNLa/STO:Nb[100] y KNNLa/STO:Nb[110].

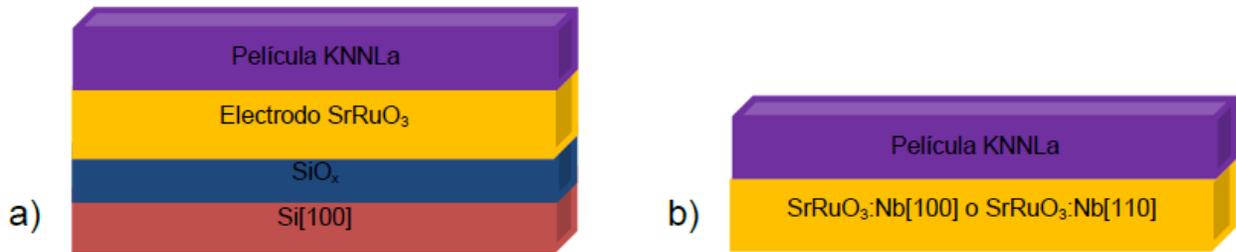


Figura 12. Esquema de la estructura de los sistemas del KNNLa depositado sobre sustratos de a) SRO/SiO_x/Si[100] y b) STO:Nb[100] o STO:Nb[110].

Tabla 6. Las condiciones de depósito por erosión iónica para obtener las películas de KNNLa/SRO/SiO_x/Si[100], KNNLa/STO:Nb[100] y KNNLa/STO:Nb[110].

Condiciones del depósito	Parámetros de depósito
Sustratos	SRO/SiO _x /Si[100] STO:Nb[100] STO:Nb[110]
Blanco	KNNLa
Distancia entre el blanco y el sustrato (cm)	5
Presión de vacío base (Torr)	4×10^{-5}
Presión del trabajo Ar/O ₂ (4:1)(mTorr)	20
Temperatura del sustrato (°C)	585
Potencia RF (W)	175
Tiempo de depósito (hora)	1

2.2. Técnica de caracterización microestructural

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La estructura de un patrón de difracción típico puede ser descrita por las siguientes componentes: posición, intensidad y forma de las múltiples reflexiones de Bragg. De las posiciones de los picos se puede realizar un análisis cualitativo de fase, conocer las dimensiones de la celda y el sistema cristalino de la estructura. Del ancho y la forma de los picos se puede obtener el dominio de coherencia y las microtensiones de la muestra. Mediante las intensidades de los máximos se puede realizar un análisis

cuantitativo de fase y determinar las posiciones de los átomos a partir del factor de estructura. (Pechasky y Zavalij, 2005 y Cullity, 1967)

Para el análisis de las fases cristalinas presentes en el blanco cerámico, se empleó la técnica de difracción de rayos X a temperatura ambiente empleando un difractómetro de rayos X para polvos del CNYN (Figura 13 a)), en configuración Bragg-Brentano (Figura 13 b)) marca Philips X'pert Pro MPD con un detector PW3011, radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$), y un potencial de 45 kV y 40 mA. Los espectros se realizaron de 10° a 80° en 2θ , con un paso de 0.02° y un tiempo por paso de 0.5 s.

Para el análisis de las fases cristalinas presentes en las películas obtenidas, se empleó la técnica de difracción de rayos X a temperatura ambiente empleando el difractómetro de rayos X para películas del CNYN, Panalytical X'pert Pro MPD (Figura 13 c)). La radiación es igualmente $\text{CuK}\alpha$ a 45 kV y 40 mA, pero en este caso se emplea un monocromador de Ge (220) que elimina la componente $\text{K}\alpha_2$ establece la longitud de onda a $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.54058 \text{ \AA}$. Los espectros se realizaron de 10° a 80° en 2θ , con un paso de 0.02° y un tiempo por paso de 0.5 s.

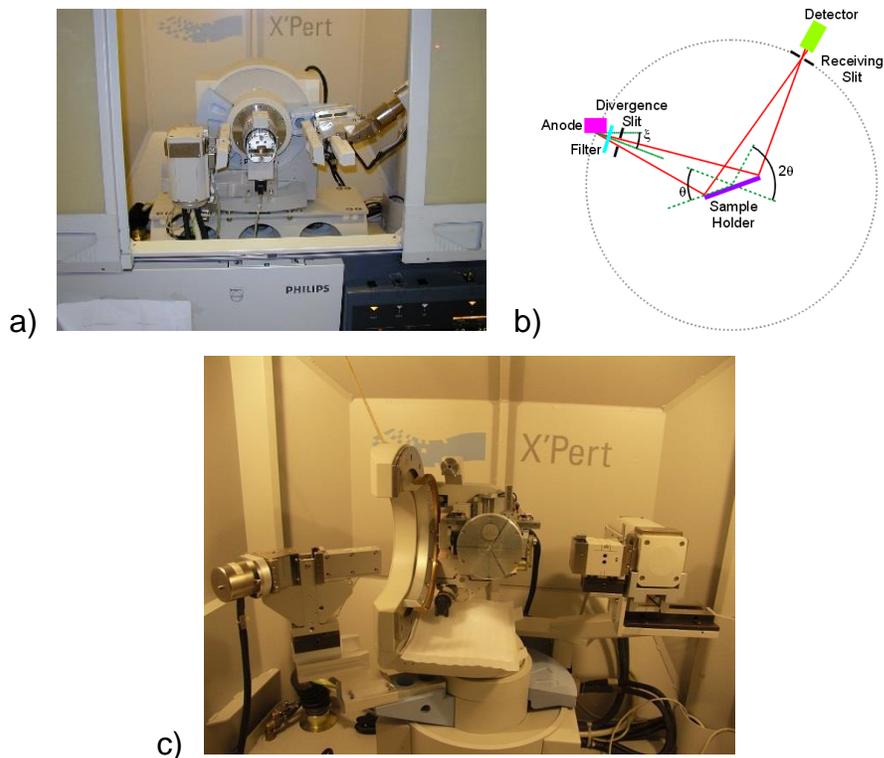


Figura 13. a) Equipo de difracción de rayos-X Philips X'pert Pro MPD , b) la geometría de Bragg-Brentano y c) equipo de difracción de rayos-X Panalytical X'pert Pro MPD.

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido MEB (Figura 14 a)) (SEM, por sus siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy) se utiliza para observar la microestructura de los materiales orgánicos e inorgánicos, identificando las fases presentes (en caso de existir más de una) y las características de cada una de ellas, como son tamaño de grano, distribución de tamaño de grano y morfología.

Para este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5300 (Figura 14 b)) que tiene acoplado un detector de electrones secundarios, con resolución nominal de 5 nm. Se puede lograr un amplio rango de aumentos (de 35X a 200000X) y no es necesario que la superficie esté pulida.

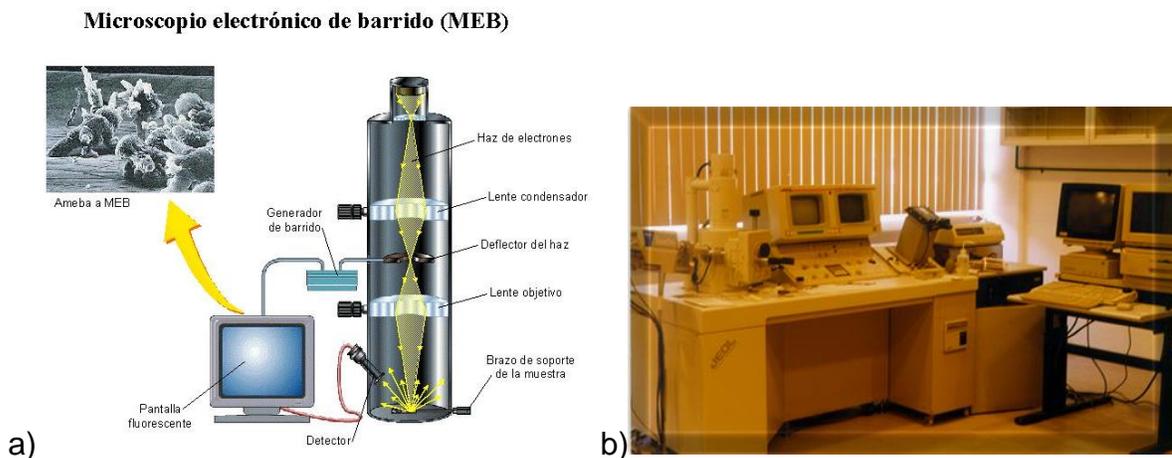


Figura 14. a) Funcionamiento del MEB, b) equipo MEB utilizado, un JEOL JSM-5300.

2.2.3. Espectroscopía por energía dispersiva (EED)

El análisis EED es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental (en por ciento atómico y/o en por ciento en peso) de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. El material de muestra es bombardeado con electrones de un MEB y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Esta técnica está acoplada al MEB descrito anteriormente.

2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En este tipo de microscopio se produce el haz de electrones en un filamento de tungsteno, que funciona como cátodo. Los electrones se condensan mediante electroimanes y se focalizan sobre una sección de tejido. Las secciones de tejido deben ser muy finas y se denominan ultrafinas (de unas decenas de nanómetros) para permitir que sean atravesadas por los electrones. Aquellos que consigan atravesar el tejido chocarán contra una pantalla fluorescente que emitirá un destello luminoso tras cada choque. Esa imagen emitida por la pantalla fluorescente es la que podemos observar nosotros. Por ello las imágenes observadas con el microscopio electrónico son siempre en blanco y negro, aunque posteriormente se pueden colorear con un ordenador. (Figura 15 a)). La Figura 15 b) muestra la imagen del equipo MET JEOL JEM-2010 utilizado.

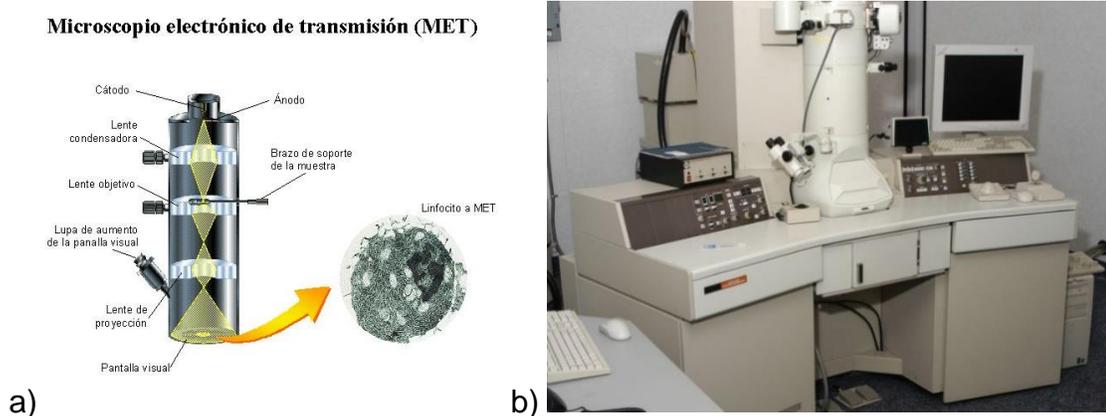


Figura 15. a) Funcionamiento del MET, b) equipo MET utilizado, un JEOL JEM-2010.

2.2.5. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

La microscopía de fuerza atómica (MFA) se ha convertido en la técnica líder dentro de las técnicas de barrido con sonda. Sus posibilidades únicas como técnica de caracterización en la escala nanométrica y micrométrica han sido ampliamente reconocidas en la industria de los semiconductores y del almacenamiento electrónico.

El equipo de MFA (Figura 16 a)) está constituido de los siguientes elementos: el escáner, la punta o cantilever y el sistema control y retroalimentación. El escáner tiene forma de tubo y es de material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones

como respuesta de un voltaje aplicado a sus electrodos. El tipo de punta y de soporte de la misma viene directamente condicionado por la muestra y el modo de operación. En la Figura 16 b) se muestra el esquema del funcionamiento de un MFA. El láser incide sobre la punta de barrido. A medida que se hace el barrido correspondiente, se producirá una deflexión del cantilever que se traducirá en un cambio en la posición de incidencia del láser en el fotodetector. En un MFA, se distinguen tres modos de operación básicos que son: el modo de contacto, el modo de contacto intermitente o "tapping" y el modo de no-contacto.

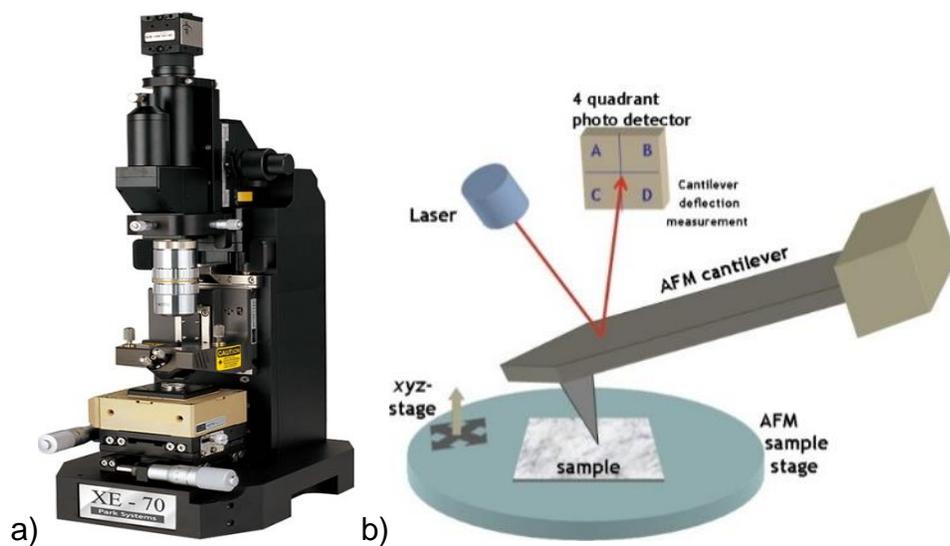


Figura 16. a) Equipo de MFA utilizado, b) esquema del funcionamiento y del proceso de medición de un MFA.

En el modo de operación por contacto en el MFA se puede aplicar un campo eléctrico el cual se usa para realizar la microscopia de piezo-fuerza (MPF). El principio de funcionamiento del MPF consiste en que los dominios ferroeléctricos responden a un campo eléctrico con una deformación característica, en una magnitud característica y en un sentido dado. En el MPF se aplica un voltaje AC al cantiléver, que actúa como electrodo superior móvil, acoplado a la superficie ferroeléctrica (piezoeléctrica) a través de un contacto nanomecánico como se ilustra en la Figura 17.

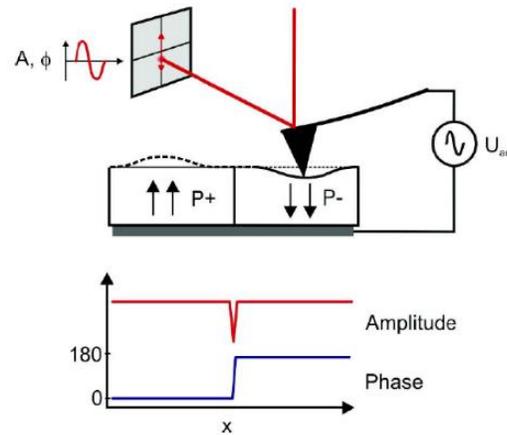


Figura 17: Principio de operación en la configuración de un MPF: un voltaje AC es aplicada entre punta y muestra, mientras que los dominios piezoeléctricos se expanden o se contraen según el signo del voltaje y la orientación del dominio, el cual da una respuesta en fase para P+ y una respuesta fuera de fase para P-. La respuesta en amplitud es independiente de la dirección de la polarización del dominio.

2.3. Técnicas de caracterización de las propiedades físicas

Es menester señalar en este momento que todas las medidas de caracterización de las propiedades físicas descritas en este epígrafe fueron realizadas en una estación de micromanipuladores del Laboratorio de Ferroeléctricos la cual se muestra a la izquierda de la imagen de la Figura 18.

2.3.1. Lazos de histéresis

La característica principal de un material con propiedades ferroeléctricas es el lazo de histéresis de la polarización en función del campo eléctrico aplicado (P-E). Un lazo de histéresis P-E típico de materiales ferroeléctricos se muestra en la Figura 19. Los parámetros fundamentales que describen esta curva son: polarización remanente (P_r) que es la polarización que existe en ausencia de campo eléctrico externo; campo coercitivo (E_c) que es el campo necesario para anular la polarización y depende de la temperatura y la frecuencia; polarización de saturación (P_s) que es la polarización máxima que alcanza un material en presencia de un campo externo.

Para la medida de los lazos de histéresis ferroeléctrica se utilizó el sistema automatizado *Precision LC* de *Radiant Technologies*, Figura 18, que opera en modo

Sawyer-Tower o Virtual y que tiene acoplada una fuente de alto voltaje de hasta 4 kV. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y a la frecuencia de 1 kHz.



Figura 18. Estación de micromanipuladores y el sistema *Precision LC* de *Radiant Technologies* acoplado con una fuente de alto voltaje de hasta 4 kV.

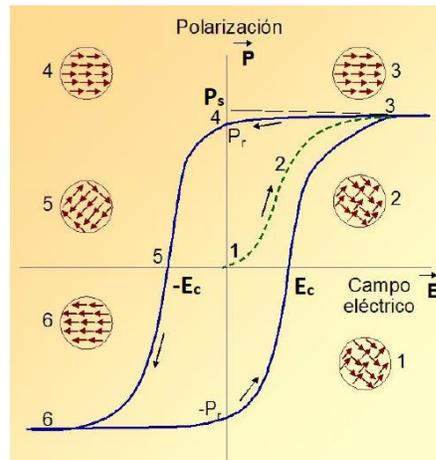


Figura 19. Lazo de histéresis eléctrica típico de un material ferroeléctrico

2.3.2. Permitividad, pérdidas dieléctricas e impedancia en función de la frecuencia.

La permitividad es una propiedad que por excelencia nos permite saber, cuando se mide en función de la temperatura y la frecuencia, si el material es un buen dieléctrico pudiéndose evaluar otras características como transiciones de fases, presencia de varias fases ferroeléctricas o fases secundarias, entre otras. La forma de cuantificar las pérdidas dieléctricas viene dada por la $\tan \delta$. Este parámetro da cuenta de las pérdidas dieléctricas, es decir, la energía eléctrica que se transforma en calor, debido no solamente a los procesos involucrados en el establecimiento de la polarización

(pérdidas dieléctricas), sino también al movimiento de cargas (pérdidas óhmicas). La $\tan\delta$ podría depender fuertemente de la concentración de defectos o de átomos de impurezas, de manera que éste es un parámetro a través del cual se puede tener una idea cualitativa de la presencia de defectos e impurezas.

Por su parte con la medida de la impedancia en función de frecuencia especialmente, es posible evaluar el comportamiento piezoelectrico de los materiales ferroelectricos mediante la resonancia electromecánica, así como permite estudiar los procesos de relajación dieléctrica, los efectos del grano y las fronteras de grano, interfases, entre otras.

En este trabajo, las medida de la permitividad, las pérdidas dieléctricas y la impedancia en función de frecuencia fueron realizadas empleando el puente Precision LCR Meter E4980A de Agilent (Figura 20), en un intervalo de frecuencias de 20 Hz – 2 MHz, 100 mV aplicado, paso de 1 kHz, 2 V de voltaje bias.



Figura 20. El puente de precisión *LCR Meter E4980A de Agilent*. Se utiliza para medir la permitividad, las pérdidas dieléctricas y la impedancia en función de frecuencia la frecuencia.

2.3.3. Características corriente-voltaje

A través de las curvas de corriente (I) en función del voltaje (V) aplicado (I-V) obtenemos información sobre la conductividad del material que es un parámetro importante para confirmar si las películas que estamos fabricando o estudiando son buenos ferroelectricos. Además con las curvas I-V, podemos identificar ciertos mecanismos de conducción que están presentes en el material, especialmente aquellos relacionados con los defectos y muy en particular relacionado con los efectos en las interfases de la película con el sustrato o con el electrodo inferior.

Las curvas de I-V fueron medidas con el equipo *Keithley 6517A, electrometer/High resistance Meter* (Figura 21). El voltaje se varió desde -2.5 V hasta 2.5 V con paso de 0.01 V, y la duración de cada paso fue 0.5 s.

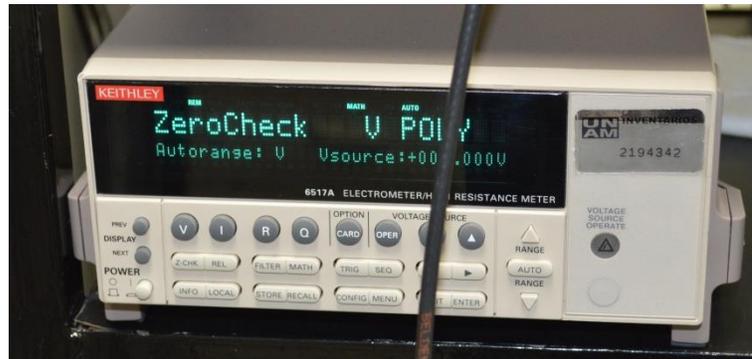


Figura 21. Equipo *Electrometer/High resistance Meter, Keithley 6517A*, utilizado para medir las curvas I-V.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos al estudiar las características estructurales, morfología, composición química, así como las propiedades físicas dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas mediante la aplicación de las diversas técnicas de caracterización descritas en el capítulo anterior.

3.1. Caracterización estructural y química del blanco cerámico de KNNLa

La Figura 22 a) muestra el patrón de difracción de rayos-X a temperatura ambiente correspondientes a polvos extraídos del blanco de KNNLa. Los picos de todo el difractograma presentado responden a la distribución de intensidades y posiciones de una estructura isomorfa con la estructura perovskita similar al KNbO_3 (estándar de la base de datos JCPDS No. 32-0822). En el difractograma de la Figura 22 a) no se observan las segundas fases que típicamente aparecen en la síntesis de KNN. En las Figuras 22 b) y 22 c) se analizan los picos característicos $\sim 22.2^\circ$ y $\sim 45.5^\circ$ respectivamente, los que, empleando ajustes de gaussianas usando el programa OriginPro8, se pudieron deconvolucionar en sus componentes (110) y (001) para el primero y (220) y (002) para el segundo. Se observa que el primer pico es más alto que el segundo, entonces ya podemos confirmar que el sistema KNNLa tiene estructura ortorrómbica a temperatura ambiente.

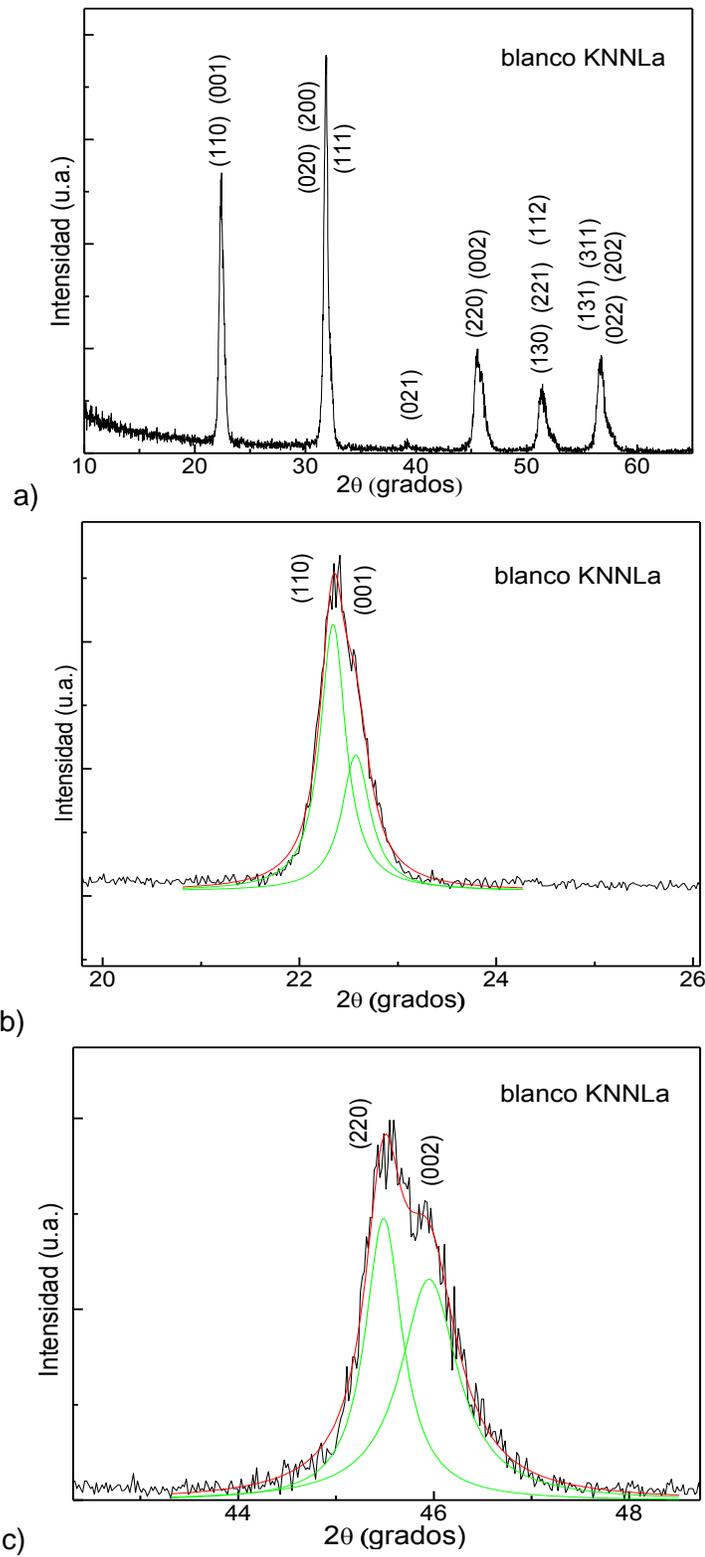


Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X obtenido a temperatura ambiente de polvos del cerámico de KNnLa.

