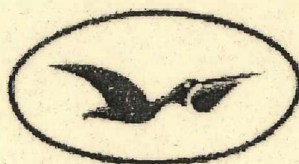


**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



CICESE

**DIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA, POSGRADO EN FÍSICA DE MATERIALES**

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS
FERROELÉCTRICAS DE $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE
EROSIÓN IÓNICA RF A ALTAS PRESIONES DE OXÍGENO**

TESIS

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

Presenta:

OSCAR BLANCO ALONSO

Ensenada, Baja California, Diciembre del 2003.

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



**DIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DIVISIÓN DE FÍSICA APLICADA, POSGRADO EN FÍSICA DE MATERIALES**

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS
FERROELÉCTRICAS DE $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ DEPOSITADAS POR LA TÉCNICA DE
EROSIÓN IÓNICA RF A ALTAS PRESIONES DE OXÍGENO**

TESIS

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

Presenta:

OSCAR BLANCO ALONSO

Ensenada, Baja California, Diciembre del 2003.

RESUMEN de la tesis de **Oscar Blanco Alonso**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FÍSICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California. Noviembre del 2003.

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS
FERROELÉCTRICAS DE $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ DEPOSITADAS
MEDIANTE LA TÉCNICA DE EROSION IÓNICA RF
A ALTAS PRESIONES DE OXÍGENO**

Resumen aprobado por:

Dr. Jesús L. Heiras Aguirr
Director de Tesis

En las últimas tres décadas se ha observado un marcado incremento en la investigación de los materiales ferroeléctricos en muy diversas formas, incluyendo monocristales, cerámicas, líquidos, polímeros y películas delgadas. La importancia técnica y científica de las películas delgadas de óxidos ferroeléctricos multicomponentes queda de manifiesto por la variedad de aplicaciones que en los campos de la microelectrónica y de dispositivos discretos están actualmente bajo investigación, entre los que se encuentran: memorias no volátiles, memorias de acceso dinámico aleatorio (DRAM), sensores piroeléctricos infrarrojos, filtros de ondas acústicas superficiales, microactuadores y moduladores e interruptores electroópticos. La utilización potencial de los materiales ferroeléctricos ha generado intensos esfuerzos de investigación a fin de establecer con precisión las relaciones existentes en las películas delgadas de óxidos multicomponentes, entre la síntesis y el procesamiento con su microestructura y propiedades.

El trabajo de investigación desarrollado en esta tesis se enfocó al crecimiento y caracterización de películas delgadas de la cerámica ferroeléctrica $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT), sobre substratos monocristalinos de LaAlO_3 , SrTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ y Si mediante la técnica de erosión iónica rf a altas presiones de oxígeno, técnica no convencional para el depósito de este sistema. Para el caso particular del Si se usaron como electrodos inferiores capas de TiO_2 y Pt, así como el óxido conductor el $\text{LaSr}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_3$; a fin de obtener las mejores características cristalinas y de composición. En tal estudio se buscó la descripción y comprensión de las relaciones existentes entre el método de procesamiento con la estructura y propiedades de las capas crecidas.

Palabras clave: PZT, Películas delgadas, Ferroelectricidad, Erosión iónica, Altas presiones de oxígeno.

ABSTRACT of the thesis presented by **Oscar Blanco Alonso** as a partial requirement to obtain the DOCTOR OF SCIENCE degree in MATERIALS PHYSICS. Ensenada, Baja California, México. November 2003.

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$
FERROELECTRIC THIN FILMS DEPOSITED BY A
HIGH-OXYGEN- PRESSURE RF SPUTTERING TECHNIQUE.

The study of ferroelectric materials in different forms such as single crystals, ceramics, liquids, polymers and thin films, has had a notable increase in the past three decades. The scientific and technological implications of ferroelectric materials, and particularly of ferroelectric thin films, are shown by the great number of applications in different technological fields such as: Dynamic random access memories (DRAMs), non-volatile memories, infrared sensors, surface acoustic wave filters (SAWs), microactuators and electrooptics switches and modulators.

The potential use of ferroelectric thin films has promoted important scientific efforts to precisely determine the relationships between the synthesis and processing of the films with their microstructure and properties.

This thesis is focused to the growth and characterization of thin film of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ferroelectric ceramic, deposited by a high-pressure oxygen sputtering technique, unconventional technique to grow film of this ferroelectric system, on LaAlO_3 , SrTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ and Si substrates. TiO_2 and Pt layers and $\text{LaSr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ conducting oxide layers were used as bottom electrodes on Si substrates to obtain the best structural and compositional characteristics.

The work is dedicated to the description and understanding of the relationships between the preparations processes and the structural and physical properties of the grown heterostructures.

Keywords: PZT, Thin films, Ferroelectricity, Sputtering RF, High-pressure oxygen.

DEDICATORIAS

A Dios, de quien hemos recibido el maravilloso regalo de la creación y la mente humana para buscar comprenderla.

A mi querida esposa, Alma, por su enorme amor, apoyo, comprensión e innumerables sacrificios sin los cuales nada de lo alcanzado hasta hoy habría sido posible.

A Cristi, por su cariño, sensibilidad y apoyo que siempre han sido un motivo de superación constante.

A Luis, por su cariño, alegría y apoyo que día a día renuevan los ánimos para trabajar.

A mis Padres, por su ejemplo y cariño de siempre.

A mis hermanos y hermanas, por su cariño y apoyo.

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad de Guadalajara, por el apoyo recibido así como por el permiso de ausencia para la realización de los estudios de doctorado.

Al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca para la realización del doctorado, así como por el apoyo para la realización de la tesis a través del proyecto 40604-F.

A la Dirección General del Apoyo al Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por el apoyo para la realización de la de tesis a través del proyecto IN 110800.

Al personal del CICESE, en particular al de la División de Estudios de Posgrado, por su apoyo y amistad durante los años de estudio en Ensenada.

A mi asesor, el Dr. Jesús Heiras, por sus esfuerzos y enseñanzas, así como por la amistad sincera de muchos años.

A mi Comité Doctoral: Dr. Jesús Siqueiros, Dr. Mario Farías y Dr. Guillermo Castellanos, por sus asesorías y fructíferas discusiones que contribuyeron a la realización de un mejor trabajo.

Al Dr. D. Schlom y al Dr. V. Vaithyanathan, Penn State University, por su asistencia y orientación en la realización de los análisis de difracción de RX de cuatro ciclos.

Al personal académico del Centro de Ciencias de la Materia Condensada de la UNAM, en particular a la MC. Eloisa Aparicio, al Ing. Israel Gradilla y al Ing. Pedro Casillas, por su apoyo técnico para la realización de la tesis. Al Dr. Eduardo Martínez, por su colaboración en la preparación de las capas de LSCO así como por la amistad y las horas dedicadas a fructíferas discusiones.

Al Dr. Eduardo Andrade, a los estudiantes Luis A. Acosta y Yetzi I. Franco así como al MC. E.P. Zavala, operador del acelerador del Lab. Van Der-Graff del IFUNAM, por su valiosa colaboración para la realización de los estudios de RBS.

Al personal administrativo y de servicios del CCMC-UNAM, gracias a todos por su apoyo y amistad.

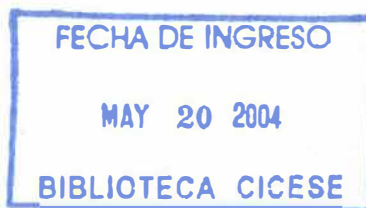
A mis compañeros que durante los estudios de doctorado además de compartir conocimientos logramos una amistad sincera, ¡gracias a todos!

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN 1
1.1. Antecedentes 1
1.2. Planteamiento del Problema 4
1.3. Objetivos 8
II. CONCEPTOS BÁSICOS11
2.1. Propiedades Ferroeléctricas11
2.1.1. Dominios ferroeléctricos13
2.1.2. Ciclos de histéresis ferroeléctrica18
2.1.3. Teorías microscópicas y estructura cristalina21
2.2. Efectos de la Microestructura, Defectos y Campo Externo23
2.2.1. Ciclos de histéresis: efecto de la capa de agotamiento y del campo despolarizante23
2.2.1.1. <i>Efectos de la capa de agotamiento sobre E_c</i>25
2.2.1.2. <i>Efectos del campo despolarizante sobre los ciclos de histéresis</i>27
2.2.2. Efectos del campo externo28
2.2.2.1. <i>Curvas C-V</i>28
2.2.3. Efectos del tamaño de grano30
III. PELÍCULAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS: PZT33
3.1. Propiedades Físicas de Películas Delgadas de PZT33
3.2. Características Eléctricas36
3.2.1. Conducción eléctrica36
3.2.2. Cargas atrapadas41
3.2.3. Degradación de la capacitancia42
3.2.4. Efectos del espesor43
IV. DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS45
4.1. Técnicas de Depósito45
4.1.1. Técnicas PVD46
4.1.2. Métodos de erosión iónica47
4.1.3. Método de erosión iónica a altas presiones de oxígeno49
4.2. Técnicas de Caracterización50
4.2.1. Caracterización estructural y de composición51
4.2.1.1. <i>Análisis de difracción de Rayos X (DRX)</i>51
4.2.1.2. <i>Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)</i>54
4.2.1.3. <i>Pruebas microscópicas de barrido: SEM y AFM</i>56
4.2.2. Caracterización eléctrica57
4.2.2.1. <i>Inversión de la polarización</i>57

CONTENIDO (continuación)

	Página
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN60
5.1. Preparación y Caracterización de Cerámicas de PZT60
5.2. Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas62
5.2.1. Condiciones de depósito62
5.2.2. Crecimiento sobre monocristales63
5.2.2.1. <i>Difracción de Rayos X</i>64
5.2.2.2. <i>Características de superficie</i>69
5.2.2.3. <i>Espectros de RBS</i>71
5.2.2.4. <i>Histéresis ferroeléctrica</i>74
5.2.3. Crecimiento sobre capas conductoras75
5.2.3.1. <i>PZT/TiO₂/Pt</i>75
5.2.3.2. <i>PZT/LSCO</i>79
5.3. Discusión de Resultados82
5.3.1. Películas de PZT sobre monocristales83
5.3.2. Películas de PZT sobre capas conductoras89
VI. CONCLUSIONES92
6.1. Conclusiones92
6.2. Perspectivas95
LITERATURA CITADA98
APÉNDICES	
A1. Abreviaturas106
A2. Tablas de Datos Cristalográficos 1998 JCPDS/ICDD108
A3. Publicaciones118



Lista de Figuras

		Página
FIGURA 1.	Aplicaciones de las películas delgadas ferroeléctricas, agrupadas por los diferentes fenómenos que se presentan en este tipo de materiales.	3
FIGURA 2.	Ilustración de cambios experimentados por un material al transformarse desde la fase paraeléctrica cúbica a la fase ferroeléctrica tetragonal. Tal transición de fase se presenta en el PbTiO_3 , BaTiO_3 y en el $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Las flechas muestran las posibles orientaciones de la polarización espontánea.	12
FIGURA 3.	La estructura perovskita ABO_3 , mostrada para el caso del PbTiO_3 . Este material se transforma desde una fase paraeléctrica de estructura cúbica a una fase ferroeléctrica de estructura tetragonal. Se indican los valores y la dirección de la polarización espontánea en cada fase, así como los ejes cristalinicos de la fase cúbica (C) y de la tetragonal (T), donde $c_T > a_C > a_T$.	13
FIGURA 4.	Ilustración de dominios ferroeléctricos de (a) 180° y (b) 90° y las paredes de dominio en un ferroeléctrico de estructura tetragonal.	14
FIGURA 5.	Formación de paredes de dominio de 90° , al someter al cristal a un esfuerzo σ , y de 180° por efecto de minimizar el campo despolarizante, para un ferroeléctrico de estructura tetragonal. La deformación del cristal en las regiones de las paredes de dominio de 90° se ha exagerado por claridad.	15
FIGURA 6.	Esquema de un grano en un material ferroeléctrico policristalino, que muestra la orientación aleatoria de sus dominios antes y después de ser polarizado. Aunque muchas paredes de dominio están presentes en el material polarizado, sin embargo la polarización remanente es diferente de cero.	17
FIGURA 7.	Ciclo de histéresis ferroeléctrica. Las flechas indican la magnitud y orientación de los dominios dentro del material. Los símbolos son explicados en el texto.	19
FIGURA 8.	Corrientes transitorias y de inversión durante la inversión de la polarización. (a) Perfil del campo eléctrico aplicado y (b) respuesta de la corriente eléctrica, ambos como función del tiempo.	21
FIGURA 9.	Barreras de Schottky y valor del campo eléctrico interno para una película ferroeléctrica (a) parcialmente agotada ($d > 2w$) y (b) completamente agotada ($d \leq 2w$), al ponerse en contacto con un electrodo metálico.	25
FIGURA 10.	(a) Permitividad dieléctrica como función del campo eléctrico cd para una película delgada. (b) Ciclo de histéresis de la misma muestra y su derivada, en función del campo eléctrico ca . Ambas permitividades solo son comparables cuando decrecen los campos de saturación, es decir, cuando la polarización cae de su valor de saturación hacia su valor de remanencia.	29
FIGURA 11.	Comparación entre las permitividades dieléctricas del BaTiO_3 en forma de película delgada y en cerámica, con diferente tamaño de grano (adaptada de Arlt <i>et al.</i> , 1985)	30
FIGURA 12.	Diagrama de fases de la solución sólida entre el PbZrO_3 (antiferroeléctrico) y el PbTiO_3 (ferroeléctrico). La línea vertical alrededor de la concentración PbZrO_3 53% marca la llamada frontera de fase morfotrópica (adaptada de Fig. 7.1, Jaffe <i>et al.</i> , 1971).	34
FIGURA 13.	Diagrama del arreglo experimental para el análisis estructural de películas delgadas usando las técnicas de difracción de RX.	52

Lista de Figuras (continuación)

		Página
FIGURA 14.	Esquema de un espectro de RBS para una película delgada homogénea constituida por elementos con átomos de diferente masa atómica ($M_1 > M_2 > M_3$).	55
FIGURA 15.	Ejemplo de pulso usado por el programa CHARGE en una medida de histéresis ferroeléctrica. El voltaje máximo a aplicar es dividido en pasos de acuerdo al número de puntos que se deseen en la medida.	58
FIGURA 16.	Ejemplo de pulso usado por el programa CHARGE en una medida de polarización contra voltaje (ver descripción en el texto).	59
FIGURA 17.	Barrido $\theta/2\theta$ de una película de PZT crecida sobre un sustrato de $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$. Se indexan solo las reflexiones provenientes de la familia de planos del tipo $(00l)$, tanto para la película como para el sustrato, mostrando la orientación paralela entre los ejes c de ambos sistemas.	64
FIGURA 18.	Barrido $\theta/2\theta$ de una película de PZT crecida sobre un sustrato de SrTiO_3 . Se indexan solo las reflexiones provenientes de la familia de planos del tipo $(00l)$, tanto para la película como para el sustrato, mostrando la orientación paralela entre los ejes c de ambos sistemas.	65
FIGURA 19.	Barrido $\theta/2\theta$ de una película de PZT crecida sobre un sustrato de LaAlO_3 . Se indexan solo las reflexiones provenientes de la familia de planos del tipo $(00l)$, tanto para la película como para el sustrato, mostrando la orientación paralela entre los ejes c de ambos sistemas.	65
FIGURA 20.	Graficas de la función $\Gamma^2_{\theta/2\theta} \sin^2\theta \cos^2\theta$ versus $\sin^4\theta$, descrita en la ecn. 12. Los datos se obtienen de los difractogramas tomados de películas crecidas sobre diferentes sustratos. Las pendientes definen el valor del coeficiente de esfuerzos, K_s , y la extrapolación de las rectas al eje de las abscisas el valor del coeficiente de tamaño de grano, K_G .	66
FIGURA 21.	Barrido ω alrededor de la reflexión (001) de una película de PZT depositada sobre un sustrato de SrTiO_3 . El valor del FWHM se encuentra dentro de los esperados para películas con alta cristalinidad; esto prueba la baja dispersión en la orientación de los ejes cristalinos c de la película.	67
FIGURA 22.	Barrido ϕ una película de PZT c -orientada crecida sobre un sustrato de LaAlO_3 . La dirección $[42-1]$ de la película es perpendicular a la dirección $[001]$ del sustrato. El espaciamiento regular de las reflexiones muestra que los dominios cristalinos c -orientados de la película guardan una correcta orientación en su eje cristalino a respecto al eje a del sustrato, prueba de la orientación de la película fuera del plano de la superficie del sustrato.	68
FIGURA 23.	Imagen de AFM de la superficie de una película de PZT crecida sobre un sustrato de SrTiO_3 , que muestra la distribución monodispersiva en el tamaño de grano y la baja rugosidad de la superficie. El tamaño promedio de los granos es de 70nm, con una densidad de 180 granos/ μm^2 .	69
FIGURA 24.	Gráfica de la variación de la rugosidad rms con la temperatura de depósito, para película de PZT crecidas sobre sustratos de SrTiO_3 . Se observa una clara tendencia que muestra una reducción de la rugosidad con el descenso de la temperatura de depósito. La línea es una ayuda al ojo.	70
FIGURA 25.	Gráfica de la variación de la rugosidad rms con la presión de oxígeno durante el crecimiento de las películas de PZT sobre sustratos de SrTiO_3 . La alta presión de oxígeno induce una textura en el tamaño de grano, así como una reducción en la rugosidad superficial. La línea es una ayuda al ojo.	70

Lista de Figuras (continuación)

		Página
FIGURA 26.	Espectro RBS simulado y experimental de una película de PZT crecida sobre un sustrato de Sr(Nb)TiO ₃ . Se indexan los picos provenientes de los elementos que forman tanto el sustrato como la película. La flecha negra señala el hombro en el lado de baja energía del pico de Pb, originado por la difusión de este elemento en el sustrato.	71
FIGURA 27.	Espectro RBS simulado y experimental de una película de PZT crecida sobre un sustrato de SrTiO ₃ . Se indexan los picos provenientes de los elementos que forman tanto el sustrato como la película. La flecha negra señala el hombro en el lado de baja energía del pico de Pb, originado por la difusión de este elemento en el sustrato.	72
FIGURA 28.	Medidas de histéresis ferroeléctrica de la heteroestructura SNT0/PZT/Pt a voltajes de 1V (○), 3V (□) y 5V (Δ). Todos los ciclos muestran un buen comportamiento ferroeléctrico, con polarizaciones remanentes máximas entre los 8 y 12 μCcm ⁻² , a 5V, y campos coercitivos por debajo de los 50 kVcm ⁻¹ .	74
FIGURA 29.	Espectro experimental y simulado de la heteroestructura PZT/TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si. La simulación considera variaciones en la composición de la capa de PZT.	76
FIGURA 30.	Barrido θ/2θ de la heteroestructura PZT/TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si. La película presenta baja cristalinidad, con tendencia a las orientaciones (001), (100) y (111).	77
FIGURA 31.	Medida de histéresis ferroeléctrica de la heteroestructura PZT/TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si. El ciclo es más acostado que los obtenidos para películas crecidas sobre los monocristales. Las polarizaciones remanentes máximas, a 3V, están entre los 2 y 3 μCcm ⁻² y los campos coercitivos por debajo de los 20 kVcm ⁻¹ .	78
FIGURA 32.	Curvas I vs V de la heteroestructura de la PZT/TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si, mostrando los comportamientos a bajo y alto voltaje. El voltaje umbral en este caso es del orden de los 1.2 V.	78
FIGURA 33.	Barrido θ/2θ de la heteroestructura PZT/LSCO/TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si. La película presenta baja cristalinidad, con tendencia a las orientaciones (001) y (100).	79
FIGURA 34.	Espectro experimental y simulado de la heteroestructura PZT/LSCO/TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si. La simulación considera variaciones en la composición de la capa de PZT, así como una capa difusión entre el LSCO y el PZT.	80
FIGURA 35.	Medida de histéresis ferroeléctrica de la heteroestructura PZT/LSCO/TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si. El ciclo no muestra el comportamiento clásico, aunque tiende a saturar y las polarizaciones remanentes máximas, a 3V, están entre los 2 y 3 μCcm ⁻² . Los campos coercitivos son relativamente altos, con valores por arriba de 70 kVcm ⁻¹ .	81
FIGURA 36.	Curvas I vs V de la heteroestructura PZT/LSCO/TiO ₂ /Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si, mostrando los comportamientos a bajo y alto voltaje. El voltaje umbral en este caso es del orden de los 3 V.	82

Lista de Tablas

		Página
TABLA I.	Valores reportados en películas delgadas de PZT para algunos de los parámetros ferroeléctricos; adicionalmente se presentan, según el caso, la técnicas de preparación empleada y el espesor reportado (Adaptada de Lee y Lai, 2002).	35
TABLA II.	Valores de la Corriente de Fuga y Mecanismos de Conducción en Películas Delgadas de PZT (Adaptada de Lee y Lai, 2002).	40
TABLA III.	Comparación entre los valores 2θ y d , experimentales y reportados (A.2), para un blanco de PZT.	61
TABLA IV.	Comparación entre los parámetros de red experimentales y reportados (A.2) de la estructura tetragonal y la estructura romboédrica de la fase 53/47 para el PZT.	61
TABLA V.	Condiciones de depósito para el crecimiento de películas de PZT sobre monocristales de SrTiO_3 , LaAlO_3 y $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$.	63
TABLA VI.	Condiciones de depósito para el crecimiento de películas delgadas de PZT sobre sustratos de Si con capas conductoras.	63
TABLA VII.	Cálculo de los coeficientes de esfuerzo (K_S) y de grano (K_G), utilizados en la determinación de la contribución de cada efecto al ensanchamiento de los picos de DRX en barrido $\theta/2\theta$	67
TABLA VIII.	Datos para la concentración de los elementos que forman la película de PZT y la interfaz con los sustratos de STO, SNT0 y LAO, obtenidos desde las capas simuladas a partir de los espectros de RBS. Se muestran los valores de concentración de los elementos presentes en cada capa.	73
TABLA IX.	Características de composición obtenidas mediante análisis de RBS, de películas de PZT depositadas sobre sustratos cristalinos de STO, SNT0 y LAO.	73

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La ferroelectricidad tiene sus orígenes a mediados del siglo XVII con la preparación de la sal de Rochelle, cuyas propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas, no se estudian hasta después de poco más de dos siglos; de esta forma, es a principios del siglo pasado que Valasek (1921) descubre que este material posee una polarización espontánea la cual puede ser invertida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo; a dicha propiedad se le nombró "Ferroelectricidad". A partir de ese descubrimiento se realizaron numerosos estudios sobre el tema, encontrándose que diversos materiales presentan esta propiedad. Uno de los primeros materiales ferroeléctricos descubiertos y estudiados es el BaTiO_3 (BTO), cuyo descubrimiento alrededor de 1944 se atribuye a grupos de diversos países, incluyendo los Estados Unidos, Japón, Gran Bretaña y la antigua URSS [algunas de las referencias históricas más significativas son: von Hippel *et al.* (1946); Wul y Goldman (1945); Roberts (1947) y von Hippel (1950)]. A partir del descubrimiento y estudio de este material se lograron comprender los fenómenos de ferroelectricidad y piezoelectricidad. Como lo apunta Jaffe (1958) los pasos fundamentales para tal entendimiento fueron:

- 1) El descubrimiento del valor inusualmente alto de la permitividad dieléctrica del BaTiO_3 ,
- 2) El descubrimiento de que este valor es debido a su naturaleza ferroeléctrica, originada por la presencia de un momento dipolar interno permanente y
- 3) El descubrimiento de que el proceso de polarizado eléctrico alinea los dipolos internos de los dominios dentro de la cerámica, provocando que actúe de forma muy similar a un monocristal.

El año de 1952 se reporta el descubrimiento de la solución sólida entre el PbTiO_3 (PTO) ferroeléctrico y el PbZrO_3 (PZO) antiferroeléctrico, conocida como PZT, con fórmula general $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (Shirane *et al.*, 1952; Jaffe *et al.*, 1954). Esta cerámica posee diversas propiedades interesantes: su diagrama de fases presenta una frontera de fase morfotrópica (FFM), la cual separa la fase rica en titanio, que presenta una estructura tetragonal, de la fase rica en zirconio con estructura romboédrica. En esta frontera, las propiedades físicas de la cerámica presentan comportamientos anormales (incremento del valor de la permitividad dieléctrica, cambios en los valores de los coeficientes piezoeléctricos y de la polarización remanente, etc.). Este hecho ha determinado el marcado interés en el estudio de esta cerámica desde su descubrimiento. En los años posteriores al descubrimiento de estas cerámicas, el trabajo realizado en ellas estaba limitado a materiales en forma volumétrica. Con el surgimiento del área de películas gruesas y delgadas en las décadas de los setenta y los ochenta, aparecen también los primeros reportes de películas delgadas ferroeléctricas. Con objeto de mantener la claridad en el texto, de aquí en adelante se adoptará el término de cerámica cuando se haga referencia a un material en su forma volumétrica, para diferenciarlo del término de película delgada.

Particularmente, las últimas tres décadas han traído un marcado incremento en la investigación de los materiales ferroeléctricos en muy diversas formas, incluyendo monocristales, cerámicas, líquidos, polímeros y películas delgadas. La importancia técnica de las películas delgadas de óxidos ferroeléctricos multicomponentes queda de manifiesto por la variedad de aplicaciones que en los campos de la microelectrónica y de dispositivos discretos están actualmente bajo investigación. Estos dispositivos se diseñan a fin de combinar las propiedades únicas de los materiales ferroeléctricos con las ventajas de los circuitos integrados semiconductores. Entre los dispositivos más promisorios se encuentran: memorias no volátiles y memorias de acceso dinámico aleatorio (DRAM) (Scott, 1998), sensores piroeléctricos infrarrojos (IR) (Lijima *et al.*, 1986), filtros de ondas acústicas superficiales (SAW) (Shibata *et al.*, 1992), microactuadores (Carroll *et al.*, 1993), moduladores e interruptores electroópticos (Fork y Anderson, 1993), etc. Algunos

ejemplos de aplicaciones en dispositivos que emplean películas delgadas ferroeléctricas se muestran en la Figura 1.

La utilización potencial de los materiales ferroeléctricos ha generado intensos esfuerzos de investigación con objeto de establecer con precisión las relaciones existentes entre la síntesis y el procesamiento con la microestructura y propiedades en películas delgadas de óxidos multicomponentes. Esto tiene gran valor ya que el uso de películas delgadas de tales óxidos integradas a semiconductores se ha limitado a óxidos simples.

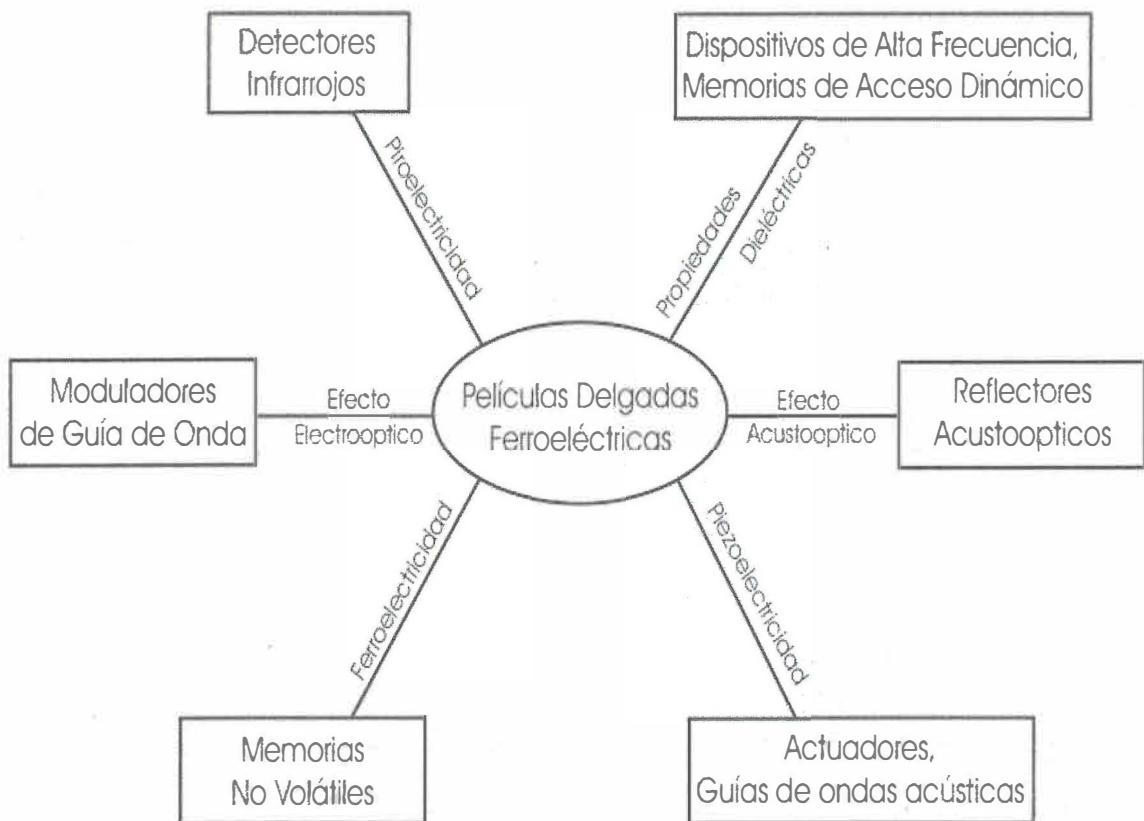


FIGURA 1. Aplicaciones de las películas delgadas ferroeléctricas, agrupadas por los diferentes fenómenos que se presentan en este tipo de materiales.

En este sentido, las técnicas de crecimiento así como el conocimiento acumulado en la síntesis de películas delgadas de óxidos superconductores de alta temperatura crítica están

siendo aplicados al crecimiento de películas ferroeléctricas; sin embargo, aún persisten diversas dificultades a vencer a fin de alcanzar una producción confiable de dispositivos basados en películas de alta calidad sobre substratos semiconductores.

Uno de los primeros objetivos de la tecnología de películas delgadas es el reproducir en su forma de película las propiedades en cerámica de los materiales ferroeléctricos. A fin de optimizar las propiedades de estos materiales en forma de película, deben considerarse varios factores que afectan sus propiedades físicas. A través de la adopción de diferentes técnicas para la fabricación de películas delgadas ferroeléctricas se han obtenido diversas características estructurales, eléctricas, ópticas y mecánicas, bajo diferentes condiciones de depósito y tipos de substratos. La optimización de las condiciones de depósito requiere una buena comprensión de los fenómenos básicos relacionados con la técnica empleada y como influyen estos en la composición, microestructura y propiedades de la película. Las propiedades físicas de las películas están estrechamente relacionadas con su composición, así como con las interacciones que tenga ésta con el substrato; aunque la relación exacta aún no es clara, se reconoce que están involucrados aspectos tales como los mecanismos de nucleación y crecimiento de películas, formación de la interfaz y las reacciones termodinámicas entre el substrato y la película.

1.2. Planteamiento del Problema

A partir de la excelente revisión del campo de películas delgadas ferroeléctricas hecha por Scott (1998) se plantea que las razones principales de la marcada importancia que esta área ha adquirido en los últimos años son:

- 1) La tendencia hacia la miniaturización de los componentes electrónicos; permitiendo el desarrollo de dispositivos basados en películas delgadas ferroeléctricas que desempeñan la misma función electrónica, con sólo una fracción del volumen de los dispositivos basados en cerámicas o cristales.

- 2) Las películas delgadas ferroeléctricas están reemplazando rápidamente a los cristales ferroeléctricos para estudios en ciencia básica; adicionalmente, las películas presentan la ventaja de poseer un volumen pequeño así como una amplia flexibilidad en la geometría.
- 3) Se están identificando nuevas áreas de aplicación; estas áreas están enfocadas a la utilización, en general, de propiedades que son únicas en los materiales en forma de películas delgadas y, en particular, de las presentadas por los materiales ferroeléctricos.

Sin embargo, a fin de tener un mejor conocimiento de estos materiales y de los dispositivos en los cuales pueden ser aplicados, el desarrollo actual del campo de películas delgadas ferroeléctricas aún plantea diversos problemas. Dichos problemas han sido agrupados por el propio Scott de la siguiente manera:

1. Estudio de la estabilidad térmica de las capas y multicapas de estos materiales, enfocado básicamente a dos problemas: la estabilidad de la polarización neta con respecto al campo despolarizante en las superficies y a la ruptura dieléctrica para un campo aplicado,
2. Comprensión de la cinética de inversión en la polarización, que está relacionada con el proceso de nucleación de los dominios y la forma en que crecen. A este punto se debe sumar el estudio de la dependencia de los parámetros de inversión respecto de la frecuencia,
3. Estudio de la dependencia de la capacitancia con el voltaje (curvas C-V) en multicapas; con este se obtiene información valiosa sobre la región en la interfaz entre el electrodo y la película que, en principio, ayudaría a entender fenómenos como corriente de fuga, ruptura dieléctrica y comportamiento de la inversión de la polarización.
4. Estudio de los fenómenos de fatiga y envejecimiento.
5. Efectos debidos al tamaño de grano y al espesor.

6. Mejoramiento y diseño de métodos de procesamiento compatibles con las propiedades físicas de los materiales empleados y con posibles aplicaciones.
7. Control de los fenómenos de superficie e interfaz.

Adicionalmente, hay que considerar los problemas involucrados con la elaboración del condensador ferroeléctrico ya que, desde los primeros experimentos de inversión de la polarización, se ha reconocido la importancia del material empleado como electrodo, especialmente el inferior, debido a la compatibilidad estructural y eléctrica entre ambos. De tal forma, en diversos estudios se han presentado marcadas diferencias en las propiedades estructurales y eléctricas de películas de PZT depositadas sobre una variedad de electrodos metálicos (Nakamura *et al.*, 1995; Fujisaki *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 1997; Vélú y Rèmies, 1999). Para el caso del PZT y materiales relacionados, se requiere el uso de electrodos inferiores inertes debido a la gran reactividad del PZT y a las temperaturas de procesamiento relativamente altas ($>600^{\circ}\text{C}$). Usualmente se ha recurrido al platino como electrodo inferior, empleando una capa de titanio o de algún compuesto cerámico entre éste y el sustrato a fin de mejorar la adhesión; sin embargo, si bien el Pt es un material relativamente inerte, se ha visto que al emplearlo como electrodo inferior se ven afectadas fuertemente la morfología y las propiedades ferroeléctricas de las películas de PZT (Lee *et al.*, 1996; Kim *et al.*, 1998). Por otro lado, algunos óxidos conductores han sido objeto de estudio como electrodos alternativos que podrían mejorar, tanto el acoplamiento estructural como el desempeño eléctrico de la película. Los óxidos conductores más sobresalientes en los últimos años han sido el RuO_2 (RO) (Law *et al.*, 1999; Maeder *et al.*, 1999) y el $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO) (Wang y Leppävouri, 1997).

En la literatura actual se dispone de pocos datos referentes al electrodo superior, que si bien no está sometido al procesamiento de la película, debe ser lo suficientemente inerte y estable como para resistir cualquier procesamiento posterior del dispositivo. Usualmente se ha empleado el Pt como electrodo superior, aunque también existen reportes que emplean Au, Al o algún óxido conductor.