La Figura 23 muestra la imagen de MEB de polvos obtenidos del blanco de KNNLa. Se observa que no hay existencia de fase líquida. Además no se logró distinguir el tamaño de grano, el cual resultó muy pequeño con dimensiones menores a la resolución del MEB. Por esta razón se realiza posteriormente el análisis de MET para poder determinar el tamaño de grano.

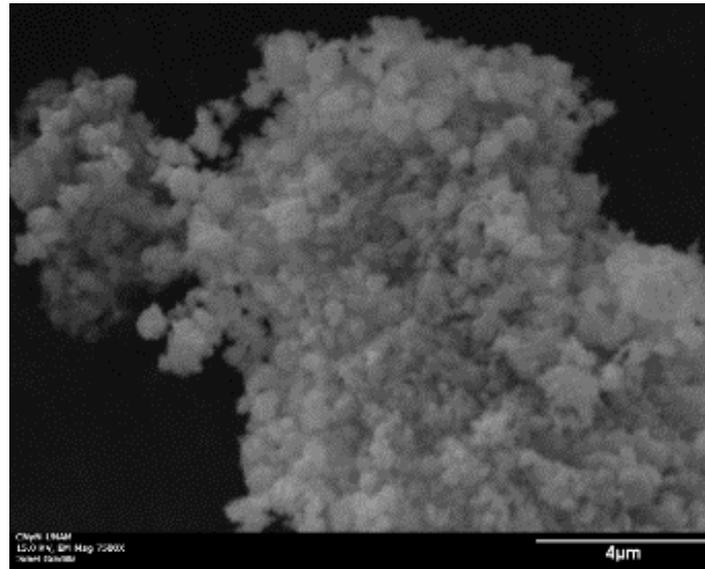


Figura 23. Imagen de MEB de polvos del blanco de KNNLa

Los resultados de MET se muestran en la Figura 24. Estas imágenes muestran que los granos tienen tamaños en el orden de nm y tienen forma cuadrada, lo cual es típico para el compuesto KNN.

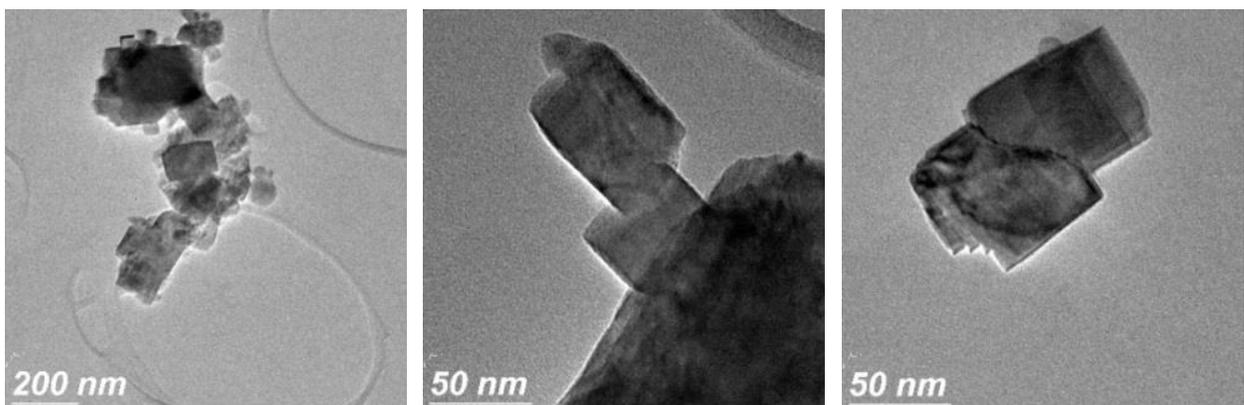


Figura 24. Imágenes de MET de polvos del blanco de KNNLa

Con el propósito de confirmar la relación de los constituyentes presentes en el blanco cerámico KNNLa, se efectuaron análisis por EED (Figura 25) en regiones de la muestra

con vistas panorámicas de una superficie de los polvos a bajas ampliaciones, incrementando con esto la representatividad del material a analizar. Se obtuvo un porcentaje en peso para los elementos de potasio, sodio, niobio y oxígeno muy similar al valor teórico (Tabla 7). El elemento lantano no aparece en este análisis pues el dopaje de La fue muy bajo (0.40 % de peso). Hay que tomar en cuenta que éste no es un análisis cuantitativo estricto porque sólo se puede analizar en algunos sitios específicos y no en toda la superficie de la muestra.

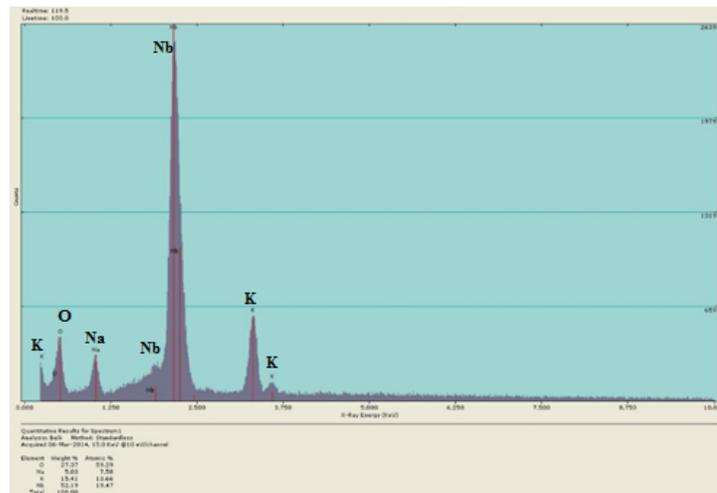


Figura 25. Espectro de EED del blanco cerámico KNNLa

Tabla 7. Resultados de EED de los constituyentes del blanco.

Elementos	%Teórico	%peso	%Atómico
K	11.18	15.41	13.66
Na	6.58	5.03	7.58
Nb	53.96	52.19	19.47
O	27.88	27.37	59.29
La	0.40	---	---

3.2. Caracterización de los electrodos de SrRuO_3 crecidos sobre $\text{SiO}_x/\text{Si}[100]$

Para este trabajo se utilizó SrRuO_3 (SRO) como electrodo inferior debido a su conductividad y estructura cristalina. El SRO presenta una red ortorrómbica con parámetros de red $a = 5.573 \text{ \AA}$, $b = 7.856 \text{ \AA}$ y $c = 5.538 \text{ \AA}$ como se señaló en la sección 2.1.4.3. Particularmente los parámetros de red del SRO (a y b) son similares a los

parámetros de red del KNNLa; esto puede favorecer el crecimiento de la película delgada de KNNLa. Antes del depósito, el $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ se limpió con ultrasonido, sumergido durante 15 minutos en tricloroetileno, acetona, alcohol, y por último se limpió con gas argón.

Para establecer las condiciones de depósito para el electrodo inferior, se realizaron varios procesos: la primera serie de depósitos de SRO sobre $\text{Si}[100]$ ($\text{SRO}/\text{SiO}_x/\text{Si}[100]$) se basó en las experiencias previas del Grupo de Ferroeléctricos del CNyN (Tabla 5 de la sección 2.1.4.3.). Se comenzó con las condiciones de 150 Watts, 10 mTorr de presión parcial de Ar, 1 hora y la temperatura se varió de 400 a 600 °C. Los resultados de DRX (Figura 26) muestran que los picos deseables del SrRuO_3 están alrededor de 32° y 40° corresponden a los planos (110) y (111), con estructura cúbica, grupo espacial Pm-3m y los parámetros de red son $a = b = c = 3.898 \text{ \AA}$ según la ficha JCPDS No. 01-084-0443. Los picos que se observan alrededor de 28° y 35° corresponden a los planos (110) y (101) del compuesto RuO_2 con estructura tetragonal, grupo espacial P42/m y los parámetros de la red son $a = b = 4.499 \text{ \AA}$, $c = 3.107 \text{ \AA}$ según la ficha JCPDS No. 00-040-1290. Por otra parte, el pico alrededor de 42° corresponde al compuesto Sr_2RuO_4 (JCPDS No. 01-074-2973).

Estos resultados pueden ser debido a que el calefactor empleado no fue el mismo que se utilizó para los depósitos previos de SRO por lo que no se pudieron alcanzar las temperaturas o regímenes de calentamiento requeridos, o que el blanco de SRO haya presentado cambios locales en la estequiometría lo que se toma como la opción menos probable. Ahora, es conocido que el compuesto RuO_2 posee buena conductividad por lo que se procedió a estudiar la conductividad de tales películas por el método de cuatro puntas y cuyos resultados se presentan más adelante.

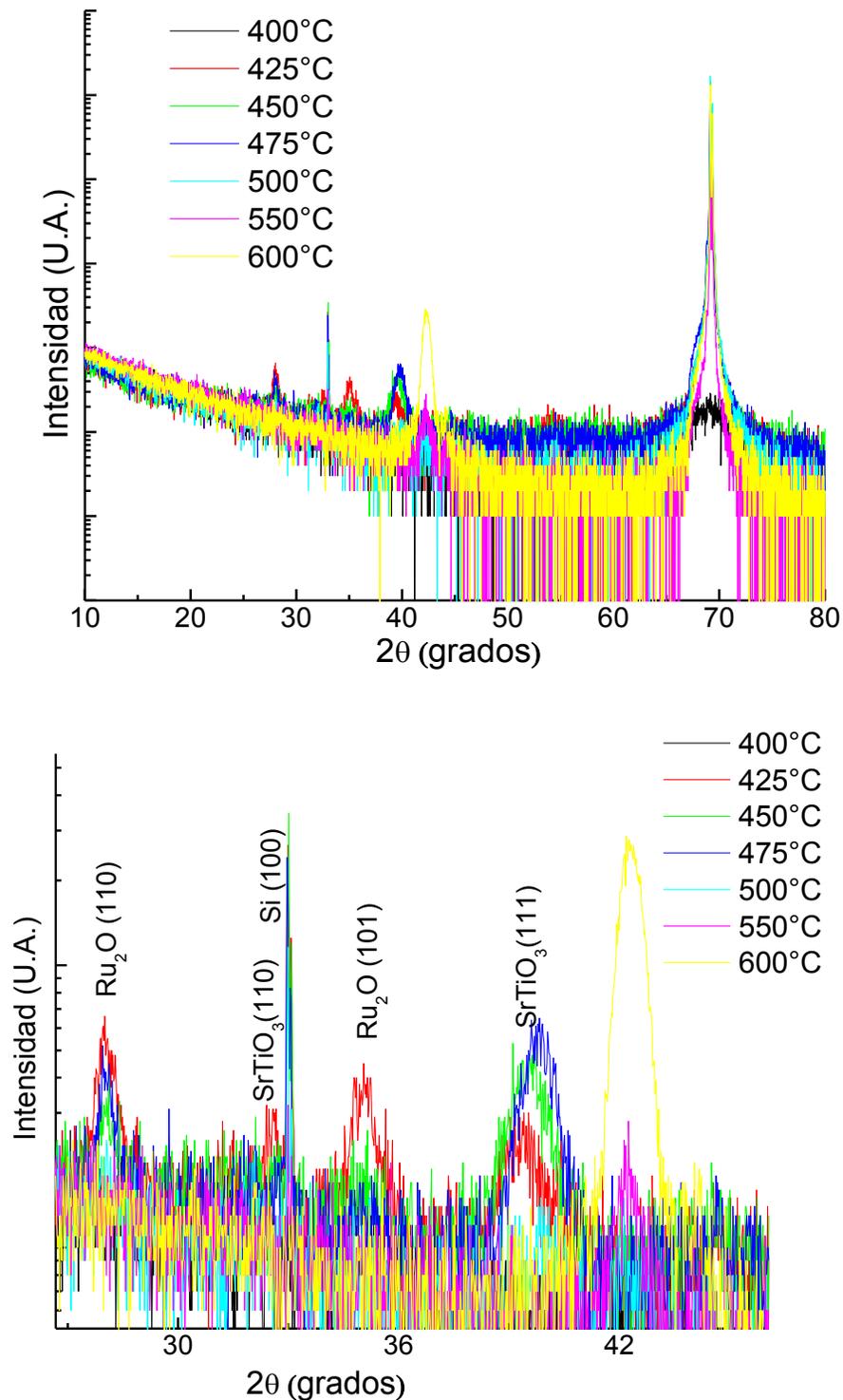


Figura 26: Patrones de DRX de SRO/SiO_x/Si[100] obtenidos a 150 Watts, 10 mTorr, 1 h a diferentes temperaturas del depósito.

Atendiendo a lo anterior se procedió a realizar nuevos depósitos de SRO/SiO_x/Si[100] con las condiciones de 150 Watts, 10 mTorr de presión parcial de Ar, 1 hora y

temperaturas de 500 °C, 550 °C y 600 °C con la intención de mejorar el crecimiento de las películas de SRO. Las muestras obtenidas fueron recocidas a la temperatura de previos estudios a 700 °C, pero en un horno en atmósfera de aire. Los resultados de DRX se muestran en la Figura 27, en los cuales no se aprecia mejora al compararlo con las películas depositadas sin hornearse, más bien se amorfizan.

De todo lo anterior se decidió proceder con las condiciones del depósito del electrodo sobre SiO_x/Si[100] obtenidas 475°C con 150 Watts, 10 mTorr de presión parcial de Ar, 1 hora (SRO/SiO_x/Si[100]-150W-10mTorr-1h-475°C), para los cuales según el patrón de DRX en la Figura 28 corresponde con la película de mejor crecimiento cristalino y alta orientación preferencial con menos fase indeseada.

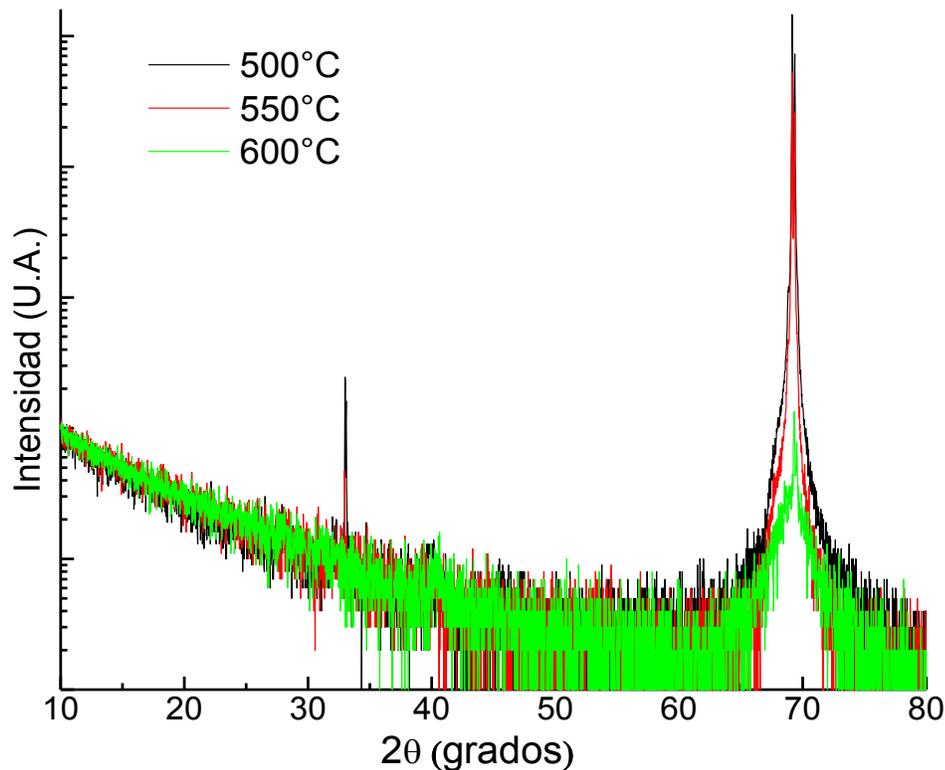


Figura 27: Patrones de DRX de SRO/SiO_x/Si[100] obtenidas a 150 Watts, 10 mTorr, 1 h a diferentes temperaturas del depósito y recocidas a 700 °C.

El espesor es uno de los parámetros que se deben tener en cuenta al momento de realizar el depósito de la película. Si el espesor es muy grueso se pueden afectar las propiedades físicas especialmente las conductivas.

Para medir el espesor de la película de SRO se utilizó el equipo MEB cuyo funcionamiento se describe en la sección **2.2.2.**, a partir de imágenes de la sección transversal. En la Figura 28 se muestra el espesor de ~ 318 nm del sistema SRO/SiO_x/Si[100]-150W-10mTorr-1h-475°C, obtenido con ayuda del program Scion-Image (<http://scion-image.software.informer.com/>). Este espesor es aceptable para las películas delgadas por lo que estandarizamos el tiempo de depósito a 1h, para los posteriores depósitos.

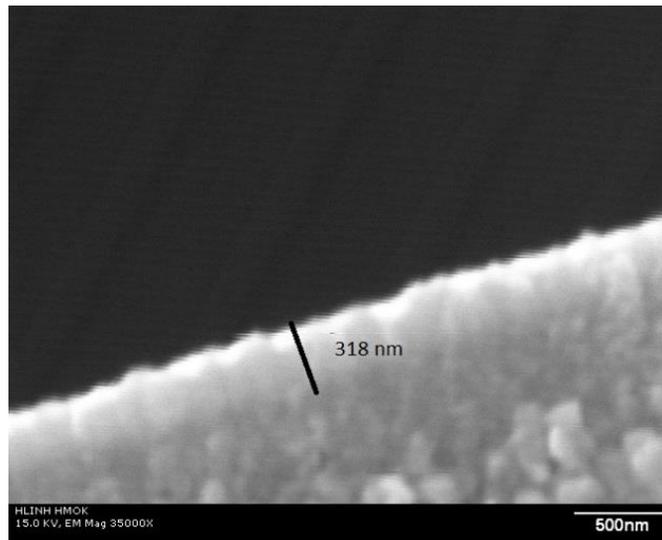


Figura 28. Imagen de MEB de la sección transversal del sistema SRO/SiO_x/Si(100). La película de SRO se obtuvo con las condiciones de 150 Watts, 10 mTorr, 1h, y 475 °C.

La rugosidad es uno de los criterios importantes para poder confirmar la calidad de las películas crecidas. Si la película tiene rugosidad muy alta entonces se afecta la medida de las propiedades físicas. La medición de la topografía de las muestras de SRO/SiO_x/Si[100]-150W-10mTorr-1h depositadas a 600 °C, 475 °C, y 425 °C se muestran en la Figura 29. La información del tamaño de grano y la rugosidad se muestran en la Tabla 8. Se observa que la película depositada en 600 °C tiene tamaño de grano y rugosidad mucho más grandes, comparándola con la película depositada a 475 °C (Tabla 8).

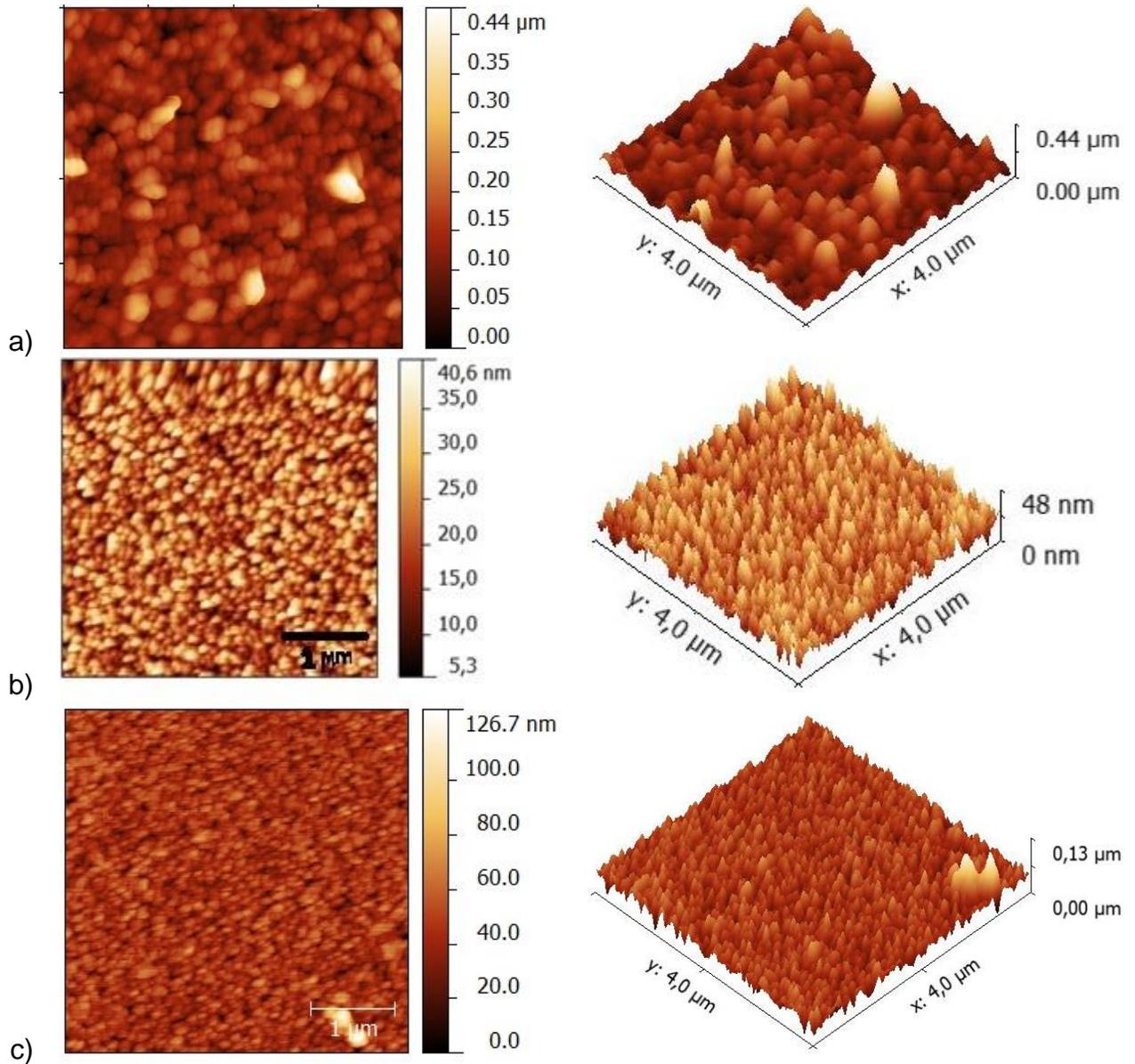


Figura 29. Imágenes de MFA de películas de SRO sobre SiO_x/Si(100)-150W-10mTorr-1h obtenidas a 600°C, b) 475°C y c) 425 °C

Tabla 8. Valores promedio del tamaño de grano y rugosidad del electrodo inferior de SRO/SiO_x/Si[100] para las condiciones: 150 Watts, 10 mTorr y 1h, depositadas a 425 °C, 475 °C y 600 °C.

Temperaturas	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad (nm)
600°C	129.1 ± 6.9	32.3 ± 6.6
475°C	22.9 ± 0.3	5.0 ± 0.5
425 °C	45.7 ± 0.9	10.4 ± 2.2

Debido a la importancia del electrodo inferior SRO/SiO_x/Si(100), se realizaron las medidas de conductividad por el método de Van Der Pauw. En este método, los efectos

debidos al tamaño y espaciamiento, son irrelevantes. El único requerimiento es que el espesor sea uniforme, que la muestra no tenga poros y sea homogénea. La configuración para determinar la resistividad por el método de Van Der Pauw se ilustra en la Figura 30.

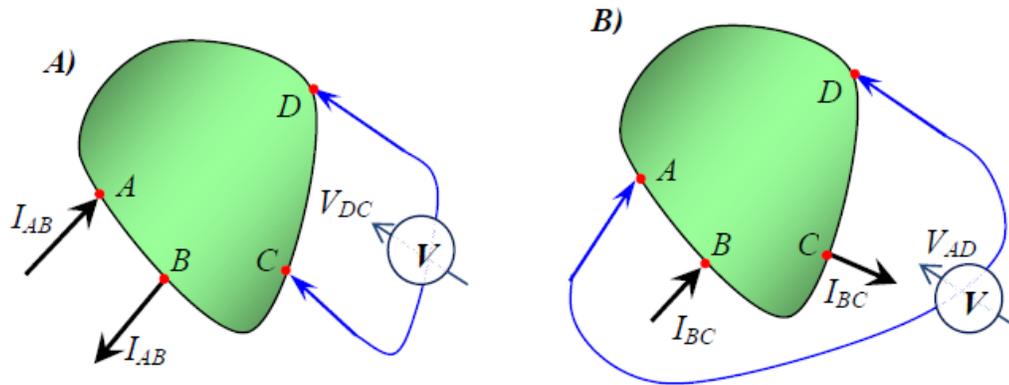


Figura 30: Método de Van Der Pauw para medir la resistividad. A) configuración para determinar $R_{AB,CD} = V_{DC}/I_{AB}$. B) Configuración para determinar $R_{BC,AD} = V_{AD}/I_{BC}$.

En la Tabla 9 se reportan los valores de la resistividad y la conductividad de ambas muestras SRO/Si_xO/Si[100] depositadas a 475 °C y 425 °C. Los resultados muestran que para el SRO depositado a 475 °C se tiene mejor conductividad ($1.016E+4$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)) que para el otro caso, cuyo valor es de ($8.508E+3$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)). Con este último resultado, podemos confirmar que la condición óptima para depositar el electrodo inferior es a 150 Watts -10 mtorr - 1 h - 475 °C.

Tabla 9: Resistividad y conductividad del electrodo inferior SRO/Si_xO/Si[100] depositado con las condiciones: 150 Watts, 10 mTorr, 1h, a las temperaturas de 425 °C y 475 °C.

Sustrato	Resistividad (Ωcm)	Conductividad ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
SRO/Si _x O/Si[100] - 425°C	1.175E-4	8.508E+3
SRO/Si _x O/Si[100]- 475°C	9.842E-5	1.016E+4

3.3. Optimización de los parámetros de depósito de las películas delgadas de KNNLa sobre sustratos de SRO/SiO_x/Si[100].

A partir de un análisis y discusión de las condiciones reportadas en la literatura, empezamos a depositar las primeras películas de KNNLa directamente sobre sustratos

de $\text{SiO}_x/\text{Si}[111]$ manteniendo la potencia en 120 Watts, la presión parcial de Ar en 20 mTorr y a diferentes temperaturas del sustrato entre 500 y 600 °C. Los primeros resultados de DRX en la Figura 31 muestran picos de la estructura perovskita para las películas crecidas a las temperaturas de depósito de 575 °C y 600 °C. Además se observa que cuando se deposita a 575 °C hay menor presencia de la fase secundaria (Figura 31). Como conclusión parcial de esta serie de depósitos se confirma que la temperatura óptima para depositar las películas de KNNLa está alrededor de los 575 °C.

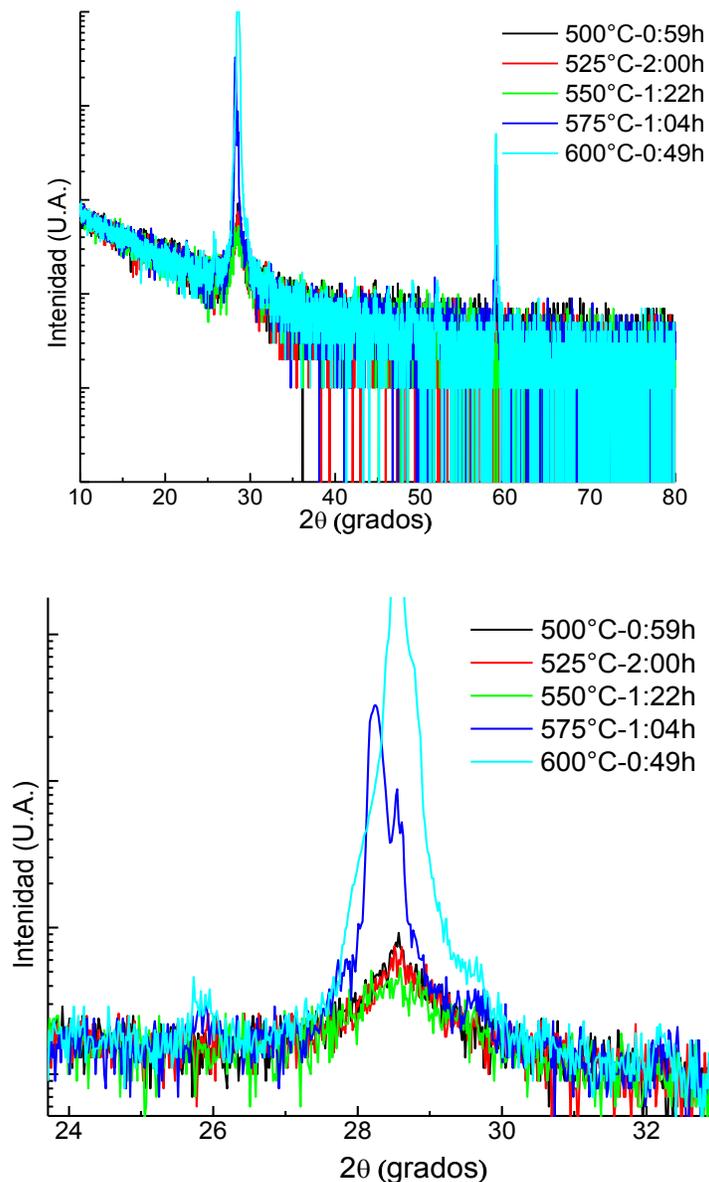


Figura 31: Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre $\text{SiO}_x/\text{Si}[111]$ a 120 Watts, 20 mTorr, a diferentes temperaturas y tiempos.

De los resultados obtenidos, se procedió a la segunda serie de pruebas manteniendo constante la temperatura en 575 °C, la presión parcial de 20mTorr y se varió la potencia en valores de 80 a 225 Watts. Los resultados de DRX se muestran en la Figura 32, donde se puede observar que la potencia óptima está entre 175 y 200 Watts cuyos patrones de DRX exhiben picos característicos de la estructura perovskita esperada con la menor presencia de fases secundarias. De esta serie y las conclusiones de la serie anterior se llega a la condición óptima que corresponde a la temperatura de 575 °C y potencias de 175 o 200 Watts.

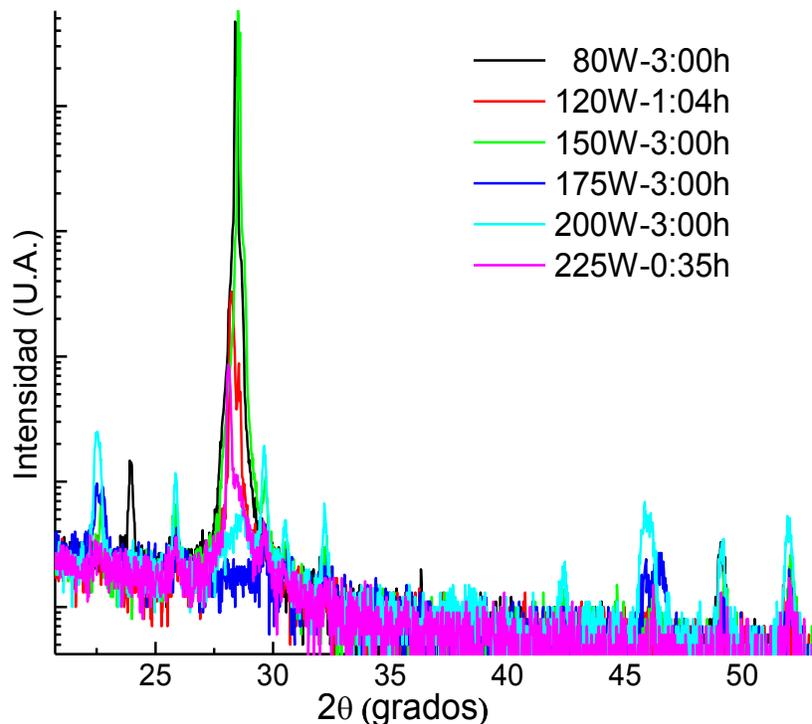


Figura 32. Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a 575 °C, 20 mTorr y diferentes valores de potencia de 80 a 225 Watts.

Después de establecer las condiciones óptimas de la temperatura y la potencia, se realizó la tercera serie de pruebas para establecer el tiempo de depósito, para lo cual se mantuvo constante la temperatura a 575 °C, la presión de 20 mTorr y la potencia en 200 Watts. Los resultados obtenidos por DRX se muestran en la Figura 33 donde se puede observar que con 1 h de depósito se logra eliminar las segundas fases; por lo cual se establece que el tiempo de depósito óptimo es de 1h. Bajo esta condición, se observa una orientación preferencial de crecimiento en la dirección [100].

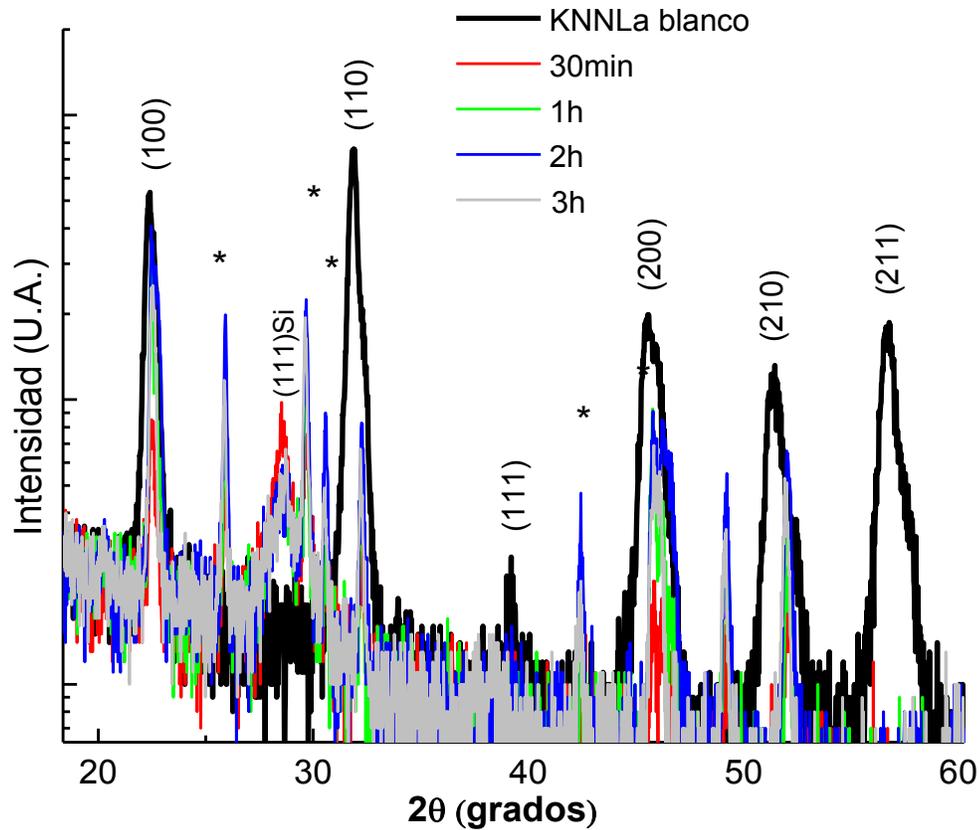


Figura 33: Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a 575 °C, 200 Watts y 20 mTorr a diferentes tiempos del depósito. Los resultados se comparan con el patrón obtenido para el blanco. Los picos marcados con * corresponden a fases secundarias.

Para asegurar la repetibilidad de las condiciones óptimas establecidas se procedió a realizar otras dos series de pruebas. Una cuarta serie de depósitos de KNNLa sobre SiOx/Si[111] manteniendo constante la potencia de 200 Watts y la presión de 20 mTorr, a las temperaturas de 550, 575, y 600 °C, cuyos resultados de DRX se muestran en la Figura 34. Del análisis de los resultados se demuestra que las condiciones idóneas son: 200 Watts, 20 mTorr, 575 °C, y 1 h.

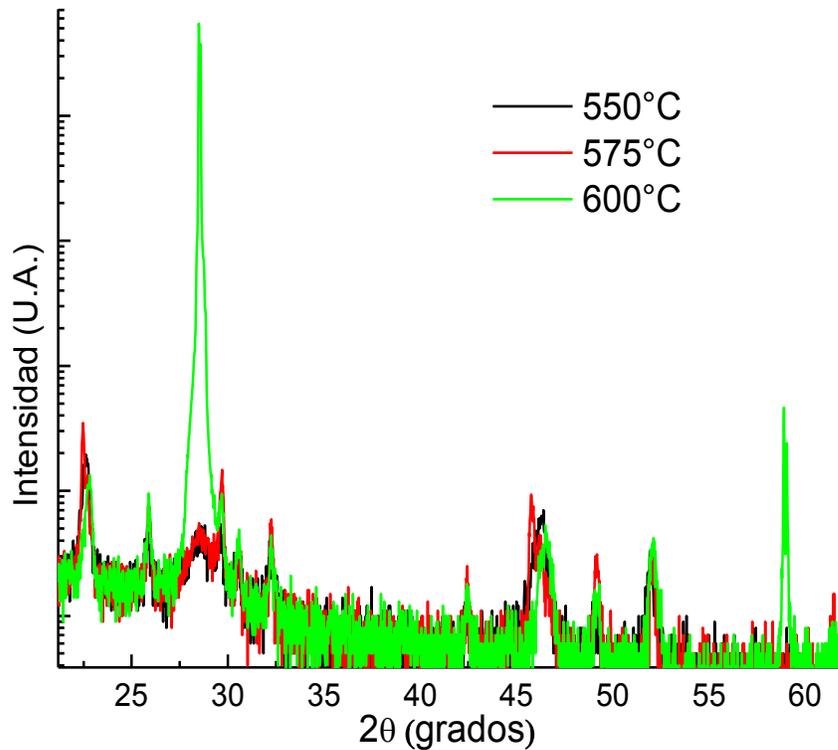


Figura 34: Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a diferentes temperaturas, 200 Watts, 20 mTorr y 1 h.

Del mismo modo, se realizó una quinta serie de depósitos de KNNLa sobre SiOx/Si[111] manteniendo constante la potencia de 175 Watts, la presión de 20 mTorr, 1 h de tiempo de depósito y se varió la temperatura de 550 a 600 °C como se indica en la Figura 35, para refinar mejor la temperatura del sustrato. Los resultados de DRX muestran que la condición óptima es de 585 °C. Con esta temperatura de depósito se logró eliminar las segundas fases.

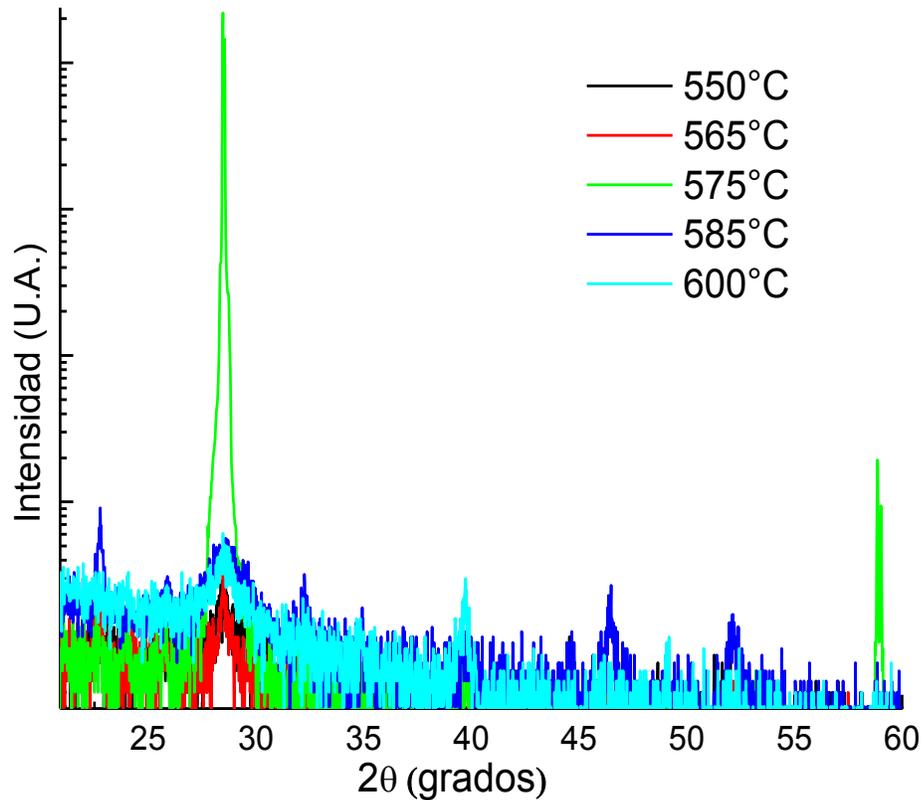


Figura 35: Patrones de DRX del depósito de KNNLa sobre SiOx/Si[111] a diferentes temperaturas, 175 Watts, 20 mTorr y 1 h.

Para tener una idea de los espesores de las películas de KNNLa depositadas sobre SiOx/Si[111], se tomaron imágenes de MEB de la sección transversal de las muestras KNNLa/SiOx/Si[111]-575°C-200W-20mTorr crecidas durante 30min, 1h y 2h como se ilustra en la Figura 36, y de la muestra KNNLa/SiOx/Si[111]-585°C-175W-20mTorr -1h ilustrada en la Figura 37. Los resultados demuestran que para 30 minutos de depósito, la película es muy delgada, lo cual pudiera ser la razón de no haberse detectado mediante DRX usando la geometría Bragg-Bretano por lo que se recomienda realizar medidas de haz rasante en estudios posteriores. Para los tiempos de 1 h y 2 h se obtienen los espesores de 200 nm y 250 nm, respectivamente. Una vez más podemos confirmar que 1h es buen tiempo para lograr obtener la película delgada KNNLa cumpliendo con los objetivos trazados en esta investigación.

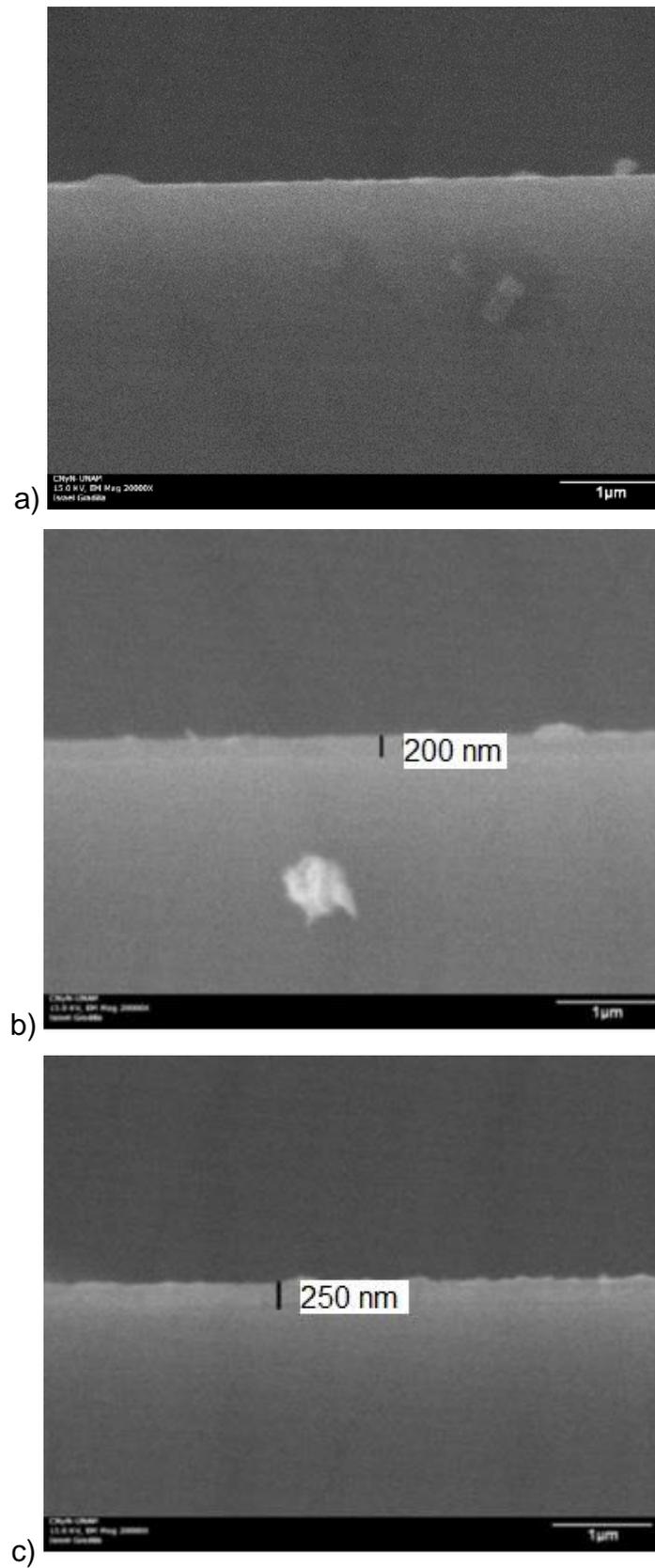


Figura 36: Imágenes de MEB de la sección transversal de los sistemas de películas KNnLa crecidas sobre SiOx/Si[111] con las condiciones de 575°C, 200 Watts, 20 mTorr a diferentes tiempos de depósito: a) 30min, b) 1h y c) 2h.

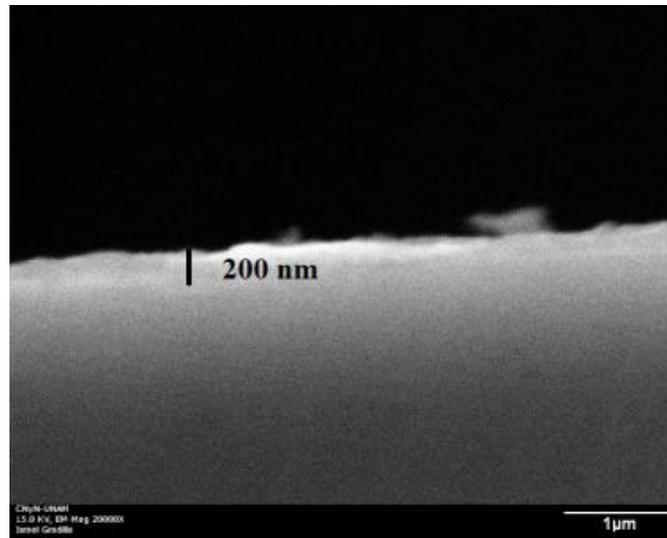


Figura 37: Imagen de MEB de la sección transversal del sistema de la película de KNNLa crecida sobre SiO_x/Si[111] con las condiciones de 585°C, 175 Watts, 20 mTorr y 1 h depósito.

3.4. Películas de KNNLa crecidas sobre sustratos de SrRuO₃/SiO_x/Si[100]

3.4.1. Caracterización estructural

Difracción de rayos-X

Del estudio anterior y para lo siguiente, se decidió establecer las condiciones del depósito de películas KNNLa crecidas sobre sustratos de SiO_x/Si[111] correspondientes a 585 °C como temperatura del sustrato, una potencia de 175 Watts, una presión parcial de argón de 20 mTorr y 1 h de tiempo de depósito. De este modo, películas de KNNLa sobre los sustratos de SRO/SiO_x/Si[100] fueron crecidas empleando las condiciones mencionadas anteriormente. El uso de las obleas de SiO_x/Si[100] permite realizar un mejor análisis por DRX por cuanto solo aparecerá el pico (400) alrededor de $2\theta = 69^\circ$. Para el estudio de tales películas se escogieron dos muestras representativas denotadas como KNNLa26SRO21 y KNNLa27SRO20. Los patrones de DRX obtenidos para ambas muestras se muestran en la Figura 38, utilizando el equipo de *Panalytical X'pert MPD* (sección 2.2.1), donde se ilustran los picos correspondientes a la estructura perovskita típica del KNN; también se distinguen algunos picos de Ru₂O en los ángulos $2\theta = 28.010^\circ$ y 35.051° que corresponden con los planos (110) y (101) respectivamente. Como se observa, los patrones son muy

similares mostrando que las películas son policristalinas sin una orientación preferencial característica.

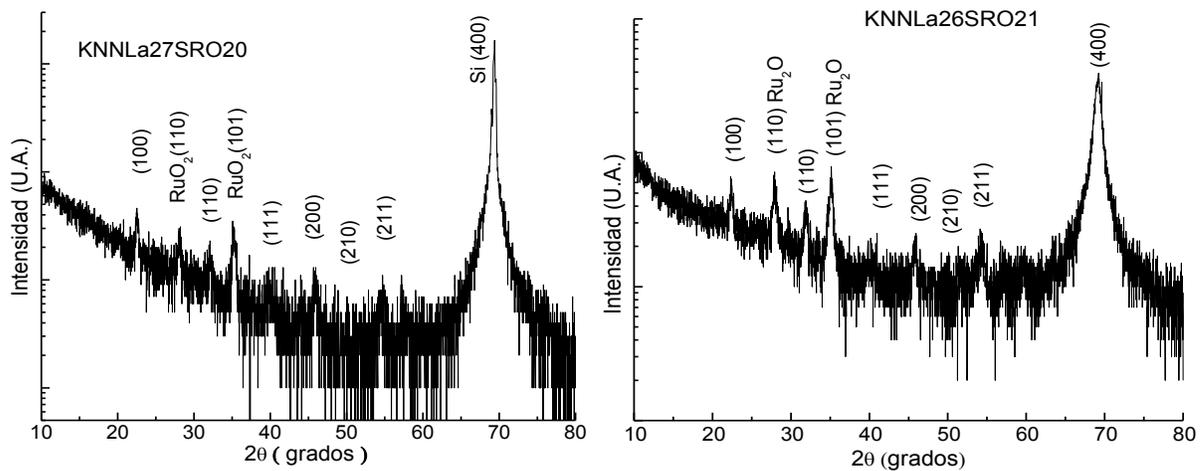


Figura 38: Patrones de DRX de los sistemas KNNLa/SRO/SiOx/Si[100] crecidos con las condiciones de depósito de 585 °C, 175 Watts, 20 mTorr, y 1 h.