Como se ha mostrado, actualmente el campo de las películas delgadas ferroeléctricas es enorme y, por tanto, son muy variados los fenómenos que en este momento se están estudiando. Se ha resaltado la importancia del fenómeno de la ferroelectricidad en los materiales en forma de cerámica y la relevancia aún mayor que estas propiedades adquieren en el campo de las películas delgadas, debido principalmente a sus amplias e importantes aplicaciones tecnológicas.

De tal forma, las perspectivas de trabajo en el campo de películas delgadas ferroeléctricas, en general, y del sistema PZT, en particular, pueden resumirse en tres áreas que son fundamentales para el desarrollo futuro de estos materiales, las cuales se relacionan estrechamente unas con otras:

1.- *Procesamiento*: Esta área está enfocada al desarrollo y optimización de técnicas y métodos de elaboración de películas delgadas con las propiedades “ideales”, totalmente controlables y reproducibles. Esto permitiría obtener muestras con las mejores propiedades físicas para llevar a cabo estudios sistemáticos en ciencia básica,

2.- *Propiedades*: En esta área se agrupan los estudios que tienen que ver con la descripción, análisis e interpretación de las propiedades observadas en las películas al realizar su caracterización. En esta área reside el objetivo general de la física de los materiales, que es conocer la relación entre la estructura, las propiedades y el procesamiento de un material. Los trabajos se enfocan en el estudio de las relaciones que surgen entre las propiedades ferroeléctricas (polarización remanente, campo coercitivo, inversión de la polarización, estructura de dominios, fatiga y envejecimiento, degradación de la resistividad, piezoelectricidad, etc.) con las características estructurales y de composición (cristalinidad, orientación, defectos, composición, etc.) y la relación entre las propiedades y características de los materiales con los parámetros de la técnica de procesamiento empleada para su elaboración.

3.- *Aplicaciones*: Las investigaciones en esta área están relacionadas con el uso práctico que pueda hacerse con el material ferroeléctrico en forma de película, esto en estrecha

dependencia con sus propiedades y los métodos de procesamiento empleados para obtenerlo. En el caso particular del sistema PZT, las aplicaciones en desarrollo se dividen en dos vertientes: primera, aplicaciones en dispositivos electroópticos y memorias ferroeléctricas y segunda, aplicaciones que utilizan la propiedad piezoeléctrica en dispositivos electromecánicos (micromotores, microactuadores, etc).

1.3. Objetivos

El proyecto doctoral se enfocó al crecimiento y caracterización de películas delgadas de la cerámica ferroeléctrica $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT), depositadas sobre sustratos monocristalinos de LaAlO_3 (LAO), SrTiO_3 (STO), $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ (SNTO) y Si. Para el caso del Si se usaron como electrodos inferiores capas de TiO_2 y Pt, así como para el óxido conductor el $\text{LaSr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCO); las películas de PZT en estos sistemas multicapas se crecieron mediante la técnica de erosión iónica rf a altas presiones de oxígeno, en tanto que el resto de los elementos se depositan mediante la técnica de erosión iónica dc convencional. En tal estudio se buscó la descripción y comprensión de las relaciones existentes entre el método de procesamiento, la estructura y propiedades de las capas crecidas y las posibles aplicaciones de las heteroestructuras obtenidas. En forma particular, se plantearon los siguientes objetivos:

- Obtener heteroestructuras del tipo $M_1/F/M_C$, donde M_1 es una capa de Pt, M_C es un monocristal de SrTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ y LaAlO_3 , y F es la película de PZT.
- Estudiar y caracterizar las propiedades estructurales y de composición de las heteroestructuras.
- Estudiar el comportamiento de la inversión de la polarización (ciclos de histéresis ferroeléctrica) de las heteroestructuras obtenidas.

- Determinar la influencia de la técnica, condiciones de depósito y tipo de sustrato en las propiedades físicas de las heteroestructuras.
- Explorar la fabricación de heteroestructuras del tipo $M_1/F/M_2/Si$ y $M_1/F/O/Si$, donde M_1 es una capa de Pt, M_2 es TiO_2/Pt , O es el óxido conductor LSCO y F es la película de la cerámica ferroeléctrica PZT.

A fin de presentar el trabajo realizado con objeto de alcanzar los objetivos propuestos, la organización de la tesis es la siguiente:

En el capítulo II se presentan los conceptos básicos para la comprensión del fenómeno de la ferroelectricidad, así como la influencia que diversas condiciones internas y externas ejercen sobre las propiedades ferroeléctricas de estos materiales en forma de película delgada.

En el capítulo III se lleva a cabo una descripción del área de estudio, enfocada a la revisión de las propiedades físicas de las películas delgadas de PZT y con énfasis en sus propiedades eléctricas; a la luz de los conceptos desarrollados en el capítulo II, se plantea el estado del arte en este campo y se establecen las herramientas teóricas para el análisis e interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo.

El capítulo IV presenta una revisión de las técnicas de depósito físico de vapores (PVD) para el crecimiento de películas delgadas, enfocándose en los métodos de erosión iónica y, en particular, en el método de erosión iónica a altas presiones de oxígeno usado en este trabajo. Además, con el propósito de hacer autoconsistente el documento de tesis, se describen algunas de las técnicas de caracterización usadas para el desarrollo del proyecto doctoral. Se darán detalles de las técnicas de difracción de rayos X (DRX) mediante barridos en ángulo ω y ángulo ϕ , de la espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés) y de la técnica de medición de los ciclos de histéresis ferroeléctrica.

Los resultados de los experimentos y su discusión se presentan en el capítulo V. Más específicamente, en este capítulo se analizan y discuten las propiedades de composición, cristalinas, de superficie, estructurales y ferroeléctricas de las heteroestructuras obtenidas y su relación con el tipo de sustrato y con las condiciones de depósito.

Finalmente, en el capítulo VI se presentan las conclusiones del trabajo y las proyecciones futuras.

II. CONCEPTOS BÁSICOS

En este capítulo se presentan los conceptos básicos para la comprensión del fenómeno de la ferroelectricidad. En la sección 2.1 se describe la naturaleza de los materiales ferroeléctricos a través de la explicación de conceptos como la polarización espontánea, dominios ferroeléctricos, ciclo de histéresis ferroeléctrica, así como desde la visión de algunas teorías basadas en modelos fenomenológicos y de estructura cristalina. En la sección 2.2 se analizan los efectos que sobre las propiedades ferroeléctricas de un material generan factores como la microestructura, los defectos, así como la naturaleza del campo externo.

2.1. Propiedades Ferroeléctricas

Los ferroeléctricos son materiales cuya estructura cristalina pertenece a una de las llamadas clases polares, es decir, poseen una polarización espontánea, P_s , o momento dipolar por unidad de volumen. Se dice que esta polarización es espontánea ya que existe aún sin la aplicación de un campo eléctrico externo. El vector asociado a esta polarización posee, al menos, dos orientaciones de equilibrio, las cuales pueden ser conmutadas mediante la aplicación de un campo eléctrico.

La mayoría de los materiales ferroeléctricos experimentan una transición de fase desde una fase no polar, llamada paraeléctrica, de alta temperatura a una fase polar, ferroeléctrica, de baja temperatura. En esta transición de fase, la simetría de la fase ferroeléctrica se ve reducida respecto de la simetría de la fase paraeléctrica. La temperatura a la cual la transición de fase tiene lugar se llama *Temperatura de Curie*, T_c . Alrededor de la temperatura de Curie, la dependencia térmica de la permitividad dieléctrica (ϵ) obedece la ley de Curie-Weiss,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \approx \frac{C}{T - T_0}, \quad T \geq T_0 \quad (1)$$

donde C es la constante de Curie y T_0 ($T_0 \leq T$) es la temperatura de Curie-Weiss, la que es igual a la temperatura de Curie sólo para el caso de una transición de segundo orden. Usualmente, en una transición ferroeléctrica se inducen fuertes anomalías en las propiedades dieléctricas, térmicas y elásticas de un material. En el caso de los ferroeléctricos propios, donde el parámetro de orden primario es la polarización espontánea, estas anomalías van acompañadas de cambios en las dimensiones de la celda unitaria cristalina sin un cambio en el volumen de la celda. La Figura 2 ilustra algunos de los cambios que ocurren en un material ferroeléctrico que se transforma desde una fase paraeléctrica de estructura cúbica a una fase ferroeléctrica de estructura tetragonal.

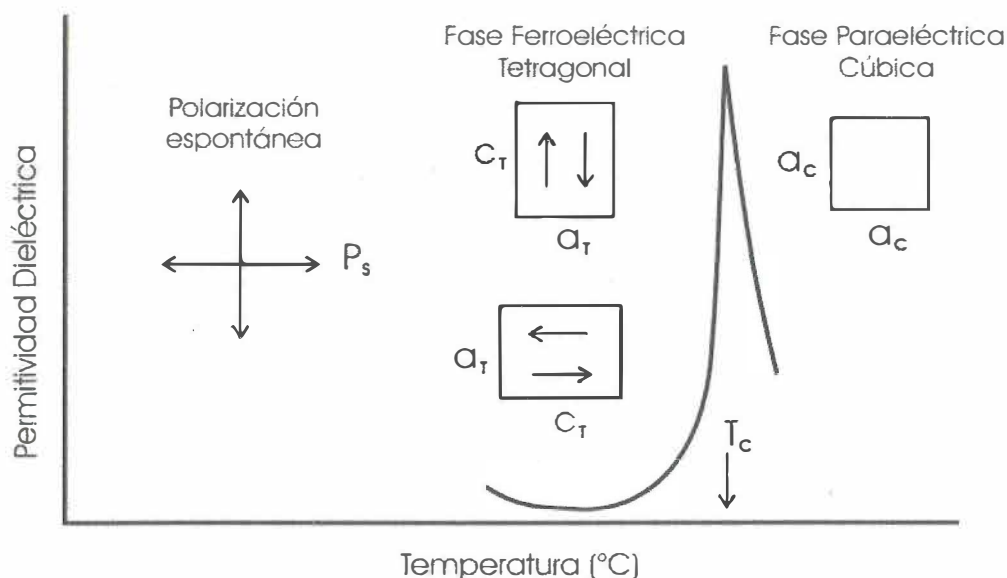


FIGURA 2. Ilustración de cambios experimentados por un material al transformarse desde la fase paraeléctrica cúbica a la fase ferroeléctrica tetragonal. Tal transición de fase se presenta en el PbTiO_3 , BaTiO_3 y en el $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. Las flechas muestran las posibles orientaciones de la polarización espontánea.

2.1.1. Dominios ferroeléctricos.

La polarización espontánea en un cristal ferroeléctrico o en un grano en una película ferroeléctrica, usualmente no está uniformemente alineada a lo largo de una misma dirección a través de todo el cristal. En lugar de hacer una discusión muy general, tomemos como ejemplo al titanato de plomo, PTO. El titanato de plomo tiene estructura cristalina tipo perovskita que se transforma desde una fase paraeléctrica cúbica a una fase ferroeléctrica tetragonal a los 490°C . Los cristales de estructura tipo perovskita presentan la fórmula general ABO_3 , donde el catión A posee una valencia entre +1 y +3 y el catión B entre +3 y +6. Como se muestra en la Figura 3, la estructura puede concebirse como un octaedro de fórmula BO_6 rodeado por los cationes A. La mayoría de los materiales ferroeléctricos de interés práctico poseen la estructura de perovskita y muchos forman una solución sólida con el PTO.

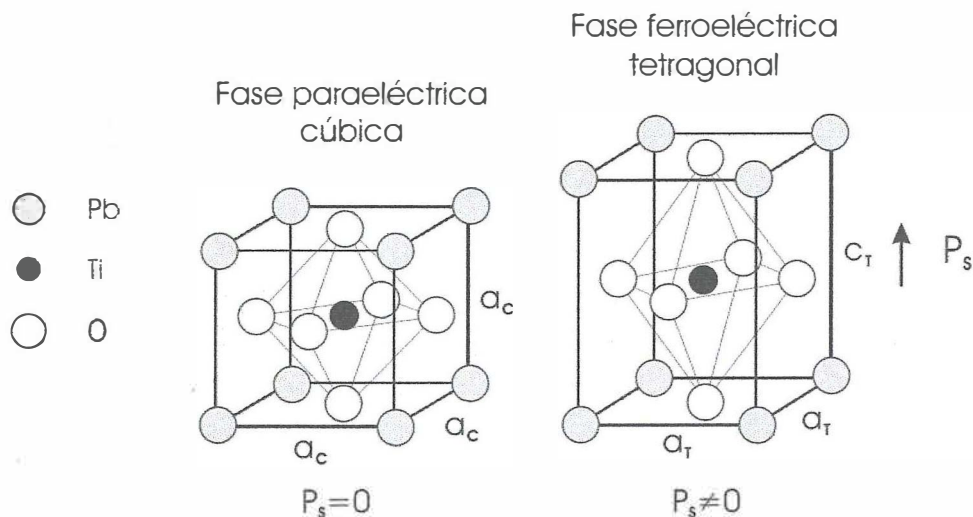


FIGURA 3. La estructura perovskita ABO_3 , mostrada para el caso del PbTiO_3 . Este material se transforma desde una fase paraeléctrica de estructura cúbica a una fase ferroeléctrica de estructura tetragonal. Se indican los valores y la dirección de la polarización espontánea en cada fase, así como los ejes cristalinos de la fase cúbica (C) y de la tetragonal (T), donde $c_T > a_C \geq a_T$.

La polarización espontánea en el titanato de plomo yace a lo largo de eje C de la celda unitaria tetragonal y la distorsión del cristal generalmente se describe en términos del

desplazamiento relativo de los iones de O y Ti respecto a los iones de Pb. De tal forma, se define que en la fase ferroeléctrica el cristal sufre una tensión espontánea que genera cambios en los parámetros de red, los cuales cumplen con la relación: $c_T > a_C \geq a_T$, donde a_C y a_T son los ejes a de la celda unitaria cúbica y tetragonal, respectivamente.

En la fase cúbica, las seis direcciones (positivas y negativas) a lo largo de los tres ejes a_C son equivalentes y la polarización espontánea puede generarse con igual probabilidad a lo largo de cada una de ellas cuando el cristal se enfría por debajo de su temperatura de Curie. La dirección en la que la polarización espontánea puede generarse depende de las condiciones eléctricas y mecánicas externas impuestas a la muestra.

En la fase ferroeléctrica, las regiones del cristal donde la polarización espontánea se encuentra uniformemente orientada, reciben el nombre de dominios ferroeléctricos. La región entre dos dominios es llamada pared de dominio, en tanto que las paredes entre dominios orientados de manera opuesta reciben el nombre de paredes de 180° y aquellas que separan dominios cuyas polarizaciones son mutuamente perpendiculares reciben en nombre de paredes de 90° ; un esquema de estos dos tipos de dominio y sus paredes se presentan en la Figura 4.

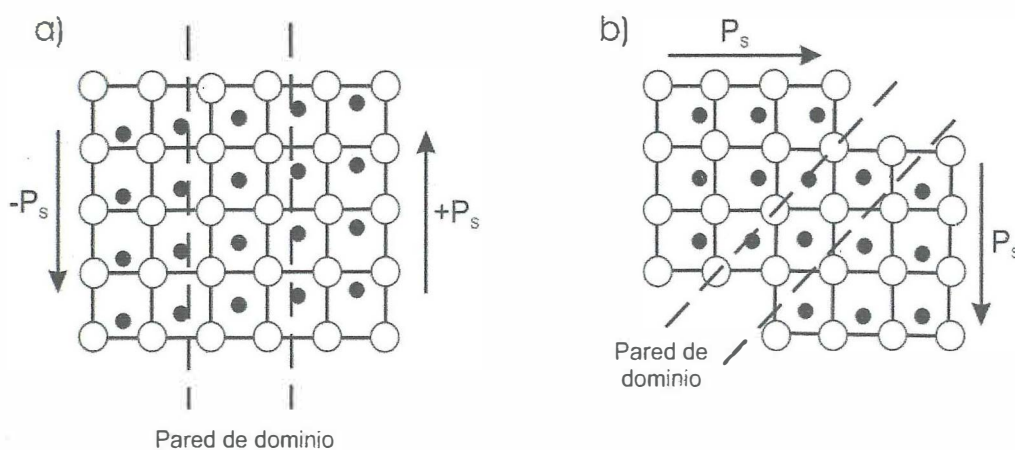


FIGURA 4. Ilustración de dominios ferroeléctricos de (a) 180° y (b) 90° , así como las paredes de dominio en un ferroeléctrico de estructura tetragonal.

Es universalmente aceptado que los dominios ferroeléctricos se forman a fin de minimizar tanto la energía electrostática del campo despolarizante, E_d , así como la energía elástica asociada a la deformación mecánica que el material ferroeléctrico sufre en la transición desde la fase paraeléctrica a la ferroeléctrica (Lines y Glass, 1979). El paso por la temperatura de transición marca el inicio de la polarización espontánea, lo que conlleva la generación de cargas superficiales que producen el campo eléctrico despolarizante, el cual está orientado de manera opuesta a la polarización espontánea, P_s (Strukov y Levanyuk, 1998), como se ilustra en la Figura 5. Se considera que las cargas superficiales (-) generalmente se acumulan en las zonas de discontinuidad del material, es decir, en aquellas donde exista una distribución no homogénea en la polarización espontánea, por ejemplo cerca de la superficie del ferroeléctrico o en las fronteras de grano.

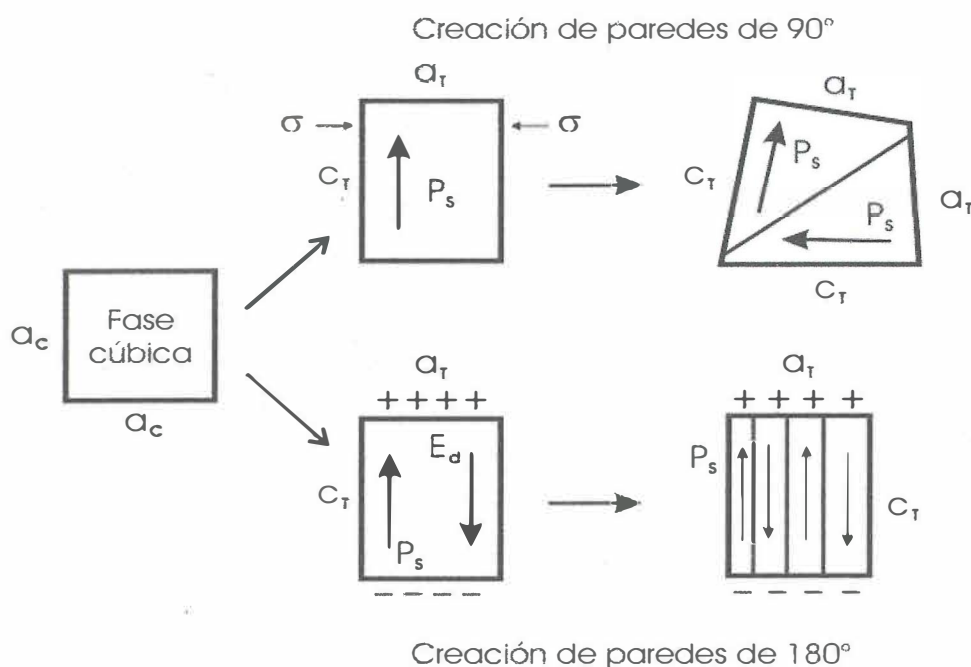


FIGURA 5. Formación de paredes de dominio de 90°, al someter al cristal a un esfuerzo σ y de 180° por efecto de minimizar el campo despolarizante, para un ferroeléctrico de estructura tetragonal. La deformación del cristal en las regiones de las paredes de dominio de 90° se ha exagerado por claridad.

La magnitud del campo despolarizante puede ser tal que vuelve energéticamente desfavorable el estado constituido por un dominio único (Tagantsev, 1998), de modo que el material tratará de minimizar la energía electrostática asociada al campo despolarizante

mediante los siguientes mecanismos: *i*) el ferroeléctrico se divide en dominios con polarizaciones orientadas de forma opuesta, *ii*) la carga despolarizante es compensada mediante la conducción eléctrica a través del cristal o por cargas provenientes de los alrededores.

También puede ocurrir la división de un cristal ferroeléctrico en dominios por la aplicación de un esfuerzo mecánico externo (Figura 5). Como ejemplo, supongamos que una parte del cristal de PbTiO_3 es mecánicamente comprimido a lo largo de la dirección cúbica (100) a medida que es enfriado por debajo de la temperatura de transición. A fin de minimizar la energía elástica, el eje c de la estructura tetragonal se generará perpendicularmente a la dirección de aplicación del esfuerzo. En la parte del cristal sin deformar, correspondiente a la dirección a_T paralela al esfuerzo, la polarización puede permanecer paralela a la dirección de aplicación del esfuerzo. De esta forma, las paredes de dominio en el titanato de plomo pueden separar regiones en las cuales las orientaciones en la polarización son antiparalelas (paredes de 180°) o perpendiculares (paredes de 90°). Ambos tipos de paredes pueden reducir el efecto del campo despolarizante, pero sólo la formación de paredes de 90° puede minimizar la energía elástica, ya que son las únicas que involucran efectos elásticos en su formación.

La orientación de las paredes de dominios se define a partir de la dirección normal a la pared; de tal forma, las paredes de dominio que difieren en orientación con el vector de la polarización espontánea son llamadas fronteras de dominios ferroeléctricos y aquéllas que difieren en orientación con el tensor de deformación espontánea son llamadas fronteras de dominios ferroelásticos. En el PbTiO_3 las paredes de 180° son únicamente ferroeléctricas ya que ellas difieren sólo en dirección con el vector de polarización. Las paredes de 90° son tanto ferroeléctricas como ferroelásticas ya que difieren en dirección con el vector de polarización, así como con el tensor de deformación.

Debido al complejo conjunto de condiciones de frontera, tanto elásticas como mecánicas (esfuerzos, tensiones, deformaciones, defectos cristalinos, etc.), presentes en cada grano de las cerámicas y de las películas delgadas ferroeléctricas policristalinas, estas se presentan siempre divididas en muchos dominios, como se ejemplifica en la Figura 6. Estos dominios se distribuyen de forma aleatoria, por lo que generalmente tenemos una polarización espontánea neta igual a cero, a la vez que otros efectos asociados con la ferroelectricidad (piezoeléctricos y piroeléctricos) son nulos. Un material ferroeléctrico policristalino puede llevarse a un estado polar mediante la aplicación, usualmente a temperaturas elevadas, de un campo eléctrico intenso ($10 - 100 \text{ kVcm}^{-1}$). Este proceso, llamado polarizado, no orienta los granos pero puede reorientar los dominios dentro de cada grano en dirección del campo aplicado (Figura 6).

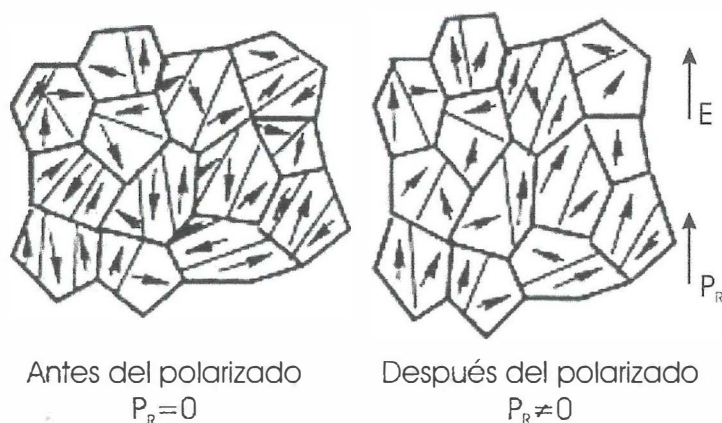


FIGURA 6. Esquema de un grano en un material ferroeléctrico policristalino, que muestra la orientación aleatoria de sus dominios antes y después de ser polarizado. Aunque muchas paredes de dominio están presentes en el material polarizado, la polarización remanente es diferente de cero.

La polarización existente en el material después de retirar el campo eléctrico se llama polarización remanente, P_R . El valor máximo que dicha polarización puede alcanzar en un material policristalino depende del número de dominios disponibles que exhiba el

material. De esta forma, en un ferroeléctrico que exhibe solo dos dominios posibles, de 180° , la polarización remanente máxima $(P_R)_{\max}$ en el estado policristalino es de $0.25 P_M$, donde P_M es la polarización de saturación, definida como el valor máximo de polarización que se obtendría si todos los dominios fueran orientados. En un ferroeléctrico tetragonal, con seis dominios posibles, la $(P_R)_{\max}$ es de $0.83 P_M$. En un ferroeléctrico romboédrico, con ocho dominios posibles, la $(P_R)_{\max}$ es de $0.87 P_M$. Para un ferroeléctrico ortorrómbico, con doce dominios, la $(P_R)_{\max}$ presenta un valor de $0.91 P_M$ (Damjanovic, 1998). Estos valores son los ideales ya que se supone la reorientación de todos los dominios a lo largo de las direcciones disponibles fijadas por el campo polarizante. De hecho, la polarización remanente siempre es menor ya que muchos dominios no pueden ser reorientados debido a la complejidad de los esfuerzos internos y campos eléctricos en los granos además de que, por efecto de relajación, muchos dominios regresan a su estado original al retirar el campo externo.

2.1.2. Ciclos de histéresis ferroeléctrica

La característica más importante de un material ferroeléctrico es la propiedad de inversión de la polarización mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Una consecuencia directa de esta capacidad de inversión es la observación del ciclo de histéresis, como el mostrado en la Figura 7.

El ciclo de histéresis ferroeléctrica se puede observar experimentalmente con un circuito Sawyer – Tower (Sawyer y Tower, 1930). Para valores pequeños de un campo eléctrico alterno (ca), la polarización P_i se incrementa linealmente con la amplitud del campo E_j , de acuerdo con la relación:

$$P_i = \chi_{ij} E_j \quad (2)$$

donde χ_{ij} es un tensor de segundo orden, conocido como susceptibilidad dieléctrica. Esto corresponde al segmento AB en la Figura 7. En esta región, el campo no es lo suficientemente fuerte para invertir dominios con direcciones en la polarización no favorables; a medida que el campo se incrementa, la polarización de los dominios con una orientación desfavorable comienza a invertirse en la dirección del campo, con ello se incrementa rápidamente la densidad de carga medida (segmento BC). La respuesta de la polarización en esta región es fuertemente no lineal y la ecuación 2 ya no es aplicable. Una vez que todos los dominios son alineados (punto C), la polarización nuevamente presenta un comportamiento lineal (segmento CD).

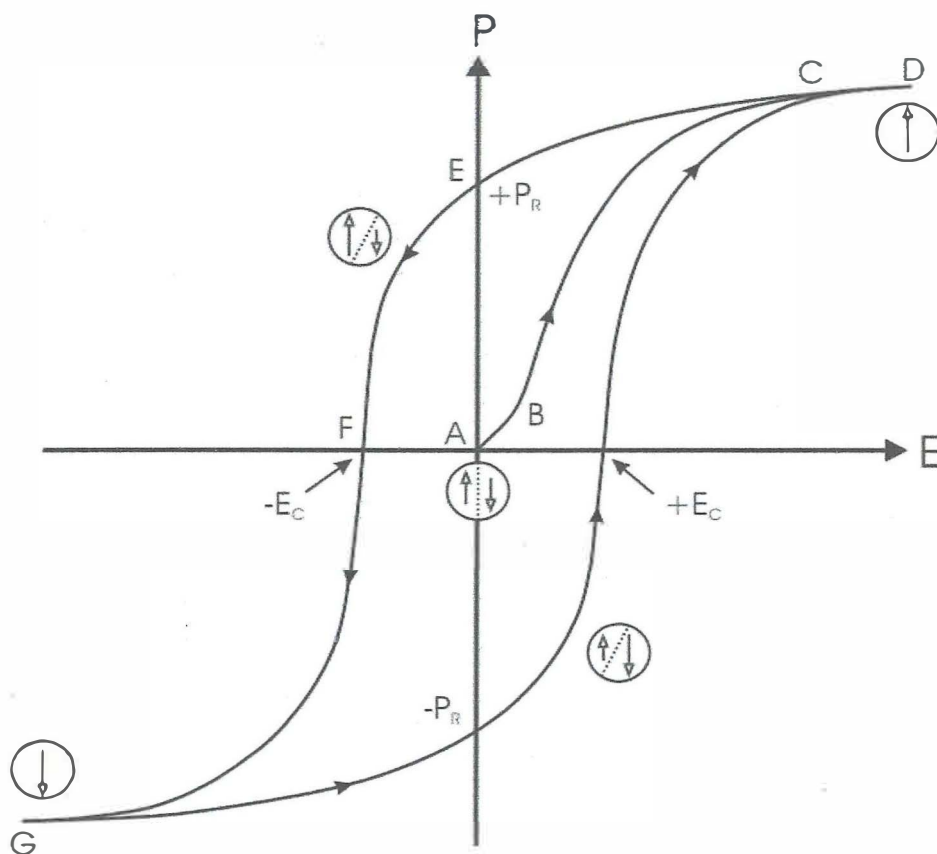


FIGURA 7. Ciclo de histéresis ferroeléctrica. Las flechas indican la magnitud y orientación de los dominios dentro del material. Los símbolos son explicados en el texto.

Si la intensidad del campo decrece, algunos dominios regresan a su estado inicial, por lo que aún a un valor nulo del campo aplicado, la polarización neta no es cero (punto E). A fin de alcanzar el estado para cual la polarización es cero, el campo aplicado debe invertirse (punto F). Un incremento posterior del campo en el sentido negativo causará una nueva alineación de los dipolos hasta alcanzar la saturación (punto G), la intensidad del campo es entonces reducida a cero e invertida a fin de completar el ciclo. El campo necesario para llevar la polarización a un valor de cero es llamado campo coercitivo, E_C , en tanto que la polarización espontánea, P_S , se determina, usualmente, mediante la intersección del eje de la polarización al extrapolar el segmento lineal CD.

Un ciclo de histéresis ideal es simétrico, es decir $+E_C = -E_C$ y $+P_R = -P_R$. El campo coercitivo, la polarización remanente y espontánea, así como la forma del ciclo se pueden afectar por factores tales como el espesor de la película, la presencia de defectos de carga, esfuerzos mecánicos, condiciones de preparación de la muestra y tratamientos térmicos. La influencia de algunos de estos efectos sobre el ciclo de histéresis se discutirá en la sección 2.2 y en capítulo III.

Experimentalmente, la inversión de la polarización se estudia, usualmente, utilizando una señal de pulso de onda cuadrada. Con este tipo de señal se tienen dos ventajas: primero, el campo es constante durante la inversión; segundo, la señal es similar a la usada en aplicaciones de memoria. La Figura 8 muestra las curvas típicas para el campo aplicado y la corriente de inversión resultante en un experimento de inversión de polarización. El campo, aplicado de forma antiparalela a la polarización, invierte la polarización desde el estado $-P_R$ al estado $+P_R$. La corriente total consiste en dos partes, un primer pico agudo debido a la rápida respuesta lineal del dieléctrico, en tanto que el segundo pico más ancho es originado por la inversión de la polarización. El área total bajo la curva es igual a:

$$\int_0^s i(t) dt = \epsilon_0 \epsilon EA + 2P_R A \quad (3)$$

donde A es el área de los electrodos. Una vez que el ferroeléctrico es invertido, este mismo pulso puede aplicarse, pero esta vez el campo será paralelo a la polarización. De esta forma, solo obtendremos el transitorio debido a la respuesta rápida del dieléctrico. El área bajo el pico del transitorio es $\epsilon_0 \epsilon E A$; así, con este valor y junto con la ecuación 3 se puede calcular la polarización remanente.

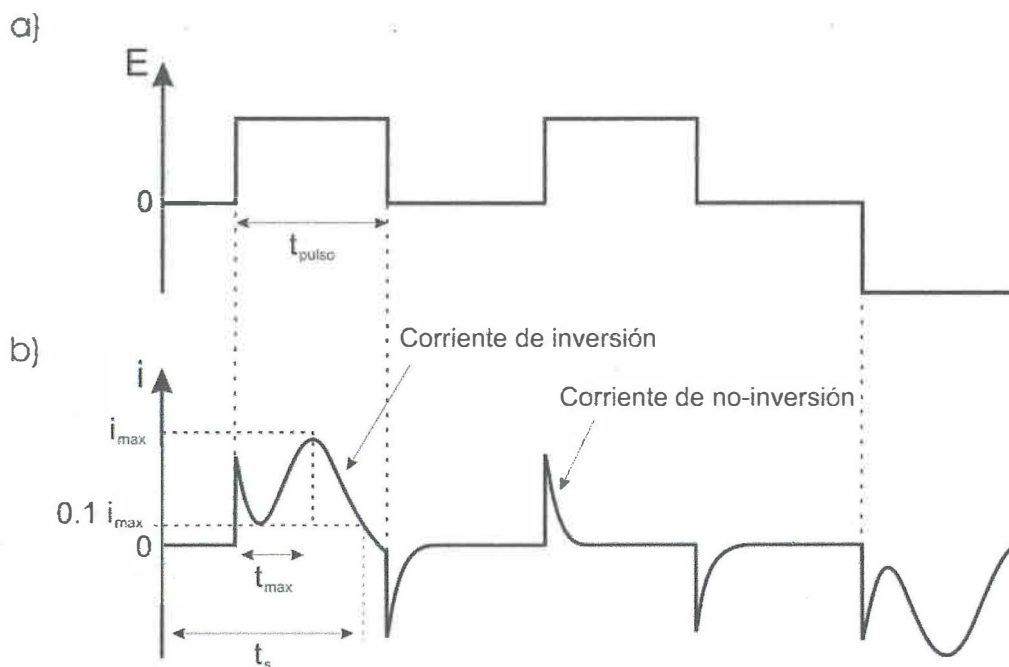


FIGURA 8. Corrientes transitorias y de inversión durante la inversión de la polarización. (a) Perfil del campo eléctrico aplicado y (b) respuesta de la corriente eléctrica, ambos como función del tiempo.

2.1.3. Teorías microscópicas y estructura cristalina

Las teorías modernas de la ferroelectricidad están basadas en la dinámica de la red cristalina y en los conceptos desarrollados en los llamados modelos suaves (Strukov y Levanyuk, 1998). Las transiciones de fase ferroeléctrica son un caso especial de las transiciones de fase estructurales, por lo que pueden ser interpretadas en términos de la estabilidad en la dinámica de la red cristalina. En los ferroeléctricos propios, el parámetro

de orden asociado a la transición de fase estructural, que es la polarización espontánea, puede asociarse con un modo vibracional de la red, el cual exhibe una inestabilidad a la temperatura de transición. Para una transición de segundo orden, por ejemplo, el espectro de frecuencia de la vibración de la red es proporcional a $T-T_c$, de allí que en este modo es “suavizado” (su frecuencia se reduce) a medida que el material es enfriado hacia T_c . El enfriamiento de la vibración a T_c genera la aparición de un parámetro de orden diferente de cero y la correspondiente reducción en la simetría.

La aproximación de la dinámica de red y sus extensiones más recientes han sido muy útiles en la descripción cualitativa de las transiciones de fase ferroeléctricas. Las dificultades observadas para la descripción cuantitativa de las transiciones de fase ferroeléctrica originan simplificaciones del modelo, lo cual generalmente lo hace inaplicable en problemas de muchos cuerpos. Mientras que la secuencia en la transición de fase, la carga iónica efectiva y la polarización pueden ser ahora calculadas con bastante precisión para ferroeléctricos puros, predicciones del comportamiento piezoeléctrico basadas en consideraciones microscópicas aún no están disponibles para ningún material ferroeléctrico. Más aún, solo las primeras descripciones para ferroeléctricos en solución sólida como el PZT, han sido generadas recientemente. La descripción del mecanismo microscópico responsable del comportamiento del PZT en su fase morfotrópica (sección 3.1) aún no se ha desarrollado; sin embargo, cálculos preliminares sugieren una competencia simultánea entre el fenómeno de separación de fase, entre las fase romboédrica y la fase tetragonal, el ordenamiento a largo alcance y el desorden del Zr y el Ti, pueden contribuir a las extraordinarias propiedades de este material.

Desde el punto de vista estructural, el inicio de la polarización en un ferroeléctrico simple con estructura de perovskita, tal como el BaTiO_3 y el PbTiO_3 puede describirse mediante los corrimientos del Ti y el O respecto al sitio del catión A. Ambos materiales se transforman de una fase paraeléctrica con estructura cúbica a una fase ferroeléctrica con estructura tetragonal. A la temperatura de transición, los iones de Ti y O en el BaTiO_3 se mueven en direcciones opuestas, en tanto que en el PbTiO_3 todos los iones se mueven en

la misma dirección relativa a la posición del catión A. Los corrimientos iónicos son mucho mayores en el PbTiO_3 , generando una polarización espontánea mayor ($P_s = 57 - 75 \mu\text{C cm}^{-2}$).

2.2. Efectos de la Microestructura, Defectos y Campo Externo

En un ferroeléctrico real, las propiedades son fuertemente influenciadas por la microestructura, los defectos, las inhomogeneidades en la composición, el campo externo y por el desplazamiento de las paredes de dominio. Estos factores externos no solo influyen en las propiedades del material, sino que también pueden controlar la respuesta del mismo. En películas delgadas, el espesor juega un papel adicional ya que, si la ferroelectricidad es debida a una interacción de relativamente largo alcance entre los dipolos, se espera que la estabilidad de la fase ferroeléctrica se debilite a medida que las dimensiones de la muestra se reducen por debajo de algunas decenas de nanómetros (Lines y Glass, 1979). De cualquier forma, en la mayoría de los casos, las películas delgadas ferroeléctricas se crecen con espesores del aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$, por lo que es de esperar que tengan un comportamiento ferroeléctrico "normal". Sin embargo, existen muchos efectos en las películas delgadas relacionados con el espesor y la superficie, los cuales muestran un profundo efecto en las propiedades de las mismas. Desde el punto de vista de las aplicaciones, esos efectos son importantes ya que ellos pueden controlar el comportamiento de las películas, incluyendo la inversión de la polarización y la fatiga. En esta sección se hará una breve discusión de los efectos que la microestructura, defectos, esfuerzos y campo eléctrico tienen sobre la permitividad y el comportamiento de los ciclos de histéresis ferroeléctrica en películas delgadas.

2.2.1. Ciclos de histéresis: efectos de la capa de agotamiento y del campo despolarizante

De las propiedades ferroeléctricas más estudiadas y una de las más interesantes, desde el punto de vista de las aplicaciones, es la inversión de la polarización (sección 2.1.2). Existen diferencias importantes entre los ciclos de histéresis medidos en un material

ferroeléctrico en muestras en cerámica y en forma de película delgada. La diferencia más notable es la magnitud del campo coercitivo, E_c , el cual puede ser hasta un orden de magnitud mayor en muestras en forma de película delgada que en las cerámicas. Adicionalmente, los ciclos en películas son más inclinados y la polarización remanente menor que la obtenida para el mismo material en cerámica. Ya que la dependencia de las propiedades de las películas delgadas respecto de las condiciones de preparación son bien conocidas, al menos algunas de las diferencias en las propiedades de inversión pueden ser atribuidas a la diferencia entre el procesamiento de un material en forma de película delgada y en forma de cerámica. Sin embargo, es de esperarse que los efectos de tamaño asociados con el espesor de la película también jueguen un papel importante y, por tanto, los mecanismos que controlan la inversión de la polarización en materiales en forma de película delgada sean diferentes a los del material en forma de cerámica. Varios modelos de inversión controlada por las paredes de dominio incluyen:

- i)* nucleación de dominios de polaridad opuesta cerca del electrodo,
- ii)* activación térmica del movimiento de las paredes de dominio,
- iii)* presencia de una capa dieléctrica superficial,
- iv)* anclaje por la superficie de las paredes de dominio y
- v)* nucleación de dominios de polaridad opuesta asistida por una capa de agotamiento semiconductor (Tagantsev, 1998).

Desde acuerdo con este análisis, los datos experimentales actuales disponibles, que muestran una reducción del E_c con el incremento del espesor de la película, son consistentes con los modelos de anclaje superficial de las paredes de dominios y con la nucleación de dominios asistida por la deflexión semiconductor. En el modelo de anclaje se asume que el origen del campo coercitivo es el anclaje de las paredes de dominio por inhomogeneidades en la superficie. Este modelo cualitativo, el cual predice que $E_c \sim 1/d$, donde d es el espesor de la película, da un estimado del valor de E_c que concuerda dentro de un orden de magnitud con los resultados experimentales. El modelo de nucleación asistida por la deflexión semiconductor se describe con cierto detalle a continuación.

2.2.1.1. Efectos de la capa de agotamiento sobre E_c

La mayoría de los ferroeléctricos con estructura de perovskita se pueden considerar como materiales semiconductores con una baja movilidad de sus portadores de carga libre. Cuando un semiconductor es puesto en contacto con un electrodo metálico una barrera tipo Schottky, con una región de agotamiento (“*depletion*” por su término en inglés) de portadores caracterizada por un doblamiento de las bandas, es generada en la interfaz. La región, o capa de agotamiento, puede deberse a la diferencia entre la función trabajo del semiconductor y del electrodo, o también a una alta concentración de estados superficiales (Mönch, 1994; Damjanovic, 1998, Lee y Lai, 2002). Este efecto es acompañado por la generación de un campo eléctrico interno, E_{bi} , como se esquematiza en la Figura 9.

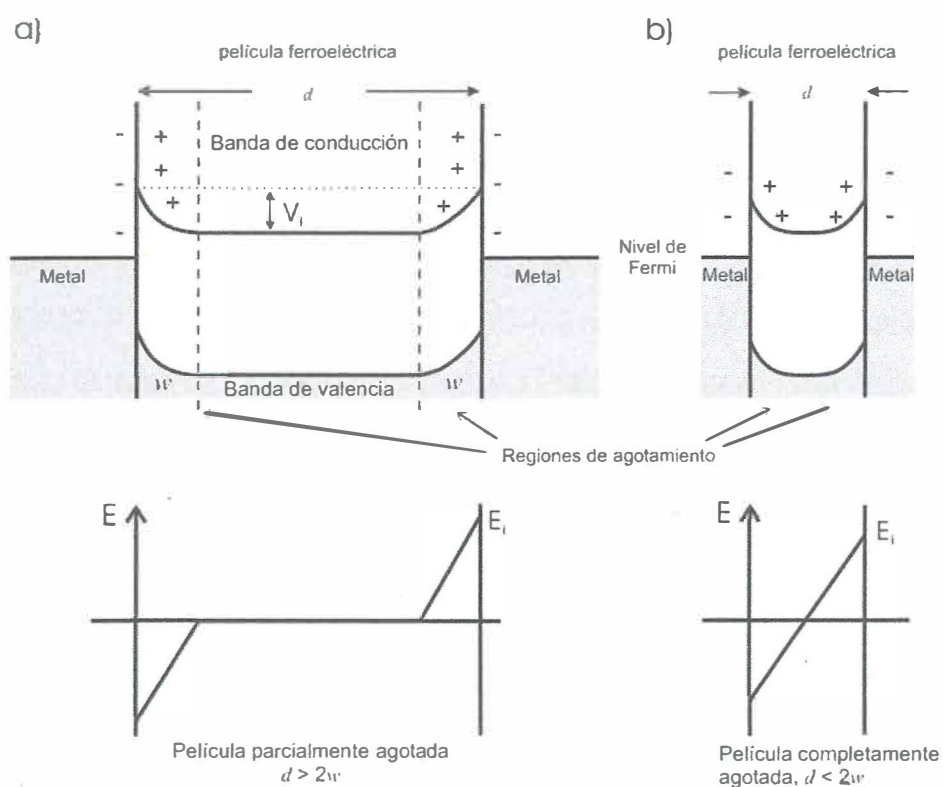


FIGURA 9. Barreras de Schottky y valor del campo eléctrico interno para una película ferroeléctrica (a) parcialmente agotada ($d > 2w$) y (b) completamente agotada ($d \leq 2w$), al ponerse en contacto con un electrodo metálico.

Para el caso de una película delgada con un electrodo conductor inferior y uno superior, una capa de agotamiento se formará en cada interfaz. El espesor de esta capa para materiales en forma de cerámica ha sido estimado en fracciones de micra, en tanto que para películas puede ser comparable con el espesor de la película.

El modelo de nucleación de dominios asistida por la capa de agotamiento semiconductor está basado en la idea de que el campo interno asociado a dicha capa depende del espesor de la película. Como se muestra en la Figura 9, si el espesor d de la película es mucho mayor que el doble del espesor w de la capa de agotamiento ($d > 2w$), el valor del campo interno en la interfaz con el electrodo es $E_{bi} = (eNw/\epsilon)$, donde N es la concentración de portadores de carga libre, e su carga y ϵ la permitividad dieléctrica del ferroeléctrico.

Para películas delgadas, menores a $1 \mu\text{m}$, el espesor d puede ser mucho menor que el doble del espesor de la capa de agotamiento ($d < 2w$), por lo que la película se considera completamente agotada (*“fully depleted”*, por su término en inglés). Las evidencias experimentales sugieren que este es el caso para la mayoría de las películas delgadas estudiadas hasta hoy. En tal caso, el valor del campo interno en la interfaz con el electrodo es $E_{bi} = eNd/2\epsilon$. Para una película de espesor $d \sim 0.3 \mu\text{m}$, $N \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y una ϵ típica para $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, el valor de E_{bi} es comparable con el valor del campo coercitivo. Asumiendo que el campo necesario para la nucleación de dominios con orientación opuesta, E_{cn} , es mucho mayor que el campo requerido para mantener los dominios creados, se encuentra que la película inicia su inversión cuando la suma del campo externo E_{ex} más en campo interno E_{bi} es igual a E_{cn} . El campo externo que satisface esta condición se conoce como campo coercitivo, E_C , el cual se obtiene desde la relación $E_{ex} + E_{bi} = E_{cn}$ donde $E_C = E_{cn} - E_{bi}$. Para películas gruesas, las cuales no están totalmente agotadas, el campo coercitivo es independiente del espesor de la película, $E_C = E_{cn} - eNw/\epsilon$, en tanto que para películas completamente agotadas el campo coercitivo depende del espesor de la película, $E_C = E_{cn} - eNd/2\epsilon$. De esta forma, el modelo predice que para películas delgadas se observará un decremento del valor del campo coercitivo E_C con el incremento del espesor de la película, en tanto que, para películas gruesas, E_C presenta saturación; estos resultados concuerdan

de forma cualitativa con lo observado experimentalmente (Tagantsev-Brooks *et al.*, 1995; Vélú y Rèmies, 1999).

2.2.1.2. Efectos del campo despolarizante sobre los ciclos de histéresis

La inclinación de los ciclos de histéresis puede ser explicada por la presencia de una capa dieléctrica en la superficie del ferroeléctrico. Esta capa separa las cargas fijas originadas por la polarización del ferroeléctrico de las cargas de compensación que se acumulan en el electrodo. El campo despolarizante, E_d , que se debe a la presencia de la capa dieléctrica, está dado por $E_d = -Pl/\epsilon_d d$ donde l y ϵ_d son el espesor y la permitividad de la capa dieléctrica, respectivamente, en tanto que P y d son la polarización y el espesor de la capa ferroeléctrica (Tagantsev *et al.*, 1995; Robels *et al.*; 1995), respectivamente. Para el caso que $l \ll d$, el campo total E_f a través del ferroeléctrico estará dado por (Miller *et al.*, 1990):

$$E_f = E - \frac{Pl}{\epsilon_d d}, \quad (4)$$

donde E es el campo aplicado. La inclinación del ciclo de histéresis, definida como la pendiente del ciclo medida en E_c , puede encontrarse a partir de la ecuación 4,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{E_c} - \left(\frac{\partial E_f}{\partial P} \right)_{E_c} = \frac{l}{\epsilon_d d}. \quad (5)$$

Ya que para un ciclo ferroeléctrico ideal $(\partial E_f / \partial P)_{E_c} = 0$, la pendiente del ciclo medido es igual a $l/\epsilon_d d$; es decir, el ciclo se vuelve más inclinado a medida que el valor del cociente l/d se incrementa. La inclinación de los ciclos de histéresis puede tomarse como una indicación de la presencia de una capa de baja permitividad que esta en serie con el ferroeléctrico.

2.2.2. Efectos del campo externo

2.2.2.1. Curvas $C-V$

Las curvas de permitividad dieléctrica contra campo eléctrico, o capacitancia contra voltaje, generalmente son usadas en la caracterización de los materiales ferroeléctricos. El comportamiento típico de estas curvas se muestra en la Figura 10. Las medidas de las curvas $\epsilon-E$ o $C-V$, generalmente se realizan mediante la aplicación simultánea de un campo eléctrico directo (c_d) y un voltaje alterno de relativa alta frecuencia (1 kHz o más) y baja amplitud. El voltaje alterno es usado para medir la capacitancia, la cual se grafica en función del campo eléctrico c_d aplicado, originando la curva $C-V$. El incremento inicial de la permitividad al aplicar el campo eléctrico c_d puede deberse al incremento del movimiento de las paredes de dominio, las cuales son liberadas de los defectos que las bloqueaban a un campo cero, así como a la inversión parcial de algunos dominios cuyos campos coercitivos son lo suficientemente bajos para ser invertidos por la combinación de los dos campos. El máximo de la curva $\epsilon-E$ aparece alrededor del valor del campo coercitivo de la curva de histéresis $P-E$ cuando la mayoría de los dominios son invertidos y el material se comporta como un dieléctrico suave. Para campos eléctricos c_d altos, el decremento de la permitividad refleja dos procesos: (i) decremento del número de dominios a medida que ellos se alinean con el campo (idealmente el material se vuelve un mono dominio y solo las contribuciones de la red están presentes) y (ii) inhibición del movimiento de las paredes de dominios por el campo c_d . Sin embargo, es posible que existan vibraciones residuales de las paredes de dominios bajo el campo eléctrico alterno aún a campos eléctricos c_d altos, contribuyendo a la permitividad (Colla *et al.*, 1998). En cualquier caso, la contribución total de las paredes de los dominios a la permitividad ve reducida bajo la acción de un campo eléctrico c_d alto.

Una ilustración de cómo se pueden usar las curvas $\epsilon-E$ para obtener información de varios de los procesos del movimiento de las paredes de dominios se ilustra en los reportes de Mihara *et al.* (1994) y Colla *et al.* (1998). Es interesante resaltar que los ciclos $\epsilon-E$ en muestras cerámicas pueden mostrar dos picos distintivos, lo cual se explica por los

diferentes valores de campo coercitivo que poseen los dominios antiparalelos (de 180°) y los perpendiculares (de 90°). La ausencia de un segundo pico en las curvas ϵ - E obtenidas en películas delgadas puede ser una indicación de la limitación para la inversión de los dominios de 90° en la mayoría de las películas.

Las curvas de permitividad contra campo eléctrico cd no son idénticas a las curvas que se obtienen mediante la derivación del ciclo de histéresis ferroeléctrica, ciclo P-E, medido como función del campo eléctrico alterno, con lo que se obtiene la llamada permitividad diferencial, $\epsilon = \partial P / \partial E$. La diferencia radica en que los ciclos P-E son generados con un campo eléctrico ac alto, generalmente mucho mayor que el valor del campo coercitivo y con una frecuencia del orden de 100 Hz. De tal forma, la permitividad diferencial es graficada como una función del valor instantáneo del campo eléctrico ac de amplitud $> E_c$ (Figura 10b); en las curvas ϵ - E , la permitividad se mide con un campo eléctrico ac de alta frecuencia y baja amplitud, aplicado de forma adicional al campo eléctrico dc y graficada como función del campo eléctrico dc (Figura 10a).

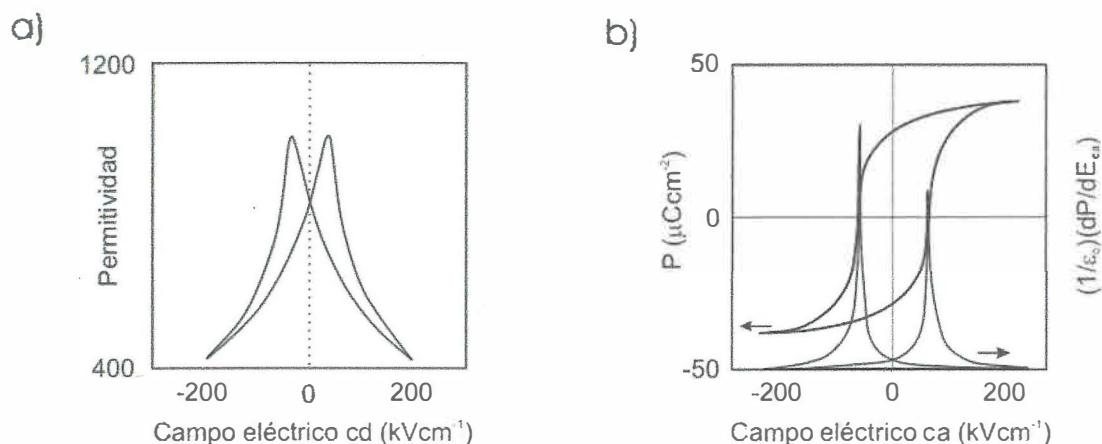


FIGURA 10. (a) Permitividad dieléctrica como función del campo eléctrico cd para una película delgada. (b) Ciclo de histéresis de la misma muestra y su derivada, en función del campo eléctrico alterno. Ambas permitividades sólo son comparables cuando decrecen los campos de saturación, es decir, cuando la polarización cae de su valor de saturación hacia su valor de remanencia.

2.2.3. Efectos del tamaño de grano

Probablemente el mejor ejemplo del efecto de la microestructura sobre las propiedades de un material ferroeléctrico policristalino es la dependencia de la permitividad dieléctrica en el titanato de bario en forma de cerámica y en película delgada, respecto del tamaño de grano (Arlt *et al.*, 1985) (Figura 11).

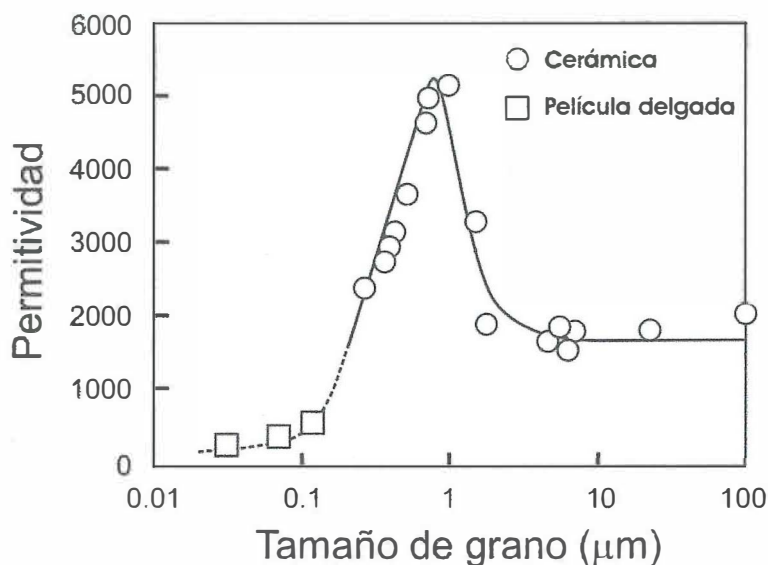


FIGURA 11. Comparación entre las permitividades dieléctricas del BaTiO_3 en forma de película delgada y en cerámica, con diferente tamaño de grano (adaptada de Arlt *et al.*, 1985)

La complejidad del fenómeno se muestra claramente por el hecho de que, después de más de treinta años de investigación, aún no es del todo entendido el origen de la anomalía que genera una alta permitividad en cerámicas de titanato de bario con grano fino. Se han considerado diversos modelos a fin de tratar de explicar este fenómeno, entre estos se pueden mencionar la presencia de esfuerzos internos originados por la ausencia de paredes de dominio de 90° , incremento de las contribuciones de las paredes de dominio en la

respuesta dieléctrica y el corrimiento de la temperatura de transición de fase con el tamaño de grano (Damjanovic, 1998). Se ha mostrado en resultados recientes que la respuesta piezoeléctrica en cerámicas de titanato de bario también presenta una fuerte dependencia tanto del tamaño de grano como de la presión externa aplicada.

El tamaño de grano crítico, por debajo del cual la deformación tetragonal en el titanato de bario desaparece y el material se vuelve cúbico, es de 0.1 – 0.2 μm . Esto está en concordancia con la ausencia de un máximo definido en la dependencia de la permitividad de películas con espesores de aproximadamente 250 nm, como ha sido reportado por Hayashi (1994). No obstante, las películas examinadas por Hayashi mostraron ciclos ferroeléctricos. En contraste con el trabajo de Hayashi, algunos reportes (Artl *et al.* 1985; Desu *et al.* 1990; Lakeman y Payne, 1994) habían mostraron que películas de BaTiO_3 y PZT de menos de 50 nm exhiben tanto un pico definido en la permitividad, como un ciclo de histéresis ferroeléctrica. Estos resultados indican que la aparente dependencia de las propiedades respecto del tamaño de grano (o espesor de la película) puede ser en algunas ocasiones un efecto secundario, siendo otros procesos los que controlan el comportamiento del material. Desde el punto de vista del procesamiento, generalmente es difícil y casi imposible cambiar solamente un parámetro del material (tamaño de grano o espesor) y mantener los otros sin cambio. En el proceso convencional de preparación de cerámicas de PZT, por ejemplo, la homogenización química (distribución del Ti/Zr dentro del grano y de grano a grano), la cual puede afectar fuertemente las propiedades en la vecindad de la frontera de fase morfotrópica, parece estar estrechamente ligada al crecimiento de los granos.

Tuttle reporta la ausencia de paredes de dominio de 90° en películas de PZT con granos menores a 0.1 μm (Tuttle *et al.*, 1995). Se observan paredes de dominio de 90° individuales en películas con granos con tamaños entre los 0.2 μm y 1 μm y sólo para granos mayores a 1 μm se observan múltiples paredes de dominios de 90° . Este comportamiento es cualitativamente consistente con observaciones que indican que las anchuras de las paredes de dominios decrecen con la disminución del tamaño de grano

(Cao y Randall, 1996). Es de esperar que la ausencia de dominios de 90° en películas delgadas con granos finos afecte las propiedades electromecánicas de las películas, tanto a campos eléctricos de subinversión, como a campos eléctricos mayores a E_c . Es interesante que el estudio de Cao y Randall en cerámicas de $Pb(Zr,Ti)O_3$ indica que el proceso de inversión de dominios involucra una cooperación intergranular de los dominios. Si esto es aceptado en el caso general, es claro que la calidad de las fronteras de grano, la presencia de fases intergranulares y la porosidad afectará el proceso de inversión de dominios.

III. PELÍCULAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS: PZT

El titanato-zirconato de plomo (PZT) u óxido de plomo zirconio y titanio, es una solución sólida de titanato de plomo (PbTiO_3) y zirconato de plomo (PbZrO_3) con una composición química de fórmula general $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. El PZT es uno de los materiales ferroeléctricos más estudiados para su uso en aplicaciones en forma de película delgada que involucran dispositivos de memoria no volátil. Este material cumple con casi todos los requerimientos para tal aplicación: El PZT posee una temperatura de transición muy por arriba de la temperatura ambiente, una polarización remanente alrededor de los $35 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, un campo coercitivo comparativamente bajo de $35 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, así como una alta densidad de carga.

Por otra parte, el PZT es un material que se prepara relativamente fácil usando los métodos convencionales de crecimiento de películas delgadas, como por ejemplo la erosión iónica (sección 4.1). La percepción general es que el PZT y el tantalato de estroncio y bario (SBT), el primero por las altas polarizaciones remanentes que presenta y el segundo por su resistencia a la fatiga, son los materiales ferroeléctricos más convenientes para la aplicación en memorias no volátiles, en tanto que el titanato de bario y estroncio (BST), por sus excelentes propiedades dieléctricas (permitividad alta, bajas corrientes de fuga, etc.) es el más conveniente para capacitores tipo DRAM.

3.1. Propiedades Físicas de Películas Delgadas de PZT

Como se mencionó anteriormente, el PZT es una mezcla del titanato de plomo y del zirconato de plomo. El titanato de plomo es un material ferroeléctrico con una temperatura de transición de 490°C y una polarización espontánea, a temperatura ambiente, cercana a los $50 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. El zirconato de plomo es antiferroeléctrico, es decir que presenta una transición antipolar donde los vectores de polarización espontánea de celdas adyacentes

son antiparelos, con una temperatura de transición de 230°C. La mezcla de ambos, el $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, presenta una estructura tetragonal cuando la concentración de zirconio, x , se encuentra entre 0 y 0.53, y una estructura romboédrica cuando $x > 0.53$. El diagrama de fases del PZT se muestra en la Figura 13. La mayoría de las aplicaciones del PZT usan concentraciones cercanas a la frontera de fase morfotrópica, la cual se encuentra en un valor para el cociente de concentración Zr/Ti de 53/47. En composiciones próximas a la frontera de fase morfotrópica, tanto el cociente de acoplamiento mecánico como la permitividad dieléctrica alcanzan sus valores máximos, característica que generalmente se usa en las composiciones comerciales (Lines y Glass, 1979; Xu, 1991).

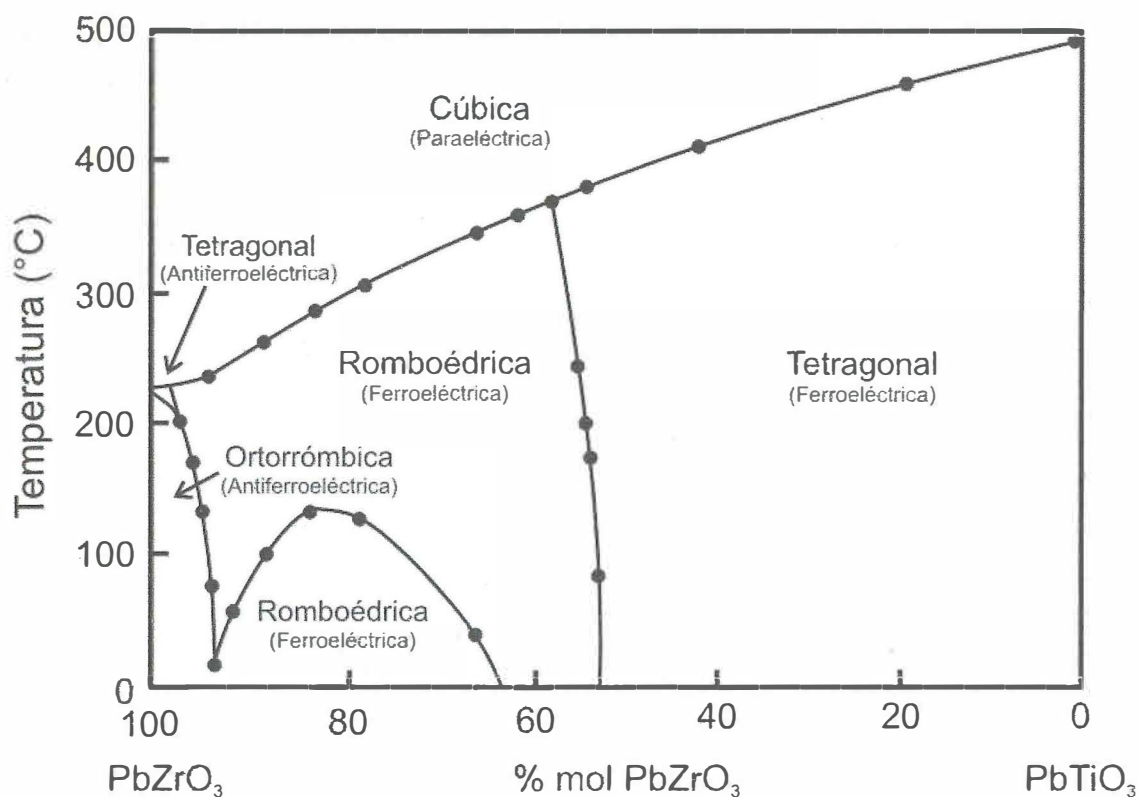


FIGURA 12. Diagrama de fases de la solución sólida entre el PbZrO_3 (antiferroeléctrico) y el PbTiO_3 (ferroeléctrico). La línea vertical alrededor de la concentración PbTiO_3 47% marca la llamada frontera de fase morfotrópica [adaptada de Jaffe *et al.*, 1971].

Las películas de $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ con valores en la concentración de zirconio x entre 0 y 0.53, poseen una temperatura de transición que varía de 360°C a 460°C , una P_S del orden de los $45 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, una P_R próxima a los $32 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y valores para E_C cercanos a los $150 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Películas con concentraciones de zirconio x mayores a 0.53 presentan una temperatura de transición que varía de los 220°C a los 350°C , una P_S del orden de los $42 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, P_R próximas a los $35 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y E_C cercanos a los $35 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Los datos disponibles en la literatura para estas propiedades son variados, mostrando una fuerte dependencia del método de preparación y del espesor de las películas. Algunos ejemplos de valores reportados en películas de PZT para la polarización remanente, el campo coercitivo y la permitividad dieléctrica se presentan en la Tabla I.

TABLA I. Valores reportados en películas delgadas de PZT para algunos de los parámetros ferroeléctricos; adicionalmente se presentan, según el caso, la técnicas de preparación empleada y el espesor reportado [Adaptada de Lee y Lai, 2002].

Referencia	Parámetro	Método de Preparación
Sayer <i>et al.</i>	$P_R \cong 36 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, $E_C \cong 20 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ε de 700 a 1200	Sol-gel
Kidoh y Ogawa	$P_R \cong 20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, $E_C \cong 130 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ $\varepsilon \cong 350$	Láser de excímero
Krupanidhi <i>et al.</i>	$P_R \cong 20.7 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, $E_C \cong 10 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	Erosión Iónica RF con Magnetron
Dey y Zuleeg	P_R de 18 a $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, E_C de 35 a $100 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	100 - 2000 nm de espesor
Shudama <i>et al.</i>	$P_R \cong 12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	RF magnetron, 100 nm
Kundu y Lee	P_R de 10 a $19 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, E_C de 72 a $42 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, ε de 332 a 350	130 - 680 nm de espesor

Generalmente, las propiedades de una película se miden empleando una estructura de capacitor, la que se construye usando un arreglo de capas metal – película ferroeléctrica – metal. De tal forma, la energía de la brecha, la afinidad electrónica del material ferroeléctrico y la función trabajo del metal son parámetros importantes para la

determinación de las propiedades del sistema. Se han obtenido valores de la energía de la brecha del PZT por diferentes autores; Lines y Glass (1979) reportan un valor entre los 3 y 4 eV, en tanto que Sudhama *et al.* (1994) reporta un valor de 3 eV y Scott (2000) obtiene un valor de 3.4 ± 1 eV.

3.2. Características Eléctricas

En ésta sección se analizarán las principales características eléctricas del PZT en forma de película delgada. Se presentará la discusión actual sobre los mecanismos que controlan las características $I(V)$ de éste sistema, enfocándose en las diversas teorías que se han propuesto para interpretar estas curvas, resaltando que en la actualidad la discusión en este campo está abierta. Además, se analizarán otros fenómenos que afectan las características de conducción de las películas, como el atrapamiento de cargas, la degradación de la capacitancia y el efecto del espesor.

3.2.1. Conducción eléctrica

En general, es aceptado que el PZT tiene una conducción tipo p causada por la evaporación del PbO durante la preparación de las muestras que genera vacancias de Pb en la estructura (Xu, 1991). Dichas vacancias pueden jugar el papel de centros de carga negativa con una valencia efectiva de -2. Una vacancia de Pb, al igual que una impureza aceptora en un semiconductor, aporta con un nivel aceptor y dos huecos; Sin embargo, en la actualidad está abierta la discusión sobre cuales son los portadores que contribuyen mayoritariamente en las características de conducción en el PZT. Esto se concluye después de revisar la bibliografía actual y encontrar reportes que señalan que la conducción en el PZT es dominada por electrones (Scott *et al.*, 1993; Scott *et al.*, 1994; Scott, 2000), además de que se ha encontrado que la dependencia de la corriente de fuga respecto de la función trabajo del cátodo, junto con la independencia respecto de la función trabajo del ánodo encontradas para el BST y el PZT, permiten establecer que los

portadores son sólo electrones, los que son inyectados desde el cátodo (Scott, 1997). Por otro lado, otros autores postulan que los portadores inyectados son huecos (Wouter *et al.*, 1995; Stolichnov y Tagantsev, 1998; Stolichnov *et al.*, 1998). De ésta forma, el problema de la conducción en películas de PZT aún no está resuelto.

Un método para estudiar la conductividad es mediante el análisis del comportamiento de las corrientes de fuga que se obtiene de las características de las curvas I-V. La medición de la corriente de fuga en una película ferroeléctrica es más complicado que en un aislante convencional, ya que el ferroeléctrico posee una corriente de polarización. Para la medición de la corriente de fuga se requiere un tiempo de espera mucho mayor que el tiempo de relajación, pero más corto que el inicio de la ruptura dieléctrica dependiente del tiempo.