Microscopía de fuerza atómica

Para el estudio de las características morfológicas de la superficie de la película de KNNLa/SRO/SiOx/Si[100], se analizaron las películas de KNNLa26SRO21 (Figura 39) y de KNNLa27SRO20 (Figura 40), a través de la técnica de MFA en modo de no-contacto con puntas de silicio recubiertas con aluminio. La superficie de las películas presentan una morfología granular (Figuras 39 y 40), con tamaños de grano y rugosidad promedio indicados en la Tabla 10. Los resultados obtenidos en ambas muestras son muy similares lo cual evidencia la repetibilidad del proceso de depósito y las condiciones establecidas. Los valores de los tamaños de grano y la rugosidad reportados en la Tabla 10 están en correspondencia con el grado de policristalinidad observada por DRX para ambas muestras.

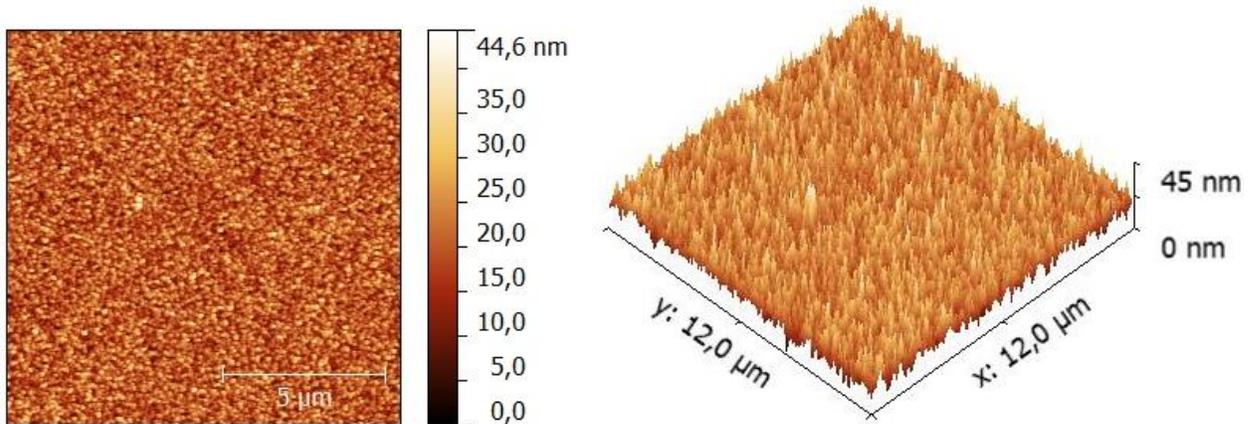


Figura 39. Imágenes de MFA de la topografía de la película de KNNLa26SRO21.

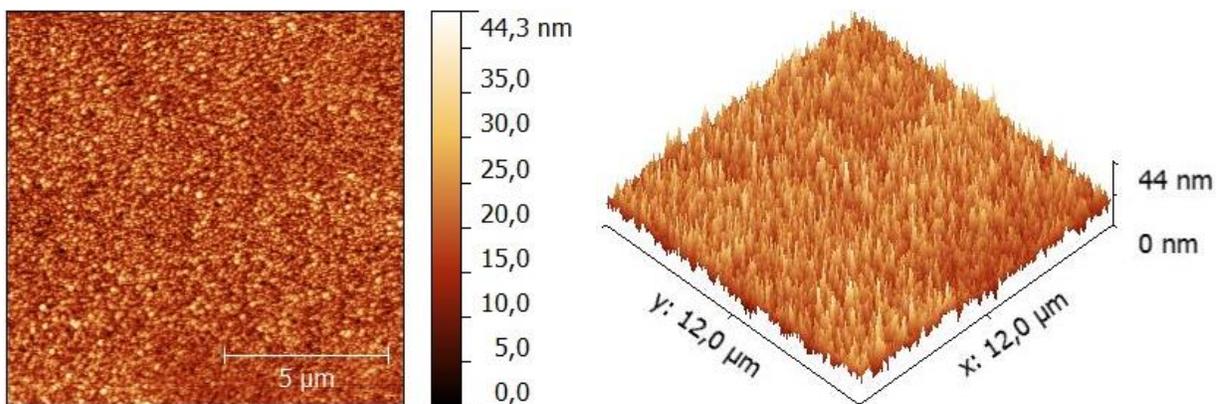


Figura 40. Imágenes de MFA de la topografía de la película de KNNLa27SRO20.

Tabla 10: Valores promedio del tamaño de grano y rugosidad de las películas KNNLa26SRO21 y KNNLa27SRO20 depositadas a 585 °C, 175 Watts, 20 mTorr, y 1 h.

Películas	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad (nm)
KNNLa27SRO20	18.67 ± 0.28	4.10 ± 0.39
KNNLa26SRO21	20.23 ± 0.25	4.05 ± 0.27

Espectroscopía de energía dispersiva

Con vista de obtener una evaluación de la composición química, las películas de KNNLa/SRO/SiOx/Si[100] y del blanco KNNLa fueron analizadas por la técnica de EED (la sección 2.2.3) cuyos resultados se muestran en la Tabla 11. La relación entre los cationes se describen a través de las razones $(K+Na)/Nb$ que refleja la ocupación de los sitios A y B, y la razón $Na/(K+Na)$ que indica cual de los cationes K y Na es más volátil durante los procesos de depósito. La relación $(K+Na)/Nb$ de las películas de KNNLa es

menor que el valor obtenido para el blanco de KNNLa. Esto puede ser debido a la evaporación de los metales alcalinos al momento del depósito. Además, la relación de Na/(K+Na) de la película KNNLa es más grande que el blanco, lo cual indica una mayor volatilidad del Na provocando pérdidas de Na y por tanto, cambios en la estequiometría del compuesto.

Tabla 11. Razones catiónicas obtenidas por EDS para las películas de KNNLa y el blanco KNNLa.

Sistemas	(K+Na)/Nb	Na/(K+Na)
Blanco de KNNLa	1.091	0.357
Película KNNLa27SRO22	0.323	0.770
Película KNNLa26SRO21	0.336	0.819

3.4.2. Propiedades físicas

Para la caracterización dieléctrica y ferroeléctrica, electrodos de Pt fueron depositados por erosión iónica en un arreglo de puntos con un área de $95 \times 95 \mu\text{m}^2$.

Característica corriente-voltaje

La Figura 41 muestra la característica voltampérica (J vs E), es decir, el comportamiento de la densidad de corriente de fuga (J) medida como función del campo eléctrico (E) aplicado en las películas de KNNLa27SRO20 (Figura 41 a)) y KNNLa26SRO21 (Figura 41 b)). Los campos aplicados varían desde ± 5 a ± 200 kV/cm, con paso de voltaje de 0.01 V (5 kV/cm) y una duración de cada paso de 0.5 s. Se observa un comportamiento similar en ambas películas y se aprecia que los valores de J son altos en comparación con mediciones similares reportadas en la literatura (Li *et al.* 2013 y Lee y Kim, 2010). Esto puede ser debido a una mayor presencia de portadores de carga.

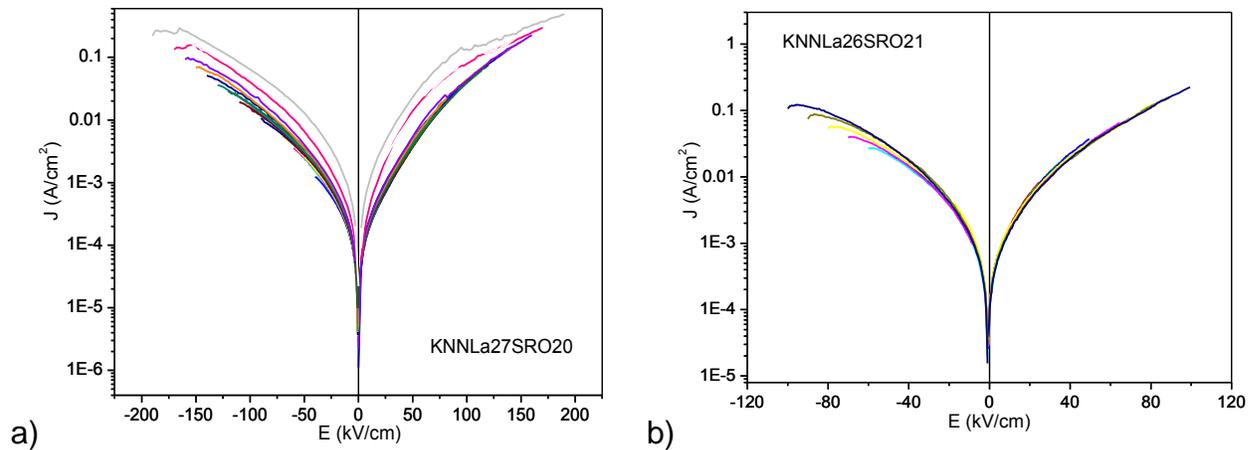


Figura 41. Comportamiento de la densidad de corriente como función del campo eléctrico aplicado para diferentes campos máximo incrementados gradualmente para las muestras a) KNNLa27SRO20 y b) KNNLa26SRO21.

Con la finalidad de investigar los posibles mecanismos de conducción, a continuación presentamos un resumen de aquellos que con mayor frecuencia se reportan en películas delgadas de materiales ferroeléctricos. En este punto, es importante destacar que para el caso del compuesto KNN diferentes portadores de carga pueden estar presentes en el seno de la película y en las fronteras de grano, asociados fundamentalmente a la alta volatilidad del K y muy especialmente del Na así como al grado de policristalinidad de la película. Durante los procesos de depósito se pueden generar tanto electrones y huecos en las bandas de valencia y de conducción por la presencia de vacancias en la ocupación del sitio A, por la incorporación del La^{3+} , así como la generación de vacancias de oxígeno especialmente en las fronteras de grano o de los dominios ferroeléctricos.

Entre los posibles mecanismos de conducción se encuentran: la emisión Schottky (S), la emisión de Poole-Frenkel (PF), el efecto túnel de Fowler-Nordheim (FN) y la corriente limitada por carga espacial (SCLC) desde la dependencia de J vs. E . En primer lugar, la emisión Schottky surge de la diferencia de energía en los niveles de Fermi entre un metal y un semiconductor, donde el transporte de portadores tiene que superar la barrera de potencial y la densidad de corriente (J_s) puede ser expresada como (Zhihui *et al.* 2013):

$$J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi - \sqrt{q^2 E / 4\pi \epsilon_0 K}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

donde A es la constante de Richardson, T es la temperatura, φ es la altura de la barrera de Schottky, q es la carga eléctrica del electrón, ϵ_0 es la permitividad del vacío, K es la permitividad dieléctrica óptica y k_B es la constante de Boltzmann.

En segundo lugar, la limitación de las emisiones de PF en bulto, asumen la ionización térmica de los portadores atrapados en la banda de conducción de la película delgada, y se expresa como:

$$J_{PF} = BE \exp\left(-\frac{E_I - \sqrt{q^3 E / \pi \epsilon_0 K}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

donde B es una constante y E_I es la energía de ionización de la trampa.

En tercer lugar, el efecto túnel de FN considera la inyección de cargas dentro del electrodo tunelando cuánticamente a través de una capa aislante como se describe por

$$J_{EN} = CE^2 \exp\left(\frac{-D^2 \sqrt{\varphi^3}}{E}\right) \quad (3)$$

donde C y D son constantes.

Por último, en el mecanismo de SCLC se asume que la carga es limitada a viajar a través del espesor de la película y no inyectada desde los electrodos está descrita por la fórmula:

$$J_{SCLC} = \frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r}{8d} E^2 \quad (4)$$

donde μ es la movilidad de los portadores de carga, ϵ_r es la permitividad dieléctrica relativa y d es el espesor de la película.

El comportamiento J vs. E es similar en ambas películas (KNLa27SRO20 y KNLa26SRO21). Esto es esperado, pues ambas películas son depositadas bajo las mismas condiciones. Por ello se decidió analizar solamente a la película KNLa27SRO20 para identificar los mecanismos de conducción que están involucrados en la película.

La Figura 42 a) muestra una de las curvas J vs E obtenidas para campos máximos de ± 100 kV/cm correspondiente a la muestra KNLa27SRO20 como caso representativo

para el análisis de los mecanismos de conducción. Por su parte, las Figuras 42 b), c), d) y e) muestran los gráficos obtenidos de la curva J vs E en la Figura 42 a) al linealizar las ecuaciones correspondientes de los modelos S, PF, FN y SCLC respectivamente. De este modo, si en tales gráficos se observa un comportamiento lineal en cierto intervalo de valores de la abscisa, entonces podemos considerar que en tal intervalo ocurre el mecanismo representado.

Como puede ser observado en la Figura 42, mientras en el gráfico $\ln(J/E^2)$ vs $1/E$ no se observa un comportamiento lineal para el mecanismo túnel Fowler-Nordheim (Figura 42 d)) en la película de $\text{KNNLa}_{27}\text{SRO}_{20}$, si se identifica la presencia simultánea de los mecanismos de conducción de emisión schottky, de emisión Poole-Frenkel y de emisión SCLS. En la Figura 42 b) se observa una dependencia lineal entre $\ln J$ vs. $E^{1/2}$ para el ajuste de emisión Schottky tanto en la región de bajo campo eléctrico como en las de alto campo eléctrico para las ramas positiva y negativa aunque con diferentes valores de las pendientes asociado a la asimetría de las interfaces superior Pt/KNNLa e inferior KNNLa/SRO. Por otra parte, el comportamiento a bajo E puede ser asociado a la contribución del transporte de electrones en la banda de conducción, mientras que para alto E puede ser asociado a la contribución del transporte de huecos por la banda de valencia.

Por otro lado, el ajuste de Poole-Frenkel según el comportamiento del $\ln(J/E^2)$ vs. $E^{1/2}$ exhibe una dependencia lineal en la región de altos campos aplicados ($E^{1/2} > 1700$ $(\text{V/m})^2$) lo cual puede ser asociado con la presencia de portadores (electrones y huecos) atrapados en el seno del material, contribuyendo a la conducción localizada. Tales portadores están relacionados con la presencia de vacancia de cationes y/o de oxígenos en la red cristalina y se requiere de valores grandes del campo eléctrico para su movilidad.

Por último, se observa una total asimetría en el comportamiento de J vs E^2 que describe el mecanismo SCLC, mientras una dependencia lineal se observa en la rama negativa, para la rama positiva el comportamiento es no lineal. Esto puede estar relacionado con la presencia de una polarización al comienzo de la rama negativa (-100 kV/cm).

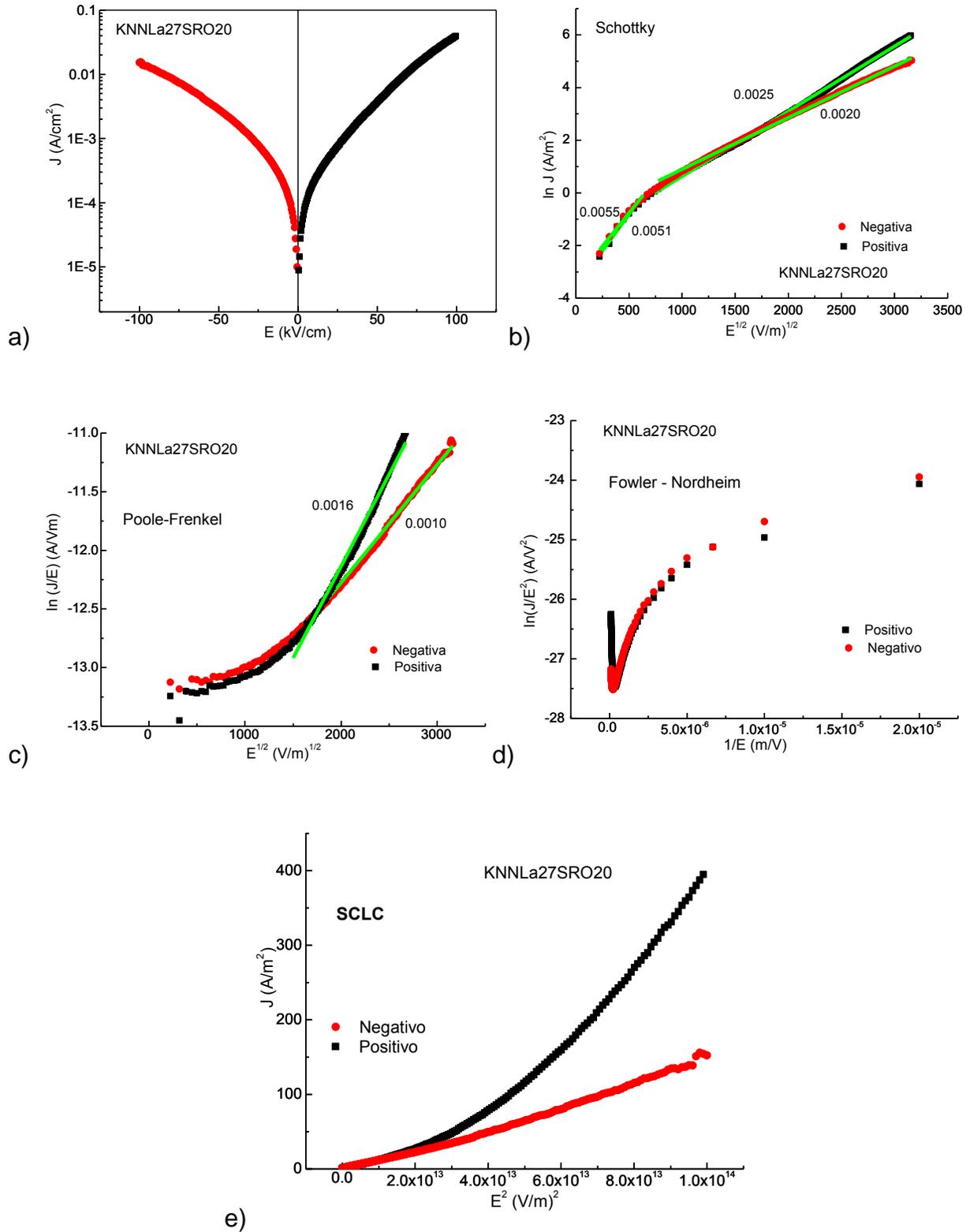


Figura 42. Modelos de mecanismos de conducción. a) medida de J vs E entre -100 y +100 kV/cm, b) gráfico Schottky ($\ln J$ vs E^2), c) gráfico Poole-Frenkel ($\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$), d) gráfico Fowler-Nordheim ($\ln(J/E^2)$ vs $E^{1/2}$) y e) gráfico SCLC (J vs E^2) obtenidos para película KNNLa27SRO20.

Histéresis eléctrica

Antes de empezar a medir cada lazo de histéresis de la polarización en función del campo eléctrico (P-E) se realizaron nuevamente las medidas de la corriente de fuga para cada valor del campo máximo aplicado para asegurar que los lazos de histéresis están en el rango del comportamiento ferroeléctrico y donde sean mínimos los efectos conductivos.

En las Figuras 43 a) y b) se muestra el comportamiento de la densidad de corrientes de fuga (J) en función del campo eléctrico, medido en las películas de KNnLa27SRO20 y KNnLa26SRO20 respectivamente. Se aprecia que la película de KNnLa27SRO20 mantiene la densidad de corriente relativamente constante en 0.02 A/cm^2 hasta un campo aplicado 90 kV/cm y al rebasar este campo se observa un incremento exponencial en los valores de J , lo que se interpreta como una conducción elevada, es decir, el material ya no se comporta como un buen ferroeléctrico. Lo mismo se observa para la película de KNnLa26SRO20 cuyo valor de J se mantiene menor a 0.02 A/cm^2 hasta un campo aplicado de 60 kV/cm . Tomamos en cuenta estos resultados de J , se realizaron las mediciones de histéresis para la película de KNnLa27SRO20 bajo un campo aplicado de hasta 90 kV/cm y para la película de KNnLa26SRO20 se aplicó un campo máximo de hasta 60 kV/cm para poder estudiar el comportamiento ferroeléctrico.

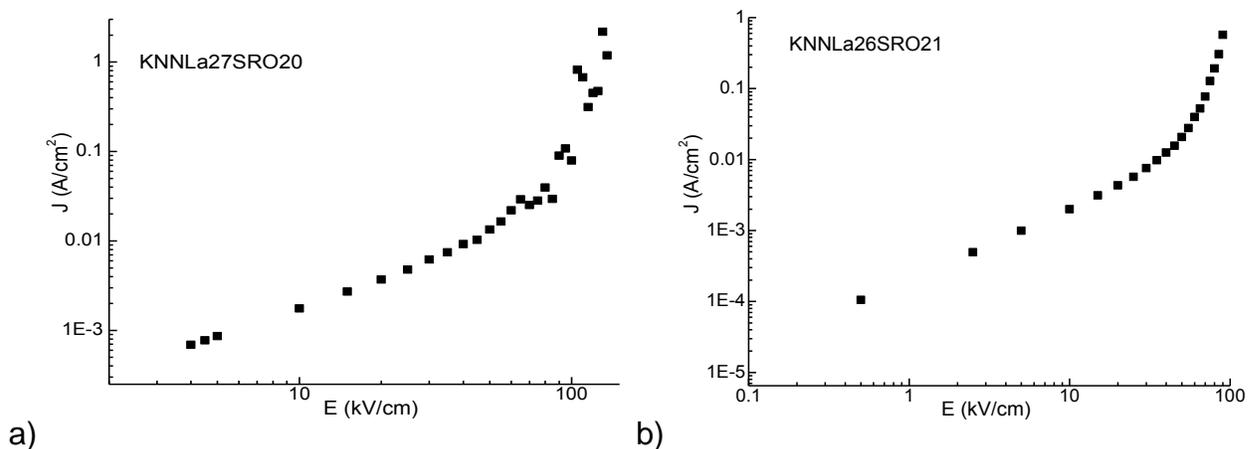


Figura 43. Densidad de corriente de fuga como función del campo eléctrico de la muestra: a) KNnLa27SRO20 y b) KNnLa26SRO21 .

Las Figuras 44 a) y b) muestran los lazos de histéresis P-E de las muestras KNNLa27SRO20 y KNNLa26SRO21 respectivamente. Los lazos de histéresis fueron medidos con una frecuencia de 1kHz a temperatura ambiente. Se observa que los lazos de histéresis en ambas películas son similares; resultado esperado pues ambas películas se depositaron bajo las mismas condiciones. Por el problema de conducción presente, solo fue posible aplicar un campo menor a 90 y 60 kV/cm según la muestra y como se observa, este campo no es suficiente para llegar a la zona de saturación de la histéresis. Como se observa en la Figura 44, los ciclos son delgados e inclinados reflejando el carácter policristalino de las películas.

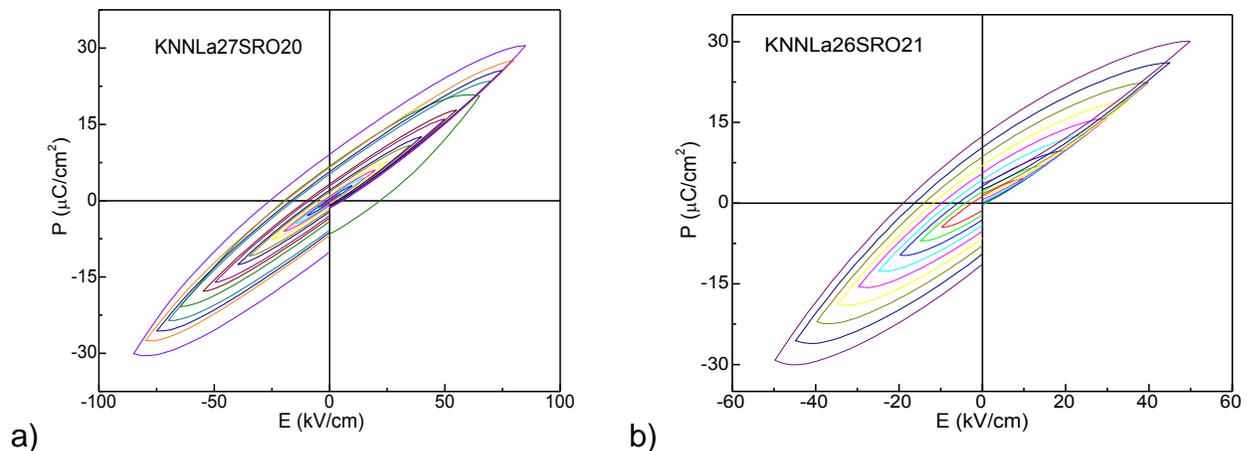


Figura 44. Lazos de histéresis eléctrica P-E de: a) KNNLa27SRO20 y b) KNNLa26SRO21.