En el estudio de las llamadas corrientes de fuga en los materiales ferroeléctricos, se han propuesto diversos mecanismos para interpretar las características de las curvas I-V. En el caso del PZT, algunos autores afirman que las características I-V están influenciadas por lo que se ha llamado regiones de cargas espaciales generadas en la interfaz electrodo – película; éstas regiones, en ocasiones, son también conocidas como zonas de doblamiento de las bandas y se han descrito en la sección 2.2.1.1. Scott y colaboradores (Scott *et al.*, 1991; Melnick *et al.*, 1992; Scott, 1998) desarrollan y emplean la llamada teoría de corrientes limitadas por cargas espaciales (SCLC, por sus siglas en inglés). Dicho modelo se desarrolló con objeto de interpretar la conducción en películas ferroeléctricas, para los casos en que la inyección de los portadores involucra uno o dos tipos de éstos. El modelo de cargas espaciales establece que la corriente I que circula a través de un capacitor ferroeléctrico de espesor d , al aplicarse un voltaje V , estará dada por la expresión:

$$I(V) = AV^{l+1} / d^{2l+1}, \quad (6)$$

donde es A un coeficiente relacionado con las propiedades del bulto y l es un número no entero. De forma general:

$$I(V) = B(A, d) V^{n+l} \quad \text{ó} \quad \ln I \propto (n+l) \ln V. \quad (7)$$

Para el caso de un dispositivo ferroeléctrico típico, $n+l \sim 2.5$. Otro hecho característico de la teoría SCLC, es que las curvas $I(V)$ presentan un cambio en la pendiente a partir de un voltaje llamado *umbral*. Este voltaje define un nivel de atrapamiento de cargas, el cual delimita dos tipos de regímenes de conducción: el óhmico ($n+l \sim 1$) y el limitado por las cargas espaciales ($n+l \sim 2.5$). El voltaje umbral encontrado para los óxidos ferroeléctricos típicos (PZT, BST y SBT) está entre 2 y 3 V.

Por otra parte, diversos autores postulan otros mecanismos para describir el comportamiento de la corriente en películas delgadas ferroeléctricas, algunos de los cuales concuerdan con la teoría SCLC en algunos puntos en tanto que otras difieren substancialmente con ella. Es así que Moazzami reporta que la corriente de fuga exhibe un comportamiento óhmico a campo bajo y exponencial a campos moderadamente altos. A campos bajos la resistividad es del orden de los $3.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ con una energía de activación de 0.35 keV (Moazzami *et al.*, 1992).

Por su parte, Sudhama describe cómo la característica I-V de una estructura Pt/PZT/Pt se ajusta a un modelo de inyección de dos tipos de portadores en una estructura metal – semiconductor – metal (MSM) (Sudhama *et al.*, 1994). Considerando que el PZT es un semiconductor de brecha amplia, la característica I-V se describe mediante un mecanismo de conducción limitado por una doble barrera Schottky controlada por la función trabajo; este tipo de mecanismo ha sido observado en estructuras metal – silicio – metal junto con un mecanismo de corrientes limitadas por cargas especiales para niveles altos de inyección. Se ha usado un modelo de inyección de dos portadores de carga para explicar la característica I-V en capacitores del tipo Pt/PZT/Pt. Se cree que para el régimen de voltajes bajos, la conducción es dominada por los huecos, seguido por un incremento en la corriente de electrones después de que las bandas de capa ferroeléctrica son

completamente dobladas. La altura de la barrera Schottky generada por la estructura Pt/PZT se ha calculado del orden de 0.6 eV.

Hu y Krupanidhi (1994) describen un modelo unificado de fronteras de grano (GBLC). Un modelo de barrera de doble capa de deflexión es usado para describir el origen de la alta resistividad de las fronteras de grano. Se sugiere que la altura de la barrera depende significativamente del campo aplicado, debido al comportamiento no lineal de la polarización ferroeléctrica, siendo superada por tunelaje a campos suficientemente altos. En otros casos, la resistividad de las fronteras de granos es comparable con la resistividad de los granos y por lo tanto la heterogeneidad intrínseca de las películas degenera en un medio cuasi-homogéneo, para el cual la teoría de SCLC es aplicable. De esta forma, el modelo unificado de fronteras de grano reconcilia diferentes tipos de mecanismos de conducción en películas ferroeléctricas de granulado ultra fino.

En un reporte de Stolichnov y Tagantsev (1998) se propone un modelo de inyección influenciado por cargas espaciales basado en la inyección de huecos, conocido como SCII. En este modelo se plantean dos regímenes para la inyección de portadores; se asocia un campo crítico a la transición desde el régimen óhmico al régimen Schottky. La dependencia de la corriente medida respecto del tiempo, se atribuye a la estabilización de los parámetros del sistema más que a una corriente de relajación dieléctrica. A su vez, establecen que el modelo propuesto no es único, ya que los modelos basados en mecanismos de conducción del tipo Poole-Frenkel (PF) o limitados por cargas espaciales también pueden ser aplicados a fin de interpretar los datos experimentales.

Kundu y Lee muestran que están involucrados diferentes mecanismos de conducción en películas de PZT de diferentes espesores (Kundu y Lee, 2000). Para campos menores a $50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, una conducción de tipo óhmico está presente para películas de todos los espesores. Para películas con espesores mayores a los 280 nm, un mecanismo de conducción limitado por las fronteras de granos (GBLC) es aplicable para campos en un intervalo de 50 a $150 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ y una emisión del tipo Poole-Frenkel a campos en el

intervalo de 150 a 200 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Para películas con espesores menores a 200 nm, la conducción es del tipo óhmico debajo de los 200 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, en tanto que para campos entre los 200 y 250 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ la conducción se caracteriza por el modelo de corrientes limitadas por cargas espacial. En este último caso, la distribución de las trampas de carga es tal que las fronteras de grano no resultan en una barrera de potencial significativa, por lo que la teoría SCLC se ajusta mejor que la GBLC. En la Tabla II se presenta un resumen con los resultados experimentales existentes en la literatura sobre la conducción eléctrica en el PZT, así como de los diversos mecanismos propuestos para describirla.

TABLA II. Valores de la Corriente de Fuga y Mecanismos de Conducción en Películas Delgadas de PZT [Adaptada de Lee y Lai, 2002].

Referencia	Estructura del Dispositivo	Espesor (nm)	Corriente de Fuga (A/cm^2)	Mecanismo de Conducción
Bernacki				
Chen	Au/PZT/Au	500	10^{-7} a $100 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	Dependiente de la polarización. Ohmico debajo de 40 kVcm^{-1} , PF arriba de 40 kVcm^{-1}
Hu	Au/PZT/Pt	700	10^{-9} a $100 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	GBLC y SCLC
Hwang	Al/PZT/Pt	200	10^{-5} a $150 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	Pool-Frenkel (PF)
Kundu	Au/PZT/Pt	70-680	10^{-8} a $100 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	Ohmico debajo de 50 kVcm^{-1} , PF, GBLC y SCLC.
Mihara	Pt/PZT/Pt	280	10^{-9} a $500 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$	Ohmico debajo de 800 kVcm^{-1} , mezcla de Schottky y PF arriba de 1 MVcm^{-1}
Moazzami	Pt/PZT/Pt	400	10^{-5} a $375 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 10^{-4} a $1.3 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$	Ohmico a campos bajos, exponencial a campos altos

TABLA II. (Continua)

Scott	Pt/PZT/Pt	216	$5 \times 10^{-4} \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$	SCLC
Stolichnov	Pt/PZT/Pt	220-350	$10^{-7} \text{ a kV} \cdot \text{cm}^{-1}$	SCII
Sudhama	Pt/PZT/Pt	150	$2.2 \times 10^{-7} \text{ a kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ $7.5 \times 10^{-5} \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$	Modelo de doble inyección MSM
Wouters				
Yoo	Pt/PZT/Pt RuO _x /PZT/RuO _x		$10^{-5} \text{ a } 200 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$	Ohmico a campo bajo, Schottky y tunelaje

3.2.2. Cargas atrapadas.

Chen y colaboradores estudiaron la correlación existente entre la densidad de las trampas de carga y la corriente de fuga en capacitores de PZT, examinando la dependencia de la corriente respecto del tiempo, curvas $I(t)$, así como del voltaje aplicado, curvas $I(V)$ (Chen *et al.*, 1996). El incremento del valor de la corriente de fuga después de someter la muestra a la aplicación de un campo eléctrico cd está correlacionado con el número de cargas atrapadas dentro de la película. La densidad de distribución espacial de las cargas atrapadas se calcula mediante el análisis del decaimiento de la corriente de descarga después de la aplicación del campo eléctrico cd. La densidad de la corriente de descarga, $J(t)$, se mide después de remover el voltaje aplicado al capacitor; los datos se grafican usando una escala log-log, donde t es el tiempo de descarga. Las curvas resultantes de graficar el $\log J$ contra el $\log t$, en general son líneas rectas con pendiente igual a -1 . La relación $J \propto 1/t$ ha sido explicada usando un modelo de tunelaje que fue desarrollado para calcular la densidad y distribución de las trampas de carga dentro de películas de SiO₂ después de la aplicación de un campo eléctrico dc alto. Este modelo supone que las trampas de huecos inducidas en el SiO₂ por la aplicación del campo pueden descargar

desde este estado atrapado a la banda de valencia del Si mediante un proceso de tunelaje; o viceversa, electrones del silicio se recombinan con los huecos atrapados por medio del proceso de tunelaje (Dumin *et al.*, 1994). En general, la corriente asociada con este modelo se expresa como:

$$I(t) \cong qNA(2\beta t)^{-1} \quad (8)$$

donde $I(t)$ es la corriente dependiente del tiempo debida a la descarga de las cargas atrapadas, q la carga del electrón, N la distribución de las trampas dentro de la película, A el área del capacitor y β un parámetro del proceso de tunelaje. Si se supone que la densidad de cargas atrapadas no cambia fuertemente a través de la película, la gráfica del $\log I(t)$ contra el $\log t$ es una línea recta con pendiente de -1 , la cual se ajusta muy bien a los resultados medidos. Adicionalmente, se ha observado que N se incrementa con el incremento del voltaje aplicado.

Los resultados para el PZT revelan que la aplicación de un campo eléctrico dc induce el atrapamiento de cargas positivas en la película. Este fenómeno puede influenciar la conducción de los portadores de carga y en consecuencia las características I-V de las películas.

3.2.3. Degradación de la capacitancia

Chen y Lee estudiaron la degradación de la capacitancia en capacitores ferroeléctricos fabricados con películas de PZT sometidos a un campo eléctrico cd, observando dos comportamientos en la característica de las curvas C-V (Chen y Lee, 1998). El primero fue una reducción en el valor de la capacitancia y segundo un corrimiento en el eje del voltaje de las curvas medidas. Tales efectos han sido correlacionados con el atrapamiento de electrones dentro de la película. El atrapamiento de electrones en las paredes de dominio puede causar el anclaje de los dominios y por tanto, generar una reducción de la

capacitancia. El corrimiento en el voltaje de las curvas C-V es causado por el incremento en el número de cargas atrapadas.

3.2.4. Efectos del espesor

La reducción en el tamaño de un objeto por debajo de un límite crítico, que genera cambios en sus propiedades, generalmente se denomina como “efecto del tamaño”. Este tipo de comportamiento es observado en las propiedades ferroeléctricas de una película delgada, que están en función del espesor y del tamaño de grano. Batra y Silverman fueron los primeros en estimar el espesor crítico para el TGS (sulfuro de triglicin) en $\cong 400$ nm (Batra y Silverman, 1972). Tilley calculó un espesor crítico de 90 nm para materiales que presentan un fuerte comportamiento ferroeléctrico (Tilley, 1993); experimentalmente se han obtenido películas con propiedades ferroeléctricas por debajo de los 20 nm de espesor (Scott, 1998).

Desu y colaboradores estudiaron las propiedades ferroeléctricas y de inversión de la polarización, en función del espesor (30 a 300 nm) y del tamaño de grano, de películas de PZT depositadas por erosión iónica (Desu *et al.*, 1990). Los modelos teóricos considerados para la descripción de los efectos dimensionales en capas ferroeléctricas predicen que al reducir el espesor se produce una reducción en el valor de la polarización de saturación, en el campo coercitivo, en la constante dieléctrica y en la temperatura de transición, así como cambios en el espectro de la red. Se ha establecido un valor de alrededor 30 nm para el espesor crítico. Los resultados experimentales han mostrado que las propiedades de inversión se mantienen aún en películas con espesores próximos al espesor crítico. Esto se ha atribuido al hecho que películas con espesores de 30 nm muestran tamaños de grano alrededor de los 200 nm, mucho mayores al valor del espesor crítico. De tal forma, cuando el tamaño de grano es comparable con el espesor de la película, los efectos de tamaño deberán tomarse en cuenta en el análisis de las propiedades ferroeléctricas.

Las propiedades eléctricas del PZT como función del espesor fueron estudiadas por Kundu y Lee en capacitores con estructura Au/PZT/Pt/Ti, usando espesores entre los 70 nm y 600 nm. Encontraron ligeras variaciones en el valor de la permitividad, una reducción en el valor del campo coercitivo con el incremento del espesor y una polarización remanente de alrededor de los $15 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Kundu y Lee, 2000]. Por otra parte Cho y colaboradores estudiaron la dependencia de las características eléctricas respecto del espesor y de la temperatura de tratamiento en películas de PZT, con espesores entre los 120 nm a los 300 nm, depositadas por solgel. Ellos encuentran una reducción del valor del campo coercitivo así como un aumento de la polarización remanente con el incremento del espesor (Cho *et al.*, 1999).

IV. DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS

En la última década se han realizado avances sin precedentes en el procesamiento de películas delgadas de óxidos cerámicos con estructura perovskita, incluyendo superconductores de alta temperatura crítica y ferroeléctricos. Es aceptado que las características deseables de una técnica de depósito de películas delgadas de óxidos multicomponentes y heteroestructuras son:

- (i) Capacidad de producir películas estequiométricas y cristalinas,
- (ii) Tasa de depósito alta,
- (iii) Capacidad de depositar con diferentes geometrías,
- (iv) Opción de escalabilidad a fin de cubrir áreas relativamente amplias con uniformidad en la composición y el espesor y
- (v) Posibilidad de integración con la tecnología de semiconductores.

Con el propósito de cumplir con estas características se han desarrollado un gran número de técnicas de crecimiento, que emplean una variedad de procesos tanto físicos como químicos, que a la vez permiten agruparlas. En este capítulo se presenta la clasificación de las diversas técnicas que existen para el crecimiento de películas delgadas, dando énfasis a la descripción del método de crecimiento de películas delgadas usado en esta tesis.

4.1. Técnicas de Depósito

Las técnicas comunes de procesamiento de películas delgadas de esos sistemas multicomponentes están clasificadas en dos grupos: las llamadas técnicas de depósito físico de vapores (PVD, por sus siglas en inglés), dentro de las que se incluyen las técnicas

de erosión iónica y las técnicas de depósito químico de vapores (CVD, por sus siglas en inglés). A pesar que la mayoría de esos métodos aún no están optimizados, se han obtenido importantes avances en el entendimiento de los mecanismos involucrados en las diferentes técnicas. A continuación se describirán las características de las técnicas PVD y de forma particular la técnica de erosión iónica y en especial la de erosión iónica a altas presiones de oxígeno.

4.1.1. Técnicas PVD

Cualquier proceso de crecimiento de películas delgadas involucra tres pasos principales:

- (i) Producción de las especies atómicas, iónicas o moleculares adecuadas,
- (ii) Transporte de esas especies al sustrato a través del medio y
- (iii) Condensación en el sustrato, tanto directamente o vía una reacción química o electroquímica, a fin de formar un depósito sólido (Wasa y Hayakawa, 1992). La formación de la película se lleva a cabo mediante los procesos de nucleación y crecimiento.

El proceso de crecimiento puede esquematizarse como un proceso estadístico de nucleación, seguido por el crecimiento de un núcleo tridimensional controlado por la difusión en la superficie y por la formación de una estructura reticular con el llenado consecuente de esta estructura a fin de generar una película continua. Dependiendo de los parámetros termodinámicos del depósito y de la superficie del sustrato, tanto la nucleación inicial como las etapas de crecimiento pueden ser clasificadas como: tipo isla (Volmer-Weber), tipo capa por capa (Frank-van der Merwe) y tipo mixto (Stranski-Krastanov). El crecimiento capa por capa solo ocurre cuando la interacción entre los átomos de la película y del sustrato es extremadamente fuerte. En todo caso, para sistemas con diferencias estructurales y con fuerte interacción entre los átomos de las interfases, el crecimiento capa por capa sólo es efectivo para películas con espesores muy pequeños.

La diferencia entre los parámetros de red de la película y el sustrato genera una energía de esfuerzo que, en la mayoría de los casos, contribuye a la nucleación de cúmulos (Grabow y Gilmer, 1988). Por lo tanto, para sistemas con diferencias estructurales, los modos de crecimiento más usuales son la formación de estos cúmulos que se unen para formar la película (Volver-Weber), o de la de pequeñas capas uniformes que se unen para formar la película (Stranski-Krastanow). En todos los casos es posible que durante el depósito inicial de la película, se presente un esfuerzo que deforme elásticamente la interfaz película – sustrato; este fenómeno es referido como crecimiento pseudomórfico. La condición para que dicho crecimiento se presente es que el esfuerzo necesario para que se asegure la coherencia en la interfaz debe ser pequeño.

Por otra parte, algunos de los factores que distinguen las técnicas PVD son:

- (i) La fuente es sólida,
- (ii) Los mecanismos físicos (evaporación o impacto colisional) por los que el material de la fuente pasa a la fase de vapor,
- (iii) El ambiente de baja presión a través del cual las especies en fase de vapor son transportadas y
- (iv) En general la ausencia de reacciones químicas en la fase gaseosa y en la superficie del sustrato (los procesos reactivos son la excepción).

4.1.2. Métodos de erosión iónica

Los métodos de erosión iónica (*Sputtering*), en general usan un proceso donde el material es disociado y expulsado de la superficie del blanco mediante un intercambio de momento asociado con el bombardeo de la superficie por partículas energéticas. Esto propicia erosión en el blanco y se genera un haz con átomos de las especies que forman el blanco con energías entre los 10 y 100 eV. El vapor producido desde el blanco se deposita en el sustrato. El bombardeo de partículas energéticas se realiza de forma general con iones de

gases inertes pesados. Tradicionalmente, el depósito de películas de materiales ferroeléctricos se ha realizado mediante la erosión de blancos expuestos a un plasma de descarga en una cámara de vacío llena con un gas inerte, Ar, u oxidante, O₂, o una mezcla de ambos a presiones entre los 0.5 y 200 mTorr.

Se han desarrollado diversas técnicas de erosión iónica a fin de producir películas delgadas de óxidos multicomponentes, incluyendo superconductores de alta temperatura crítica, ferroeléctricos y materiales electroópticos. En esta técnica, la interacción entre el plasma con el blanco y con el sustrato es muy importante, ya que tal interacción, así como el transporte de las especies a través del plasma, determinan la composición, microestructura y propiedades de las películas.

El depósito de materiales ferroeléctricos mediante técnicas de erosión iónica entraña múltiples problemas. Dos de los más importantes son el control de la estequiometría y el de la cristalinidad; debido a que los materiales ferroeléctricos son complejos en composición y estructura, el control que se tenga de estas propiedades es importante ya que las características ferroeléctricas son muy sensibles a ellas. Diversos problemas se relacionan con el control estequiométrico de las películas delgadas; el bien conocido proceso de erosión preferencial, común en las técnicas de erosión iónica, que ocurre durante el bombardeo iónico de materiales multicomponentes, particularmente óxidos, puede alterar la composición de la superficie del blanco y originar que la película crecida lo haga con composición diferente a la del blanco. Algunos elementos, como el Pb, son altamente volátiles, de allí que el depósito de películas de PZT requiera que los blancos sean enriquecidos con Pb a fin de compensar la erosión preferencial de este elemento. Por otra parte, el impacto de los iones del plasma en óxidos multicomponentes resulta en una alta emisión de O⁻, los cuales son acelerados desde el blanco hacia el sustrato con la suficiente energía cinética para impactarse con la película, generando una reerosión y, por ende, cambios en la composición de la película. Adicionalmente al efecto de los iones negativos de oxígeno, debemos considerar el bombardeo que sufre la película por electrones secundarios emitidos desde el blanco, fenómeno que también genera

alteraciones en la composición debido al mecanismo de ruptura de óxidos inducida por el bombardeo de estos electrones.

4.1.3. Método de erosión iónica a altas presiones de oxígeno

Un método de erosión iónica reactiva que emplea como gas de trabajo O_2 , ha sido usado para sintetizar películas delgadas de óxidos multicomponentes, particularmente superconductores de alta temperatura crítica y algunos sistemas ferroeléctricos (Blanco *et al.*, 1997; Osorio *et al.*, 2002; Rodríguez *et al.*, 2002). La técnica de altas presiones de oxígeno fue desarrollada por el grupo del KLF en Julich, Alemania (Poppe *et al.*, 1988), constituyéndose en una variación del proceso de erosión iónica cd, por lo que la mayoría de los conceptos establecidos para este proceso son válidos en esta técnica.

Los aspectos fundamentales de la técnica son (Blanco, 1995):

- (i) Se respeta la geometría plano paralela entre el substrato y el blanco, con una relación entre la presión del gas de trabajo y la distancia blanco-substrato (producto presión-distancia) de aproximadamente 3 Torr-cm. Esto es en contraste con los procesos convencionales donde este factor es de alrededor de los 0.5 Torr-cm.
- (ii) El gas de trabajo es oxígeno puro, a presiones entre 1 y 4 Torr. Se ha observado que la presión de trabajo influye de manera importante en el fenómeno de reerosión, en la variación de las tasas relativas de erosión y, para el caso del empleo de oxígeno puro, en la oxidación de los elementos que forman la película durante el proceso de nucleación y crecimiento.
- (iii) Temperatura de depósito relativamente altas; la experiencia en el crecimiento de óxidos superconductores muestra que con el incremento de la temperatura de depósito se reduce el fenómeno de reerosión, además de permitir la formación y reacción de los óxidos elementales que dan origen al sistema superconductor.

Mediante estudios de caracterización del plasma realizados en depósitos de óxidos superconductores mediante esta técnica se muestra que si bien las densidades de iones positivos, responsables de la erosión del blanco, sufren una reducción con el aumento de la presión del gas de trabajo, los iones negativos, responsables de la reerosión, son termalizados antes de alcanzar la superficie del sustrato. Estos mismos estudios muestran que ajustando la temperatura de depósito, la densidad de iones negativos puede ser reducida al mínimo (Giratá *et al.*, 1994).

Otro de los aspectos que se encuentra involucrado en este proceso es la necesidad de establecer un flujo de oxígeno entre el blanco y el sustrato, a fin de proporcionar un medio mecánico que transporte hacia la superficie del sustrato, pasando a través del plasma, las especies que son generadas por el bombardeo del blanco.

4.2. Técnicas de Caracterización

Existe una gran diversidad de técnicas para el estudio de las propiedades fisicoquímicas de un material ferroeléctrico en forma de película delgada. Dentro de las técnicas más comunes y útiles encontramos las técnicas de DRX, las de microscopía electrónica y las de inversión de la polarización (ciclos de histéresis). Sin embargo, dentro de todo el conjunto de técnicas, existen algunas que permiten obtener información valiosa tanto de la estructura, composición y características ferroeléctricas las cuales, si bien no son de desarrollo reciente, su empleo en la caracterización de películas ferroeléctricas no es del todo común. Por esta razón, en éste capítulo se describirán las técnicas usadas en este trabajo para caracterizar estructural, química y eléctricamente las heteroestructuras crecidas, a fin de familiarizarse con ellas y con las condiciones bajo las cuales operan. Se hace énfasis en técnicas y análisis como los barridos ω y ϕ en DRX, en la espectroscopia de retrodispersión de Rutherford, microscopía de fuerza atómica y de inversión de la polarización a través del sistema RT66A de la empresa Radiant Technology.

4.2.1. Caracterización estructural y de composición

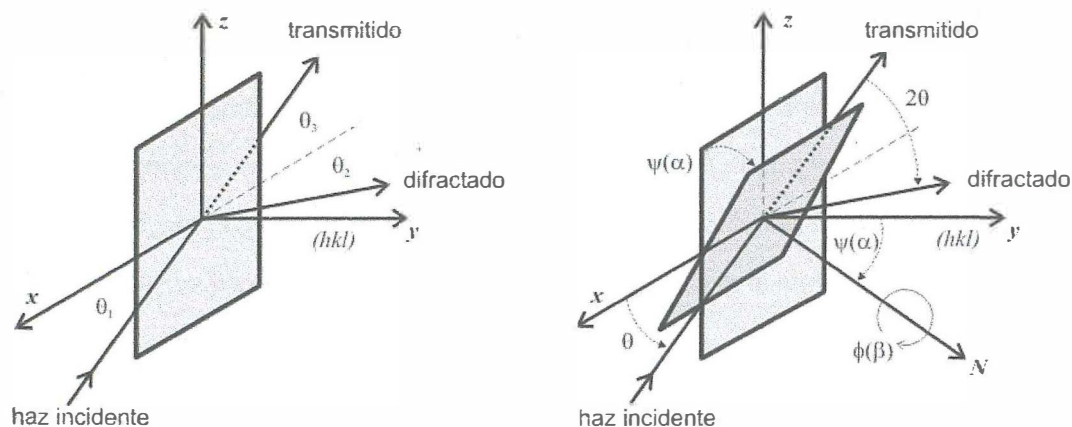
El número de herramientas analíticas disponibles para el estudio de las propiedades estructurales en películas delgadas es cada vez mayor. Esta sección provee una breve descripción de los métodos y técnicas usadas en este trabajo para la caracterización estructural y de composición de las heteroestructuras en estudio. Estas técnicas incluyen microscopías y espectroscopías que nos permiten obtener información específica sobre la estructura, composición, superficie e interfaz en las películas crecidas.

4.2.1.1. Análisis por difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización estructural es fundamental para entender la relación existente entre la estructura y las propiedades de un material. Una de las herramientas más poderosas de análisis estructural es la difracción de rayos X (DRX), a través de la cual características tales como la fase química puede ser directa y fácilmente identificada en un material cristalino. Información cuantitativa puede ser obtenida de un patrón de difracción y expresarse en término de una variedad de parámetros, tales como: fracción volumétrica de una fase, parámetros de red, esfuerzos residuales, tamaño de partícula, etc. En películas delgadas se investigan las propiedades estructurales por diversas técnicas de DRX, que incluye el barrido $\theta/2\theta$, usado comúnmente, barrido ω o mejor conocido como “rocking curve” y la medición de la figura de polos; estas tres técnicas son complementarias.

En la mayoría de los experimentos, a fin de cumplir la condición de reflexión de Bragg, el ángulo incidente es θ y el haz de RX reflejado se detecta a un ángulo 2θ con respecto al haz incidente, esta es la geometría de la llama medida en $\theta/2\theta$. El barrido $\theta/2\theta$ detecta la cristalinidad de los granos revelando los planos cristalinos que son paralelos a la superficie del sustrato. Información sobre la calidad de la textura (alineación fuera del plano de los cristales) puede ser obtenida mediante análisis en el barrido ω ; en esta geometría los ángulos de la muestra, θ , y del detector, 2θ , se ajustan a un valor que satisface la condición de Bragg para un plano determinado. Posteriormente, la muestra se desplaza un

ángulo ω en tanto que el detector permanece fijo y la intensidad se mide en función de la variación del ángulo ω . La geometría de estos análisis se muestra en la Figura 13.



Barrido 0-20: $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 0$

Barrido ω : $\theta_1 =$ barrido ω , $\theta_2 + \theta_3 = 2\theta$ fijo

Figura de polos: barrido ψ y ϕ (0-20 fijo)

FIGURA 13. Diagrama del arreglo experimental para el análisis estructural de películas delgadas usando las técnicas de DRX.

Esta medida provee información sobre el correcto alineamiento que posee un determinado eje cristalino de los granos. La anchura del pico obtenido mediante un barrido ω es una medida directa del grado de orientación o dispersión presente en determinado eje cristalino de la película.

La figura de polos de DRX proporciona un registro lateral de la orientación entre los ejes cristalinos de la película delgada y los vectores en el plano de la superficie del sustrato. La figura de polos mide las intensidades de difracción para un determinado plano cristalino (ángulo 2θ) como función de la orientación en el espacio de la película. Ya que la geometría $\theta/2\theta$ elegida se mantiene fija, entonces los planos de difracción se mantienen siempre en la misma orientación relativa respecto al haz de RX. Para hacer una figura de

polos, la muestra se inclina un ángulo ψ en torno del eje x y entonces se rota un ángulo ϕ en torno a la normal al plano de la muestra (ver Figura 13).

Una figura de polos se grafica en una proyección estereográfica, centrada en la normal a la muestra. Para cada pareja de valores de los ángulos ψ y ϕ , la intensidad de difracción se registra y marca en la figura de polos, entonces se pueden dibujar contornos de igual intensidad o zonas sombreadas. Si la medición se realiza a un ángulo ψ fijo en tanto que el ángulo ϕ hace un giro de 2π , entonces se tiene un barrido ϕ . Para películas epitaxiales, la distribución de los picos de difracción en el barrido ϕ refleja la simetría del cristal.

En general, resulta que una película es microcristalina aún si sus patrones de DRX muestran una estructura con alta orientación. A fin de determinar la perfección cristalina de la película, se deben medir las anchuras medidas a la mitad de la intensidad de los picos (FWHM, por sus siglas en inglés) obtenidos en un barrido ω y la figura de polos. Los valores del FWHM es una medida directa del grado de orientación de los cristales presentes en la zona de la película que es iluminada por los RX. Los FWHM para monocristales cercanos a los ideales son del orden de los 0.003° ; sin embargo, la mayoría de los cristales exhiben anchos que son 10 a 100 veces mayores.

Las películas epitaxiales depositadas sobre sustratos con los cuales tienen desajustes en sus parámetros de red, generalmente están sujetas a esfuerzos con coherencia de largo alcance. Los picos de difracción de películas con altos esfuerzos aparecen considerablemente ensanchados. El ensanchamiento de los picos de difracción es la suma de las contribuciones provenientes del tamaño de los granos (dominios) y de los esfuerzos. La contribución de los esfuerzos locales al FWHM de los picos en un barrido $\theta/2\theta$ está dada por (Yoon y Song, 2002):

$$\Gamma_s^2 = K_s \tan^2 \theta \quad (9)$$

y la contribución del tamaño de los granos está dada por:

$$\Gamma_G^2 = K_G \frac{\lambda^2}{\text{sen}^2 2\theta} \quad (10)$$

donde K_S y K_G son los coeficientes de esfuerzo y de grano, respectivamente y λ la longitud de onda de la radiación de RX. De tal forma, en esencia el ensanchamiento estará dado por:

$$\Gamma_{\theta-2\theta}^2 = \Gamma_S^2 + \Gamma_G^2 = K_S \tan^2 \theta + K_G \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta}, \quad (11)$$

y

$$\Gamma_{\theta-2\theta}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta = K_S \sin^4 \theta + K_G. \quad (12)$$

De esta forma, con la gráfica de $\Gamma_{\theta-2\theta}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$ contra $\sin^4 \theta$ se pueden determinar mediante la pendiente y la intersección al origen, las contribuciones relativas de los esfuerzos y del tamaño de los granos al FWHM.

4.2.1.2. Espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS)

Esta técnica está siendo usada cada vez más para el análisis de capas delgadas. La técnica usa iones de He, usualmente ^4He , que bombardean la superficie de la muestra con energías entre 1 y 3 MeV; el espectro de las partículas retrodispersadas permite analizar la superficie y las capas interiores del material hasta 3 μm de profundidad. La profundidad de penetración se incrementa con la energía del ion incidente. Los resultados generan información sobre la composición, así como datos cualitativos y cuantitativos sobre la distribución de los átomos en la vecindad de la superficie. Los principios fundamentales de la técnica de RBS se muestran en la Figura 14; detalles de la técnica están dados en la literatura (Chu *et al.*, 1978).

En el eje x del espectro de retrodispersión, con el llamado factor cinemático k , se establece exactamente dónde la señal de un elemento (de masa dada) tendrá su borde de dispersión de alta energía. El factor k se define como el cociente entre la energía que el proyectil posee después de la colisión elástica y la que tenía antes de la colisión. El factor cinemático depende del ángulo de dispersión y de las masas del ion incidente y del elemento que forma el material. La localización de los bordes de alta energía se indica por las flechas marcadas como kE_0 debajo del eje de energía en la Figura 14.

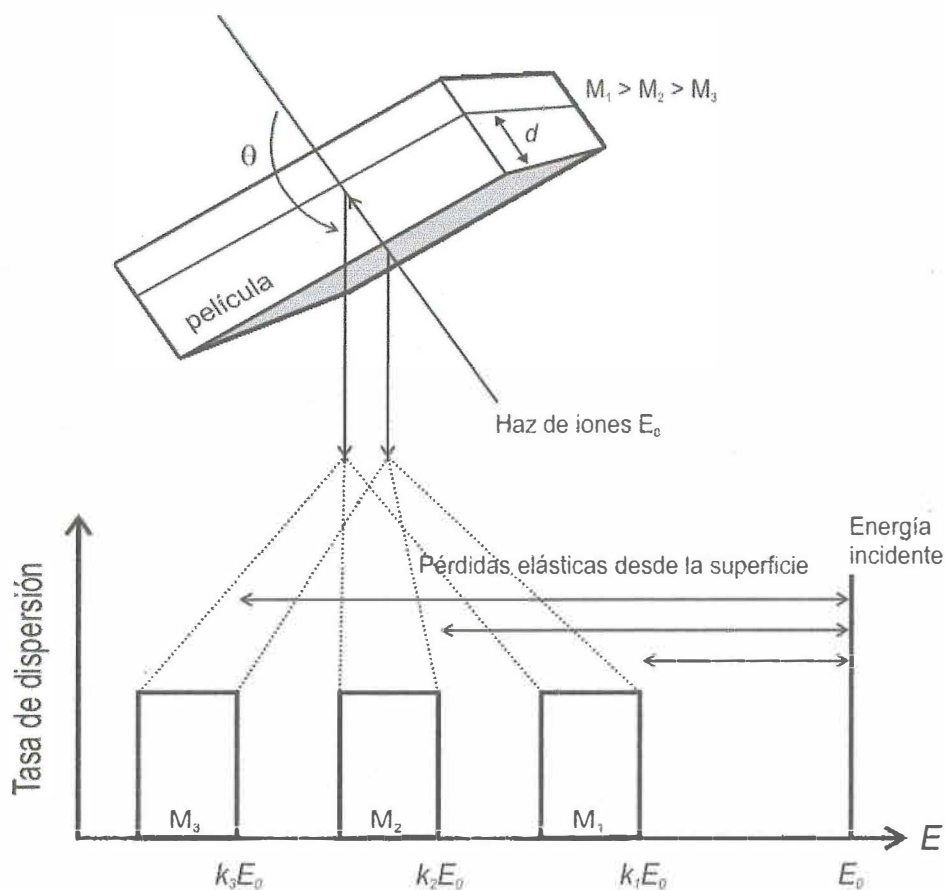


FIGURA 14. Esquema de un espectro de RBS para una película delgada homogénea constituida por elementos con átomos de diferente masa atómica ($M_1 > M_2 > M_3$).

Cuando una partícula de energía E_0 colisiona elásticamente con una partícula estacionaria de masa M_i en la muestra, cierta porción de energía se transfiere de la partícula en movimiento a la masa en reposo. En una dispersión elástica, la cantidad de energía transferida a los átomos pesados es menor que a los ligeros; de esta forma los elementos con masa mayor poseen bordes de dispersión a altas energías, en tanto que los elementos ligeros los presentan a bajas energías.