Microscopía de piezo-fuerza

La Figura 45 y Figura 46 describen la respuesta de piezo fuerza (topografía, amplitud y fase) en modo resonante de las muestras KNNLa27SRO20 y KNNLa26SRO21 respectivamente, medidas con el equipo de MPF en un área total de $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$. Primero se aplicaron $-10\ \text{V}$ ($-500\ \text{kV}/\text{cm}$) en un área de $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$, posteriormente se aplicaron $+10\ \text{V}$ ($500\ \text{kV}/\text{cm}$) en un área de $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ dentro del área mayor. Por último se hace la medición de MPF en el área total de $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$. Como se observa en las Figuras 45 a) y 46 a) el campo aplicado no daña a la topografía de la película de KNNLa en cada caso.

El primer voltaje aplicado de $-10\ \text{V}$ fue con el objetivo de polarizar los dipolos en la dirección perpendicular a la muestra y después se aplicó el voltaje de $+10\ \text{V}$ para

conmutar la polarización en la dirección contraria. Por el contraste de las imágenes en las Figuras 45 c) y 46 c), se observa una débil orientación de los dipolos en la dirección perpendicular para ambas muestras. Los resultados demuestran que no existe una buena respuesta ferroeléctrica en ambas muestras, lo cual puede ser debido a que el voltaje aplicado (-10 V y +10 V), no es suficientemente fuerte para lograr la reorientación de todos los dipolos.

Las Figuras 45 b) y 46 b) muestran las imágenes de amplitud para las películas de KNN27SRO20 y KNN26SRO21, las cuales se obtienen con voltaje dc aplicado, como se mencionó anteriormente, superpuesto a un voltaje ac de 2 V con frecuencia de 72 kHz. Sin embargo, por el contraste no se observan claramente los procesos de contracción y dilatación de los dominios, por estos resultados obtenidos no podemos confirmar que las películas de KNN27SRO20 y KNN26SRO21 presentan respuesta piezoeléctrica. Una posible causa puede ser la insuficiencia del valor del voltaje dc aplicado.

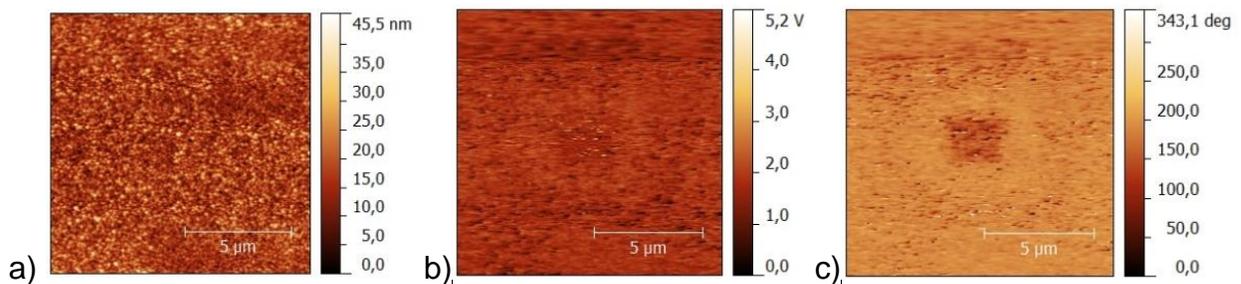


Figura 45. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase obtenidas por MPF en modo resonante de la película de KNNLa27SRO20

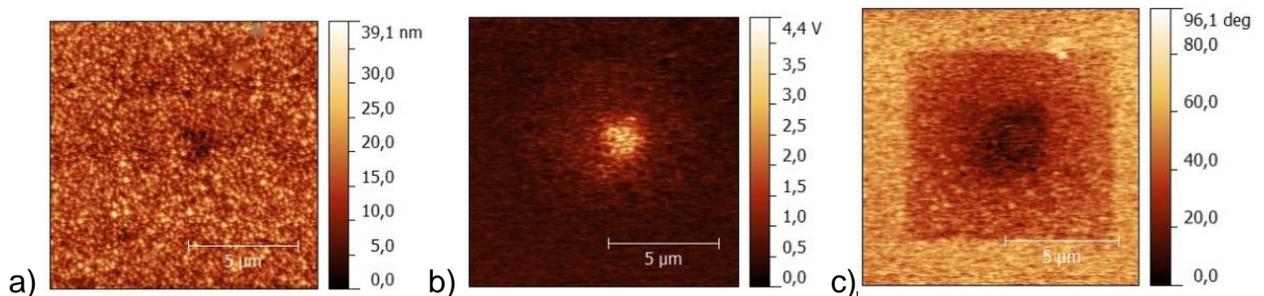


Figura 46. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase obtenidas por MPF en modo resonante de la película de KNNLa26SRO21.

3.5. Caracterización de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[100]

3.5.1. Caracterización estructural

Difracción de rayos-X

La Figura 47 a) muestra el patrón de difracción de rayos-X correspondiente a la película delgada de KNNLa crecida sobre STO:Nb[100] obtenido a temperatura ambiente. Los picos más intensos corresponden con los planos (001), (002) y (003) del sustrato STO:Nb[100]. Por su parte los picos bien definidos y situados a la izquierda en las posiciones $2\theta = 21.87^\circ$, 45.01° y 70.45° , permiten concluir que la película de KNNLa crece con una fuerte orientación preferencial determinada por la orientación del sustrato y sus parámetros reticulares en la superficie. Sin embargo, el ensanchamiento asimétrico del pico en $2\theta = 70.45^\circ$ (ver la Figura 47 b)), sugiere la presencia de más de una fase cristalina lo cual se corresponde con la coexistencia de las fases ortorrómbica y tetragonal reportada para el compuesto KNN en la zona morfotrópica presente a temperaturas mayores a la temperatura ambiente (H'Mok *et al.* 2012 y Hao y Xu, 2009). Además, como se conoce de los diagramas de fase, el compuesto KNN presenta una estructura ortorrómbica en la zona morfotrópica a temperatura ambiente (Jaffe *et al.* 1971).

A partir del patrón de DRX, aplicando la ley de Bragg, y tomando los valores 2θ correspondiente a los valores máximos de la intensidad de los picos situados en $2\theta = 21.87^\circ$, 45.01° y 70.45° , se obtuvo el valor promedio de la distancia interplanar $d = 3.952 \text{ \AA}$. De este modo, atendiendo a que el parámetro $a = 3.906 \text{ \AA}$, determinado del patrón experimental en la Figura 47 a) para el STO, nuestro primer modelo de crecimiento orientado es la estructura tetragonal.

La existencia de la fase tetragonal a temperatura ambiente puede ser explicada a través de dos argumentos: primero, el sistema bajo estudio, KNNLa, al estar impurificado con La sufre un corrimiento de la temperatura de transición de la fase ortorrómbica-tetragonal ($T_{O-T} \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$) hacia menores temperaturas como se observa en los trabajos de (H'Mok *et al.* 2012 y Hao y Xu, 2009). Y segundo, cuando la película de KNNLa es depositada sobre el sustrato cúbico de STO:Nb[100] ($a = 3.906 \text{ \AA}$) ésta sufre una

constricción (por esfuerzo compresivo) que propicia el ajuste de los parámetros de red de la película en el plano ($a = b$) con el parámetro del sustrato. Este resultado está en correspondencia con el reporte de los parámetros $a = b = 4.003 \text{ \AA}$ y $c = 3.943 \text{ \AA}$ por (Wang y Li, 2007).

La Figura 48 a) muestra esquemáticamente el modelo de crecimiento de la película de KNNLa sobre STO:Nb[100], en el supuesto de que ésta crece en la fase tetragonal con orientación preferencial [001] de un modo conmensurado a los parámetros del sustrato con los valores de $a_T = b_T = 3.906 \text{ \AA}$ y el valor $c_T = 3.952 \text{ \AA}$. Por tanto, para la fase tetragonal, los planos que difractan son el $(001)_T$ en 21.87° , $(002)_T$ en 45.01° y $(003)_T$ en 70.45° .

La otra posibilidad es el crecimiento de la película en la fase ortorrómbica. Los parámetros de red ortorrómbicos reportados para el KNNLa correspondientes son aproximadamente $a = 3.934 \text{ \AA}$, $b = 5.649 \text{ \AA}$ y $c = 5.605 \text{ \AA}$ para el grupo espacial *Amm2* y $a = 5.649 \text{ \AA}$, $b = 3.934 \text{ \AA}$ y $c = 5.605 \text{ \AA}$ para el grupo espacial *Bmm2*. (H'Mok *et al.* 2012). De este modo, la Figura 48 b) muestra el esquema de crecimiento de la película de KNNLa sobre STO:Nb[100] donde la celda ortorrómbica crece de modo inconmensurado, y donde la dirección perpendicular a la superficie del STO corresponde al parámetro a_O ó $b_O = 3.934 \text{ \AA}$ según crezca con la simetría *Amm2* o *Bmm2* respectivamente. Por su parte, los valores de los parámetros de la celda ortorrómbica en el plano desacoplan con el parámetro del STO pero están sujetos a la compresión de la red del STO y su relajación especialmente durante el enfriamiento de la muestra; por ello los parámetros a_O ó b_O y c_O serán mayores que el parámetro $a = 3.906 \text{ \AA}$ del STO. De este modo, para el crecimiento ortorrómbico la dirección de crecimiento correspondería con las direcciones [100] o [010] y los picos en el patrón de la Figura 47 a) se indizan con los planos $(100)_O$ ó $(010)_O$ en 21.87° , $(200)_O$ ó $(020)_O$ en 45.01° y $(300)_O$ ó $(030)_O$ en 70.45° .

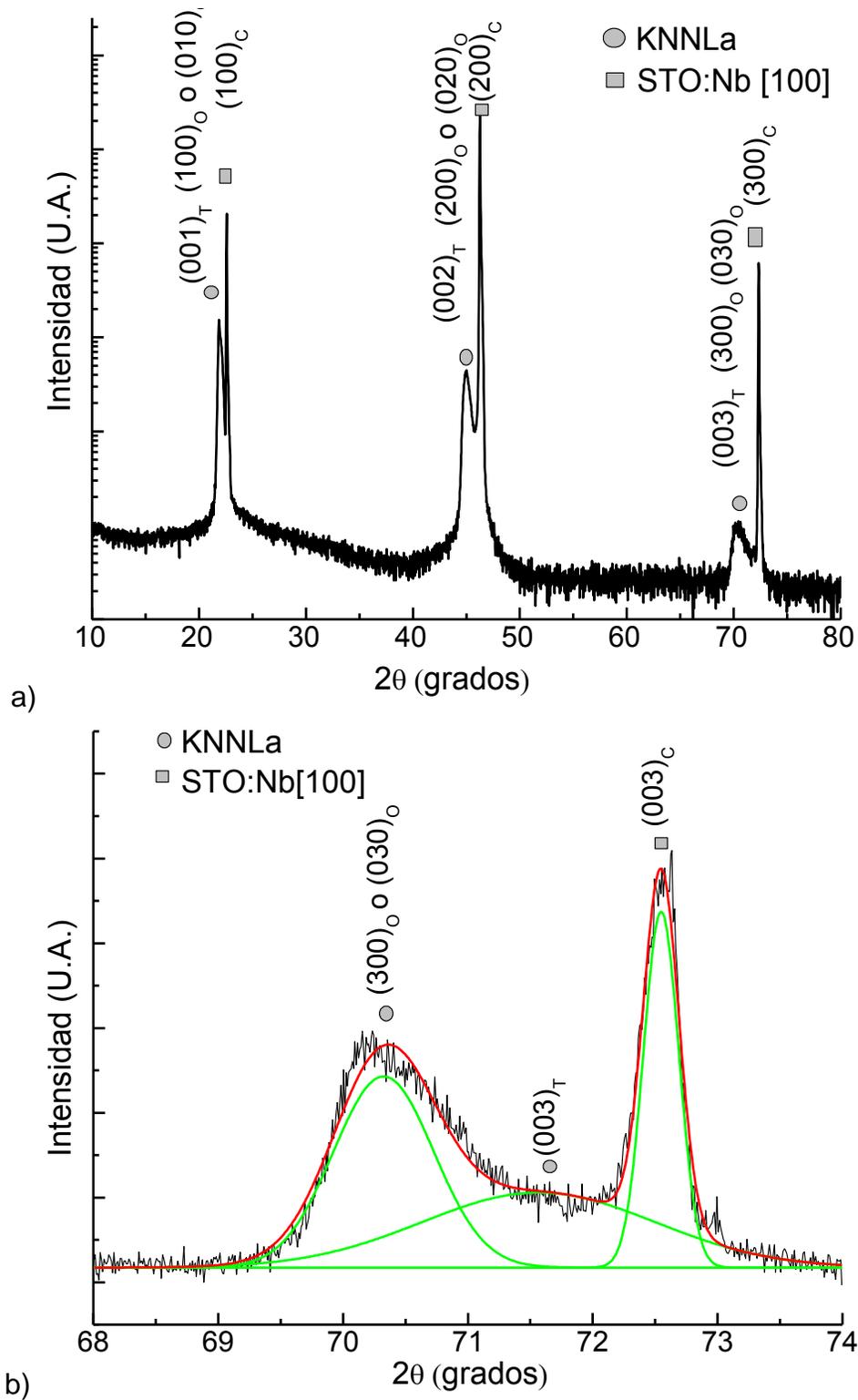


Figura 47. Patrones de DRX de la muestra KNnLa/STO:Nb[100], a) medido con paso 0.02 y tiempo de 0.5 s y b) medido con paso 0.01 y tiempo de 1 s.

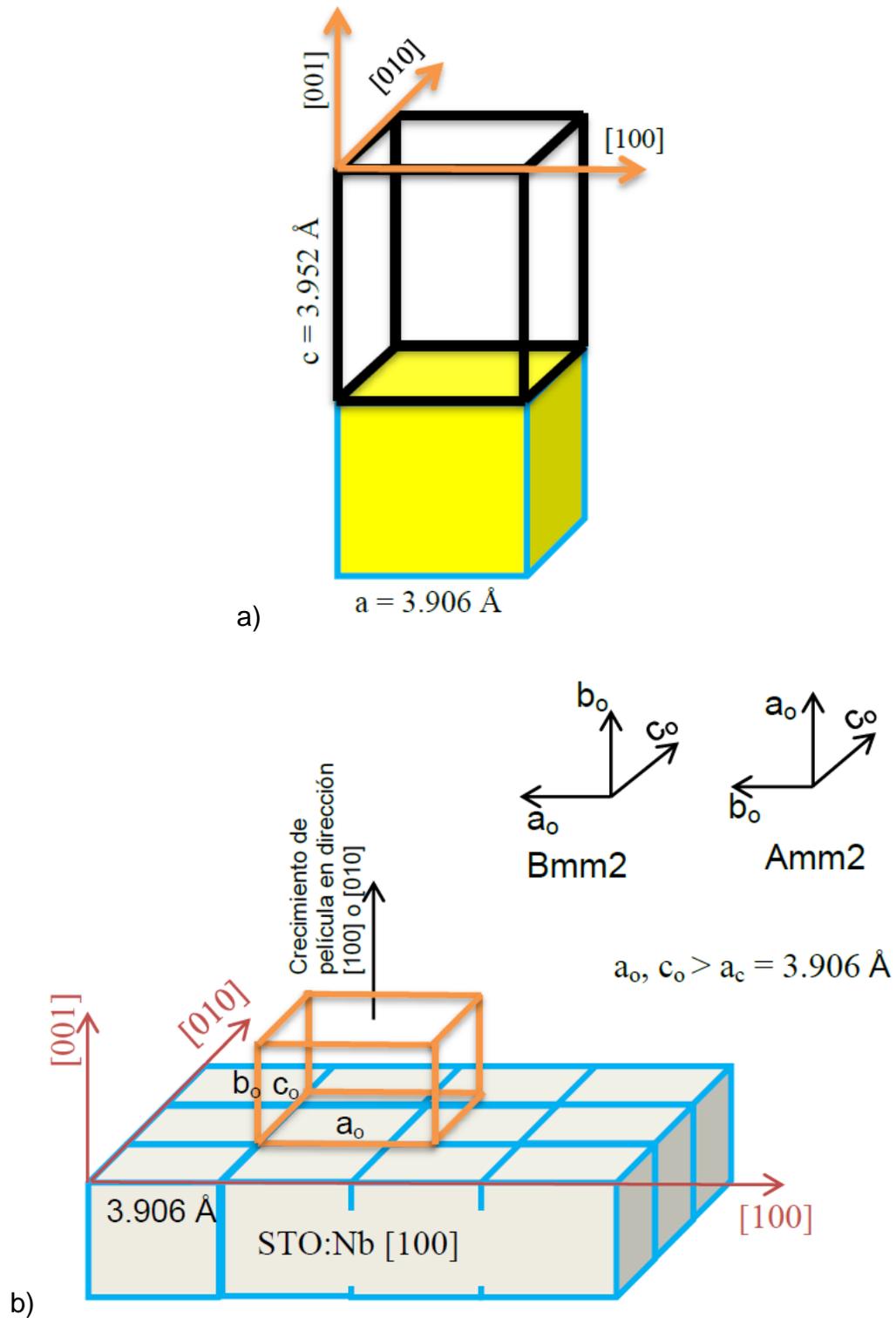


Figura 48. Esquemas del crecimiento: a) conmensurado con simetría tetragonal y b) inconmensurado con simetría ortorrómbica de la película de KNNLa sobre STO:Nb $[100]$.

Microscopía de piezo-fuerza

La Figura 49 a) muestra la topografía de la película de KNNLa crecida sobre STO:Nb[100] medida con el equipo MFA. A esta imagen se le denominó laberinto por la similitud que presenta con los mismos y cuya formación está en gran correspondencia con crecimientos ortogonales como el tetragonal u ortorrómbico discutidos anteriormente los cuales son esquematizados en la Figura 48 a) y b). Con el objetivo de aclarar si el arreglo de laberinto está predeterminado por el sustrato, se realizó una preparación del sustrato STO:Nb[100] el cual fue sometido a un tratamiento térmico de 585 °C durante 30 minutos y una presión parcial de argón correspondiente a las mismas condiciones del depósito previo de la película de KNNLa. El análisis topográfico del STO:Nb[100] con este tratamiento térmico se muestra en la Figura 49 b) donde se observa una superficie homogénea sin estructura definida con una rugosidad de 126 ± 14 pm característica de tales sustratos. Con ello, podemos concluir que la estructura de laberinto es propia del crecimiento de la película de KNNLa no siguiendo ningún patrón pero si determinado por los parámetros estructurales del STO:Nb[100].

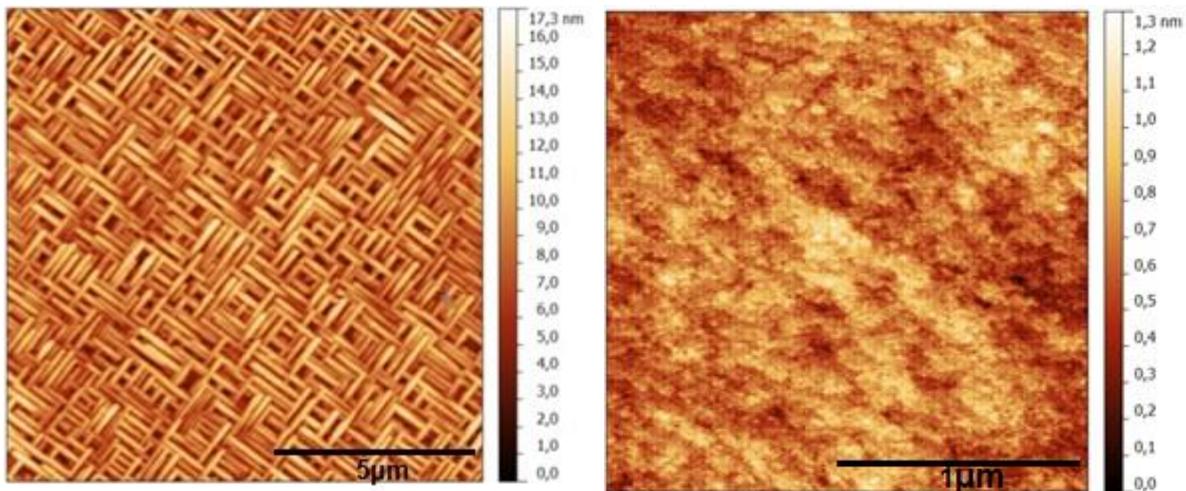


Figura 49. Imagen de MFA de la topografía de: a) la película de KNNLa sobre STO:Nb[100] y b) del sustrato STO:Nb[100] después del tratamiento térmico.

3.5.2. Propiedades físicas

Para la caracterización dieléctrica y ferroeléctrica, se depositaron electrodos de Pt con un área de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, empleando la técnica del Haz de Iones Focalizado (FIB del inglés) habilitada en el FIB-SEM JIB-4500.

Permitividad contra frecuencia

La Figura 50 muestra la dependencia de la permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) y las pérdidas dieléctricas ($\text{Tan}\delta$) con respecto a la frecuencia de la película de KNNLa/STO:Nb[100]. Los resultados muestran que los valores de ϵ_r y $\text{Tan}\delta$ disminuyen gradualmente con la frecuencia, mostrando características típicas de materiales dieléctricos, sin embargo los valores de ϵ_r son bajos comparados con otros materiales ferroeléctricos de alta constante dieléctrica y por su parte los valores de $\text{Tan}\delta$ por encima de 0.3 reflejando la presencia de mecanismos de pérdidas por conductividad, estrechamente relacionado a la presencia de defectos estructurales como vacancias en los sitios ocupados por Na y el K debido a sus volatilidades así como vacancias de oxígeno lo cual genera electrones y huecos libres o confinados en la red.

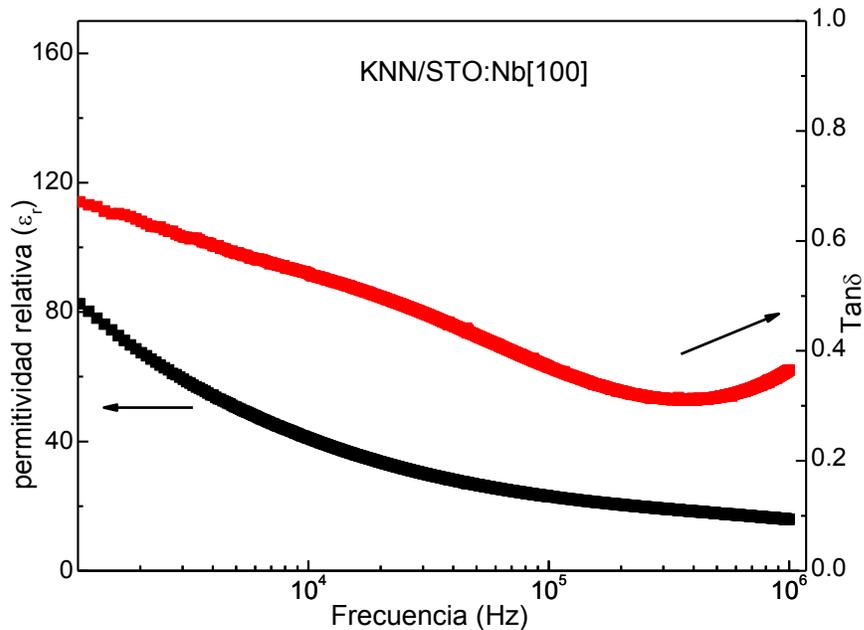


Figura 50. Dependencia de la permitividad relativa (ϵ_r) y $\text{Tan}\delta$ con la frecuencia de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[100].

Característica corriente-voltaje

La Figura 51 a) muestra el comportamiento de J con respecto a diferentes campos aplicados en ambas direcciones, positiva y negativa, para el sistema KNNLa/STO:Nb[100]. Se observa que el comportamiento es similar con la variación del campo, sin embargo, se observa un alto valor de corriente de fuga que se aprecia fácilmente en la Figura 51 b) con el campo aplicado de 125 kV/cm. y también en esta gráfica se observa cierta asimetría de la curva J-E entre sus ramas positiva y negativa

lo cual puede ser asociada con las diferencias entre las interfaces Pt/KNNL_a y KNNL_a/STO. Siguiendo la metodología empleada en el análisis de las muestras KNNL_a/SRO/SiO_x/Si[100], se grafican los datos experimentales según las ecuaciones que describen los diferentes mecanismos: la emisión Schottky, la emisión de Poole-Frenkel, el efecto túnel de Fowler-Nordheim y la corriente limitada por carga espacial como describen las Figuras 51 c), d), e), y f) respectivamente, de modo que se puedan identificar los mecanismos participantes.

Como se observa en la Figura 51, se identifica la presencia simultánea de los mecanismos de conducción de emisión Schottky y de emisión Poole-Frenkel. Similar al sistema crecido sobre Si, en la Figura 51 c) se observa una dependencia lineal entre $\ln J$ vs. $E^{1/2}$ para el ajuste de emisión Schottky tanto en la región de bajo campo eléctrico como en las de alto campo eléctrico para las ramas positiva y negativa aunque con diferentes valores de las pendientes asociado a la asimetría de las interfaces superior Pt/KNNL_a e inferior KNNL_a/STO:Nb[100]. De este modo, el comportamiento a bajo E puede ser asociado a la contribución del transporte de electrones en la banda de conducción, mientras que el incremento de la conductividad para alto E puede ser asociado a la contribución del transporte de huecos por la banda de valencia.

Por otro lado, el ajuste de Poole-Frenkel según el comportamiento del $\ln(J/E^2)$ vs. $E^{1/2}$ exhibe una dependencia lineal en la región de medianos y altos campos aplicados ($E^{1/2} > 1000 \text{ (V/m)}^2$) especialmente en la rama negativa, lo cual puede ser asociado con la presencia de portadores (electrones y huecos) atrapados en el seno del material, contribuyendo a la conducción localizada; tales portadores, están relacionados con la presencia de vacancias de cationes y/o de oxígenos en la red cristalina y se requiere de valores grandes del campo eléctrico para su movilidad. Es importante destacar que para este mecanismo no se presentan diferencias entre la rama negativa y positiva lo cual pone de manifiesto una mayor homogeneidad de la muestra respecto al sistema crecido sobre Si.

Sin embargo, en las gráficas 51 e) y 51 f) no se aprecia el comportamiento lineal de $\ln(J/E^2)$ vs. $1/E$ y J vs. E^2 , por lo cual podemos confirmar que para el sistema Pt/KNNL_a/STO:Nb[100], los mecanismos de Tunelamiento de Fowler-Nordheim y SCLC no son muy relevantes.

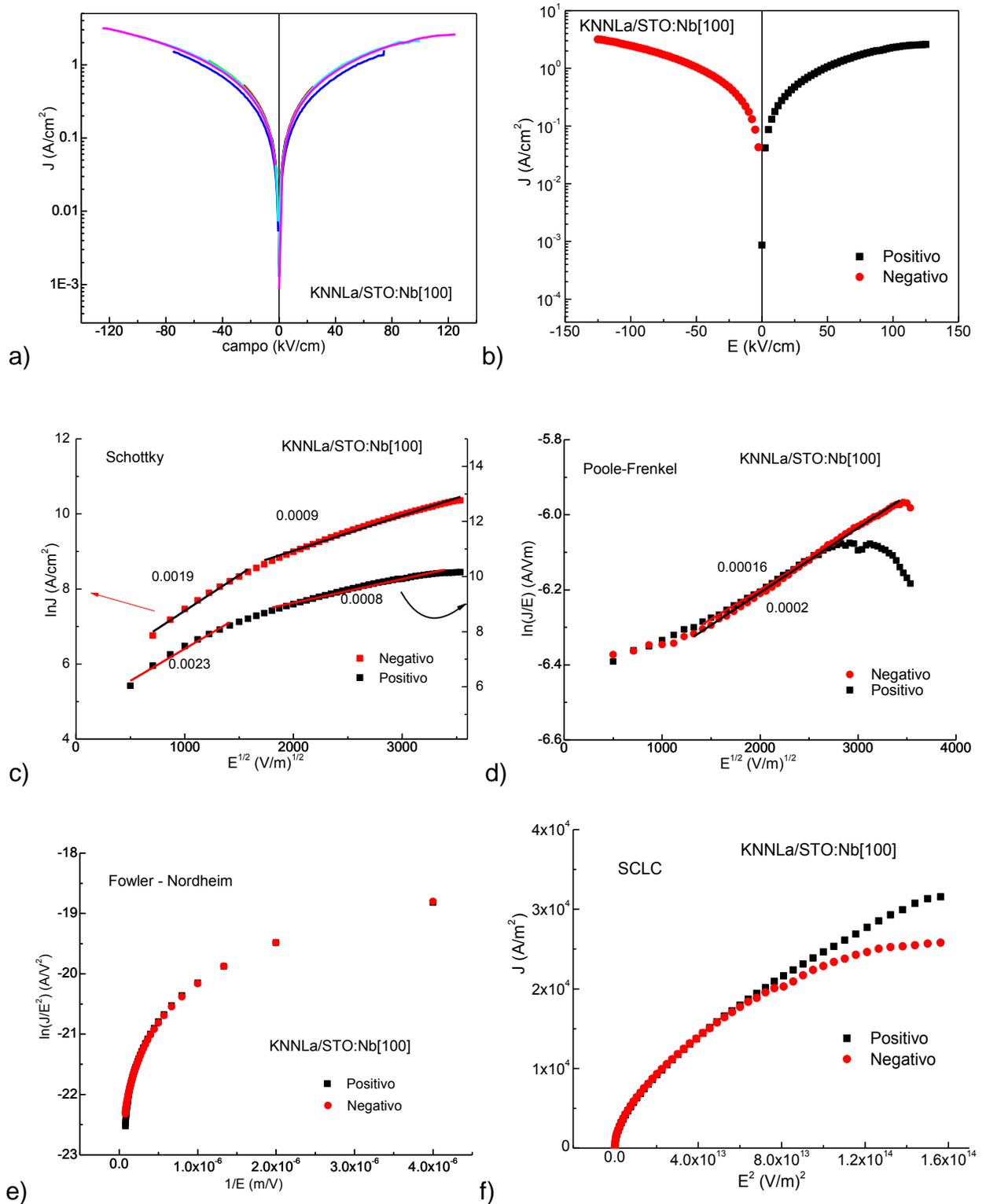


Figura 51. Modelos de mecanismos de conducción. a) medida de J vs E entre -125 y +125 kV/cm, b) gráfico J vs E escogido para el análisis, c) gráfico Schottky ($\ln J$ vs E^2), d) gráfico Poole-Frenkel ($\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$), e) gráfico Fowler-Nordheim ($\ln(J/E^2)$ vs $E^{1/2}$) y f) gráfico SCLC (J vs E^2) obtenidos para la película KNnLa/STO:Nb[100].

Histéresis eléctrica

Antes de empezar a medir los lazos de histéresis P-E se realizó nuevamente las medidas de corriente de fuga en función del campo eléctrico aplicado para asegurar que la medida de histéresis contemple el comportamiento ferroeléctrico y dieléctrico de la película de KNNLa de modo preponderante y se limite la componente conductiva.

En las Figuras 52 a) y b) se muestra la densidad de corriente de fuga contra el campo eléctrico aplicado en la misma película de KNNLa/STO:Nb[100] en 2 puntos distintos del arreglo de electrodos, que denotamos como punto 1 y punto 2. Se observan comportamientos similares en ambos puntos; la densidad de corrientes de fuga aumenta proporcionalmente con el incremento del campo aplicado. Sin embargo, la densidad de corriente de esta película es mucho menor comparando con las películas KNNLa depositadas sobre SRO/SiOx/Si[100] analizadas con anterioridad. La similitud de los resultados mostrados en las Figuras 43 a) y b) nos indica que la película creció uniformemente y se considera como un buen dieléctrico por los bajos valores de la corriente de fuga para campos aplicados moderadamente altos. A partir de este resultado se realizaron las mediciones de histéresis eléctrica P-E, donde el campo aplicado máximo de cada ciclo se varió desde 0.5 kV/cm hasta 300 kV/cm.

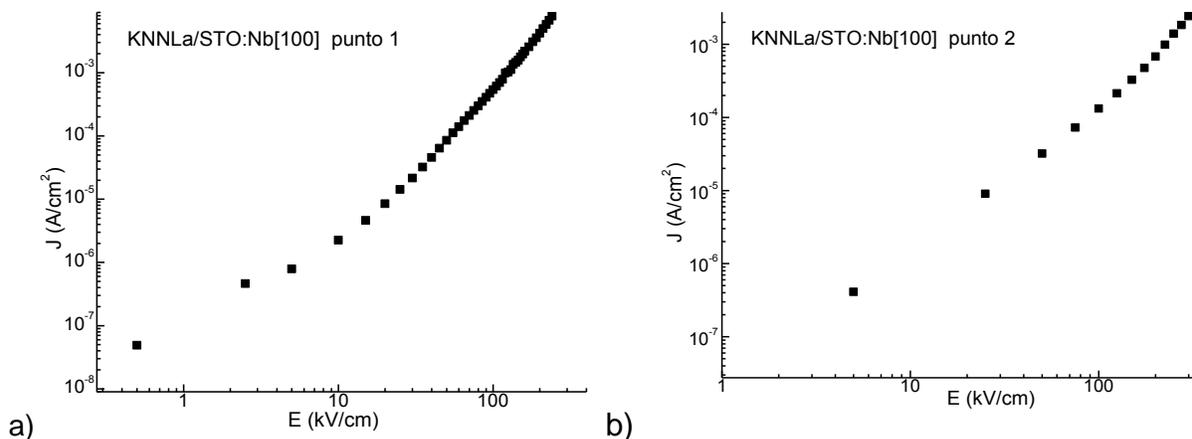


Figura 52. Dependencia de la densidad de corriente de fuga en función del campo eléctrico del sistema KNNLa/STO:Nb[100] en dos diferentes puntos de la muestra a) punto 1 y b) punto 2.

Las Figuras 53 a) y b) muestran los lazos de histéresis de KNNLa/STO:Nb[100] en dos puntos diferentes del electrodo (punto 1 y punto 2). Los lazos de histéresis fueron

medidos con una frecuencia de 1kHz y a temperatura ambiente. Se observa que en ambos puntos hay buenas respuestas ferroeléctricas y los lazos son similares. Además los lazos no se ven saturados lo cual puede ser porque el campo aplicado fue solo hasta 300 kV/cm. Los valores obtenidos para la polarización remanente, $P_r = 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y el campo coercitivo, $E_c = 167 \text{ kV}/\text{cm}$ que es más grande en comparación con el trabajo reportado para el sistema KNN/SRO/STO ($E_c = 40 \text{ kV}/\text{cm}$) por (Li *et al.* 2014). Nótese además que los ciclos de histéresis están poco engrosados elípticamente lo cual indican la presencia de mecanismos de pérdidas dieléctricas.

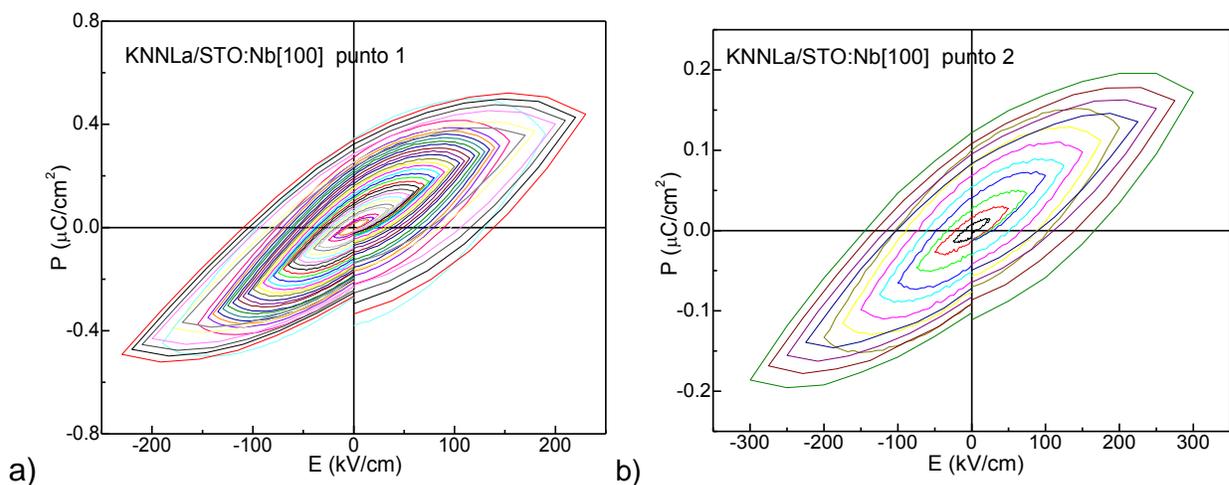


Figura 53. Lazos de histéresis P-E de KNNLa/STO:Nb[100] para campos máximos por ciclo de 0.5 kV/cm hasta 300 kV/cm en dos puntos diferentes de la muestra: a) punto 1 y b) punto 2.

Microscopía de piezo-fuerza

Con el fin de analizar el comportamiento ferroeléctrico y piezoeléctrico de esta muestra se realizó el análisis por MPF. Las Figuras 54 a), b) y c) muestran la imágenes de topografía, amplitud y fase de la muestra KNNLa/STO:Nb[100] medida con el MFA en un área total de $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$. En este caso, primero se aplicaron -17 V ($850 \text{ kV}/\text{cm}$) en un área interior de $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$, y posteriormente se aplicó 1 V ($50 \text{ kV}/\text{cm}$) en un área más pequeña interior de $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ dentro del área anterior. Por último se hace una medición en el área total de $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$; se observa que con el campo aplicado no se hace daño a la topografía de la película como se muestra en la Figura 54 a).

En las Figuras 54 c) y 55, primeramente se observa que solo se requirió de 1 V (área central de la figura) para recuperar la polarización que la muestra presentó al inicio de

la medida (observada en el área mayor señalizada con 0 V en la Figura 55), lo cual indica que la muestra posee una alta orientación preferencial de la polarización en la dirección fuera-del-plano. Atendiendo a la polaridad del campo aplicado, en ambas zonas la polarización apunta hacia abajo como ilustra la Figura 55. Por otra parte, se observa que al aplicar -17 V (franja oscura de las Figuras 54 c) y 55 se logra conmutar la polarización 180° , es decir, en la dirección opuesta de modo que en esta región la polarización que apuntando hacia arriba. Esto es de gran significado por cuanto confirma la orientación preferencial de la polarización en correspondencia con la homogeneidad observada anteriormente del crecimiento cristalino en toda la extensión de la película, y pone en evidencia que la película posee una estructura de dominios predominante de 180° bien definida. Todo ello está en buena correspondencia con la morfología observada y la coexistencia de la fase tetragonal caracterizada por poseer la polarización espontánea en la dirección $[001]_T$ paralela a la dirección fuera-del-plano con la fase ortorrómbica caracterizada por poseer la polarización espontánea en la dirección $[110]_O$ la cual queda dirigida alrededor de 45° de la dirección fuera-del-plano.

Por otra parte, la Figura 54 b) muestra igualmente contraste en los valores de la señal de la amplitud, lo cual está relacionado con los procesos de contracción y dilatación de los dominios como resultado de su respuesta piezoeléctrica.

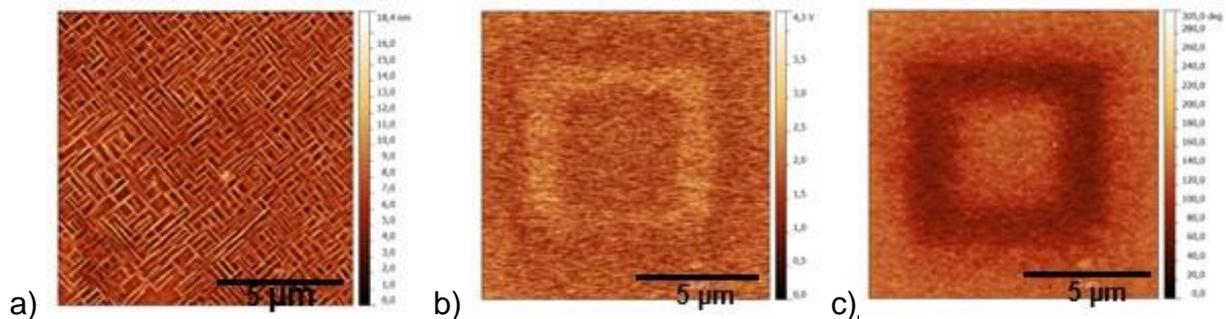


Figura 54. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase obtenidas por MPF en modo resonante de la película de KNNLa crecida sobre STO:Nb[100].

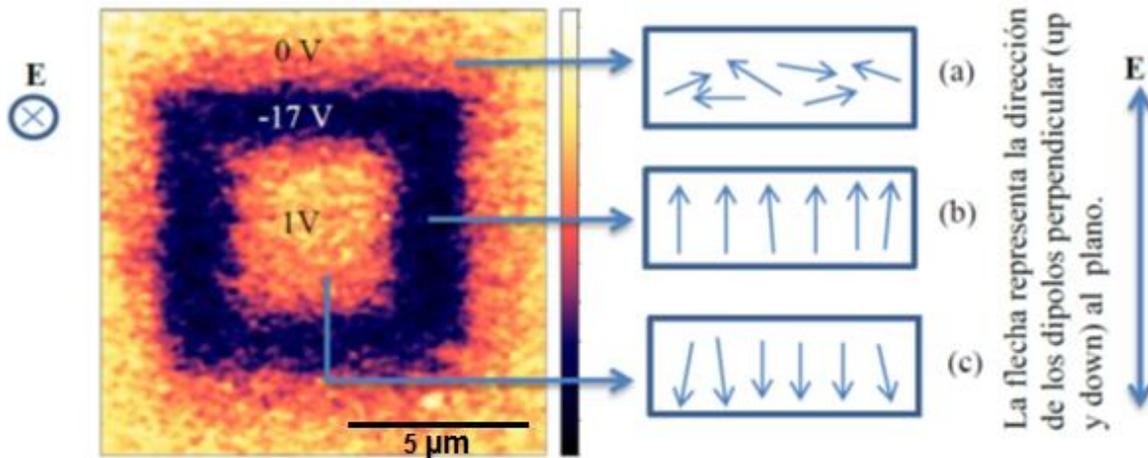


Figura 55. Imagen de la fase obtenida por MPF de la película KNnLa crecida sobre STO:Nb[100]. Esquema de conmutación de la polarización de acuerdo a la dirección del campo eléctrico aplicado en la dirección fuera-del-plano.

Resonancia electromecánica

En la Figura 56 se muestra el espectro en frecuencia de la impedancia de la película KNnLa crecida sobre STO:Nb[100]. Como se aprecia en la Figura 56, un claro proceso de resonancia electromecánica ocurre alrededor de los 396500 Hz caracterizados por un valor de la frecuencia de resonancia (f_r) del armónico fundamental de 396020 Hz y de anti-resonancia (f_a) de 397020 Hz. Este fenómeno de resonancia es una fuerte manifestación de la respuesta piezoeléctrica de la película ferroeléctrica de KNnLa y de su estructura de dominios altamente orientada.

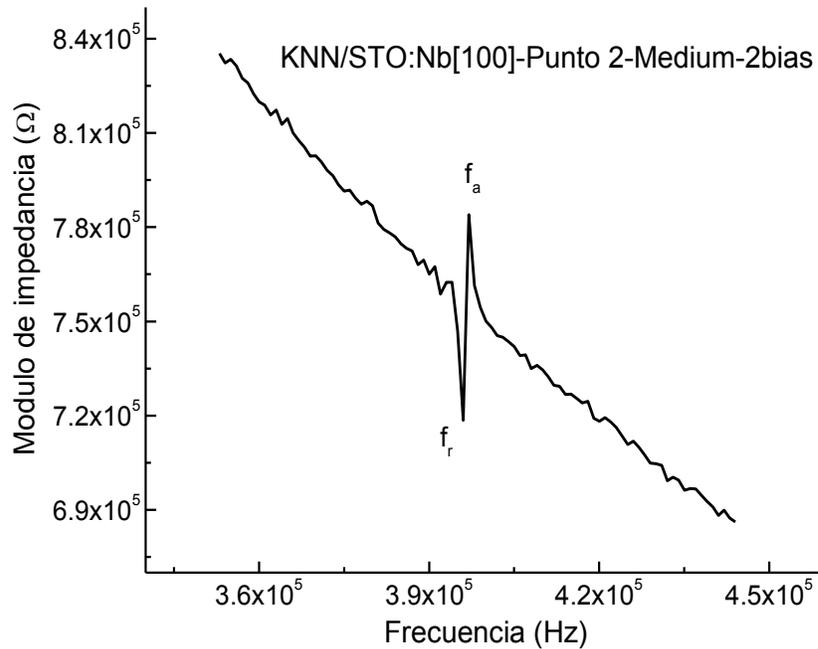


Figura 56. Espectro del módulo de la impedancia en función de la frecuencia alrededor de la resonancia electromecánica de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[100].

3.6. Caracterización de la película de KNNLa crecida sobre STO:Nb[110]

3.6.1. Caracterización estructural

Difracción de rayos-X

La Figura 57 muestra el del patrón de difracción de rayos-X de la película delgada de KNNLa depositada sobre STO:Nb[110]. Los picos difractados con mayor intensidad corresponden a los planos (110) en $2\theta = 32.49^\circ$ y (220) en $2\theta = 67.81^\circ$ del sustrato STO:Nb[110]. Además, se presentan dos picos correspondientes a la película de KNNLa de poco ensanchamiento situados a ángulos menores de los picos del STO en $2\theta = 32.01^\circ$ y $2\theta = 66.77^\circ$, lo que indica una fuerte orientación preferencial y alta cristalinidad determinada por la orientación [110] del sustrato y los parámetros reticulares de éste en la superficie. Debido a la superposición de los picos alrededor de $2\theta = 32.49^\circ$, el valor del parámetro de red del sustrato fue calculado a partir del pico (220) obteniéndose el valor de $a = 3.9058 \text{ \AA}$, en buena correspondencia con el valor del parámetro calculado para el sustrato de corte [100] y al reporte de la literatura. Del

mismo modo, la distancia interplanar calculada a partir del pico situado en $2\theta = 66.77^\circ$ posee un valor de $d = 1.3999 \text{ \AA}$.

En este caso igualmente podríamos pensar en la presencia de una fase tetragonal coexistiendo con la fase ortorrómbica. Para el caso tetragonal, la orientación preferencial impone que el eje c_T queda situado en el plano y acoplado al parámetro reticular del STO con el valor de 3.9058 \AA como se ilustra en el esquema de la Figura 58. De este modo, con el valor de la distancia interplanar de 1.3999 \AA que correspondería a los planos $(220)_T$ de la celda tetragonal, se obtiene el valor de la distancia interplanar de los planos $(110)_T$ de 2.7949 \AA en correspondencia con la posición del pico situado a $2\theta = 32.01^\circ$ el cual nos permite calcular los parámetros $a_T = b_T = 3.9554 \text{ \AA}$. Con ello se encuentra que la celda tetragonal crece inconmensuradamente con los parámetros del STO:Nb[110] como se muestra en el esquema de la Figura 60. Estos resultados están en buena correspondencia con los parámetros reportados para el KNN por Wang y Li, cuyos parámetros de red son $a = b = 4.003 \text{ \AA}$ y $c = 3.943 \text{ \AA}$ (Wang y Li, 2007).

En cambio, considerando la posibilidad de la existencia la fase ortorrómbica vemos que atendiendo a la simetría de la superficie del sustrato de STO y tomando en cuenta el valor experimental de la distancia interplanar obtenida para el único pico en $2\theta = 66.77^\circ$ correspondiente al plano (220) y discutida mencionado anteriormente, resulta incompatible el crecimiento de una celda ortorrómbica con los parámetros de $\sim 5.649 \text{ \AA}$ y $\sim 5.605 \text{ \AA}$ reportados en la literatura para las simetrías $Amm2$ y $Bmm2$ discutidas anteriormente.

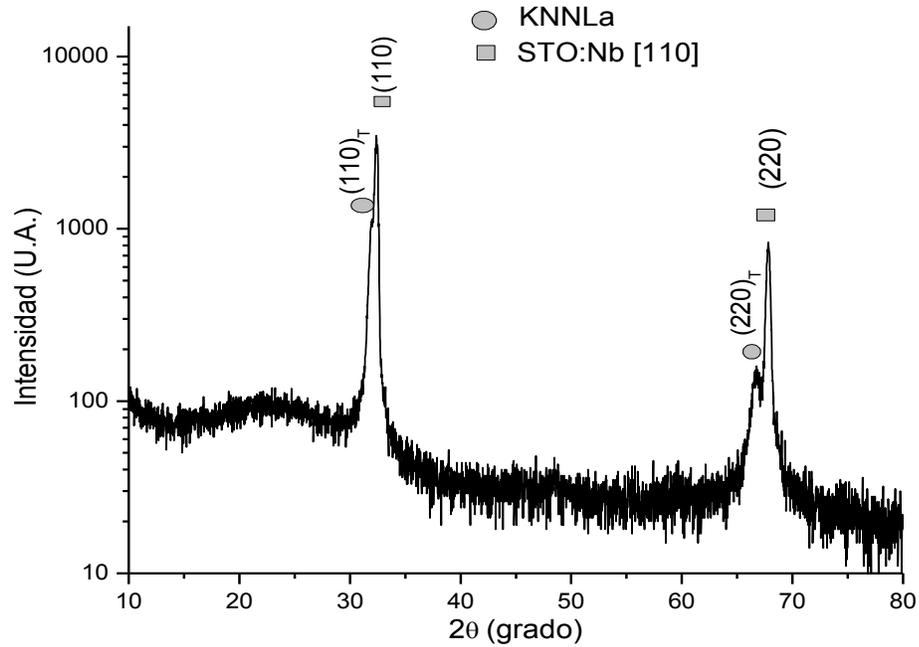


Figura 57. Patrón de DRX de la película del sistema KNN/STO:Nb[110].