De forma similar, la sección transversal diferencial de dispersión proporciona el factor de escala para cada elemento en el eje de las ganancias, eje y . Ya que la sección transversal diferencial es proporcional al cuadrado del número atómico, entonces el cociente de las concentraciones de los elementos se transforma en un cociente entre las ganancias relativas, dado de forma esencial por el cociente de las secciones transversales diferenciales para cada elemento. Elementos con número atómico grande dan altas ganancias y números de bajo número atómico dan bajas ganancias. En situaciones reales se deben aplicar algunas correcciones, de allí que programas como el **SIMRA** (Mayer, 2002), basados en las teorías básicas de RBS y que consideran diversos factores de corrección, son generalmente usados para la simulación de los espectros de RBS, con los que es posible obtener las concentraciones relativas, así como el número de átomos de cada especie presentes en la película.

Un uso de la espectroscopia de retrodispersión es la determinación del espesor de las películas delgadas. Ya que el área bajo cada señal en el espectro, es proporcional al número total de átomos en la película, se puede calcular el espesor de la película desde esas áreas. La diferencia de energía, ΔE , entre las partículas dispersadas desde la superficie de la película y aquellas dispersadas en la interfaz entre el sustrato y la película está relacionada con el espesor de la película. Sin embargo, debe señalarse que este ΔE no es un espesor físico, en tal caso se prefiere usar la cantidad correspondiente al número de átomos por centímetro cuadrado Nd , donde N es la densidad volumétrica de átomos y d el espesor de la película. La técnica de RBS no considera los espacios vacíos existentes en la

película, de tal forma que el espesor calculado mediante esta técnica puede ser menor que el medido por otras técnicas.

4.2.1.3. Pruebas microscópicas de barrido: SEM y AFM

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta tradicionalmente usada para observar la topografía o topología al nivel de micro escalas. Las técnicas superficiales de ultra alta resolución y de imágenes de la superficie pueden ser complementadas con la llamada pruebas microscópicas de barrido, una de las cuales es la microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). La técnica de AFM está basada en la existencia de una fuerza interatómica entre la punta de prueba y la superficie de la muestra en estudio.

En la práctica, el sistema trata de mantener la fuerza interatómica razonablemente constante, por lo que la distancia entre la muestra y la punta de prueba también deberá mantenerse constante. Esto provee de un mecanismo de retroalimentación para el piezoeléctrico que mueve la punta a fin de tratar de mantener dicha distancia constante. Se usa un haz láser para registrar el cambio en alturas de la punta de prueba durante el barrido de la superficie. La complejidad de la técnica tiene su origen en las múltiples interacciones que pueden tener lugar entre la punta y la superficie, que finalmente permiten generar una imagen de contraste. Las fuerzas involucradas pueden ser del tipo Van der Waals, electrostáticas, de fricción y magnéticas; los instrumentos disponibles en el mercado pueden trabajar con uno o varios de esos mecanismos. En particular, el sistema de AFM empleado para los estudios en esta tesis trabaja con fuerzas del tipo Van der Waals.

4.2.2. Caracterización eléctrica

Como se mencionó al inicio de este capítulo, se describirá la forma como el sistema RT66A realiza las mediciones del ciclo de histéresis ferroeléctrica, así como el procedimiento para extraer los valores de parámetros como la polarización remanente (P_R) y las diversas componentes que originan en ciclo de inversión de la polarización.

4.2.2.1. Inversión de la polarización

La inversión de la polarización en los materiales ferroeléctricos involucra la nucleación, el crecimiento y la combinación de los dominios. La cinética de la inversión es importante en películas delgadas ferroeléctricas, debido a que la velocidad de inversión limita la capacidad de lectura y escritura en los dispositivos de memoria. Ya que la polarización remanente y el campo coercitivo son dos cantidades importantes para la caracterización de una película ferroeléctrica, es importante conocer la relación que guardan con el pulso de polarización usado para estimular la muestra y generar un ciclo de histéresis

En este trabajo se empleó el sistema Radiant RT66A (Evans, 1998), en el modo "Charge" para el estudio de los ciclos de histéresis e inversión de la polarización. El programa Charge estimula el capacitor ferroeléctrico con un pulso triangular bipolar aplicado en pasos discretos de voltaje que inician en 0 V; desde este punto alcanza el valor positivo del voltaje máximo elegido por el usuario, regresa a 0 V, va hasta el valor negativo del voltaje máximo y finalmente regresa a 0 V. Un ejemplo de dicho pulso se muestra en la Figura 15.

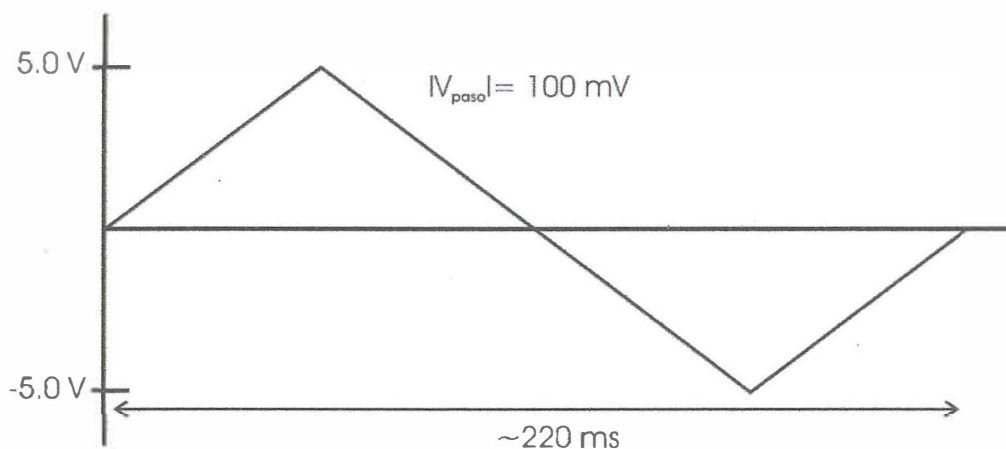


FIGURA 15. Ejemplo de pulso usado por el programa CHARGE en una medida de histéresis ferroeléctrica. El voltaje máximo a aplicar es dividido en pasos de acuerdo al número de puntos que se deseen en la medida.

Las medidas en Charge se realizan nominalmente en un tiempo de 1.1 ms por punto, con lo que se obtienen el ciclo de histéresis del capacitor. Una condición del sistema es que el número pasos en el voltaje dependerá del número de puntos que se deseen medir; de tal forma, para el caso del ejemplo de la Figura 15, el número de pasos es 200 y el valor del paso de voltaje de 100 mV. Un pulso igual al de la Figura 15 se aplica antes de la medida a fin de establecer un estado apropiado en la polarización remanente. Después de 1 segundo de espera, un segundo pulso idéntico se aplica a fin de que el sistema colecte la carga que es acumulada en un capacitor integrador. Con estos valores de carga y voltaje punto por punto se construye un ciclo de histéresis.

Posteriormente a la medida de histéresis un pulso, como el descrito en la Figura 16, se usa a fin de evaluar los parámetros relacionados con la inversión de la polarización; este pulso en realidad es un tren de 5 pulsos triangulares de altura y anchura elegible por el usuario.

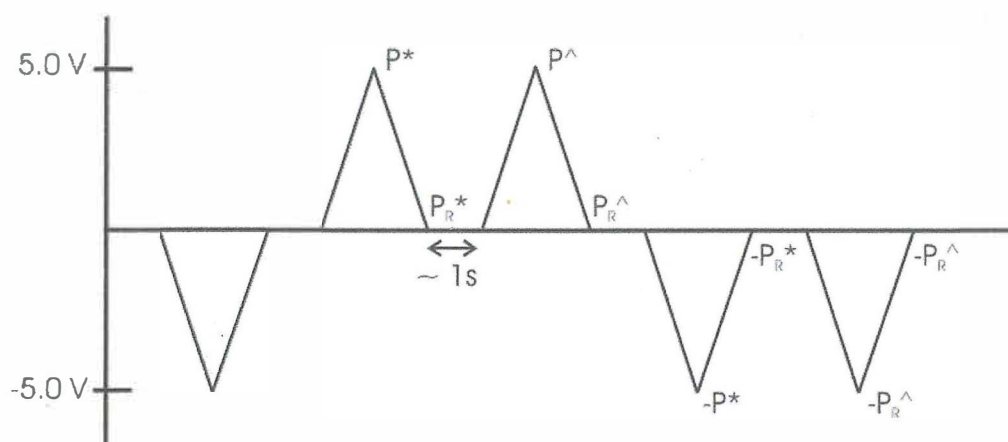


FIGURA 16. Ejemplo de pulso usado por el programa CHARGE en una medida de polarización contra voltaje (ver descripción en el texto).

Como se observa de la Figura 16, el primer pulso establece el estado negativo de la polarización remanente. El segundo pulso invierte la polarización y la lleva a su estado positivo; a diferencia del pulso empleado para la medición de histéresis, un tercer pulso

positivo es aplicado a fin de medir las polarizaciones alcanzadas cuando la muestra no viene de una inversión en la polarización. Este pulso avalúa las características de memoria del sistema ferroeléctrico. Finalmente, con el cuarto y quinto pulso se obtienen los valores de la polarización de inversión y no inversión en su estado negativo. De esta forma, dependiendo del momento en tiempo en que se tome la medida, se obtendrán los valores de la polarización de inversión P^* , polarización de no inversión P^\wedge y sus correspondientes polarizaciones remanentes P_R^* y P_R^\wedge .

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Preparación y Caracterización de Cerámicas de PZT

La preparación de las cerámicas constituye la etapa inicial del trabajo en películas delgadas ya que se utilizarán para elaborar blancos. Mediante el método tradicional de reacción en estado sólido, se prepararon cerámicas de PZT con una proporción de los elementos zirconio y titanio en la llamada fase morfotrópica, correspondiente a un cociente de composición igual a 53/47. Para ello se utilizaron óxidos de Pb, Ti y Zr en cantidades adecuadas para la preparar blancos con un peso aproximado de 12 grs. Las cerámicas así preparadas se caracterizaron estructuralmente mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX); el buen ajuste entre el espectro experimental proveniente de la cerámica preparada y el reportado en las tablas de datos cristalográficos JCPDS-98 (Apéndice A2) para una composición próxima a la fase 53/47, verificó la obtención de la estructura y composición deseada. En la tabla III se presenta una comparación entre los datos experimentales obtenidos y los reportados para PZT en la composición cercana a la frontera de fase morfotrópica (FFM). En la Tabla IV se presenta el cálculo de los parámetros de red experimentales y la comparación entre éstos y los reportados para las estructuras tetragonal y romboédrica coexistentes en el PZT en su fase con composición 53/47. Análisis químicos realizados mediante la técnica de espectroscopia por dispersión energética (EDS, por sus siglas en inglés) mostraron que los blancos poseen valores de la concentración del zirconio, x , entre 0.54 y 0.57, en tanto para la concentración de titanio, $(1-x)$, entre 0.41 y 0.44, aceptables, considerando el margen de error de la técnica. Aunque aparentemente existe una tendencia a ser ricos en zirconio, o pobres en Ti, los difractogramas no muestran evidencia de la presencia de una segunda fase cristalográficamente identificable por esta técnica. El valor del cociente de composición $Pb/(Zr+Ti)$, empleado de forma común para establecer la correcta estequiometría del sistema, obtenido en los blancos preparados presentó un valor de 1.03 ± 0.04 .

TABLA III. Comparación entre los valores 2θ y d , experimentales y reportados (A.2), para un blanco de PZT

Composición	Estructura	Parámetros				Índices
		Experimental		Reportados		
		2θ	d	2θ	d	
53/47	R $a = 4.07$ $\alpha = 89.70^\circ$	21.790	4.075	21.742	4.084	1 0 0
		30.995	2.882	31.019	2.880	1 -1 0
		44.365	2.045	44.320	2.042	2 0 0
		55.600	1.651	55.079	1.666	2 -1 1*
	T $a = 4.03$ $c = 4.14$	22.095	4.019	22.053	4.027	1 0 0
		30.400	2.937	30.949	2.887	1 0 1*
		43.665	2.071	43.683	2.070	0 0 2
		45.095	2.008	44.981	2.013	2 0 0

TABLA IV. Comparación entre los parámetros de red experimentales y reportados (A.2) de la estructura tetragonal y la estructura romboédrica de la fase 53/47 para el PZT.

Estructura	Parámetro	Experimental	Reportado
Tetragonal	a	$4.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$	$4.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$
	c	$4.14 \pm 0.03 \text{ \AA}$	$4.14 \pm 0.03 \text{ \AA}$
Romboédrica	a	$4.07 \pm 0.01 \text{ \AA}$	$4.08 \pm 0.01 \text{ \AA}$

5.2. Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas

En esta sección se describirán los datos obtenidos de la caracterización de las películas delgadas de PZT crecidas mediante la técnica de erosión iónica a altas presiones de oxígeno. En primer lugar se presentan las condiciones de depósito determinadas para el crecimiento de las películas sobre cada uno de los sustratos y electrodos empleados en ésta tesis. Posteriormente se describen los resultados de la caracterización estructural, química y de inversión de la polarización para las películas crecidas sobre los monocristales de SrTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ y LaAlO_3 . Finalmente se presentan los resultados de la caracterización hecha en las heteroestructuras crecidas sobre los sustratos de Si, donde se exploraron las posibilidades de aplicación del proceso desarrollado en esta tesis.

5.2.1. Condiciones de depósito

Como se estableció en los objetivos de esta tesis, se trabajó con dos tipos de sustratos: monocristales de SrTiO_3 , LaAlO_3 y $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$, así como cristales de Si recubiertos con capas conductoras. Para ambos casos fue necesario determinar las condiciones de depósito óptimas para el crecimiento de películas delgadas de PZT. La técnica de depósito utilizada fue la de “erosión iónica a altas presiones de oxígeno”, descrita en el capítulo IV. Como punto de partida se tomaron los parámetros de depósito definidos previamente para el crecimiento de óxidos superconductores (Blanco, 1997), ajustándose un poco a la geometría e instrumentación del sistema. Mediante el monitoreo de las características químicas (composición), cristalinas, estructurales y ferroeléctricas de las películas crecidas se fueron modificando los valores de los diversos parámetros involucrados, hasta obtener las mejores características físicas de las películas con el mejor control y con un buen grado de reproducibilidad.

Las condiciones finales usadas en este trabajo para cada tipo de sustrato empleado se presentan en las tablas V y VI.

TABLA V. Condiciones de depósito para el crecimiento de películas de PZT sobre monocristales de SrTiO₃, LaAlO₃ y Sr(Nb)TiO₃.

Temperatura de depósito	550°C – 650°C
Potencia de descarga	21 – 25 W/cm ²
Presión de trabajo	1 – 2 Torr O ₂
Tiempo de depósito	3 – 4 hrs
Distancia blanco – substrato	1.8 -2.5 cm
Tasa de depósito	2.7 ± 0.5 Å/min

TABLA VI. Condiciones de depósito para el crecimiento de películas delgadas de PZT sobre substratos de Si con capas conductoras.

Temperatura de depósito	400°C – 500°C
Densidad de Descarga	21 – 25 W/cm ²
Presión de Descarga	0.5 – 2 Torr O ₂
Tiempo de Descarga	3 – 4 hrs
Distancia B-S	1.8 -2.5 cm
Tasa de Depósito	3.8 ± 0.5 Å/min

5.2.2. Crecimiento sobre monocristales

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en el crecimiento y caracterización de películas delgadas de PZT sobre monocristales de SrTiO₃ (STO), LaAlO₃ (LAO) y

$\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ (SNTO), todos con una orientación cristalina (001). Los resultados estructurales y de composición se muestran para los tres sustratos; debido a que sólo el SNTO es conductor, los resultados de la medición de los ciclos de histéresis ferroeléctrica se presentan sólo para este caso.

5.2.2.1. Difracción de Rayos X

Los análisis de DRX en barridos $\theta/2\theta$ muestran que, bajo las condiciones de depósito establecidas en la Tabla V, se han crecido películas cristalinas de alta textura y con el eje cristalino C de la estructura tetragonal del PZT orientado de forma normal a la superficie del sustrato, como se muestra en las Figuras 17, 18 y 19. El valor calculado para el eje C a partir de estos análisis fue de $4.10 \pm 0.03 \text{ \AA}$

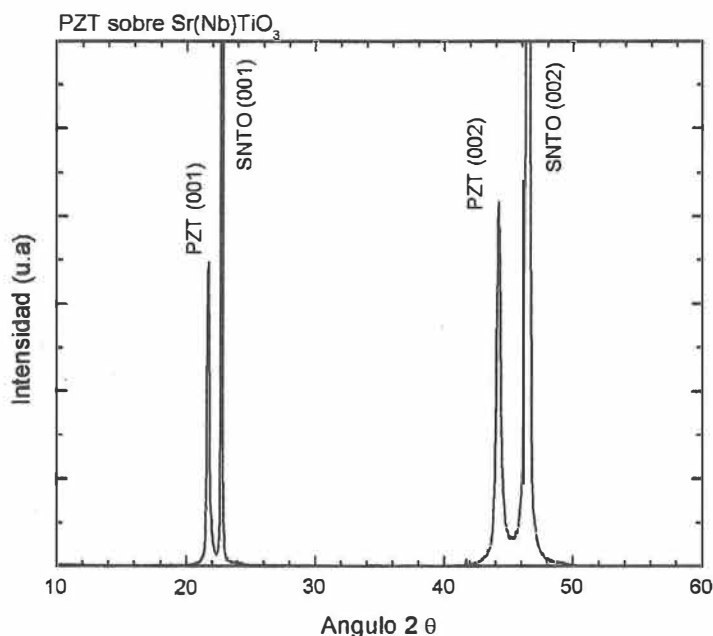


FIGURA 17. Barrido $\theta/2\theta$ de una película de PZT crecida sobre un sustrato de $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$. Se indican solo las reflexiones provenientes de la familia de planos del tipo (00l), tanto para la película como para el sustrato, mostrando la orientación paralela entre los ejes C de ambos sistemas.

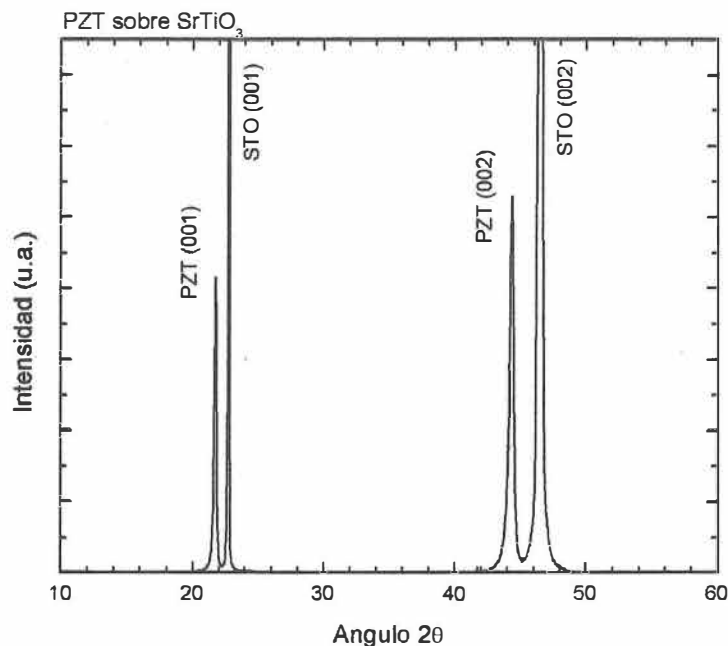


FIGURA 18. Barrido $\theta/2\theta$ de una película de PZT crecida sobre un sustrato de SrTiO₃. Se indican sólo las reflexiones provenientes de la familia de planos del tipo $(00l)$, tanto para la película como para el sustrato, mostrando la orientación paralela entre los ejes C de ambos sistemas.

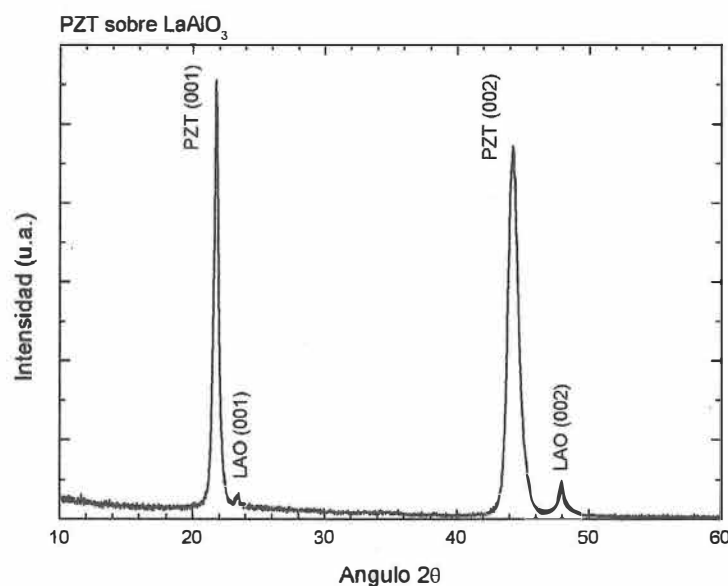


FIGURA 19. Barrido $\theta/2\theta$ de una película de PZT crecida sobre un sustrato de LaAlO₃. Se indican sólo las reflexiones provenientes de la familia de planos del tipo $(00l)$, tanto para la película como para el sustrato, mostrando la orientación paralela entre los ejes C de ambos sistemas.

Los valores calculados de las contribuciones tanto de los esfuerzos locales, Γ_s , como del tamaño de grano, Γ_G , al ensanchamiento de los picos en un barrido $\theta/2\theta$, $\Gamma_{\theta/2\theta}$, obtenidos a partir de graficar la ecuación 12 (Figura 20), para películas crecidas en cada uno de los sustratos se listan en la Tabla VII. En general, la contribución al ensanchamiento proveniente de los esfuerzos se reduce al mejorar las propiedades cristalinas de la película, en tanto que la contribución del tamaño de grano presenta el comportamiento contrario.

Las anchuras a la mitad de la altura de los picos (FWHM, por sus siglas en inglés) medidos a partir del barrido ω presentan valores por debajo de 1° (Figura 21), prueba de la buena orientación de los planos de las películas que son paralelos a la superficie del sustrato.

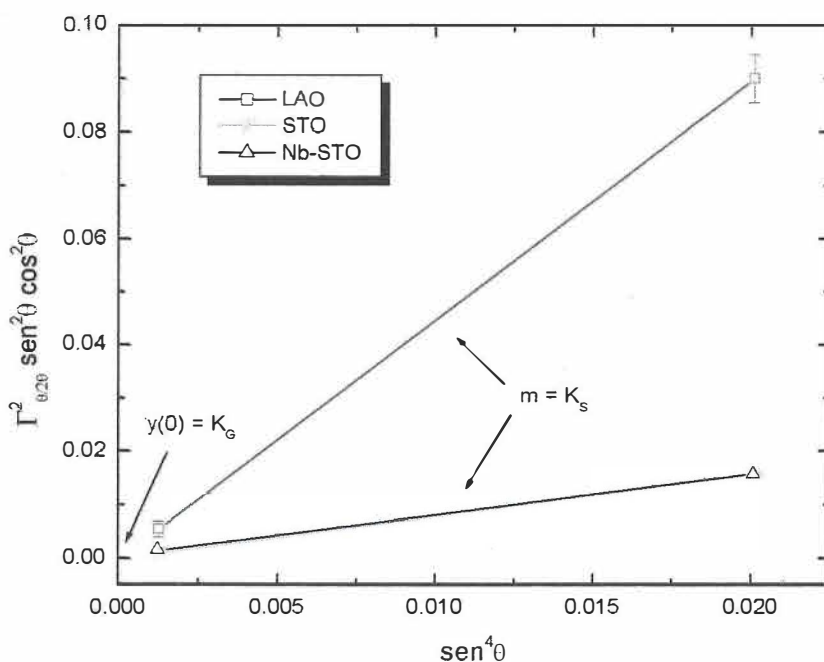


FIGURA 20. Gráficas de la función $\Gamma_{\theta/2\theta}^2 \sin^2\theta \cos^2\theta$ versus $\sin^4\theta$, descrita en la Ecn. 12. Los datos se obtienen de los difractogramas tomados de películas crecidas sobre diferentes sustratos. Las pendientes definen el valor del coeficiente de esfuerzos, K_s , y la extrapolación de las rectas al eje de las abscisas el valor del coeficiente de tamaño de grano, K_G .

Tabla VII. Cálculo de los coeficientes de esfuerzo (K_S) y de grano (K_G), utilizados en la determinación de la contribución que cada efecto tiene en el ensanchamiento de los picos de DRX obtenidos mediante un barrido $\theta/2\theta$.

Substrato	Angulo 2θ	$\Gamma_{\theta/2\theta}$	K_S	K_G
STO	21.74	0.20 ± 0.02	0.77	1.31 E-4
	44.33	0.38 ± 0.02		
SNT0	21.68	0.21 ± 0.01	0.75	5.56 E-4
	44.21	0.36 ± 0.02		
LAO	21.74	0.41 ± 0.01	4.48	-1.8 E-4
	44.24	0.87 ± 0.01		

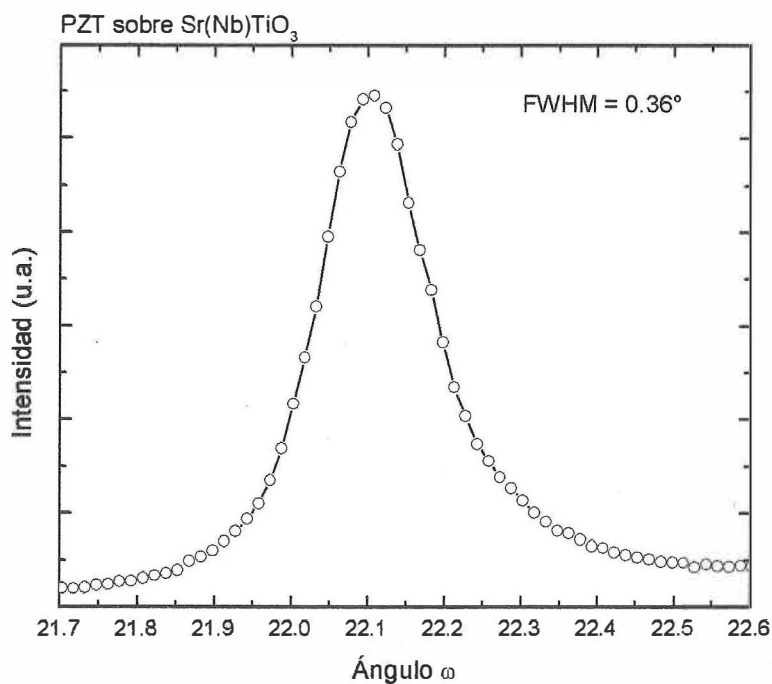


FIGURA 21. Barrido ω alrededor de la reflexión (002) de una película de PZT depositada sobre un sustrato de Sr(Nb)TiO₃. El valor del FWHM se encuentra dentro de los esperados para películas con alta cristalinidad; esto prueba la baja dispersión en la orientación de los ejes cristalinos C de la película.

Los difractogramas de rayos X obtenidos en barrido ϕ del plano (202) de películas orientadas-C crecidas sobre un sustrato de LaAlO_3 , mostraron picos espaciados 90° entre si, sin picos intermedios entre ellos (Figura 22). Conforme a la estructura cristalina del PZT, el plano (202) posee una inclinación de 45° respecto del plano (001). A su vez, este plano contiene en su base al eje cristalino C , de tal forma los valores para los ángulos involucrados en el barrido ϕ , descritos en la Figura 14, son: $\theta = 33^\circ$, $2\theta = 66^\circ$, $\psi = 44.9^\circ$ y $\phi = 0 - 360^\circ$. Los valores calculados para el eje C en estos análisis estuvieron alrededor de $4.01 \pm 0.03 \text{ \AA}$

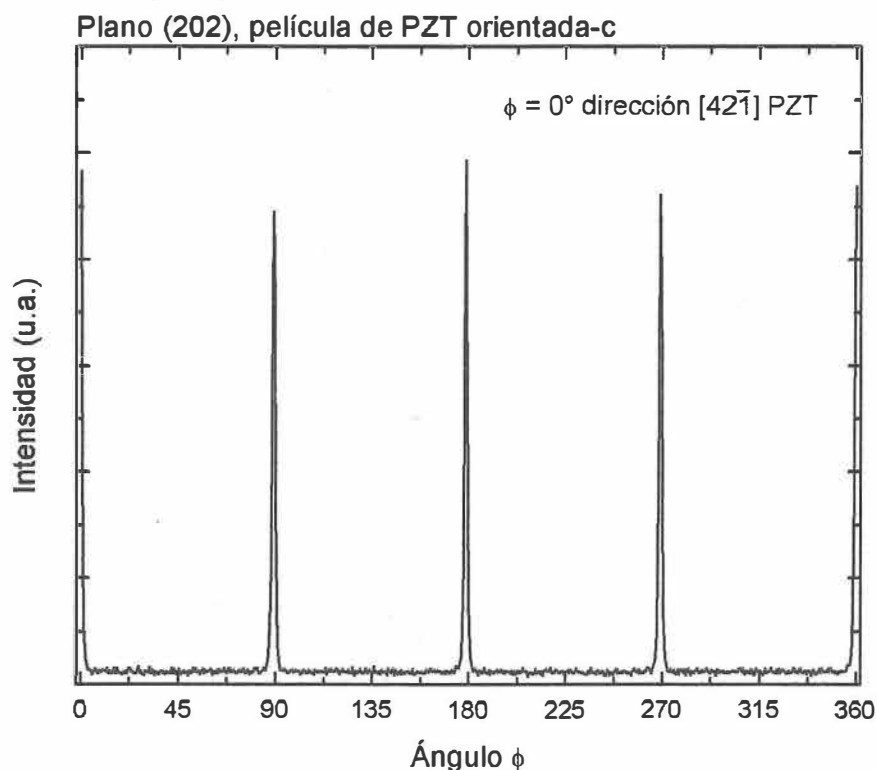


FIGURA 22. Barrido en ϕ de una película de PZT orientada-C crecida sobre un sustrato de LaAlO_3 . La dirección $[42\bar{1}]$ de la película es perpendicular a la dirección $[001]$ del sustrato. El espaciamiento regular de las reflexiones muestra que los dominios cristalinos orientados-C de la película guardan una correcta orientación en su eje cristalino C respecto al eje C del sustrato, prueba de la orientación de la película fuera del plano de la superficie del sustrato.

5.2.2.2. Características de superficie

Los estudios de superficie realizados mediante las técnicas de AFM y SEM permitieron establecer la relación que guardan el espesor, rugosidad y tamaño de grano de las películas, con respecto de las condiciones de depósito y con el tipo de sustrato utilizado. En el caso de películas crecidas sobre los monocristales, los análisis de AFM revelan en todos los casos superficies planas, con una distribución homogénea en el tamaño de grano (Figura 23) y una rugosidad rms que varía fuertemente con la temperatura y presión de depósito, como se observa en las Figuras 24 y 25. La estadística del tamaño de grano realizada en estas películas arrojó un valor promedio del orden de los 70 nm, así como una densidad superficial de 180 granos/ μm^2 .

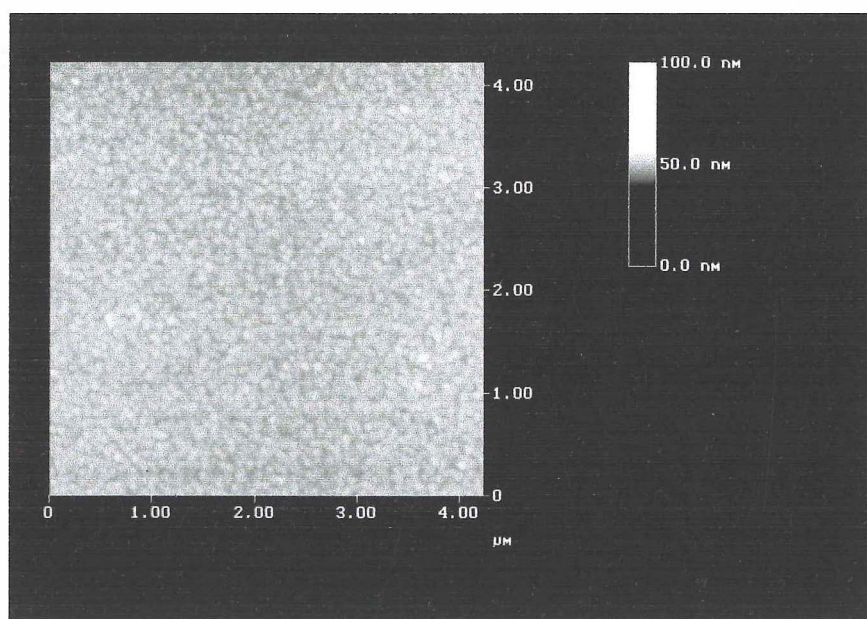


FIGURA 23. Imagen de AFM de la superficie de una película de PZT crecida sobre un sustrato de SrTiO_3 , que muestra la distribución homogénea en el tamaño de grano y la baja rugosidad de la superficie. El tamaño promedio de los granos es de 70nm, con una densidad de 180 granos/ μm^2 .

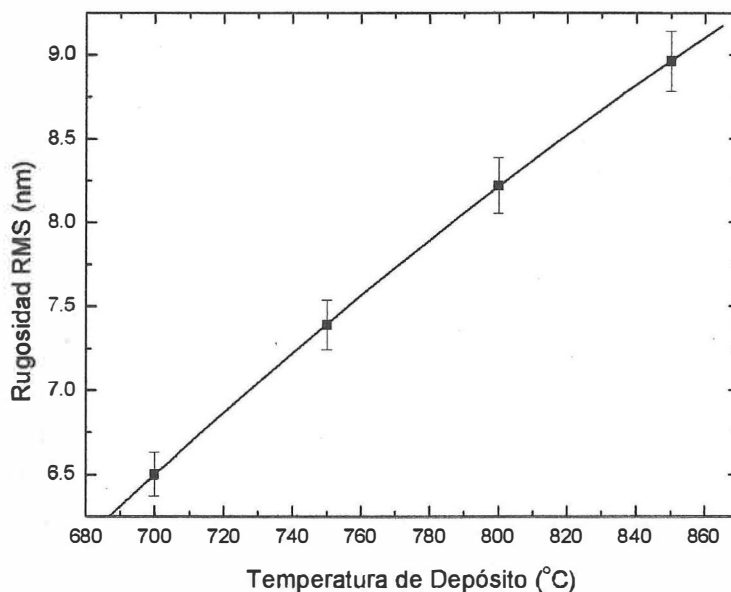


FIGURA 24. Gráfica de la variación de la rugosidad rms con la temperatura de depósito para películas de PZT crecidas sobre sustratos de SrTiO_3 . Se observa una clara tendencia que muestra una reducción de la rugosidad con el descenso de la temperatura de depósito. La línea es una guía visual.

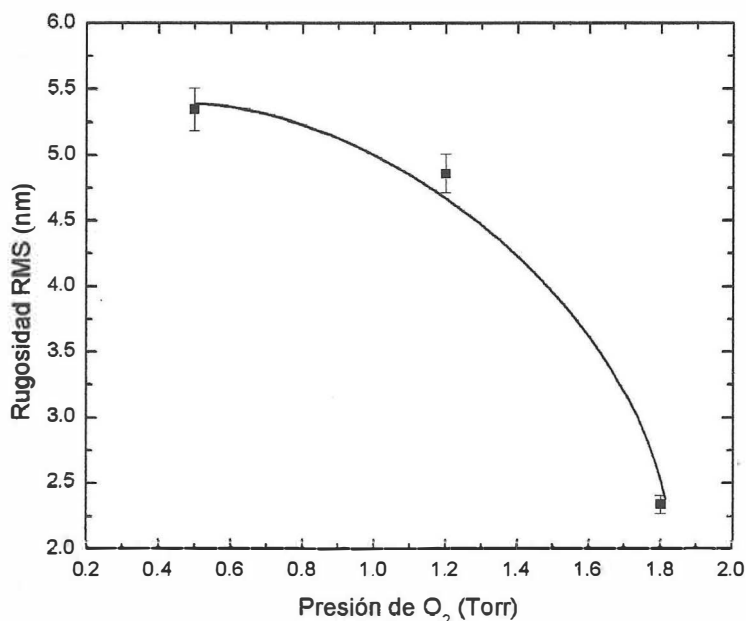


FIGURA 25. Gráfica de la variación de la rugosidad rms con la presión de oxígeno durante el crecimiento de las películas de PZT sobre sustratos de SrTiO_3 . La alta presión de oxígeno induce una textura en el tamaño de grano, así como una reducción en la rugosidad superficial. La línea es una guía visual.

5.2.2.3. Espectros de RBS

Se tomaron espectros de RBS de películas delgadas de PZT crecidas sobre los tres tipos de sustratos cristalinos usados en este trabajo. Ejemplos de estos espectros, con la correspondiente indización de los picos de todos de los elementos involucrados se muestran en las Figuras 26 y 27. Los análisis realizados a los espectros de RBS mediante la simulación a través del programa SIMRA, sugieren que en la interfaz película – sustrato se genera una zona de difusión cuyas características están fuertemente influenciadas por la temperatura de depósito y el tipo de sustrato empleado. El espesor de esta zona es mayor en las películas depositadas sobre LAO. En todos los sustratos, esta zona crece con el incremento de la temperatura de depósito. Con estos datos se establece que la temperatura de depósito óptima se encuentra entre los 550°C y los 600°C e indica cómo reducir la difusión entre el sustrato y la película, sin sacrificar el crecimiento de las películas con las características cristalinas óptimas (descritas en la sección 5.2.2.1.).

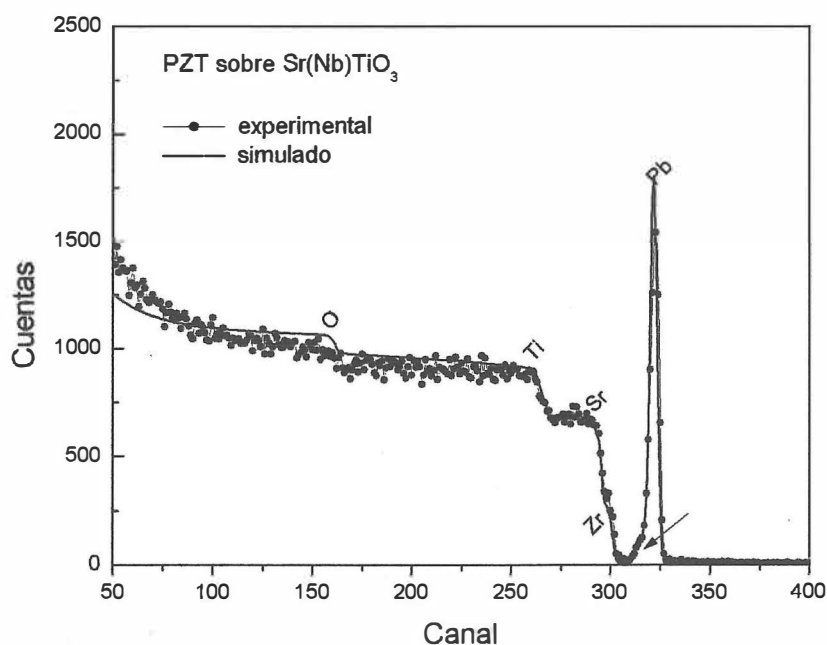


FIGURA 26. Espectro RBS simulado y experimental de una película de PZT crecida sobre un sustrato de Sr(Nb)TiO₃. Se indican los picos provenientes de los elementos que forman tanto el sustrato como la película. La flecha negra señala el hombro en el lado de baja energía del pico de Pb, originado por la difusión de este elemento en el sustrato.

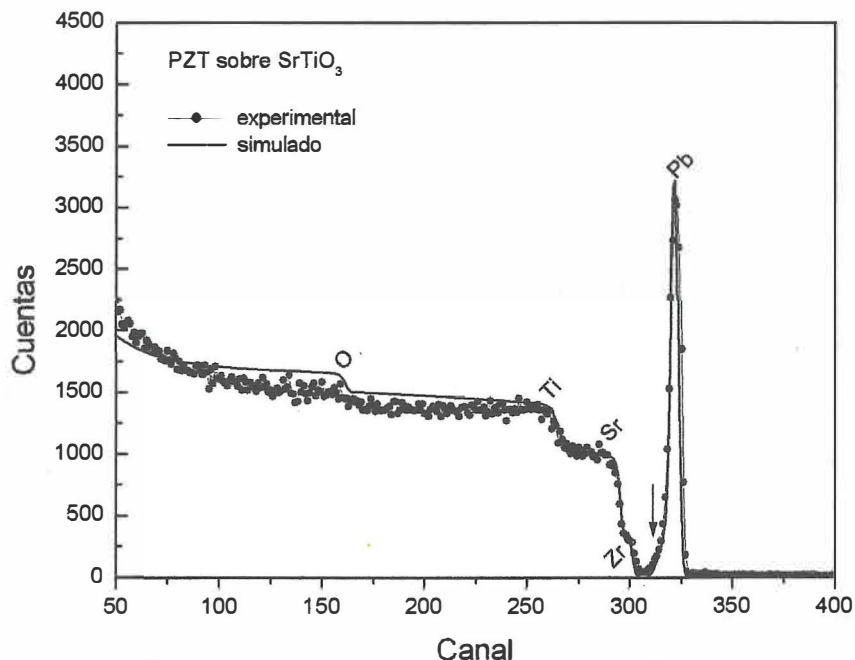


FIGURA 27. Espectro RBS simulado y experimental de una película de PZT crecida sobre un substrato de SrTiO_3 . Se indican los picos provenientes de los elementos que forman tanto el substrato como la película. La flecha negra señala el hombro en el lado de baja energía del pico de Pb, originado por la difusión de este elemento en el substrato.

La Tabla VIII presenta los datos de concentración para cada uno de los elementos constituyentes tanto de la película como del substrato. Estos valores se obtuvieron a partir de la simulación de los espectros experimentales en la que se considera que la estructura película – interfaz – substrato puede ser modelada a través de un cierto número de capas de composición y concentración diferente. En el caso de las películas de PZT depositadas sobre substratos de STO y SNT0, sólo fue necesario considerar dos capas para la simulación, en tanto que para películas sobre LAO se emplearon tres capas para la simulación; de esta forma, la Tabla VIII presenta los valores de concentración para cada una de las capas que simulan la película y la interfaz. El espesor calculado para las películas crecidas bajo las condiciones descritas en la Tabla V está dentro del orden de los 50 nm, que difiere de los 80 a 100 nm medido en perfilometría. Las razones de concentración, $\text{Pb}/\text{Zr}+\text{Ti}$ y Pb/O , obtenidas para películas depositadas sobre cada uno de los substratos se presentan en la Tabla IX.

TABLA VIII. Datos para la concentración de los elementos que forman la película de PZT y la interfaz con los substratos de STO, SNT0 y LAO, obtenidos desde las capas simuladas a partir de los espectros de RBS. Se muestran los valores de concentración de los elementos presentes en cada capa.

Substrato	Elemento / Concentración	Capa		
		1	2	3
SrTiO ₃	Pb	19.0	1.6	-
	Zr	9.8	-	-
	Ti	9.2	-	-
	O	62.0	-	-
Sr(Nb)TiO ₃	Pb	19.5	1.1	-
	Zr	10.7	-	-
	Ti	9.8	-	-
	O	60.0	-	-
LaAlO ₃	Pb	18.7	17.0	2.0
	Zr	10.2	9.8	-
	Ti	9.3	7.2	-
	O	61.8	60.0	-
	La	-	6.0	18.3

TABLA IX. Características de composición obtenidas mediante análisis de RBS, de películas de PZT depositadas sobre substratos cristalinos de STO, SNT0 y LAO.

Cociente	Substrato	Valor
Pb/(Zr+Ti)	STO, SNT0	0.97 ± 0.03
	LAO	0.94 ± 0.02
Pb/O	STO, SNT0	0.32 ± 0.01
	LAO	0.28 ± 0.02

5.2.2.4. Histéresis ferroeléctrica

Con objeto de realizar la caracterización ferroeléctrica de las películas de PZT crecidas bajo las condiciones ya descritas (Tabla IV) y que poseen las propiedades estructurales y de composición mostradas en las secciones anteriores, se eligió como sustrato el $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$. Este material posee las mismas características cristalinas del SrTiO_3 , pero a diferencia de éste y del LaAlO_3 , tiene una conductividad eléctrica mucho mayor. La resistencia eléctrica a temperatura ambiente del SNT0 es del orden de los 100Ω . Los ciclos de histéresis medidos en la heteroestructura SNT0/PZT/Pt son algo angostos y con tendencia horizontal a voltajes bajos ($\sim 1\text{V}$), en tanto que se ensanchan y tienden a enderezarse al incrementar el voltaje ($\sim 5\text{V}$). Los ciclos son agudos en todos los casos con polarizaciones remanentes entre los 3 y $12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y campos coercitivos entre los 20 y $50 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Figura 28).

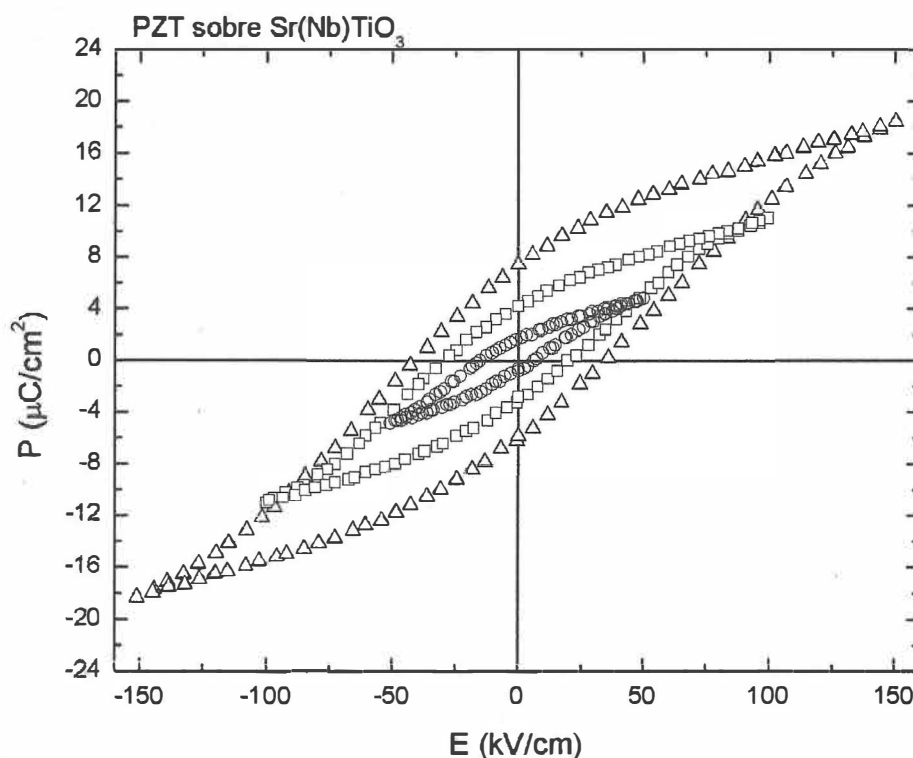


FIGURA 28. Medidas de histéresis ferroeléctrica de la heteroestructura SNT0/PZT/Pt a voltajes de 1V (\circ), 3V (\square) y 5V (Δ). Todos los ciclos muestran un buen comportamiento ferroeléctrico, con polarizaciones remanentes máximas entre los 8 y $12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, a 5V y campos coercitivos por debajo de los $50 \text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

5.2.3. Crecimiento sobre capas conductoras

Como se expresó dentro de la motivación y objetivos de la tesis (Capítulo I), explorar el crecimiento de capas de PZT sobre electrodos conductores mediante el proceso desarrollado en este trabajo permitirá: 1) establecer algunos de los límites de aplicación del proceso y 2) de acuerdo a las propiedades físicas de las películas crecidas, se abre la posibilidad de contar con muestras con características óptimas para realizar estudios básicos sobre la naturaleza del fenómeno de la ferroelectricidad en capas delgadas.

5.2.3.1. PZT/TiO₂/Pt

En esta etapa de la tesis se trabajó con estructuras del tipo: Ti/Pt, TiO₂/Pt y TiO₂/Pt/TiO₂, todas crecidas sobre sustratos monocristalinos de Si (111) oxidados. En la literatura actual se pueden encontrar una gran cantidad de reportes que usan estas combinaciones y discuten los pros y contras de cada una de ellas.

El trabajo experimental mostró que, para la técnica y condiciones de crecimiento empleada, los mejores resultados se obtienen con las dos últimas combinaciones. Esto, de alguna forma apoya el argumento de que una capa de TiO₂ intermedia entre el Si y el Pt mejora la adhesión de este último, a la vez que evita la migración del Ti hacia la superficie. Por otra parte, se ha visto que la pequeña capa de TiO₂ en la superficie del Pt proporciona una capa de soporte, a partir de la cual nuclea y crece la capa ferroeléctrica (Vilquin *et al.*, 2002).

La caracterización estructural de estos electrodos, realizada mediante estudios de DRX y RBS mostró que se logró tener buen control sobre la composición, homogeneidad, espesor y características de interfaz de cada una de las capas. Las condiciones optimizadas para el crecimiento de películas de PZT sobre este tipo de estructuras se presentan en la Tabla VI (sección 5.2.1). Las películas así crecidas presentan una estructura microcristalina, con rugosidades entre 2 y 6 nm y una distribución bimodal en el tamaño de grano.

Los análisis de RBS (Figura 29) revelan que la heteroestructura fabricada posee características aceptables tanto en composición como en las interfaces. Nótese, sin embargo, que revelan cierta inhomogeneidad en la distribución de los elementos que forman la capa de PZT. Las películas crecidas sobre $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$ presentan una diferencia importante con las crecidas sobre TiO_2/Pt : los difractogramas de RX muestran una disminución en la señal de fondo, debido a la reducción del material amorfo en las heteroestructuras. Adicionalmente, se observa una ligera prominencia en la señal, centrada alrededor de los 22° , correspondiente a las orientaciones (100) y (001) del PZT, así como la presencia de un pico de baja intensidad alrededor de los 37.5° que correspondería a la orientación (111) de la película ferroeléctrica (Figura 30).

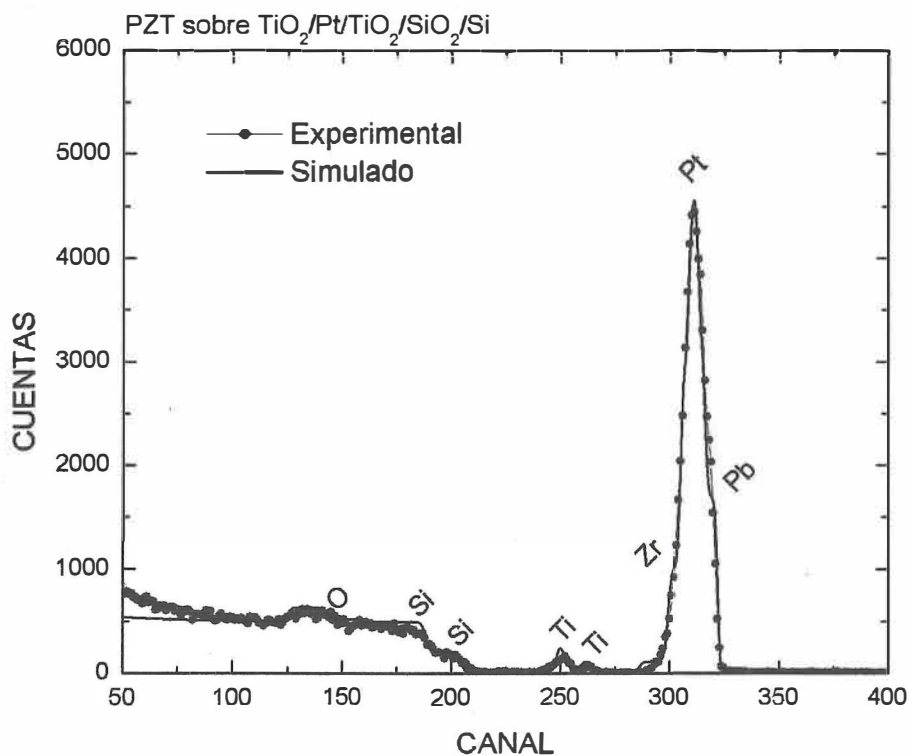


FIGURA 29. Espectro experimental y simulado de la heteroestructura PZT/ $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La simulación considera variaciones en la composición de la capa de PZT.

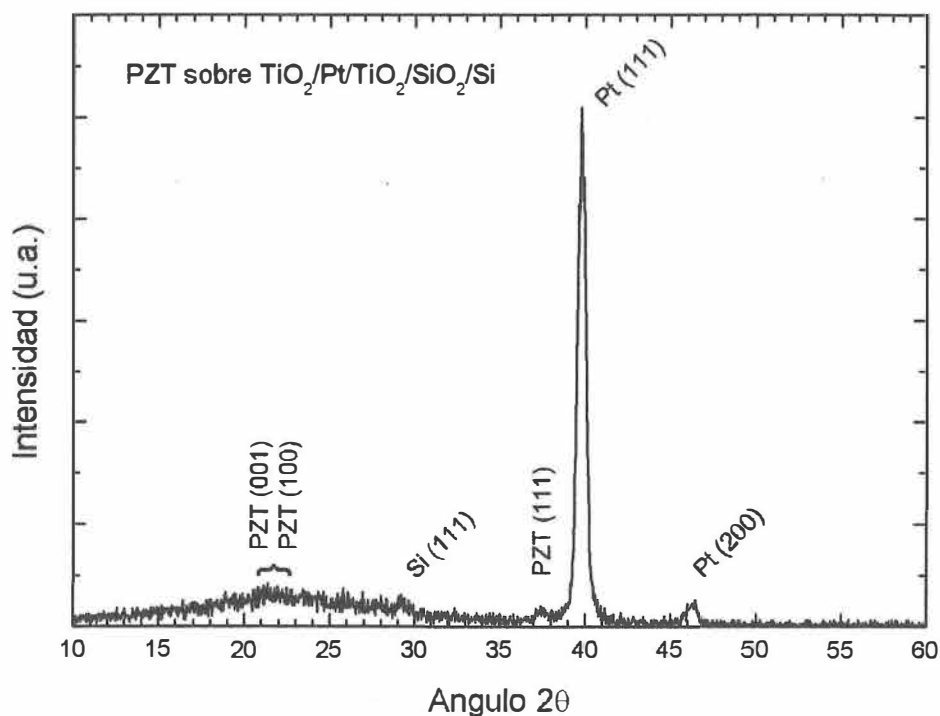


FIGURA 30. Barrido $\theta/2\theta$ de la heteroestructura PZT/TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si. La película presenta baja cristalinidad, con tendencia a las orientaciones (001), (100) y (111).

La caracterización ferroeléctrica de estas heteroestructuras reveló ciclos acostados, con polarizaciones remanentes entre los 2 y 3 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y campos coercitivos entre los 18 y 25 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$; un ejemplo de los ciclos típicos para este sistema se muestra en la Figura 31. Las curvas I vs. V (en una gráfica log – log) presentan dos regiones de comportamiento lineal con características distintivas: las rectas a voltajes bajos poseen pendientes cercanas a un valor de 1.5, en tanto que a altos voltajes las pendientes se incrementan a valores por arriba de 5; un ejemplo de las curvas obtenidas se muestra en la Figura 32.

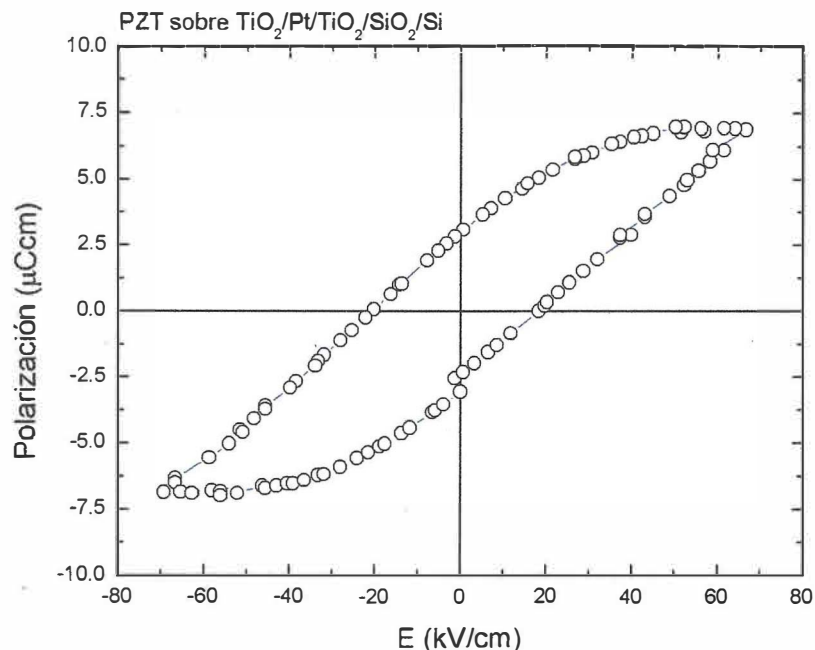


FIGURA 31. Medida de histéresis ferroeléctrica de la heteroestructura PZT/TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si. El ciclo es más acostado que los obtenidos para películas crecidas sobre los monocristales. Las polarizaciones remanentes máximas, a 3V, están entre los 2 y 3 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y los campos coercitivos por debajo de los 20 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

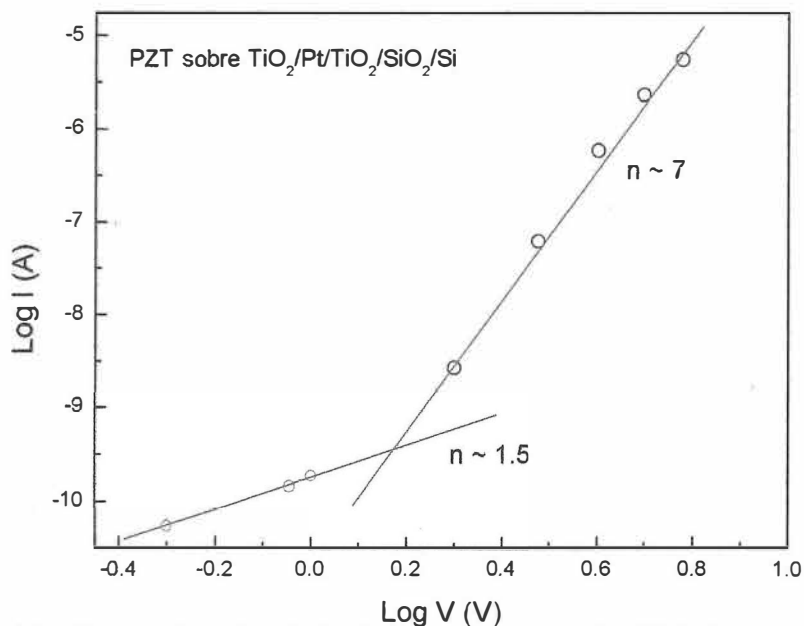


FIGURA 32. Curvas I vs V de la heteroestructura PZT/TiO₂/Pt /TiO₂/SiO₂/Si, mostrando los comportamientos a bajo y alto voltaje. El voltaje umbral en este caso es del orden de los 1.2 V.

5.2.3.2. PZT/LSCO

Con el uso del LSCO y de otros óxidos conductores se busca mejorar el acoplamiento, tanto estructural como eléctrico entre las capas ferroeléctricas y los materiales usados como sustratos y electrodos inferiores; también se desea mejorar la interfaz de contacto (disminución de esfuerzos y tensiones), promoviendo un mejor crecimiento de la capa ferroeléctrica ya que con esto se eliminan algunos fenómenos que se presentan con el uso de capas metálicas, que degradan las propiedades ferroeléctricas (acumulación de vacancias de oxígeno en la interfaz – incremento del campo despolarizante – fatiga). Para el desarrollo de esta parte del trabajo se utilizaron capas de LSCO (preparadas por E. Martínez, Posgrado en Física de Materiales, CICESE/UNAM), depositadas sobre sustratos monocristalinos de Si (111) oxidados y preparados con capas de $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$. Las condiciones de crecimiento de las películas de PZT sobre capas de LSCO son similares a las empleadas para el crecimiento sobre electrodos de TiO_2/Pt y se presentaron en la Tabla VI.

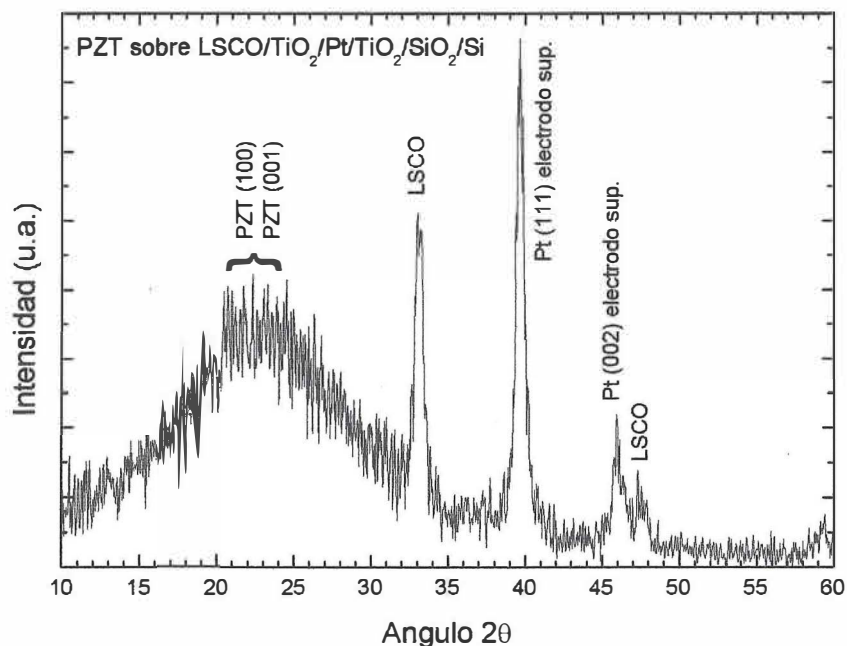


FIGURA 33. Barrido $\theta/2\theta$ de la heteroestructura PZT/LSCO/ $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La película presenta baja cristalinidad, con tendencia a las orientaciones (001) y (100).

La caracterización estructural realizada mediante DRX mostró una cristalización de la capa ferroeléctrica que aún no es completa, similar al de las capas crecidas sobre TiO_2/Pt , pero con una clara mejoría con este tipo de electrodo (Figura 33). Es evidente que se requiere mejorar la cristalinidad del ferroeléctrico a fin de optimizar sus propiedades. Los estudios de RBS de las heteroestructuras mostraron un buen acoplamiento entre la capa LSCO y el electrodo de $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$; sin embargo, de la simulación podemos establecer que en la interfaz de LSCO y PZT existe cierta actividad química, caracterizada por la interdifusión de algunos elementos, particularmente Pb y La (Figura 34). Los valores de los cocientes de concentración calculados desde este análisis son $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.3$ y $\text{Pb}/\text{O} = 0.31$.

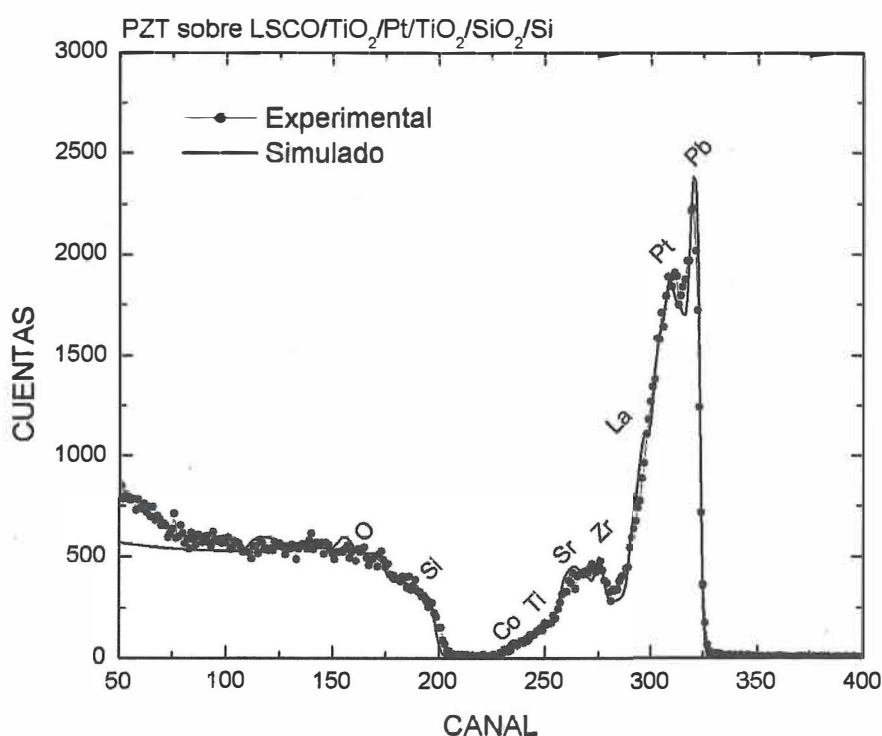


FIGURA 34. Espectro experimental y simulado de la heteroestructura PZT/LSCO/ TiO_2 / $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. La simulación considera variaciones en la composición de la capa de PZT, así como una capa de difusión entre el LSCO y el PZT.

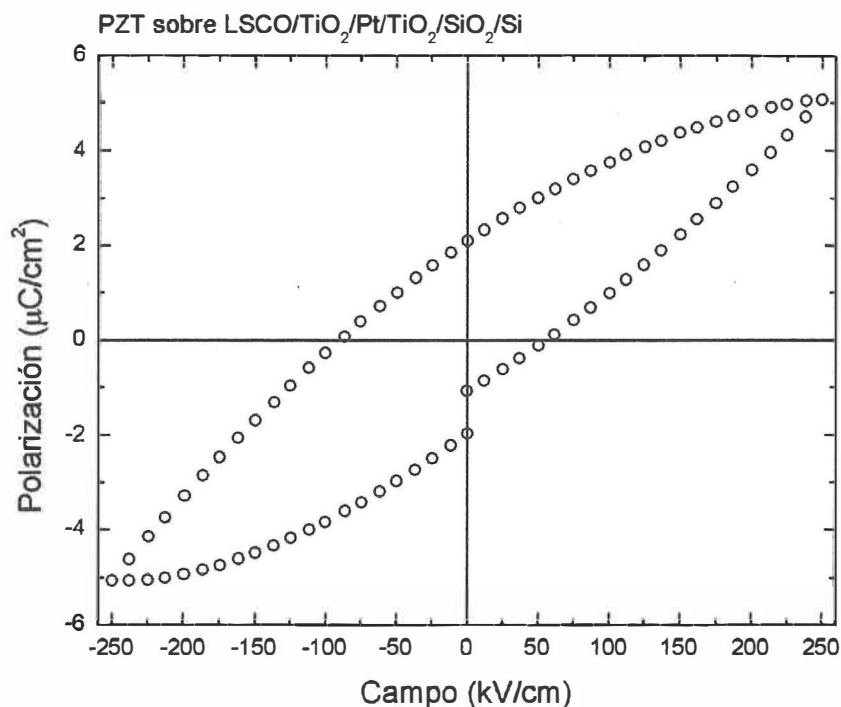


FIGURA 35. Medida de histéresis ferroeléctrica de la heteroestructura PZT/LSCO/TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si. El ciclo no muestra el comportamiento clásico, aunque tiende a saturar y las polarizaciones remanentes máximas, a 3V, están entre los 2 y 3 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Los campos coercitivos son relativamente altos, con valores por arriba de 70 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

La caracterización eléctrica se lleva a cabo en medidas de los lazos de histéresis ferroeléctrica y se completa con medidas I vs. V . Las medidas de los ciclos de histéresis muestran ciclos anchos, con tendencia a saturar, pero sin presentar la forma “clásica” de un ciclo ferroeléctrico (Figura 35). Las polarizaciones remanentes están dentro del orden de los 5 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, a un voltaje aplicado de 5V. Por su parte, la determinación de las curvas I vs. V permite distinguir dos comportamientos lineales diferentes para los regímenes de bajo y alto voltaje. Para voltajes bajos, las pendientes medidas tienen valores alrededor de 1, en tanto que para el régimen de alto voltaje las pendientes poseen valores alrededor de 2.5, en contraste con los valores de 1.5 y 7 obtenidos para ambos regímenes en las películas depositadas sobre los electrodos de TiO₂/Pt/TiO₂; los valores del voltaje umbral,

el cual delimita el paso de un régimen a otro, están entre los 2 y 3 voltios. Un ejemplo de las curvas I vs. V obtenidas se muestra en la Figura 36.