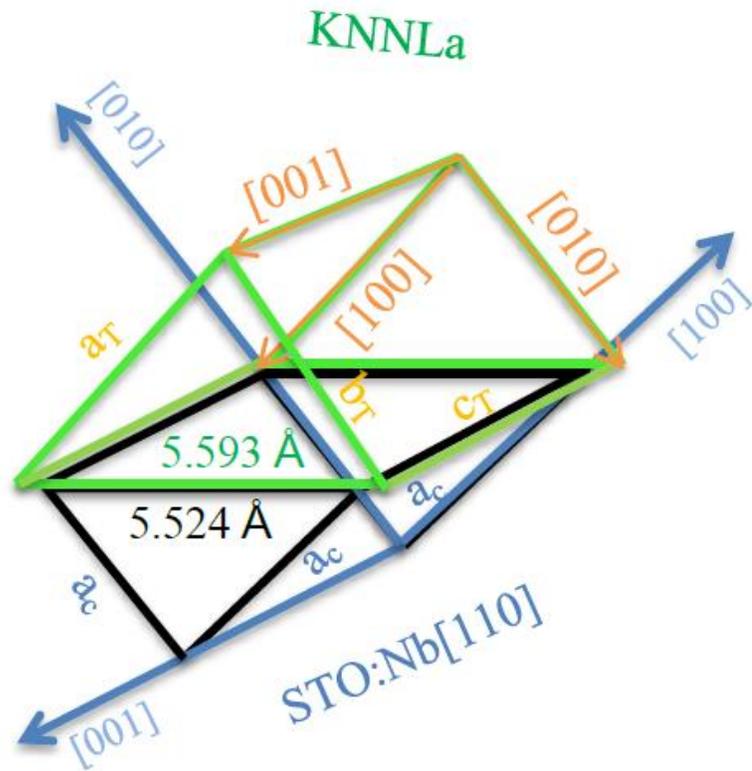


Figura 58: Ilustración esquemática del crecimiento incommensurado con simetría tetragonal de la película de KNNLa depositada sobre STO:Nb[110].

Microscopía de fuerza atómica

La Figura 59 a) muestra la topografía de la película de KNNLa crecida sobre STO:Nb[110] medida con el equipo MFA. En esta Figura se observa un crecimiento en forma de varilla alineadas en una misma dirección paralelas al plano de la superficie del sustrato, lo cual esta en perfecta correspondencia con el crecimiento tetragonal antes discutido y donde las varillas crecen a lo largo de la dirección del eje c_T . Con el objetivo nuevamente de aclarar si el arreglo de varillas está predeterminado por el sustrato, se realizó una preparación del sustrato STO:Nb[110] el cual fue sometido a un tratamiento térmico de 585 °C durante 30 minutos y una presión parcial de argón correspondiente a las mismas condiciones del depósito previo de la película de KNNLa. El análisis topográfico del STO:Nb[110] con este tratamiento térmico se muestra en la Figura 59 b) donde se observa una superficie homogénea sin estructura definida con una rugosidad de 126 ± 14 pm igual a la obtenida para el STO:Nb[100]. Con ello, podemos concluir que la estructura de agujas es propia del crecimiento de la película de KNNLa sin continuar ningún patrón pero sí determinado por los parámetros estructurales y orientación del STO:Nb[110].

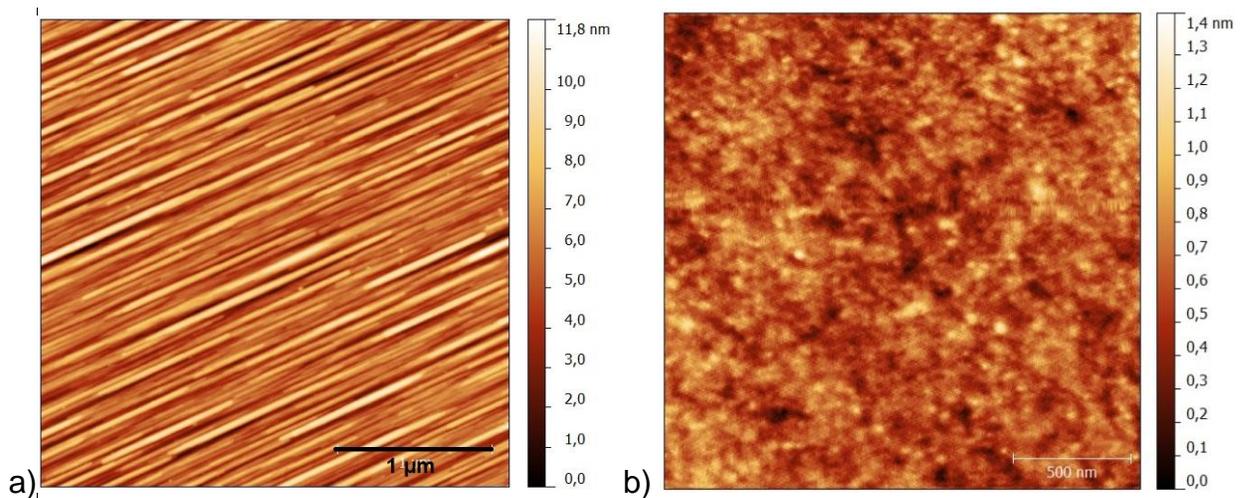


Figura 59. Imagen de MFA de la topografía de: a) la película de KNNLa sobre STO:Nb[110] y b) del sustrato STO:Nb[110] después del tratamiento térmico.

3.6.2. Propiedades físicas

Permitividad contra frecuencia

La Figura 60 muestra la dependencia con la frecuencia de la permitividad dieléctrica relativa (ϵ_r) y las pérdidas dieléctricas ($\text{Tan}\delta$) del sistema Pt/KNN/STO:Nb[110]. Al igual que en el caso anterior, los resultados muestran que los valores de ϵ_r y $\text{Tan}\delta$ disminuyen gradualmente con la frecuencia, mostrando características típicas de materiales dieléctricos, sin embargo los valores de ϵ_r son bajos comparados con otros materiales ferroeléctricos de alta constante dieléctrica. Por otra parte, los valores de $\text{Tan}\delta$ por encima de 0.22 reflejan la presencia de mecanismos de pérdidas por conductividad, estrechamente relacionado a la presencia de defectos estructurales como vacancias en los sitios ocupados por Na y el K debido a sus volatilidades así como vacancias de oxígeno lo cual genera electrones y huecos libres o confinados en la red.

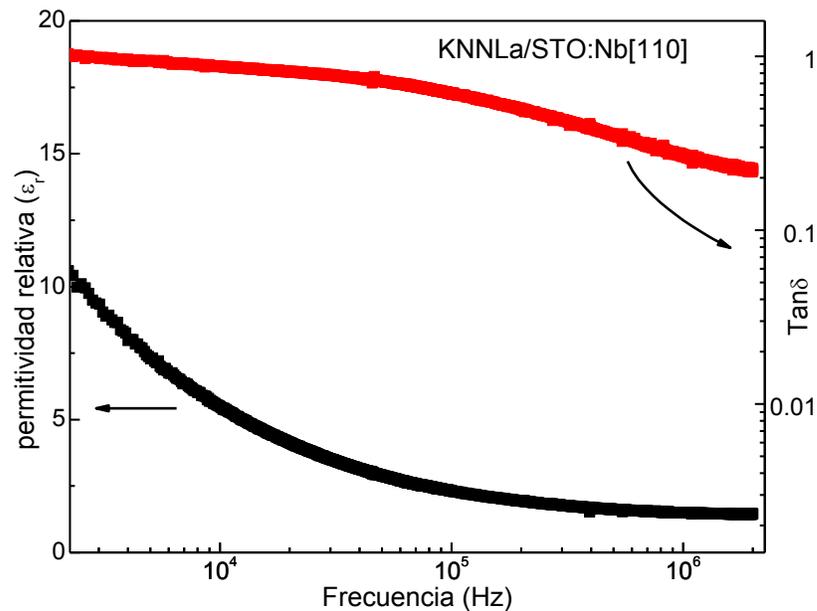


Figura 60. Dependencia con la frecuencia de la permitividad relativa (ϵ_r) y $\text{Tan}\delta$ de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[110].

Característica corriente-voltaje

Análogo al caso anterior, la Figura 61 a) muestra el comportamiento de J con respecto a diferentes campos aplicados en ambas direcciones, positiva y negativa, para el sistema

KNNLa/STO:Nb[110]. Se observa que el comportamiento es similar con la variación del campo, sin embargo, se observa un alto valor de corriente de fuga que se aprecia fácilmente en la Figura 61 b) con el campo aplicado de ± 125 kV/cm y también en esta gráfica se observa cierta asimetría de la curva J-E entre sus ramas positiva y negativa lo cual puede ser asociada con las diferencias entre las interfaces Pt/KNNLa y KNNLa/STO:Nb[110].

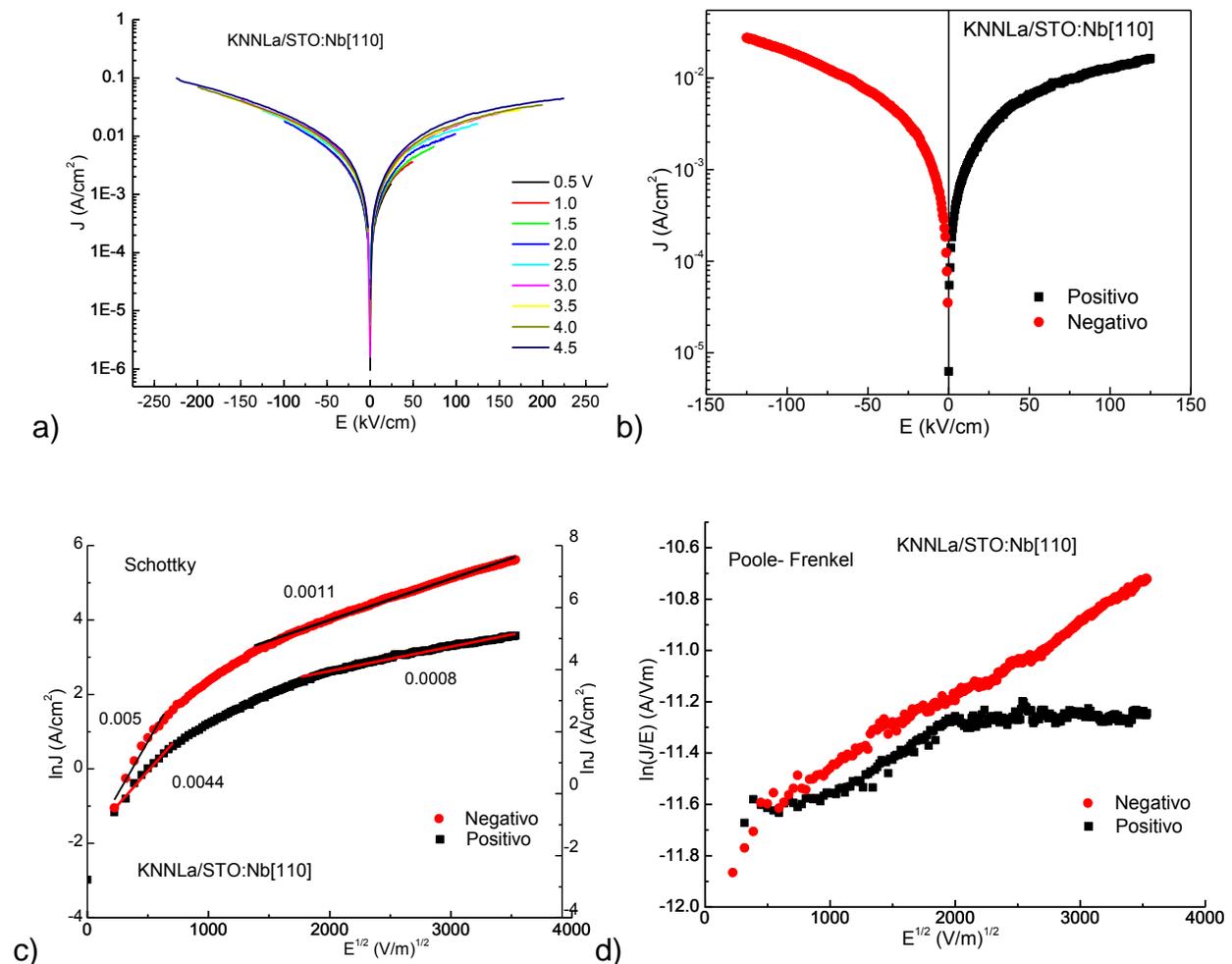
Siguiendo la metodología empleada en el análisis de las muestras anteriores, se grafican los datos experimentales según las ecuaciones que describen los diferentes mecanismos: la emisión Schottky, la emisión de Poole-Frenkel, el efecto túnel de Fowler-Nordheim y la corriente limitada por carga espacial como describen las Figuras 61 c), d), e), y f) respectivamente, de modo que se puedan identificar los mecanismos participantes.

Como se observa en la Figura 61, se identifica la presencia simultánea de los mecanismos de conducción de emisión Schottky, de emisión Poole-Frenkel, y de corriente limitada por carga espacial. Con gran similitud a los sistemas discutidos anteriormente, en la Figura 61 c) se observa una dependencia lineal entre $\ln J$ vs. $E^{1/2}$ para el gráfico de emisión Schottky tanto en la región de bajo campo eléctrico como en las de alto campo eléctrico para las ramas positiva y negativa aunque con diferentes valores de las pendientes asociado a la asimetría de las interfaces superior Pt/KNNLa e inferior KNNLa/STO:Nb. De este modo, el comportamiento a bajo E puede ser asociado a la contribución del transporte de electrones en la banda de conducción, mientras que para alto E puede ser asociado a la contribución del transporte de huecos por la banda de valencia.

Por otro lado, el gráfico de la emisión Poole-Frenkel según el comportamiento del $\ln(J/E^2)$ vs. $E^{1/2}$ exhibe una dependencia lineal en la región de medianos y altos campos aplicados ($E^{1/2} > 1000$ (V/m)²) especialmente en la rama negativa (Figura 61 d)), lo cual puede ser asociado con la presencia de portadores (electrones y huecos) atrapados en el seno del material, contribuyendo a la conducción localizada; tales portadores, están relacionados con la presencia de vacancias de cationes y/o de oxígenos en la red cristalina y se requiere de valores grandes del campo eléctrico para su movilidad. A diferencia del sistema Pt/KNNLa/STO:Nb[100], en este caso se presentan diferencias

entre la rama negativa y positiva lo cual pudiera ser debido al tipo de orientación de las cristalitas. Para el caso SCLC (Figura 61 f)) se observa un comportamiento lineal de gráfico J vs. E^2 en casi todo el intervalo de campo para la rama negativa y no así para la positiva que se observa a campos intensos lo cual puede ser debido a la presencia de una polarización al comienzo de la rama negativa que conmuta su dirección con el cambio de la dirección del campo en la rama positiva.

Sin embargo, en la gráfica 61 e) y al igual que los casos anteriores, no se aprecia el comportamiento lineal de $\ln(J/E^2)$ vs. $1/E$, por lo cual podemos confirmar que los mecanismos de Tunelamiento de Fowler-Nordheim no son muy relevantes.



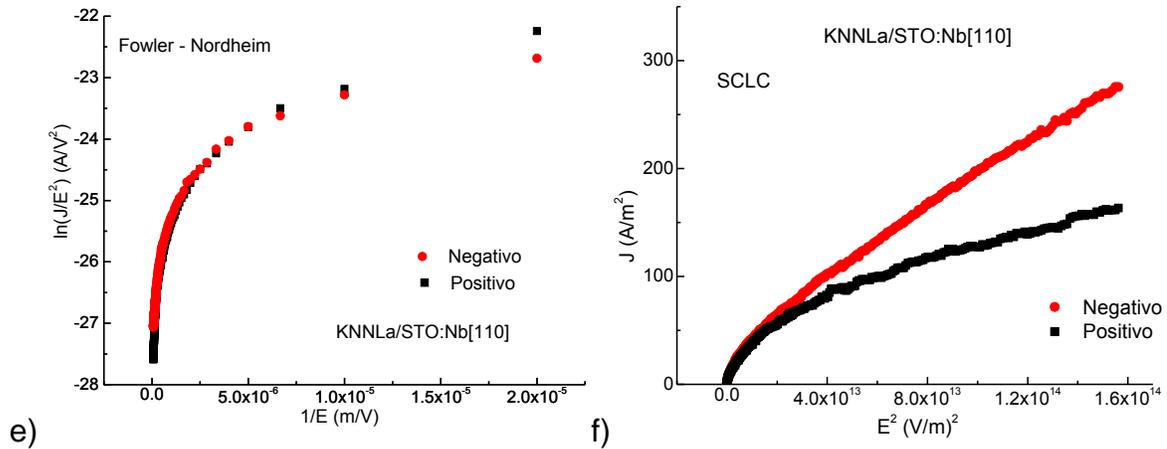


Figura 61. Modelos de mecanismos de conducción. a) medida de J vs E entre -125 y $+125$ kV/cm, b) gráfico J vs E escogido para el análisis, c) gráfico Schottky ($\ln J$ vs E^2), d) gráfico Poole-Frenkle ($\ln(J/E)$ vs $E^{1/2}$), e) gráfico Fowler-Nordheim ($\ln(J/E^2)$ vs $E^{1/2}$) y f) gráfico SCLC (J vs E^2) obtenidos para la película KNNLa/STO:Nb[110].

Histéresis eléctrica

En la Figuras 62 a) se muestra la densidad de corriente de fuga contra el campo eléctrico aplicado en el sistema Pt/KNNLa/STO:Nb[110], la cual aumenta proporcionalmente con el incremento del campo aplicado, sin embargo los valores son menores comparados con los medidos en los sistemas anteriores. A partir de este resultado se realizaron las mediciones de histéresis eléctrica P-E, donde el campo aplicado máximo de cada ciclo se varió desde 0.5 kV/cm hasta 300 kV/cm.

La Figura 62 b) muestra los lazos de histéresis P-E, del sistema Pt/KNNLa/STO:Nb[100]. Los lazos se midieron bajo una frecuencia de 1kHz a temperatura ambiente. Se observa una respuesta ferroeléctrica típica donde los lazos no se saturan, este puede deberse al campo máximo aplicado de 300 kV/cm que no fue suficiente. Bajo este campo se obtuvieron los valores de polarización remanente, $P_r = 0.68 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y el campo coercitivo grande, $E_c = 167$ kV/cm mayor en comparación a otros trabajos de KNN/SRO/STO ($E_c = 40$ kV/cm) (Li et al. 2014). Al igual que el caso anterior, los ciclos de histéresis están engrosados elípticamente lo cual indican la presencia de mecanismos de pérdidas dieléctricas.

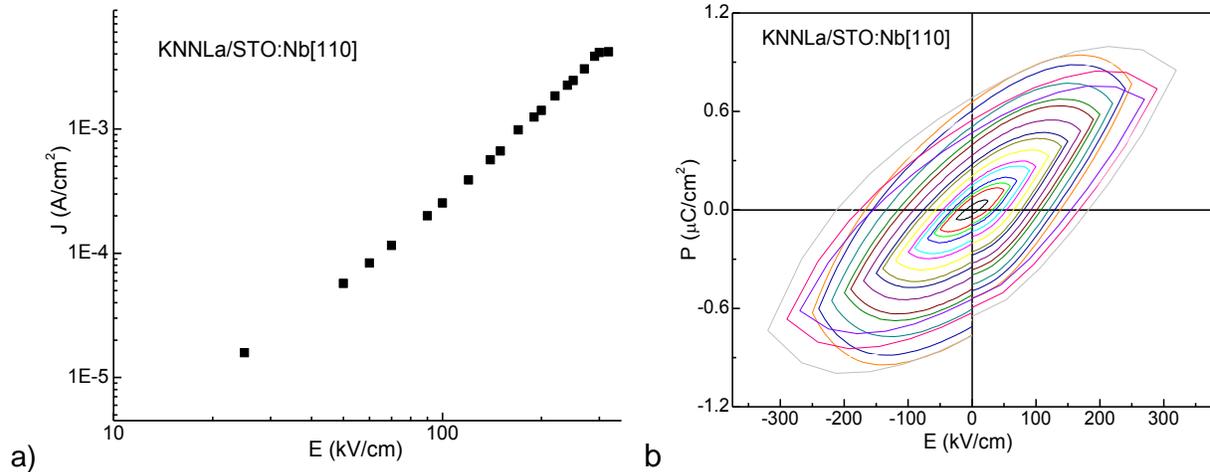


Figura 62. a) Dependencia de la densidad de corriente de fuga en función del campo eléctrico y b) lazos de histéresis P-E para campos máximos por ciclo de 0.5 kV/cm hasta 300 kV/cm medidos en el sistema Pt/KNNLa/STO:Nb[110].

Microscopía de piezo-fuerza

Las Figuras 63 a), b) y c) muestran las imágenes de topografía, amplitud y fase del sistema Pt/KNN/STO:Nb[110] medidas con el MPF en modo resonante en un área total de 12 μm x 12μm. Primero se aplicaron -30 V (-1500 kV/cm) en un área de 8 μm x 8μm, y posteriormente se aplicaron +30V (+1500 kV/cm) en un área más pequeña 4 μm x 4μm y dentro del área mayor. Luego se hace una medición en el área total de 12 μm x 12μm. Como muestra en la Figura 63 a), el resultado se corresponde con el arreglo de varillas de la Figura 63 a) y se observa que con el campo aplicado no se daña la topografía de la película.

En las Figuras 63 c) y 64 se observa un tono claro difuso en el área mayor señalizada con 0 V en la Figura 64, lo cual de acuerdo a la orientación preferencial y el crecimiento tetragonal la polarización se encuentra generalmente en el plano apuntando en sentidos opuestos en dirección de las varillas. Al aplicar -30 V, se logra una alta polarización de la película (franja oscura de las Figuras 64) la cual atendiendo a la polaridad de campo está dirigida hacia arriba (fuera-del-plano). Luego, al aplicar +30 V en la región central, se observa que además de conmutar la polarización 180°, la región se torna más brillante indicando que una mayor fracción de dominios fueron orientados en la dirección del campo pero esta vez con la polarización dirigida hacia abajo. Esto es de gran significado por cuanto confirma la homogeneidad observada anteriormente del crecimiento cristalino en toda la extensión de la película, y pone en evidencia que la

película posee una estructura de dominios fácil de ser conmutada en la dirección fuera-del-plano.

Por otra parte, la Figura 63 b) muestra un excelente contraste en los valores de la señal de la amplitud, lo cual está relacionado con los procesos de contracción y dilatación de los dominios como resultado de su respuesta piezoeléctrica.

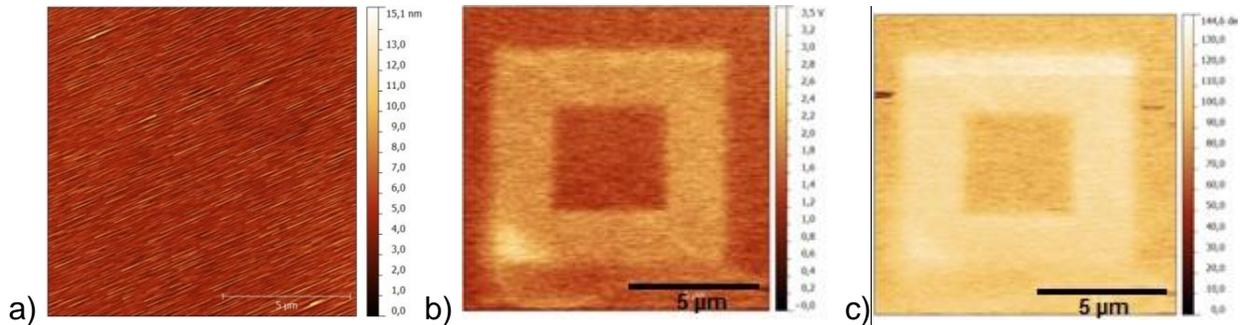


Figura 63. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase obtenidas por MPF en modo resonante de la película de KNnLa crecida sobre STO:Nb[110].