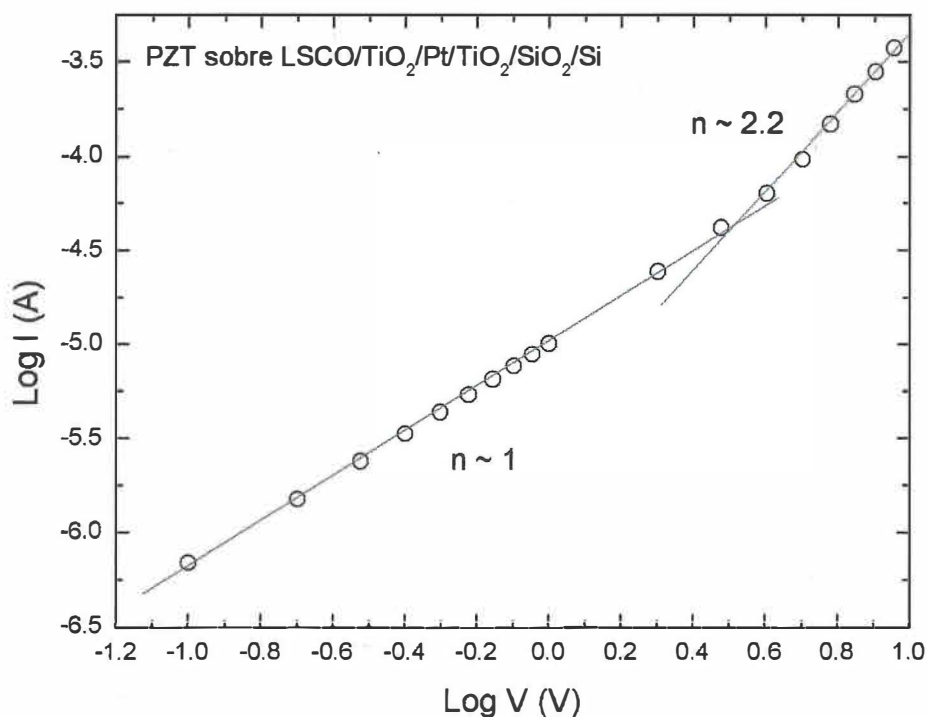


FIGURA 36. Curvas I vs V de la heteroestructura de la PZT/LSCO/TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si, mostrando los comportamientos a bajo y alto voltaje. El voltaje umbral en este caso es del orden de los 3 V.

5.3. Discusión de Resultados

Con base en el conjunto de resultados obtenidos y expuestos en la sección 5.2, en esta sección se pretende establecer las relaciones entre las propiedades cristalinas, morfológicas, de composición y ferroeléctricas, con el método de procesamiento. De esta manera, se busca establecer los alcances y limitaciones del trabajo realizado que, a su vez, permite hacer una evaluación de los posibles usos y aplicaciones de las películas crecidas.

Con todo esto se intenta cumplir con uno de los objetivos básicos de la llamada Ciencia de los Materiales: la descripción, estudio y comprensión de las relaciones que en un material guardan sus propiedades físicas, el método de preparación o procesamiento y los posibles usos que de él se quieran hacer.

5.3.1. Películas de PZT sobre monocristales

Para todos los casos de películas crecidas sobre los monocristales de SrTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ y LaAlO_3 , los patrones de DRX en barridos $\theta/2\theta$, mostrados en las figuras 19, 20 y 21 en la sección 5.2.2.1, muestran una textura cristalina en las películas, con una orientación preferencial de las cristalitas que la componen en su eje cristalográfico C perpendicular a la superficie del substrato. Con estos difractogramas se observa también que el valor calculado del parámetro de red C en las películas difiere ligeramente del obtenido para las cerámicas empleadas como blancos de erosión; la relación que guardan dichos ejes cumple con la desigualdad:

$$C_c > C_p \quad (13)$$

donde C_c es el valor del parámetro de red de la cerámica y C_p el valor del ese mismo parámetro en la película. Este dato es indicio del esfuerzo al que es sometida la estructura cristalina de la película a fin de acoplarse a los valores reticulares del substrato. El ensanchamiento de los picos de difracción en un barrido $\theta/2\theta$, como se mostró en la sección 4.2.1.1, se debe fundamentalmente a dos razones: al tamaño de los granos y a los esfuerzos con coherencia de largo alcance, los que se caracterizan por los llamados coeficientes de grano (K_G) y de esfuerzo (K_S). Los valores de estos coeficientes [Tabla VII, sección 5.2.2.1], que se obtienen del análisis de los datos de DRX, permiten establecer que el mejor ajuste entre los parámetros de red del PZT con el SrTiO_3 y el $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ genera una reducción en los esfuerzos con coherencia de largo alcance, en tanto que el mayor desajuste reticular que el PZT tiene respecto al LaAlO_3 se refleja en

un incremento de estos esfuerzos. En el caso de películas depositadas sobre STO y SNTO, el valor del coeficiente de esfuerzos de la red cristalina es ligeramente menor al reportado, al igual que el factor de deformación tetragonal $((C/C)-1)$ (Rossetti *et al.*, 1999). Adicionalmente a este hecho, debe ser considerado que la relajación de los esfuerzos o tensiones en un material ferroeléctrico, mecanismo que reduce su energía elástica, genera dominios de 90° que son sumamente difíciles de invertir, con lo que también podríamos esperar un efecto de los esfuerzos en el comportamiento de la inversión de la polarización, como se describió en la sección 2.1.1.

Por otro lado, los difractogramas de RX en barrido ω [Figura 23, sección 5.2.2.1], son una prueba de la baja dispersión en la dirección de los ejes C en las cristalitas que forman las películas respecto de la normal a la superficie del sustrato. En general es aceptado que valores de la anchura medida a la mitad de la altura de los picos (FWHM) por debajo de 1.5° son aceptables para películas que se presumen epitaxiales.

Con la discusión anterior se propone que, bajo las condiciones de depósito establecidas en esta tesis y presentadas en la Tabla V de la sección 5.2.1, se ha obtenido el crecimiento epitaxial en las películas depositadas sobre sustratos cristalinos de SrTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ y LaAlO_3 . La verificación de esta hipótesis se logró mediante el análisis de los difractogramas de RX en barrido ϕ , descrito en la sección 4.2.1.1. El barrido del ángulo ϕ de 0° hasta 360° del plano (202) revela sólo picos que están espaciados 90° unos respecto de los otros [Figura 24, sección 4.2.1.1]. Desde la geometría del análisis [sección 4.2.1.1] se establece que el eje cristalográfico C contenido en el plano (202) del PZT está orientado de forma paralela a la dirección del eje cristalográfico C del sustrato; es decir, las películas también poseen una correcta orientación de las cristalitas en los planos cristalinos que no son paralelos al plano de la superficie del sustrato. De los análisis de DRX se concluye que entre la película y el sustrato existen las siguientes relaciones cristalinas:

[001] PZT || [001] Substrato

[100] PZT || [100] Substrato

Si bien algunos autores (Cao *et al.*, 1997; Cho, 1999; Nagarajan *et al.*, 1999) reportan el crecimiento de películas epitaxiales de PZT sobre sustratos de STO y LAO, no hay reportes previos que prueben el crecimiento epitaxial sobre SNT0 y menos aún cuando se emplea un proceso de elaboración de películas delgadas como el desarrollado en esta tesis.

También se observa un efecto de textura en la estructura de granos caracterizada mediante los estudios de microscopía de fuerza atómica y de microscopía electrónica de barrido [sección 5.2.2.2]. Como lo muestran las Figuras 26 y 27, se puede establecer que la temperatura de depósito y la presión de oxígeno influyen de forma importante, tanto en la morfología de los granos como en las características de la superficie. Si bien los efectos son contrarios, es decir mientras que un incremento de temperatura elimina la textura de los granos, un incremento en la presión de oxígeno la promueve. Se propone que la razón de estas condiciones tiene su origen en lo que ocurre con el Pb. Desde el punto de vista térmico, las condiciones difieren de las establecidas para el crecimiento de óxidos superconductores (Poppe *et al.*, 1998; Blanco, 1995) debido a la alta volatilidad y movilidad del plomo, problemas bien reconocidos en los sistemas ferroeléctricos que contienen este elemento. Por ello, se hacen necesarios depósitos a temperaturas relativamente bajas, en un margen que permita reducir las pérdidas de plomo pero que a su vez asegure una correcta cristalización de la película. Si bien, en la literatura existen diversos reportes en donde se obtienen películas aún a temperaturas alrededor de los 300°C, éstas se deben someter a tratamientos térmicos posteriores al depósito por arriba de los 600°C, a fin de asegurar su correcta cristalización (Ha *et al.*, 1999). Sin embargo, no se obtiene ni la morfología granular ni las características de superficie de las películas preparadas en este trabajo.

Como se mencionó, el otro factor determinante en las características estructurales y morfológicas de las películas lo constituye el oxígeno. Se ha probado que en el crecimiento de óxidos superconductores, que la alta presión durante el depósito permite generar una zona cercana a la superficie de sustrato con una alta presión parcial de oxígeno que asegura la correcta oxidación de los elementos que forman la película (Giratá *et al.*, 1994; Mukhortov *et al.*, 1998); además, permite reducir el efecto de bombardeo de la película por partículas energéticas que provienen del blanco (efecto conocido como reerosión), responsable de generar diversos fenómenos indeseables en las películas como: poros y huecos, disociación de componentes, baja tasa de depósito, etc. Los resultados del análisis de RBS confirman estas hipótesis ya que los cálculos de los cocientes de concentración [Tabla IX, sección 5.2.2.3] muestran valores para los elementos que forman la película muy próximos a los estequiométricos. Con estos resultados se infiere que la alta presión de oxígeno usada durante el proceso de crecimiento de la película, controla de forma particular la pérdida de plomo durante la evaporación, transporte y condensación en la superficie del sustrato del material erosionado, hecho que confirma las observaciones hechas por Mukhortov y colaboradores en sus estudios del plasma durante el depósito de materiales ferroeléctricos (Mukhortov *et al.*, 1998).

Por otra parte, los resultados de RBS permiten establecer las siguientes aseveraciones:

- Si bien se logró tener buen control sobre la concentración de los elementos que forman la película, los datos experimentales revelan cierto grado de migración del plomo hacia los sustratos; la migración del plomo es simulada en los espectros de RBS como una capa intermedia entre la película y el sustrato, como se mostró en la Tabla VIII (sección 5.2.2.3).
- Para el caso de películas crecidas sobre STO y SNT0 no hay indicios de migración de elementos del sustrato hacia la película.

- En películas crecidas sobre LAO hay una doble migración: la de La hacia la película y la de Pb hacia el sustrato.

Estos hechos pueden explicarse como un efecto generado por la temperatura de depósito empleada; si bien se ha establecido que el proceso de erosión iónica a altas presiones de oxígeno requiere altas temperaturas de depósito, para el depósito de PZT se usaron temperaturas por debajo de los 600°C a fin de reducir la evaporación de Pb, pero que al parecer son lo suficientemente altas para generar una zona de difusión entre la película y el sustrato; además, hay que considerar los tiempos de depósito requeridos para el crecimiento de las películas, de alrededor de 4 horas, durante los cuales el sistema película – sustrato está expuesto a tales temperaturas. Sin embargo, se encontró que una reducción de la temperatura de depósito por debajo de los 500°C no permite obtener películas con las propiedades cristalinas adecuadas.

Adicionalmente, las simulaciones de los espectros de RBS permiten establecer que los espesores de la capa ferroeléctrica son del orden de los 50 nm, en tanto que los valores obtenidos mediante medidas con el perfilómetro son de 80 a 100 nm. Esta diferencia se explica por la forma en que se hacen ambas medidas y las consideraciones que se suponen al realizar la simulación de los espectros de RBS. Por un lado, el perfilómetro realiza la medida sobre el escalón que forma uno de los bordes de la película recorriendo una línea recta que puede llegar a medir 5 mm de longitud, en tanto que el punto donde incide el haz de partículas para en el análisis de RBS tiene sólo algunas fracciones de milímetro de diámetro. Por otra parte, el programa para la simulación de los espectros de RBS supone que las muestras son homogéneas en densidad, por lo que no hay forma de considerar variaciones de esta propiedad para el cálculo de los espesores.

Los ciclos de histéresis ferroeléctrica medidos en la heteroestructura SNT0/PZT/Pt [Figura 30, sección 5.2.2.4] son simétricos, con valores de la polarización remanente y del campo coercitivo dentro de los reportados para el PZT (Lee y Lai, 2002). Si bien

podría esperarse que, de acuerdo con las características cristalinas y de composición de las películas, los ciclos presentasen mejores características en la histéresis ferroeléctrica, se deben considerar algunos factores que influyen en la forma de los ciclos y que fueron descritos en la sección 2.2. Del análisis de la Figura 30, algunos de los factores que pueden afectar el comportamiento de la inversión de la polarización se discuten a continuación:

1. Ya que los ciclos presentan una ligera inclinación, es decir se encuentran ligeramente “acostados”, fenómeno que ha sido asociado a la presencia de una capa dieléctrica en serie con la capa ferroeléctrica [sección 2.2.1.2], puede decirse que la capa de difusión encontrada en la interfaz entre el sustrato y la película mediante los análisis de RBS está jugando el papel de esa capa dieléctrica de baja permitividad.
2. Si bien los valores de la polarización remanente y del campo coercitivo están dentro de los reportados para el PZT, no son los mejores probablemente debido a la influencia de las propiedades cristalinas reveladas por los análisis de DRX. Como se aseveró anteriormente, si se acepta que las películas están sometidas en cierto grado a los llamados esfuerzos con coherencia de largo alcance, estos esfuerzos necesariamente introducen un incremento en la energía elástica de la película, promoviendo un estado de inestabilidad del ferroeléctrico. A fin de disminuir la energía elástica, se generan dominios ferroeléctricos de 90° , que tienen la característica de ser de difícil inversión, por lo que un efecto esperado de la presencia de tales dominios sería la reducción de los valores de la polarización remanente así como un incremento en el valor del campo coercitivo. Se observan ambos comportamientos en las películas.
3. Finalmente, se deben considerar los efectos del espesor y del tamaño de grano en las características de los ciclos de histéresis ferroeléctrica. Como se describió en la sección 2.2 para películas con espesores por debajo de los 100 nm, se considera que estas poseen una estructura de bandas completamente dobladas, por lo que el valor

del campo coercitivo está en función del espesor de la película; en general se acepta que con la reducción del espesor el valor del campo coercitivo se incrementa. Un efecto similar se presenta con el tamaño de grano; cuando el tamaño de grano es comparable con el espesor de la película el efecto sobre la permitividad (y por ende sobre la capacitancia y sobre la polarización), debe ser considerado. Los resultados obtenidos para los valores de polarización remanente y campo coercitivos son consistentes con los esperados para películas delgadas con espesores por debajo de los 100 nm (Sudhama *et al.*, 1994; Vélú y Rèmies, 1999) en la que se consideran el efecto del tamaño de grano así como del espesor de la película.

5.3.2. Películas de PZT sobre capas conductoras

Algunos de los aspectos más sobresalientes de los datos obtenidos en la caracterización estructural, química y eléctrica de las heteroestructuras PZT/TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si, PZT/Pt/TiO₂/SiO₂/Si y PZT/LSCO/TiO₂/Pt /TiO₂/SiO₂/Si son los siguientes:

- Al realizar una comparación entre las características estructurales y de composición, obtenidas mediante los análisis de DRX y RBS, de las películas crecidas sobre los monocristales [Figuras 19, 20, 21, 28 y 29] con las crecidas sobre las primeras dos heteroestructuras arriba mencionadas [Figuras 31 y 32, sección 5.2.3.1], resaltan de forma clara varias diferencias. Si bien, el sistema TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si posee buenas características en su estructura, composición e interfaces, la película que crece sobre él no repite estas características. Las películas presentan cristalinidad muy deficiente y una fuerte inhomogeneidad en la distribución de sus elementos. Estas características tienen su origen en la reducción de la temperatura de depósito hecha en este caso para el crecimiento de la capa ferroeléctrica. La reducción de la temperatura de depósito fue necesaria ya que si se usan la temperatura y tiempo de depósito empleados en el crecimiento de las películas sobre los monocristales, la estructura TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si sufre serias alteraciones en su morfología. Por consecuencia, las

características estructurales y de composición mostradas por las películas crecidas sobre estas heteroestructuras, se reflejan de forma substancial las propiedades ferroeléctricas.

- Los ciclos de histéresis medidos en las heteroestructuras PZT/TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si presentan una reducción en la polarización remanente respecto de las obtenidas en películas sobre los monocristales, aunque con campos coercitivos muy próximos a los que se presentan en éstas. La reducción en los valores de la polarización remanente puede asociarse a la pérdida de cristalinidad de las películas, que reduce el tamaño de los cristales y por ende de los vectores de polarización, así como por la existencia de material que no presenta la composición deseada y que, en el mejor de los casos, se comporta como un dieléctrico de baja permitividad, como lo sugiere la inclinación de los ciclos de histéresis.
- En el análisis de las propiedades de transporte, realizado mediante la obtención de las curvas $I(V)$ se desprende que, si bien se reconocen dos regímenes de conducción, el fenómeno que controla las corrientes de fuga no puede ser asociado a un mecanismo en particular. Se requiere mejorar las características estructurales y de composición de estas películas para realizar nuevas medidas a fin de intentar discernir los mecanismos dominantes en el proceso de conducción.
- Para el caso de películas crecidas sobre una capa del óxido conductor LSCO [sección 5.2.3.2], previamente depositado sobre la estructura TiO₂/Pt/TiO₂/SiO₂/Si, los resultados son substancialmente diferentes. Los análisis de DRX hechos en estas heteroestructuras muestran una aparente mejor cristalización de la capa de PZT, aunque aún no es posible asociarla a una sola orientación cristalina. Los análisis de RBS de la heteroestructura muestran la presencia de algunos problemas de difusión en la interfaz, tanto entre la capa de LSCO con el TiO₂/Pt como con la capa de PZT. Este hecho puede ser el origen de las características estructurales observadas en las

capas de PZT, así como de la inhomogeneidad en la distribución de los elementos que forman la película de PZT.

- En consecuencia, los ciclos de histéresis observados en la heteroestructura PZT/LSCO $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ difieren de los medidos en las películas crecidas tanto sobre los monocristales como sobre la estructura $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, aunque los valores para la polarización remanente y el campo coercitivo son similares a los obtenidos en el último caso. Sin embargo, es de resaltar que las curvas $I(V)$ revelan un comportamiento en la conducción que es claramente asociado a la teoría de las llamadas corrientes limitadas por las cargas espaciales (SCLC, descrita en la sección 3.2). Se muestran claramente dos regímenes de conducción, uno que es óhmico para voltajes por debajo de los 2 V y otro por arriba de los 3 V que se ajusta a lo predicho por la SCLC desarrollada por Scott y colaboradores (Scott, 1991; Melnick *et al.*, 1992; Scott, 1998) y verificada en películas de PZT sobre otros óxidos conductores (Krupanidhi *et al.*, 1996).

VI. CONCLUSIONES

En la primera parte de este capítulo se presentan las conclusiones generales que surgen de la presentación y discusión de los resultados hecha en el capítulo anterior. Se organizan siguiendo la misma secuencia adoptada para la presentación de los resultados y que se trató de respetar en la sección de discusiones.

En la segunda parte, se presentan las perspectivas del trabajo, resaltando los puntos abiertos planteados así como las posibles líneas de investigación que tendrían como punto de partida esta tesis.

6.1. Conclusiones

Los puntos principales que se concluyen del trabajo realizado en el crecimiento y caracterización de películas delgadas del sistema $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ mediante la técnicas de erosión iónica rf a altas presiones de oxígeno, son los siguientes:

- Se ha probado que la técnica de erosión iónica a altas presiones de oxígeno, utilizada para el crecimiento de películas delgadas de óxidos superconductores, es una opción viable para el crecimiento de películas delgadas del óxido ferroeléctrico PZT, objeto de estudio de este trabajo.
- Son parámetros críticos de la técnica de erosión iónica a altas presiones de oxígeno las condiciones de temperatura, presión de oxígeno, potencia de trabajo y distancia blanco - substrato; los valores para estas condiciones determinadas en esta tesis permiten el crecimiento epitaxial de películas de PZT sobre substratos monocristalinos de SrTiO_3 , $\text{Sr}(\text{Nb})\text{TiO}_3$ y LaAlO_3 .

- Las relaciones de epitaxia entre la película y el sustrato, determinadas mediante los análisis de DRX en barridos $\theta/2\theta$, ω y ϕ , son:

$$[001]\text{PZT} \parallel [001]\text{Sustrato}, \quad [100]\text{PZT} \parallel [100]\text{Sustrato}$$

- La dispersión en la orientación cristalina revelada mediante el cálculo de FWHM, es asociada a la distorsión estructural de la película originada por el desajuste reticular entre los parámetros de red del sustrato y la película. Una forma de considerar el efecto de esta distorsión es la presencia de los esfuerzos con coherencia de largo alcance, los que presentan un valor menor en los sistemas PZT/Sr(Nb)TiO₃ y PZT/SrTiO₃.
- Mediante los estudios de AFM y SEM se determinó el efecto que la temperatura y presión de oxígeno tienen sobre la distribución del tamaño de grano y sobre la textura de la superficie. Este efecto es similar al observado en películas de óxidos superconductores, aunque, por razones obvias, las temperaturas difieren por varias decenas de grados. Es claro el papel que la presión de oxígeno juega en la homogeneización del tamaño de grano, así como en la reducción de la rugosidad de la superficie.
- Los estudios de RBS permiten concluir que las heteroestructuras crecidas presentan excelentes características estructurales, la capa ferroeléctrica presenta buena distribución en sus componentes con la evidencia de una interacción química en la interfaz con el sustrato, que puede, sin embargo, ser controlada mediante la reducción de la temperatura de depósito sin sacrificar las características estructurales. Las mejores características se encontraron en las estructuras PZT/Sr(Nb)TiO₃ y PZT/SrTiO₃, a pesar de una ligera difusión de Pb desde la película hacia el sustrato. Los espesores calculados mediante esta técnica presentaron valores promedio de 50 nm. Otro resultado importante

obtenido desde los estudios de RBS es el control sobre la concentración de Pb en las películas, efecto que se asocia a la presión de oxígeno empleada durante la erosión y depósito de la película.

- Los ciclos de histéresis ferroeléctrica (inversión de la polarización) obtenidos de la estructura PZT/Sr(Nb)TiO₃ revelan un comportamiento ferroeléctrico del sistema, con polarizaciones remanentes del orden de $12\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ y campos coercitivos del orden de los $50\text{kV}\cdot\text{cm}$; estos valores cumplen en principio con los requerimientos necesarios para algunas de las aplicaciones de las películas ferroeléctricas.
- Del análisis de los ciclos de histéresis se concluye, adicionalmente, que factores como la capa de difusión de Pb en la interfaz de la película con el sustrato, la existencia de esfuerzos reticulares, así como los valores del espesor y del tamaño de grano ejercen una influencia tanto sobre la forma del ciclo de histéresis, como sobre los valores de los parámetros involucrados, es decir, sobre la polarización remanente y el campo coercitivo. Esta influencia se da de forma especial en los mecanismos de formación e inversión de dominios ferroeléctricos en cada uno de los granos que forman la película.
- Del análisis de los resultados obtenidos en el crecimiento de películas delgadas de PZT sobre capas conductoras del tipo TiO₂/Ti y LSCO, ambas depositadas sobre sustratos monocristalinos de Si, se pueden obtener las siguientes conclusiones:
 - Queda demostrado que el proceso de erosión iónica a altas presiones de oxígeno tiene ciertas limitaciones para el crecimiento de películas ferroeléctricas sobre las capas conductoras empleadas en esta tesis.

- Las películas crecidas presentan deficiencias en la cristalización, homogeneidad química, características de interfaz y características de inversión de la polarización.
- Tales deficiencias pueden ser asociadas las condiciones de crecimiento empleadas, particularmente a las temperaturas de depósito relativamente altas y a los tiempos de depósito prolongados.
- A pesar de estos inconvenientes, los resultados obtenidos en la medición de los ciclos de histéresis en películas crecidas sobre el óxido conductor LSCO son alentadores y no se deben hacer a un lado. Los análisis de las características de transporte, permiten corroborar los reportes existentes en la bibliografía sobre el comportamiento de las corrientes de fuga medidas a través de una unión en la que se ponen en contacto un material ferroeléctrico como el PZT y un óxido conductor como el LSCO. Los datos obtenidos confirman que los mecanismos de conducción están controlados por una capa de cargas espaciales que se acumulan en las interfaces de la película con el electrodo, proceso descrito por la llamada teoría de corrientes de fuga limitadas por cargas espaciales.

6.2. Perspectivas

Actualmente, el estado que guarda la investigación en el campo de las películas delgadas ferroeléctricas presenta enormes retos para los años venideros. Si bien, gran parte del interés en estos materiales radica en sus aplicaciones en el área de la electrónica y en particular en el de las memorias ferroeléctricas, no deben descartarse las otras propiedades que acompañan al fenómeno de la ferroelectricidad en un material y que abren diversas áreas de uso potencial. Desde este punto de vista, los estudios que de estos materiales se realicen durante los próximos años se deben enfocar a la explotación de las propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y piroeléctricas de los materiales en forma de películas delgadas, tanto a nivel de ciencia básica como aplicada.

Dentro de tal visión, esta tesis establece bases sólidas para el crecimiento de películas delgadas del sistema ferroeléctrico PZT, mediante una técnica de erosión iónica a altas presiones de oxígeno. El proceso mostrado en este trabajo permitió la obtención, bajo condiciones cuidadosamente establecidas y controladas, de películas delgadas sobre sustratos cristalinos de PZT/Sr(Nb)TiO_3 y PZT/SrTiO_3 , las que presentaron características estructurales, de composición y ferroeléctricas muy cercanas a las óptimas.

Las películas, así obtenidas, constituyen excelentes muestras para la realización de estudios del fenómeno de la ferroelectricidad y de cómo influyen condiciones tales como el tipo de sustrato, espesor, estructura cristalina, estructura de granos, tipo de electrodo, condiciones de depósito, etc. Además de plantear la posibilidad de estudiar como influyen estas condiciones en otros fenómenos fundamentales para el entendimiento de la ferroelectricidad, tales como el fenómeno de fatiga, las corrientes de fuga y la inversión de dominios.

En forma particular, los problemas que quedan abiertos a la continuación de este trabajo y que se proponen sean estudiados al detalle en investigaciones posteriores son:

- Profundizar en el esclarecimiento y comprensión de la relación existente entre la presión de oxígeno y las características estructurales de las películas,
- Reducir el fenómeno de difusión en las interfaces película – sustrato y película – electrodo; optimizar las características estructurales y de composición del óxido conductor LSCO.
- Continuar los estudios de las propiedades de transporte de las heteroestructuras crecidas en este trabajo, es particular de los sistemas PZT/Sr(Nb)TiO_3 y $\text{PZT/LSCO/SiO}_2/\text{Si}$. Estudio de los datos de corrientes de fuga, capacitancia contra voltaje, fatiga y envejecimiento.

- Extender la técnica y el proceso desarrollado en esta tesis al PZT en otras concentraciones de Zr y Ti, así como a otros sistemas ferroeléctricos de interés por ejemplo el $(\text{Pb,Sr})\text{TiO}_3$ (PST).
- Aplicar el conocimiento generado en la integración y estudio de heteroestructuras del tipo ferroeléctrico - óxidos superconductor, ya que ambos materiales han mostrado ser compatibles con la técnica de altas presiones de oxígeno.
- Ya que el PZT es el material piezoeléctrico por excelencia y con un fuerte desarrollo actual por sus aplicaciones en MEM's (micro máquinas electromecánicas, por sus siglas en inglés), se habrá todo un campo de estudio de las propiedades piezoeléctricas y sus relaciones con el método de procesamiento desarrollado en esta tesis.

LITERATURA CITADA.

Artl, G., Henning, D. y de With, G. 1985. "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics". *J. Appl. Phys.* **58** (4): 1619-1625 p.

Batra, I. y Silverman, B. 1972. "Thermodynamic stability of thin ferroelectric films". *Solid State Commun.* **11** (1): 291-294 p.

Blanco, O. 1995. "Películas Delgadas de Óxidos Cerámicos Superconductores". Fac. de Ciencias, Tesis. UNAM. México. 88 pp.

Blanco, O., Heiras J., Flores M. y Prieto P. 1997. "System for Deposition of Ceramic Superconducting Thin Films". *Inst. and Development* **4** (1): 49-55 p.

Cao, L., Xu, Y., Zhao, B., Guo, L., Li, L., Xu, B., Zhang, Y., Chen, H., Zhu, A., Mai, Z., Fu, F. y Li, X. 1997. "A structural investigation of high-quality epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films". *Phys. D: Appl. Phys.* **30**: 1455-1458 p.

Cao, W. y Randall, C. 1996. "Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials". *J. Phys. Chem. Solids* **57** (10): 1499-1505 p.

Carroll, K., Pond, J., Chrisey, D., Horwitz, J., Leuchtner, R. y Grabowki, K. 1993. "Microwave measurement of the dielectric constant of $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films". *Appl. Phys. Lett.* **62** (15): 1845-1847 p.

Chen, H. y Lee, J. 1998. "Electron trapping process in ferroelectric lead-zirconate-titanate thin-film capacitors". *Appl. Phys. Lett.* **73** (3): 309-311 p.

Chen, H., Lan, J., Chen, J. y Lee J. 1996. "Time-dependent and trap-related current conduction mechanism in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films". *Appl. Phys. Lett.* **69** (12): 1713-1715 p.

Cho, C. 1999. "Heteroepitaxial growth and switching behaviors of PZT(53/47) films on LaNiO_3 -deposited LaAlO_3 and SrTiO_3 substrates". *Materials Sci. and Engineering B* **64**: 113-117 p.

Cho, C., Lee, W., Yu, B. y Kim B. 1999. "Dielectric and ferroelectric response as a function of annealing temperature and film thickness of sol-gel deposited $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin film". *J. Appl. Phys.* **86** (5): 2700-2711 p.

Chu, W., Mayer, J. y Nicolet M. 1978. "Backscattering Spectrometry", Academic Press, Nueva York. Primera edición. 384 pp.

Colla, E., Taylor, D., Tagantsev, A. y Setter N. 1998. "Discrimination between bulk and interface scenarios for the suppression of the switchable polarization (fatigue) in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films capacitors with Pt electrodes". *Appl. Phys. Lett.* **72** (19): 2478-2480 p.

Damjanovic, D. 1998. "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric of ferroelectric thin films and ceramics". *Rep. Prog. Phys.* **6**: 1267-1324 p.

Desu, S., Peng, C., Kammerdiner, L. y Schuele, P. 1990. "Size effects in sputtered PZT thin films". *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **200**: 319 p.

Dumin, D., Maddux, J., Scott, R. y Subramoniam R. 1994. "A model relating wearout to breakdown in thin film oxides". *IEEE Trans. Electron Devices* **41** (9): 1570-1580 p.

Evans, J. 1998. "RT66A Standardized Ferroelectric Test System V2.1 Operating Manual". Radiant Technologies Inc., Cap. 7: 32-39 p.

Fork, D. y Anderson, G. 1993. "Epitaxial MgO on $\text{GaAs}(111)$ as a buffer layer for z-cut epitaxial lithium niobate". *Appl. Phys. Lett.* **63** (8): 1029-1031 p.

Fujisaki, Y., Kusida-Abdelghafar, K., Shimamoto, Y. y Miki, H. 1997. "The effects of the catalytic nature of capacitor electrodes on the degradation of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films during reductive ambient annealing". *J. Appl. Phys.* **82** (1): 341-344 p.

Giratá, D., Rojas, Y., Bacca, E., Chacon, M., Lopera, W., Prieto, P. y Herias J. 1994. "Plasma characterization of a high-pressure dc sputtering system used for the *in situ* preparation of high- T_c superconducting thin films". *Solid State Comm.* **9** (9): 539-542 p.

Grabow, M. y Gilmer G. 1988. "Thin film growth modes, wetting and clusters nucleation". *Surf. Sci.* **194** (3): 333-346 p.

Ha, S., Kim, D., Park, H. y Kim, T. 1999. "Crystallization and ferroelectric behavior of sputter deposited PZT using a target containing excess Pb and O contents". *Thin Solid Films* **355-356**: 525-530 p.

Hayashi, T., Oji, N. y Maiwa, H. 1994. "Film thickness dependence of dielectric properties of BaTiO_3 thin films prepared by sol-gel method". *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (9B): 5278-5280 p.

Hu, H. y Krupanidhi S. 1994. "Current-voltage characteristics of ultrafine-grained ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films". *J. Mater. Res.* **9** (6): 1484-1498 p.

Jaffe, B., Cook, W.R. y Jaffe, H. 1971. "Piezoelectric Ceramics". Academic Press. Primera edición. Londres. 317 pp.

Jaffe, B., Roth, R.S. y Marsullo S. 1954. "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics". J. Appl. Phys. **25** (6): 809-810 p.

Jaffe, H. 1958. "Piezoelectric ceramics". J. Am. Ceram. Soc. **41** (11) part II: 494-498 p.

Kim, T., Park, H. y Jin I. 1998. "The effect of interfacial state on electrical properties of PZT-electrode system for applying to nonvolatile memory devices". Surf. and Coat. Tech. **100-101** (1-3): 229-233 p.

Krupanidhi, S., Hu, H. y Fox, G. 1996. "Ferroelectric Thin Films". En: C.P. de Araujo, J.F. Scott y G. Willems (ed.). "*Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*". Gordon and Breach, Amsterdam, 427-470 pp.

Kundu, T. y Lee, J. 2000. "Thickness-dependent electrical properties of Pb(Zr, Ti)O₃ thin film capacitors for memory device Applications". J. Electrochem. Soc. **147** (1): 326-329 p.

Lakeman, Ch. y Payne D.A. 1994. "Apparent thickness effect on properties of ferroelectric PZT thin layers". Ferroelectrics **152**: 145-150 p.

Law, C., Tong, K., Li, J., Li, K. y Poon, M. 1999. "Effect of oxygen content and thickness of sputtered RuO_x electrodes on the ferroelectric and fatigue properties of sol-gel PZT thin films". Thin Solid Films **354** (1-2): 162-168 p.

Lee, E., Park, J., Lee, J. y Lee, J. 1997. "Influence of annealing on the ferroelectric properties of Pt/Pb(Zr,Ti)O₃/Pt thin film capacitors". Thin Solid Films **310** (1-2): 327-331 p.

Lee, E., Wouters, D., Willems, G. y Maes, H. 1996. "Voltage shift and deformation in the hysteresis loop of Pb(Zr,Ti)O₃ thin film by defects". Appl. Phys. Lett. **69** (9): 1223-1225 p.

Lee, J. y Lai, B. 2002. "The electrical properties of high-dielectric-constant and ferroelectric thin films for very large scale integrated circuits". En: H.S. Nalwa (ed.), "*Handbook of Thin Films Materials*", vol. 3: Ferroelectric and Dielectric Thin Films. Academic Press, Nueva York, 2-94 p.

Lijima, K., Takayama, R., Tomita, Y. y Ueda I. 1986. "Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films". J. Appl. Phys. **60** (8): 2914-2919 p.

Lines, M. y Glass, A. 1979. "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials". Clarendon Press. Primera edición. Oxford. 680 pp.

Maeder, T., Muralt, P. y Sagalowicz L. 1999. "Growth of (111)-oriented PZT on RuO₂(100)/Pt(111) electrodes by in-situ sputtering". *Thin Solid Films* **345** (2): 300-306 p.

Mayer, M. 2002. SIMRA Software V5.0, Max Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Alemania.

Melnick, B., Scott, J.F., Paz de Araujo, C. y McMillan, L. 1992. "Thickness dependence of d.c. leakage current in lead zirconate-titanate (PZT) memories". *Ferroelectrics* **135**: 163-168 p.