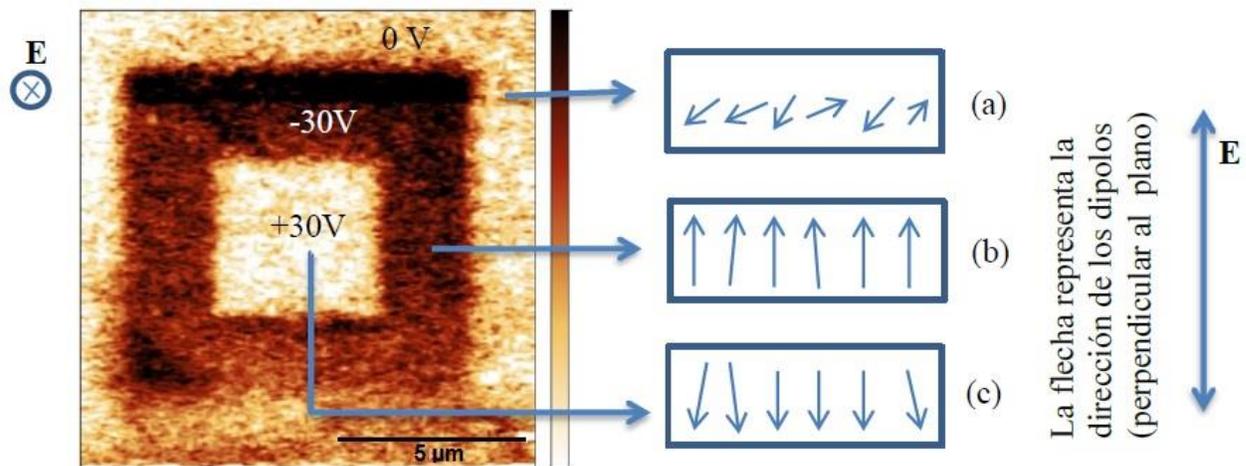


Figura 64. Imagen de la fase obtenida por MPF de la película KNnLa crecida sobre STO:Nb[110]. Esquema de conmutación de la polarización de acuerdo a la dirección del campo eléctrico aplicado en la dirección fuera-del-plano.

Resonancia electromecánica

En la Figura 65 se muestra el espectro en frecuencia de la impedancia de la película KNnLa crecida sobre STO:Nb[110]. A diferencia de la película crecida sobre el STO:Nb[100], la respuesta resonante es pobre sin haberse definido el comportamiento

típico de la resonancia. Esto pudiera ser explicado por el hecho de que la mayor respuesta piezoeléctrica se espera en la dirección [001] para la simetría tetragonal y como esta se encuentra dirigida en el plano de la película el efecto piezoeléctrico se minimiza.

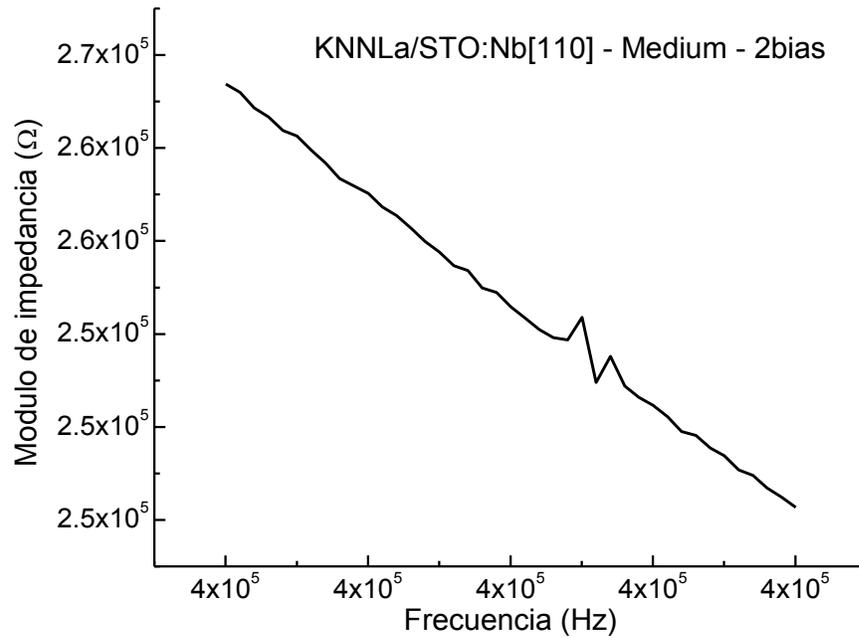


Figura 65. Espectro del módulo de la impedancia en función de la frecuencia alrededor de la resonancia electromecánica de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[110].

Conclusiones

- Aplicando la técnica de fabricación de películas delgadas por erosión iónica y mediante la optimización de los parámetros de depósito, se lograron obtener películas delgadas del blanco cerámico del compuesto ferroeléctrico libre de plomo $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.985}La_{0.005}NbO_3$ (KNNLa) sobre sustratos de $SrRuO_3/SiOx/Si[100]$, $SrTiO_3:Nb[100]$ y $SrTiO_3:Nb[110]$.
- Para realizar el proceso de optimización de las condiciones de depósito se emplearon las técnicas de caracterización por DRX, MEB, EED, MFA para lo cual se realizó el entrenamiento del manejo de dichas técnicas.
- Las condiciones óptimas establecidas fueron: temperatura del sustrato 585 °C, potencia de RF de 175 Watts, presión parcial de Ar de 20 mTorr y 1 h de tiempo de depósito.
- Bajo las condiciones establecidas, el espesor de las películas de KNNLa en todos los casos es de alrededor de 200 nm condicionado por el tiempo de depósito empleado.
- El estudio estructural revela una estructura policristalina de tipo perovskita en películas depositadas sobre sustratos de $SrRuO_3/SiOx/Si[100]$ y sin una orientación preferencial característica. Sin embargo, las películas de KNNLa/STO:Nb[100] y KNNLa/STO:Nb[110] mostraron un crecimiento con una fuerte orientación preferencial y alta cristalinidad determinada por la orientación del sustrato y sus parámetros reticulares en la superficie.
- La película de KNNLa/STO:Nb[100] muestra la coexistencia, a temperatura ambiente, de las fases ortorrómbica (con orientaciones $[100]_o$ o $[010]_o$ según las simetrías posibles $Amm2$ o $Bmm2$) y tetragonal (con orientación $[001]_T$); mientras la película de KNNLa/STO:Nb[110] presenta solamente la fase tetragonal con orientación $[110]_T$.
- La película KNNLa/ $SrRuO_3/SiOx/Si[100]$ presentó valores del tamaño de grano y la rugosidad aproximadamente de 20 nm y 4 nm respectivamente, en correspondencia con el grado de policristalinidad. Mientras, la topografía de la

película de KNNLa/STO:Nb[100] presenta un crecimiento en forma de laberinto cuya formación está en gran correspondencia con crecimientos ortogonales como el tetragonal u ortorrómbico. A su vez, la película KNNLa/STO:Nb[110] muestra crecimiento en forma de varillas alineadas en una misma dirección y paralelas al plano de la superficie del sustrato en perfecta correspondencia con el crecimiento tetragonal donde las varillas crecen a lo largo de la dirección del eje C_T .

- De estudio de las propiedades dieléctricas, se observa que los valores de la permitividad relativa ϵ_r de las películas KNNLa/STO:Nb[100] y KNNLa/STO:Nb[110] son bajos comparados con otros materiales ferroeléctricos de alta constante dieléctrica y exhibiendo valores de $\text{Tan}\delta$ por encima de 0.3 y 0.22, respectivamente.
- Los valores de densidad de corriente de fuga para las tres películas KNNLa/SrRuO₃/SiOx/Si[100], KNNLa/STO:Nb[100] y KNNLa/STO:Nb[110] fueron relativamente altos en comparación con mediciones similares realizadas y reportadas en la literatura, lo cual es asociado a una mayor presencia de portadores de carga.
- Se investigaron los posibles mecanismos de conducción para las películas obtenidas del estudio. Se observa que para la película KNNLa/SrRuO₃/SiOx/Si[100], se identifica la presencia simultánea de los mecanismos de conducción de emisión Schottky, de emisión Poole-Frenkel y de corriente limitada por carga espacial (*SCLC* del inglés). Para la película KNNLa/STO:Nb[100], se identifica la presencia simultánea de los mecanismos de conducción de emisión Schottky y de emisión Poole-Frenkel. Y para KNNLa/STO:Nb[110] se identifica la presencia simultánea de los mecanismos de conducción de emisión Schottky, de emisión Poole-Frenkel, y de corriente limitada por carga espacial.
- Tales características conductivas se encuentran estrechamente relacionadas a la presencia de defectos estructurales como vacancias en los sitios A ocupados por el Na y el K debido a sus volatilidades durante el proceso de depósito así como

vacancias de oxígeno lo cual genera electrones y huecos libres o confinados en la red.

- El sistema KNNLa/SrRuO₃/SiOx/Si[100] exhibe lazos de histéresis delgados e inclinados reflejando el carácter policristalino de la película de KNNLa.
- Se observa que hay buenas respuestas ferroeléctricas para las películas KNNLa/STO:Nb[100] y KNNLa/STO:Nb[110] a través de los lazos de histéresis; sin embargo, los lazos no se ven saturados lo cual puede ser porque el campo aplicado para ambas películas fue solo hasta 300 kV/cm. Los valores obtenidos para la polarización remanente, $P_r = 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y el campo coercitivo, $E_c = 167 \text{ kV}/\text{cm}$ (para la película KNNLa/STO:Nb[100]), y $P_r = 0.68 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $E_c = 167 \text{ kV}/\text{cm}$ (para la película KNNLa/STO:Nb[110]) que es más grande en comparación con el reportado en el trabajo para el sistema KNN/SRO/STO ($E_c = 40 \text{ kV}/\text{cm}$) por (Li *et al.* 2014). En ambos casos, los ciclos de histéresis se muestran engrosados elípticamente lo cual indican la presencia de mecanismos de pérdidas dieléctricas asociados a las características conductivas mencionadas.
- Los resultados de MPF demuestran que no existe una buena respuesta ferroeléctrica para la película KNNLa/SrRuO₃/SiOx/Si[100] lo cual puede ser debido a que el voltaje aplicado (-10V y +10V), que no es suficientemente fuerte para lograr la reorientación de todos los dipolos. Sin embargo, para la película KNNLa/STO:Nb[100], donde se aplicaron voltajes de -17V y +1V, se observa que la película tiene buena respuesta ferroeléctrica homogénea, teniendo una estructura bien definida de dominios predominantemente de 180°. En el sistema KNNLa/STO:Nb[110], donde se aplicaron voltajes de $\pm 30 \text{ V}$, muestra la homogeneidad observada del crecimiento cristalino en toda la extensión de la película, y pone en evidencia que la película posee una estructura de dominios fácil de ser conmutada en la dirección fuera-del-plano.
- Las imágenes de los valores de la señal de la amplitud medidas por MPF para las películas KNNLa/STO:Nb[100] y KNNLa/STO:Nb[110], muestran un excelente contraste lo cual está relacionado con los procesos de contracción y dilatación de los dominios como resultado de su respuesta piezoeléctrica.

- El espectro en frecuencia de la impedancia de la película KNNLa crecida sobre STO:Nb[100] muestra el valor de la frecuencia de resonancia (f_r) del armónico fundamental de 396020 Hz y de anti-resonancia (f_a) de 397020 Hz. Este fenómeno de resonancia es una fuerte manifestación de la respuesta piezoeléctrica de la película ferroeléctrica de KNNLa y de su estructura de dominios altamente orientada. A diferencia de la película crecida sobre el STO:Nb[100], la respuesta resonante de la película KNNLa/STO:Nb[110] es pobre sin haberse definido el comportamiento típico de la resonancia. Esto pudiera ser explicado por el hecho de que la mayor respuesta piezoeléctrica se espera en la dirección [001] para la simetría tetragonal y como ésta se encuentra dirigida en el plano de la película el efecto piezoeléctrico se minimiza.

Recomendaciones

Con el objetivo de eliminar las características conductivas observadas en las películas de KNNLa crecidas sobre los diferentes sustratos y por tanto lograr mejores resultados en la respuesta macroscópicas de las propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y piezoeléctricas, se recomienda estudiar la influencia del oxígeno durante los procesos de depósito, emplear blancos con excesos cuantificados de Na y K, así como realizar tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno *in situ* posterior a los procesos de depósito.

Referencias bibliográfica

- Ahn C. W., Lee S. Y., Lee H. J., Ullah A., Bae J. S., Jeong E. D., Choi J.S., Park B. H. y Kim I. W. (2009). The effect of K and Na excess on the ferroelectric and piezoelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ thin film. *J. Phys. D*, 42(21), 215304.
- Ahtee M. y Glazer A. M. (1976). Lattice parameters and tilted octahedra in sodium-potassium niobate solid solutions. *Acta. Cryst.*, A32, 434-446.
- Ahtee M. y Glazer A. M. (1974). Phase transitions in sodium niobate-potassium niobate solid solutions. *Ferroelectrics*, 7(1-4), 93-95.
- Ahtee M. y Hewat A. W. (1978). Structural Phase Transition in Sodium-Potassium Niobate Solid Solutions by Neutron Powder Diffraction. *Acta. Cryst.*, A34, 309-317.
- Amini M. M. y Sacks M. D. (1991). Synthesis of potassium niobate from metal alkoxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1), 53-59.
- Baker D. W., Thomas P. A., Zhang N. y Glazer A. M. (2009). Structural study of $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN) for compositions in the range $x = 0.24-0.36$. *Acta Cryst.*, B65, 22-28.
- Bartrop D. y Smith A. M. (1985). Kinetics of lead interactions with human erythrocytes. *Postgrad. Med. J.*, 51, 770-3.
- Birol H., Damjanovic D. y Setter N. (2006). Preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 26, 861-866.
- Cullity B.D. (1967). Elements of X-Ray difracción. Edición Revolucionaria.
- Cho C. y Grishin A. (2000). Background oxygen effects on pulsed laser deposited $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ films: From superparaelectric state to ferroelectricity. *J. Appl. Phys.*, 87(9), 4439-4448.
- Cho C. R. y Grishin A. (1999). Self-assembling ferroelectric $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ thin films by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 75(1), 268-270.
- Curie P. y Curie J. (1880). *Bulletin de la Societe Mineralogique de France*, 3, 90-102.
- Du H., Zhou W., Luo F., Zhou D., Qu S., Li Y. y Pei Y. (2008). Polymorphic phase transition dependence of piezoelectric properties in $(0.5Na_{0.5})NbO_3-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$ lead-free ceramics. *J. Phys. D*, 41, 115413.
- Egerton L. y Dillom D. M. (1959). Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(9), 438-442.
- Fluckiger U. y Arend H. (1977). Synthesis of $KNbO_3$ powder. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56(6), 575-577.
- Francombe M. H. (1972). *Thin Solid Films*. U. S. A: Westinghouse Research Laboratories Pittsburgh, Pennsylvania 15235.

- Fujita H., Goto S., Sakashita M., Ikeda H., Sakai A., Zaima S. y Yasuda Y. (2000). Control of crystal structure and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films formed by pulsed laser deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(12B), 7035–7039.
- Ghosez P., Cockayne E., Waghmare U. V. y Rabe K. M. (1995). Lattice dynamics of BaTiO_3 , PbTiO_3 and PbZrO_3 : A comparative first principles study. *Phys. Rev.*, B60, 836-843.
- Golding R. H. y Dungan R. D. (1964). Metastable ferroelectric sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(2), 73-76.
- Gordon J. N., Taylor A. y Bennette P. N. (2002). Lead poisoning: case studies. *Br J Clin Pharmacol*, 53, 451-458.
- Grabowski K. S., Horwitz J. S. y Chrisey D. B. (1991). Pulsed laser deposition of oriented $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$. *Ferroelectrics*, 116(1), 19-33.
- Guo Y., Kakimoto K. y Ohsato H. (2004). $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 lead-free piezoelectric ceramics. *Mater. Lett.*, 59, 241-244.
- H'Mok H. et al. (2012). Estudio de cerámicas libres de plomo del compuesto piezoeléctrico $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}]_{0.97}\text{La}_{0.01}(\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3$, *revista cubana de física*, 29(1), 28-32.
- Hao J. y Xu Z. (2009). Relaxor behavior and dielectric properties of (La, Ta)-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics, *Journal of Alloys and compounds*, 484, 1-2.
- Heartling G. H. (1967). Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 329-330.
- Jaeger R.E. y Egerton L. (1962). Hot pressing of potassium-sodium niobates. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45(5), 209-213.
- Jaffe B., Cook W. y Jaffe H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London. JCPDS 71-2171.
- Jona F. y Shirane F. (1993). *Ferroelectric crystals*. Dover Publications Inc. New York.
- Kingon A. I., Myers E. R. y Tuttle B. (1991). *Ferroelectric thin film II*. Boston: MRS Symp. Proc.
- Kosec M., Malic B., Bernard J., Holc J., Hrovat M. y Bobnar V. (2004). New lead-free relaxors based on the $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - SrTiO_3 solid solution. *J. Mater. Res.*, 19, 1849-1854.
- Kosec M. y Kolar D. (1975). On activated sintering and electrical properties of NaKNbO_3 . *Mater. Res. Bull.*, 10, 335-340.
- Lee H. J. y Kim I. W. (2010). The effect of the substrate temperatures on $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ferroelectric thin films fabricated by RF magnetron sputtering. *Journal of Korean Physical Society*, 56(1), 417-420.

- Lee J. S., Lee H. J., Lee J. Y., Kang S. H., Ki I. W., Ahn C. W., y Chung G. S. (2008). Preparation and evaluation of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ferroelectric thin films. *J. Kor. Phys. Soc.*, 52(4), 1109-1113.
- Lee J., Safari A. y Pfeffer R. L. (1992). Growth of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 61(14), 1643-1645.
- Li J. F., Wang K., Zhang B. P. y Zhang L. M. (2006). Ferroelectric and piezoelectric properties of finegrained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 706-709.
- Li T. et al. (2014). Electrical properties of lead-free KNN films on SRO/STO by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, 40, 1195-1198.
- Li T., Wang G., Remiens D. y Dong X. (2013). Characteristics of highly (001) orientaed $(\text{K, Na})\text{NbO}_3$ films grown on LaNiO_3 bottom electrodes by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, 39, 1359-1363.
- Lu C. H., Lo S. Y. y Lin H. C. (1998). Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder. *Mater. Lett.*, 34, 172-176.
- Matsubara M., Kikuta K. y Hirano S. (2005). Piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3\text{-K}_{5.4}\text{CuTa}_{10}\text{O}_{29}$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 97, 114105.
- Megaw H. D. y Wells M. (1958). The Space Group of NaNbO_3 and $(\text{Na}_{0.995}\text{K}_{0.005})\text{NbO}_3$. *Acta. Cryst.*, 11, 858-862.
- Myers E. R. y Kingon A. I. (1990). *Ferroelectric thin films*. San Francisco: MRS Symp. Proc..
- Myers E. R., Tuttle B. A., Desu S. B. y Larsen P. K. (1993). *Ferroelectric thin film III*. San Francisco: MRS Symp. Proc..
- Nakashima Y., Sakamoto W., Maiwa H., Shimura T. y Yogo T. (2007). Lead-free piezoelectric $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ thin films derived from metal alkoxide precursors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(14), L311-L314.
- Nazeri-Eshghi A., Kuang A. X. y Mackenzie J. D. (1990). Preparation and properties of KNbO_3 via the sol-gel method. *J. Mater. Sci.*, 25, 3333-3337.
- Pechasky V. K. y Zavalij P. Y. (2005). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer, New York.
- Rabinowitz M. B., Wetherill G. W. y Kopple J. D. (1976). Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *J. Clin. Invest.*, 58, 260-270.
- Reisman A. y Holtzberg F. (1955). Phase equilibria in the system $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ by the method of differential thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 2115-2118.

- Reisman A., Holtzberg F., Triebwasser S. y Berkenblit M. (1956). Preparation of pure potassium metaniobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 791-720.
- Ringgaard E. y Wurlitzer T. (2005). Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2701-2706.
- Sainz P. R. (1997). *Estudio de la Ferroelectricidad en Láminas Delgadas de Titanato de Plomo modificados, obtenidas por Sol-Gel*. Tesis de Doctorado. Madrid: Facultad de Ciencias, p. 61.
- Saito T., Adachi H., y Wada T. (2005). Pulsed laser deposition of ferroelectric $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(19), L573–L575.
- Saito T., Wada T., Adachi H. y Kanno I. (2004). Pulsed laser deposition of high-quality $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ thin films on SrTiO_3 substrate using high-density ceramic targets. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(9B), 6627-6631.
- Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takarori K., Homma T., Nagaya T. y Nakamura M. (2004). Lead-Free Piezoceramics. *Nature*, 432(7013), 84-7.
- Seo I. T., Cho K. H. y Park H. Y. (2008). Effect of CuO on the sintering and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - 0.05SrTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 3955-3960.
- Seshadri R. y Hill N. A. (2001). Visualization of the role of Bi 6s "lone pair" electrons in the off-center distortions in ferromagnetic BiMnO_3 . *Chem. Mat.*, 13, 2892-2899.
- Shen I. Y., Cao G. Z., Wu C.-C. y Lee C.-C. (2006). PZT thin-film meso-and micro devices. *Ferroelectrics*, 342(1), 15-34.
- Shibata K., Oka F., Ohishi A., Mishima T. y Kanno I. (2008). Piezoelectric properties of $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ films deposited by RF magnetron sputtering. *Appl. Phys. Exp.*, 1(1), 011501.
- Shimamura K., Takeda H., Kohno T. y Fakuda T. (1996). Growth and characterization of Lanthanum gallium silicate $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ single crystals for piezoelectric applications. *J. Cryst. Growth*, 163, 388-392.
- Shirane G., Newnham R. y Pepinsky R. (1954). Dielectric properties and phase transition of NaNbO_3 and $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$, *Phys. Rev.*, 96(3), 581-588.
- Shrout T. R. y Zhang S. J. (2007). Lead free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? *J. Electroceram.*, 19, 111-124.
- Suslick. K. S. (1989). The Chemical Effects of Ultrasound. *Scientific American*, 260, 80-86.
- Takenaka T. y Nagata H. (2005). Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2693-2700.

- Tanaka K., Kakimoto K. y Ohsato H. (2006). Fabrication of highly oriented lead-free (Na, K)NbO₃ thin films at low temperature by sol-gel process. *J. Cryst. Growth*, 294(2), 209-231.
- Tanaka K., Kakimoto K., Ohsato H. y Iijima T. (2007). Effects of Pt bottom electrode layers and thermal process on crystallinity of alkoxy-derived (Na,K)NbO₃ thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(3A), 1094-1099.
- Tennery V. J. y Hang K. W. (1968). Thermal and X-ray diffraction studies of the NaNbO₃-KNbO₃ system, *J. Appl. Phys.*, 39(10), 4749-4753.
- Univesia (2001). Recuperado el 22 de mayo de 2013 de: <http://noticias.universia.es/vida-universitaria/noticia/2001/09/01/642096/x-congreso-internacional-ferroelectricidad-reunira-madrid-tres-premios-nobel-mas-700-cientificos-todo-mundo.html>
- Vendrel X., Mestres L., Raymond O., Ochoa D. A. y García J. E. (2012). Highly oriented La doped (K, Na)NbO₃ ferroelectric thin films, *IEEE*, 978(1), 4673-2669.
- Wang K. y Li J. F. (2007). Analysis of crystallographic evolution in (Na,K)NbO₃-based lead free piezoceramics by x-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 262902.
- Wang X., Helmersson U., Olafsson S., Rudner S., Wernlund L. D. y Gevorgian S. (1998). Growth and field dependent dielectric properties of epitaxial Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 73(3), 927-929.
- Wang X., Olafsson S., Madsen L. D., Rudner S., Ivanov I. P., Grishin A. y Helmersson U. (2002). Growth and characterization of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ thin films on polycrystalline Pt80Ir20 substrates. *J. Mater. Res.*, 17(5), 1183-1191.
- Wu J. y Wang J. (2009). Phase transitions and electrical behavior of lead-free (K_{0.50}Na_{0.50})NbO₃ thin film. *J. Appl. Phys.*, 106(2), 066101.
- Wu W. B., Wong K. H., Mak C. L., Choy C. L. y Zhang Y. H. (2000). Epitaxial Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/La_{0.35}Nd_{0.35}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures for fabrication of ferroelectric field-effect transistor. *J. Appl. Phys.*, 88(4), 2068-2071.
- Yi L., Mook K. y Wong C. P. (2005). Elecytonics without lead. *Science*, 308, 1419-20.
- Yuhuan X. (1991). Ferroelectric Materials and Their Applications. The Netherlands: North-Holland.
- Zaldo C., Grill D. S., Eason R. W., Mendolia J. y Chandler P. J. (1994). Growth of KNbO₃ thin films on MgO by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 65(4), 502-504.
- Zhang B. P., Li J.F., Wang K. y Zhang H. (2006). Compositional dependence of piezoelectric properties in Na_xK_{1-x}NbO₃ lead-free ceramics prepares spark-plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1605-1609.

- Zhang S., Xia R., Hao H., Liu H. y Shrout T. R. (2008). Mitigation of thermal and fatigue behavior in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -based lead free piezoelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 92, 1-152904/3.
- Zhang S. J., Xia R. y Shrout T. (2007). Modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ based lead free piezoelectrics with broad temperature usage range. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 1-132913/3.
- Zhihui C., Long He, Fan Z., Jun J. Jianwei M. y Boyuan Z. (2013). The conduction mechanism of large on/of ferroelectric diode currents in epitaxial (111) $BiFeO_3$ thin film. *Jun. Appl. Phys.*, 113, 184106.
- Zhong W. y Vanderbilt D. (1995). Competing structural instabilities in cubic perovskites. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 2587-2590.
- Zhu T. J., Lu L. y Lai M. O. (2005). Pulsed laser deposition of lead-zirconate-zirconate-titanate thin films and multilayered heterostructures. *Appl. Phys., A Mater. Sci. Process.*, 81(4), 701-714.