Mihara, T., Watanabe, H. y Paz de Araujo, C. 1994. "Characteristics change due to polarization fatigue of sol-gel ferroelectric Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ thin-film capacitors". *Jpn J. Appl. Phys.* **33** (9B): 5281-5286 p.

Miller, S., Nasby, J., Schwank, J., Rodgers, M. y Dressendorfer P. 1990. "Device modeling of ferroelectric capacitors". *J. Appl. Phys.* **68** (12): 6463-6471 p.

Moazzami, R., Hu, C. y Shepherd, W.H. 1992. "Electrical characteristics of ferroelectric PZT thin films for DRAM applications". *IEEE Trans. Electron Devices* **39** (9): 2044-2049 p.

Mönch, W. 1994. "Metal-semiconductor contacts: electronic properties". *Surface Science* **299-300**: 928-944 p.

Mukhortov, V., Tolmachev, G., Golovko, Y. y Mashchenko A. 1998. "Mechanism of the rf sputtering of mixed oxides". *Technical Physics* **43** (9): 1097-1101 p.

Nagarajan, V., Jenkins, I., Alpay, S., Li, H., Aggarwal, S., Salamanca-Riba, L., Roytburd, A. y Ramesh, R. 1999. "Thickness dependence of structural and electrical properties in epitaxial lead zirconate titanate films". *J. Appl. Phys.* **86** (1): 595-602 p.

Nakamura, T., Nakao, Y., Kamisawa, A. y Takasu, H. 1995. "Electrical properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin film capacitors on Pt and Ir electrodes". *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (9B): 5184-5187 p.

Osorio, J., Saldarriaga, F., Pérez, F. y Prieto P. 2002. "Ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films grown by rf magnetron sputtering". *Abstracts Book, Pan American Science Institute, Rosario, Arg.:* 12 p.

Poppe, U., Schubert, J., Arons, R., Evers, W., Freiberg, Ch., Reichert, W., Schmidt, K., Sybertz, W. y Urban, K. 1988. "Direct production of crystalline superconducting thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by high-pressure oxygen sputtering". *Solid State Comm.* **66** (6): 661-665 p.

Robels, U., Calderwood, J. y Arlt, G. 1995. "Shift and deformation of the hysteresis curve of ferroelectrics by defects: An electrostatic model". *J. Appl. Phys.* **77** (8): 4002-4008 p.

Roberts, S. 1947. "Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate". *Phys. Rev.* **71** (12): 890-895 p.

Rodriguez, J., Schubert, J., Poppe U., Trithaveesak, O., Szot, K., Buchal, Ch., Kohlstedt, H. y Waser R. 2002. "Structural and ferroelectric properties of epitaxial $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ and BaTiO_3 thin films prepared on $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (100) substrates". *Mat. Res. Symp. Proc.* **668**: C8.10.1 p.

Rossetti Jr., G., Cahill, P., Beiderman, R. y Sacco Jr., A. 1999. "Microcrystalline properties and phase transition behavior of tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ". *Materials Letters* **41**: 72-77 p.

Sawyer, C. y Tower, C. 1930. "Rochelle Salt as a Dielectric". *Phys. Rev.* **35** (3): 269-273 p.

Scott, J. 1997. "Layered perovskita thin films and memories devices". En: R. Ramesh (ed.). *"Thin Film Ferroelectrics Materials"*. Kluwer Academic, Boston, 256-262 p.

Scott, J. 1998. "The physics of ferroelectrics ceramic thin films for memory applications". *Ferroelectric Review* **1** (1): 1-129 p.

Scott, J. 2000. "Ferroelectric Memories". Springer-Verlag. Primera edición. Berlin. 248 pp.

Scott, J., Azuma, M., Paz de Araujo, C., McMillan, L., Scott, M. y Roberts T. 1994. *Integ. Ferroelec.* **4**: 61 p.

Scott, J., Melnick, B., Cuchiaro, J., Zuleeg, R., Paz de Araujo, C., McMillan, L. y Scott M. 1994. *Integ. Ferroelec.* **4**: 85 p.

Scott, J., Paz de Araujo, C., Melnick, B., McMillan, L. y Zuleeg R. 1991. "Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories". *J. Appl. Phys.* **70** (1): 382-388 p.

Shibata, Y., Kaya, K., Akashi, A., Kanai, M., Kawai, T. y Kawai, S. 1992. "Epitaxial growth of LiNbO_3 thin films by excimer laser ablation method and their surface acoustic wave properties". *Appl. Phys. Lett.* **61** (8): 1000-1002 p.

Shirane, G., Suzuki, K. y Takeda, T. 1952. "Phase transition in solid solutions of lead zirconate and lead titanate: II". *J. Phys. Soc. Jpn.* **7** (1): 12-18 p.

Stolichnov, I. y Tagantsev A. 1998. "Space-charge influence-injection model for conduction in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films". *J. Appl. Phys.* **84**: 3216-3225 p.

Stolichnov, I., Tagantsev, A., Colla, E. y Setter N. 1998. "Cold-field-emission test of the fatigued state of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films". *Appl. Phys. Lett.* **73** (10): 1361-1363 p.

Strukov, B.A. y Levanyuk A.P. 1998. "Ferroelectric phenomena in crystals". Springer-Verlag. Primera edición. Alemania. 308 pp.

Sudhama, C., Campbell, A., Maniar, P., Jones, R., Moazzami, R., Mogab, C. y Lee C. 1994. "A model for electrical conduction in metal-ferroelectric-metal thin-film capacitors". *J. Appl. Phys.* **75** (2): 1014-1022 p.

Tagantsev, A., Landivar, M., Colla, E. y Setter, N. 1995. "Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters". *J. Appl. Phys.* **78** (4): 2623-2630 p.

Tagantsev, A., Landivar, M., Colla, E., Brooks, K., y Setter, N. 1995. "Depletion, depolarizing effects and switching in ferroelectric thin films". En: O. Auciello y R. Waser (ed.) *"Science and Technology of Electroceramic Thin Films"*. Kluwer Academic, Boston, 245-251 p.

Tagantsev, A. 1998. "Ferroelectric domains and switching". Tutorial lecture ISAF XI, Montreux, Suiza.

Tilley, D. 1993. "Ferroelectric Crystals". En: N.Setter y E.L. Colla (ed.), *"Ferroelectric Ceramics"*. Birkhäuser, Boston, 163-210 p.

Tuttle, B., Garino, T., Voigt, J., Headley, T., Dimos, D. y Eatough M. 1995. "Relationships between ferroelectric 90° domains formation and electrical properties of chemically prepared $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films". En: O. Auciello y R. Waser (ed.) *"Science and Technology of Electroceramic Thin Films"*. Kluwer Academic, Boston. 117-124 p.

Valasek, J. 1921. "Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt". *Phys. Rev.* **17** (4): 475-481 p.

- Vélu, G y Rèmies, D. 1999. "Electrical properties of sputtered PZT films on stabilized platinum electrode". J. Eur. Ceramic Soc. **19**: 2005-2013 p.
- Vilquin, B., Le, R., Bouregba, R., Poullain, G. y Murray H. 2002. "Effect of in situ Pt bottom electrode deposition and of Pt top electrode preparation on PZT thin films". Appl. Surf. Sci. **195**: 63-73 p.
- Von Hippel, A., Breckenridge, R.G., Chesley, F.G. y Tisza L. 1946. "High dielectric constant ceramics". Ind. Eng. Chem. **38** (11): 1097-1109 p.
- Von Hippel A. 1950. "Ferroelectricity, domains structure and phase transition of barium titanate". Rev. Mod. Phys. **22** (3): 221-237 p.
- Wang, F. y Leppävouri S. 1997. "Properties of epitaxial ferroelectric $\text{PbZr}_{0.56}\text{Ti}_{0.44}\text{O}_3$ heterostructures with $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ metallic oxide electrodes". J. Appl. Phys. **82** (3): 1293-1298 p.
- Wasa, K. y Hayakawa, S. 1992. "Handbook of Sputter Deposition Technology – Principles, Technology and Applications". Noyes Publications. Primera edición. Park Ridge, NJ. 304 pp.
- Wouters, D., Willem, G. y Maes, H. 1995. "Electrical conductivity in ferroelectric thin films". Microelectron Eng., **29** (1-4): 249-256 p.
- Wul, B.M. y Goldman, I.M. 1945. "Dielectric constant of titanates of metals of the second group". Compt. Rend. Acad. Sci. URSS **46**: 136-142 p.
- Xu, Y. 1991. "Ferroelectric materials and their applications". North-Holland. Primera edición. Amsterdam. 379 pp.
- Yoon, J.G. y Song, T.K. 2002. "Fabrication and characterization of ferroelectric oxide thin films". En: H.S. Nalwa (ed.). "Handbook of Thin Films Materials". Vol. 3: Ferroelectric and Dielectric Thin Films. Academic Press, Nueva York, 309-360 p.

APÉNDICES.

A1. Abreviaturas.

Las abreviaturas se listan de acuerdo a su aparición en el texto. Se presenta la abreviatura seguida por su descripción, cuando la definición contenga frases en itálicas y entre paréntesis redondos se hace referencia a su definición en inglés.

Abreviatura	Definición
BTO	Titanato de bario, $BaTiO_3$
PTO	Titanato de plomo, $PbTiO_3$
PZO	Zirconato de plomo, $ZrTiO_3$
PZT	Oxido de plomo, zirconio y titanio, $Pb(Zr,Ti)O_3$
FFM	Frontera de fase morfotrópica (<i>Morphotropic Phase Boundary, MPB</i>)
IR	Infrarrojo
DRAM	Memoria de acceso dinámico aleatorio (<i>Dynamic Random Access Memory</i>)
SAW	Filtros de ondas acústicas superficiales (<i>Surface Acoustic Wave Filters</i>)
LSCO	Oxido de lantano, estroncio y cobalto, $La(Sr,Co)O_3$
LAO	Aluminato de lantano, $LaAlO_3$
STO	Titanato de estroncio, $SrTiO_3$
SNTO	Titanato de estroncio dopado con niobio, $Sr(Nb)TiO_3$
cd	corriente directa
ca	corriente alterna
rf, RF	radio frecuencia
PVD	Depósito físico de vapores (<i>Physical vapors deposition</i>)
SCLC	Teoría de corriente eléctricas limitadas por cargas espaciales. (<i>Space Charles Limited Currents Theory</i>)
BST	Titanato de bario-estroncio, $(Ba,Sr)TiO_3$
SBT	Tantalato de estroncio-bismuto, $(Sr,Bi)TiO_3$

SCI	Teoría de cargas espaciales
GBLC	Teoría de corrientes eléctricas limitadas por fronteras de grano. (<i>Grain Boundary Limited Currents</i>).
PF	Pool-Frenkel
CVD	Depósito químico de vapores (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
DRX	Difracción de rayos X
FWHM	Anchura medida a la mitad de la intensidad máxima (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
RBS	Espectroscopía de retrodispersion de Rutherford (<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>)
SEM	Microscopia electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
AFM	Microscopia de fuerza atómica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)

A2. Tablas de Datos Cristalográficos 1998 JCPDS/ICDD

27-1402		Wavelength= 1.5405981				
Si	2 θ	Int	h	k	l	
Silicon	28.443	100	1	1	1	
	47.304	55	2	2	0	
	56.122	30	3	1	1	
Silicon. syn	69.132	6	4	0	0	
	76.379	11	3	3	1	
Rad.: CuK α	λ : 1.540598	Filter: Mono	d-sp: Diff.			
Cut off:	Int.: Diffract.	1/Cor.: 4.70				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25. 13. 35 (1976)	88.029	12	4	2	2	
	94.951	6	5	1	1	
	106.719	3	4	4	0	
	114.092	7	5	3	1	
	127.547	8	6	2	0	
	136.897	3	5	3	3	
Sys.: Cubic		S.G.: Fd3m (227)				
a: 5.43088(4)	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 2.329		Dm: SS/FOM: F ₁₁ = 409(.0021, 13)				
Color: Gray						
Pattern taken at 25(1) C. This sample is NBS Standard Reference Material No. 640. CAS #: 7440-21-3. Reflections calculated from precision measurement of a ₀ . a ₀ uncorrected for refraction. C type. Diamond group. Tungsten used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 5-565 and 26-1481. Mwt: 28.09. Volume[CD]: 160.18.						



© 1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

35-0734		Wavelength= 1.54056				
SrTiO3	2 θ	Int	h	k	l	
Strontium Titanium Oxide	22.783	12	1	0	0	
	32.424	100	1	1	0	
	39.984	30	1	1	1	
Tausonite. syn	46.483	50	2	0	0	
	52.357	3	2	1	0	
Rad.: CuK α	λ : 1.54056	Filter: Ni	Beta d-sp: Diff.			
Cut off:	Int.: Diffract.	1/Cor.: 5.222				
Ref: Swanson, H., Fuyal. Natl. Bur. Stand. (U.S.). Circ. 539. 3. 44 (1954)	57.794	40	2	1	1	
	67.803	25	2	2	0	
	72.543	1	3	0	0	
	77.175	15	3	1	0	
	81.721	5	3	1	1	
	86.204	8	2	2	2	
	95.127	16	3	2	1	
	104.150	3	4	0	0	
	113.609	10	4	1	1	
	118.585	3	3	3	1	
	123.827	10	4	2	0	
	135.416	6	3	3	2	
	150.136	9	4	2	2	
Sys.: Cubic		S.G.: Fm3m (221)				
a: 3.9050	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.118		Dm: SS/FOM: F ₁₀ = 47(.0182, 21)				
Pattern taken at 25 C. Sample from Nat. Lead Co. Spectrographic analysis: <0.01% Al. Ba. Ca. Si: <0.001% Cu. Mg. Perovskite group. Ioparite subgroup. PSC: cP6. To replace 5-634 and 40-1500. Mwt: 183.52. Volume[CD]: 59.55.						



© 1996 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

31-0032		Wavelength= 1.54056				
LaAlO ₃		2 θ	Int	h	k	l
Aluminum Lanthanum Oxide		23.440	80	0	1	2
		33.381	100	1	1	0
		39.365	3	0	2	1
		41.166	45	2	0	2
		41.284	40	0	0	6
		47.941	60	0	2	4
		52.551	3	2	1	1
		54.058	20	1	2	2
		54.145	11	1	1	6
		59.682	30	3	0	0
		59.767	30	2	1	4
		59.853	13	0	1	8
		70.086	14	2	2	0
		70.236	19	2	0	8
		75.092	8	3	1	2
		75.232	6	1	0	10
		80.028	16	1	2	8
Rad.: CuK α	Filter: Ni	d-sp:				
Cut off: Int. Diffract.	1/leor:					
Ref: Mizuno, M. et al., Yogyo Kyokaiishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.), 82, 631 (1974)						
Sys: Rhombohedral	S.G: R3m (160)					
a: 5.364	b: c: 13.11	γ : 120°	Z: 6	mp: 21441		
Ref: Ibid.						
Dx: 21.461	Dm: 21.370	SS/FOM: F ₁₇ = 32(0.022, 34)				

PSC: hR2. To replace 9-72. Mwt: 213.89. Volume[CD]: 326.67.

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

04-0892		Wavelength= 1.54056				
Pt		2 θ	Int	h	k	l
Platinum		39.763	100	1	1	1
		46.243	53	2	0	0
		67.454	31	2	2	0
		81.286	33	3	1	1
		85.712	12	2	2	2
		103.508	6	4	0	0
		117.711	22	3	3	1
		122.807	20	4	2	0
		148.262	29	4	2	2
Rad.: CuK α	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
Cut off: Int. Diffract.	1/leor:					
Ref: Swanson, Talge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1, 31 (1953)						
Sys: Cubic	S.G: Fm3m (225)					
a: 3.9231	b: c: 3.9231	α : 90°	Z: 4	mp: 1768		
Ref: Ibid.						
Dx: 21.461	Dm: 21.370	SS/FOM: F ₉ = 143(0.079, 9)				

Color: light gray metallic
Pattern taken at 26 C. CAS #: 7440-06-4. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA, and estimated to be more than 99.99% pure. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=70.3, Disp.=16, VHN50=122-129, Color values=.318, .324, 70.7. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF, Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4, Mwt: 195.09, Volume[CD]: 60.38.

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

77-2170		Wavelength= 1.54056				C
TiO	2 θ	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	37.180	546	1	1	1	
	43.199	999*	2	0	0	
	62.744	439	2	2	0	
	75.244	133	3	1	1	
	79.225	111	2	2	2	

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d sp: Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Leor.: 4.32
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+*. (1997)
 Ref: Loehman, R.E., Rao, C.N.R., Honig, J.M., J. Phys. Chem., 73, 1781 (1969)

Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225)
 a: 4.165 b: c: A: C:
 α : β : γ : χ : 4 mp
 Ref: Ibid.

Dx: 5.791 Dm: ICSD #: 050403

Peak height intensity, R-factor: 0.170, PSC: cFB, Mwt: 63.90, Volume[CD]: 73.30.

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.00

21-1276		Wavelength= 1.54056				*
TiO2	2 θ	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	27.446	100	1	1	0	
	36.085	50	1	0	1	
	39.187	8	2	0	0	
Rutile, syn	41.325	25	1	1	1	
	44.050	10	2	1	0	
	54.322	60	2	1	1	
	56.640	20	2	2	0	
	62.740	10	0	0	2	
	64.038	10	3	1	0	
	65.478	2	2	2	1	
	69.008	20	3	0	1	
	69.788	12	1	1	2	
	72.408	2	3	1	1	
	74.409	1	3	2	0	
	76.508	4	2	0	2	
	79.819	2	2	1	2	
	82.333	6	3	2	1	
	84.258	4	4	0	0	
	87.461	2	4	1	0	
	89.555	8	2	2	2	
	90.705	4	3	3	0	
	95.272	6	4	1	1	
	96.014	8	3	1	2	
	97.173	4	4	2	0	
	98.511	<1	3	3	1	
	105.095	2	4	2	1	
	106.015	2	1	0	3	
	109.402	2	1	1	3	
	116.222	4	4	0	2	
	117.522	4	5	1	0	
	120.054	8	2	1	3	
	122.783	8	4	3	1	
	123.655	8	3	3	2	
	131.841	6	4	2	2	
	136.542	8	3	0	3	
	140.044	12	5	2	1	
	143.107	2	4	4	0	
	155.856	2	5	3	0	

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Mono d sp:
 Cut off: Int.: Diffract. I/Leor.: 3.40
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)

Sys.: Tetragonal S.G.: P4 $_2$ /mm (136)
 a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442
 α : β : γ : χ : 2 mp
 Ref: Ibid.

Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F $_{30}$ = 1071 0068 (32)
 ω : 2.9467 η : 2.6505 Sign: 2V

Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575

Color: White
 Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 555. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden; R3R%=20.3, Disp.=Std., VHN100=1132-1167. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDP. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ. Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown, 02 Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: Titania, Tungsten used as an internal stand. PSC: U'6. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90, Volume[CD]: 62.43.

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.00

73-2022		Wavelength= 1.54056								C		
PbZr _{0.58} Ti _{0.42} O ₃		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Lead Zirconium Titanium Oxide		21.820	419	0	1	0	86.364	13	2	3	0	
		30.954	948	1	1	0	89.623	51	2	3	1	
		31.147	999*	1	1	0						
		38.030	75	1	1	1						
		38.353	216	1	1	1						
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		44.485	459	0	2	0						
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ teor.: 9.39		49.945	91	1	2	0						
Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)		50.205	77	1	2	0						
Ref.: Michel, C et al., Solid State Commun., 7, 865 (1969)		54.936	158	1	2	1						
		55.300	168	1	2	1						
		55.421	213	2	1	1						
Sys.: Rhombohedral S.G.: R3m (160)		64.511	110	2	2	0						
a: 4.07 b: c: 11.000		64.952	113	2	2	0						
α : 89.650 β : γ : 120 mp		68.766	16	2	2	1						
Ref.: Ibid.		69.193	29	0	3	0						
		69.406	29	2	2	1						
		73.370	99	1	3	0						
		73.682	112	1	3	0						
Dx: 8.085 Dm: ICSD #: 024582		77.407	15	1	3	1						
		77.815	16	1	3	1						
		78.020	21	3	1	1						
		81.331	14	2	2	2						
Peak height intensity. R-factor: 0.038. C.D. Cell: a=5.738.		82.137	45	2	2	2						
c=7.092. c/a=1.2360. S.G.=R3m(160). PSC: hR5. Mwt: 328.22.		85.764	19	2	3	0						
Volume[CD]: 202.25.												

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

33-0784		Wavelength= 1.54056										
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Lead Zirconium Titanium Oxide		21.414	9	0	0	1	78.304	2	3	1	1	
		22.00	12	1	0	0	85.015	u	2	0	3	
		30.916	u	1	0	1	85.948	4u	3	0	2	
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.		31.361	100u	1	1	0	86.905	u	3	2	0	
Cut off: Int.: Diffract. I/ teor.:		38.251	15	1	1	1	88.895	15u	1	2	3	
Ref.: Kakegawa, K. et al., Solid State Commun., 24, 769 (1977)		43.626	9	0	0	2	89.931	u	3	1	2	
		44.879	16	2	0	0	90.995	15u	3	2	1	
		49.382	5	1	0	2	95.989	<1u	0	0	4	
		50.373	6	2	0	1	99.518	<1u	4	0	0	
		50.373	6	2	1	0	100.208	<1u	1	0	4	
		53.344	5				101.767	<1u	2	2	3	
Sys.: Tetragonal S.G.:		54.687	12	1	1	2	102.875	1	3	2	2	
a: 4.036 b: c: 4.146 A: C: 1.0273		55.476	24	2	1	1	104.483	2	1	1	4	
α : β : γ : 90 90 90 mp:		64.376	9	0	2	2	106.062	2	3	0	3	
Ref.: Ibid.		65.339	5	2	2	0	107.854	u	4	1	1	
		67.748	2	0	0	3	108.186	4u	3	3	0	
		68.939	u	2	1	2	110.462	1	1	3	3	
		69.581	6u	2	2	1	112.335	<1	3	3	1	
Dx: 8.006 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 15(0.060, 34)		69.581	6	3	0	0	113.305	2	2	0	4	
		72.158	6	1	0	3	116.263	u	4	0	2	
Color: light yellow		73.995	9	3	0	1	117.084	6u	4	2	0	
No composition fluctuation. Silicon used as an internal stand.		73.995	9	3	1	0	117.923	u	1	2	4	
Mwt: 325.62. Volume[CD]: 67.54.		76.515	2	1	1	3	121.004	1u	4	1	2	

2 θ	Int	h	k	l
121.697	u	4	2	1
124.622	3	2	3	3
125.949	2	3	3	2
133.393	1	2	2	4
136.611	5u	0	0	5
136.960	u	4	2	2
139.434	2	3	0	4

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

48-0122

Wavelength= 1.54056

La_{0.5}Str_{0.5}CoO_{2.91}2 θ Int h k l

Strontium Cobalt Lanthanum Oxide

23.179 6 0 1 2

32.979 89 1 1 0

33.057 100 1 0 4

38.659 1 1 1 3

40.687 19 2 0 2

40.814 17 0 0 6

47.383 35 0 2 4

53.310 5 1 2 2

53.424 5 1 1 6

58.858 25 3 0 0

58.932 31 2 1 4

59.094 26 0 1 8

69.130 10 2 2 0

69.346 15 2 0 8

74.009 3 3 1 2

74.103 3 3 0 6

74.300 2 1 0 10

78.812 8 1 3 4

78.936 10 1 2 8

83.437 3 0 4 2

83.516 3 2 2 6

83.693 3 0 2 10

Rad.: CuK α 1 λ : 1.5406 Filler: Graph Mono d-sp: Diff.Cut off: 5.9 Int.: Diffract. I/I₀: 1/leor.:

Ref: Clossel, N et al., Powder Diffraction, 11, 31 (1996)

Sys.: Rhombohedral

S.G.: R $\bar{3}c$ (167)

a: 5.4300(3) b: c: 13.2516(10) A: C: 2.4404

 α : β : γ : Z: 6 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.441 Dm: 6.480 SS/FOM: F₂₂ = 72(.0106, 29)

Color: Black

Prepared by thermal decomposition of an aqueous solution of the metal nitrates and EDTA followed by calcination at 925 C for 10 hours in air and sintering at 1175-1225 C for 10 hours in air.

Rhombohedral cell: a=5.4167, α =60.16. LaB6 used as an internal

stand. FSC: hR9.B2. To replace 36-1394 and 46-705. Mwt:

218.75. Volume[CD]: 338.38.

A.3. Publicaciones

PZT films grown by RF sputtering at high oxygen pressure

O. BLANCO

Posgrado en Física de Materiales CICESE/CCMC-UNAM, México
E-mail: oblanco@ccmc.unam.mx

J. HEIRAS, J. M. SIQUEIROS

Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM, Apdo. Postal 2681, C.P. 22800, Ensenada, B.C., México

E. MARTÍNEZ

Posgrado en Física de Materiales CICESE/CCMC-UNAM, México

A. G. CASTELLANOS-GUZMÁN

Centro de Investigación en Materiales, CUCEI-U. de G., México

Lead zirconate-titanate (PZT) thin films have been widely investigated for their ferroelectric properties as well as for the possibility of using them in many electronic, electrical and optical applications [1–3]. However, these applications are hindered by several phenomena associated with the preparation process, such as metal-ferroelectric-metal (MFM) structure behavior, Pb loss during film growth and oxygen vacancy generation, temperature effects, influence of crystallinity and thickness on film properties, etc. [4–11].

To overcome those problems, many techniques have been tested for the deposition of PZT films [8–12]. Important studies have been performed by several research groups on the influence of the sputtering gas composition and pressure on the structural and electrical properties of the PZT thin films [13–15].

In this work, RF sputtering using an elevated oxygen pressure was used to deposit PZT thin films onto SrTiO₃ and silicon substrates. Deposition under these conditions has proved to be useful for producing high quality epitaxial superconducting thin films and, as shown in this and earlier works, heteroepitaxial films of several ferroelectric oxides [16–18]. The relationships between deposition parameters and structural and electrical properties of the films were established.

Strontium titanate (001) and n-type (111) silicon substrates, 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, were used as substrates. The bottom electrodes were prepared by dc sputtering TiO_x (300 Å) and Pt (1200 Å) on Si substrates. A lab-made dc/rf sputtering system was used for film deposition from a Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ($x = 0.53$ and 0.80) target using pure oxygen as sputtering gas.

For the film preparation, the vacuum chamber was evacuated below 10⁻³ Torr. With the pumping valve open, oxygen was admitted into the chamber until the pressure reached ~10 Torr; then, the oxygen flow was regulated until a predetermined deposition pressure value was reached (0.5 to 2 Torr). The rf power was set at 200 W and, for Si substrates, the temperature was set at different values in the 150 °C to 600 °C range. For STO substrates the temperature range was 600 °C to 800 °C.

Once the conditions were stable, the shutter was opened for a 3 h long deposit when a PZT film 50 nm–100 nm thick was obtained. The shutter was then closed and the oxygen pressure was increased to 50 Torr while the heater was turned off and the substrate allowed cooling down to room temperature. For the ferroelectric characterization, Pt electrodes, 0.3 mm in diameter, were sputtered on the resulting PZT film.

Crystalline phases and structure of the films were determined by X-ray diffraction (XRD) using a Phillips X-Pert Diffractometer (Cu K_α line). Energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (JSM 5300 Jeol Scanning Microscope), auger electron spectroscopy (Physical Electronics Inc.) and atomic force microscopy (AFM NanoScope IIIa DI) were used to study composition and surface morphology of the films. The ferroelectric characterization was performed using a RT66A Ferroelectric Test System. Films deposited on STO substrates showed c-axis preferential growth. The best crystallographic characteristics, meaning the smaller FWHM, for the films deposited on STO were obtained when the sputtering pressure was 1.6 Torr and the deposition temperature was 750 °C. Fig. 1 shows an X-ray pattern of a film deposited on STO under these conditions suggesting epitaxial growth. This behavior was common to all films deposited on this kind of substrates.

The films showed a fully developed crystallinity as they were, demanding no post-annealing. The crystalline structure of films deposited on TiO_x/Pt coated silicon substrates was modified by deposition temperature. As illustrated in Fig. 2, PZT films deposited below 500 °C were in a pyrochlore-amorphous-perovskite mixed phase with tetragonal perovskite structure. Peaks at 43.9° and 44.8° correspond to reflections from the tetragonal (200) and (002) planes. After increasing the deposition temperature over 500 °C, the perovskite phase showed a rhombohedral structure. This can be seen from the decrease of the (200) and (002) tetragonal reflections while the (020) rhombohedral reflection at 44.3° increased in intensity (Fig. 3). On the other hand, the pyrochlore and amorphous phases do

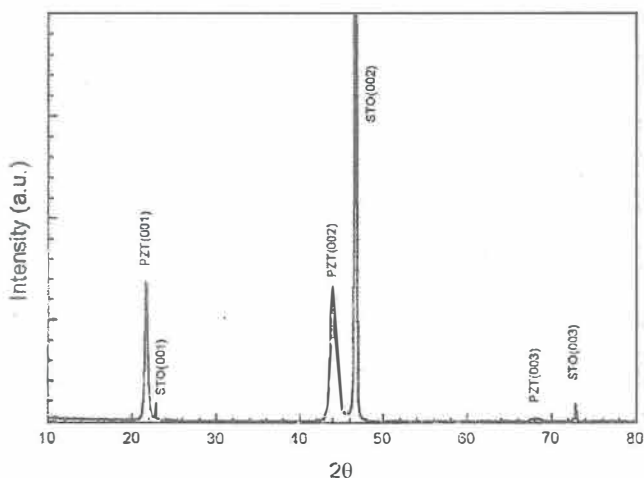


Figure 1 XRD pattern of the PZT thin film deposited on (001) SrTiO_3 substrate at 750 °C and an O_2 pressure of 1.6 Torr. The film shows preferential orientation growth along the c -axis.

not show appreciable changes. In addition, a Pb oxide phase (peak at 34°) was observed. Similar crystalline structure evolution has been reported in PZT thin films with post-annealing treatment [5–7]. From Figs 2 and 3, the PZT films are shown to be microcrystalline with a temperature induced change in structure from tetragonal to rhombohedral. The crystalline properties made evident by XRD analyses have strong influence in the P - E hysteresis loop behavior as discussed ahead.

Surface morphology analyses performed by SEM and AFM in films deposited on STO substrates reveal flat surfaces with root mean square roughness (RMS) of 0.8 nm. In addition, the films have a monodisperse grain size distribution with grain size average values of 50 nm (Fig. 4). Similar surface morphology and grain size distribution have been observed in epitaxial PZT thin films grown on crystalline MgO substrates by

MOCVD [10]. EDS analysis showed oxygen and lead concentrations that differ from the target concentration in less than 5% proving, thereby, that the deposition technique reproduces the target stoichiometry with excellent approximation.

PZT thin films deposited on TiO_x/Pt coated silicon substrates have smooth surfaces. The RMS roughness and grain size distribution were modified by the O_2 sputtering pressure. Fig. 5 shows the change of RMS roughness value with the O_2 pressure variation. It is seen that oxygen pressure influences the surface roughness and grain size distribution. In all cases, a bimodal grain size distribution was present, as is shown in Fig. 6. Such grain size distribution was observed in epitaxial PZT films as an intermediate growth state [10]. This suggests that a crystalline and highly oriented film growth on coated silicon substrates may not be

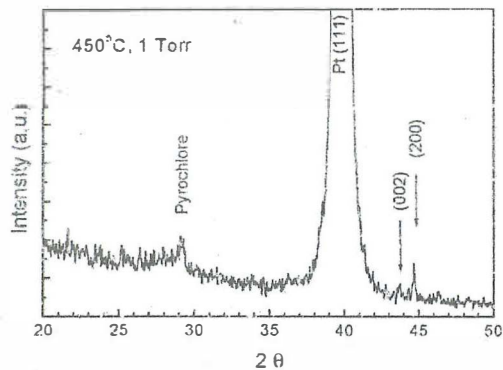


Figure 2 XRD pattern of a PZT thin film deposited on TiO_x/Pt coated (111) Si substrate at 450 °C and an O_2 pressure of 1 Torr. Notice the (002) and (200) peaks of the PZT tetragonal structure and the pyrochlore phase peak.

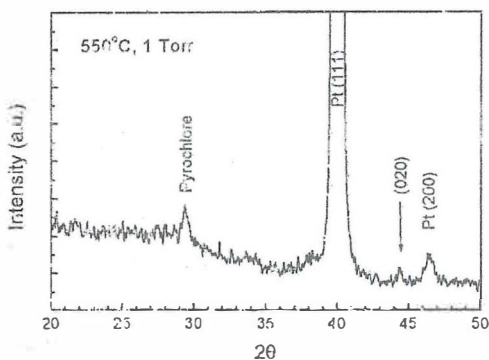


Figure 3 XRD pattern of a PZT thin film deposited on TiO_x/Pt coated (111) Si substrate at 550 °C and an O_2 pressure of 1 Torr. Notice the (020) peak of the PZT rhombohedral structure and the peak of the pyrochlore phase.

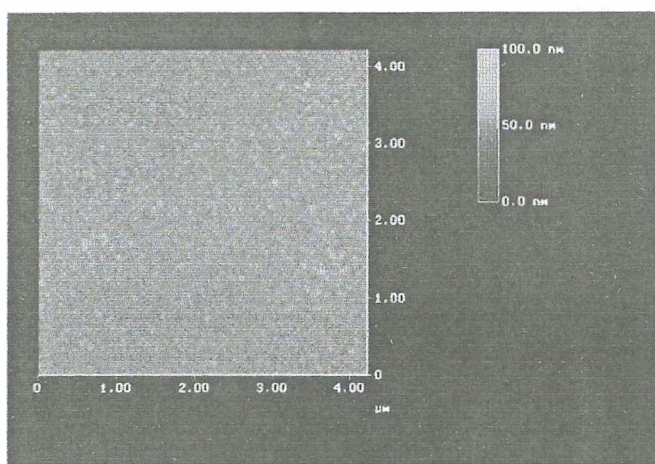


Figure 4 AFM image of PZT thin film deposited on (001) SrTiO₃ substrate at 750 °C and an O₂ pressure of 1.6 Torr. The grain size has a monodispersive distribution.

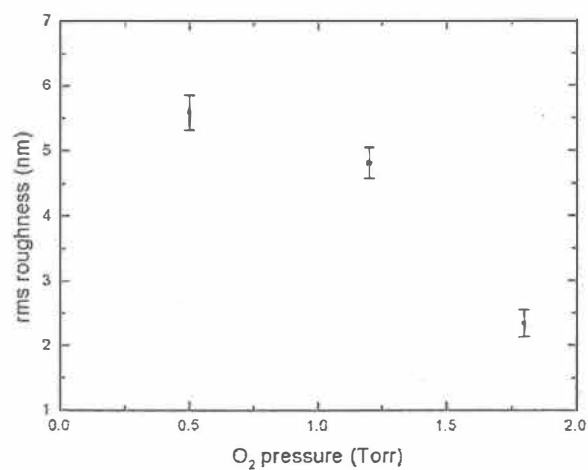


Figure 5 Change of root mean square roughness with oxygen pressure in sputtering deposition of PZT thin films on TiO_x/Pt coated silicon substrates.

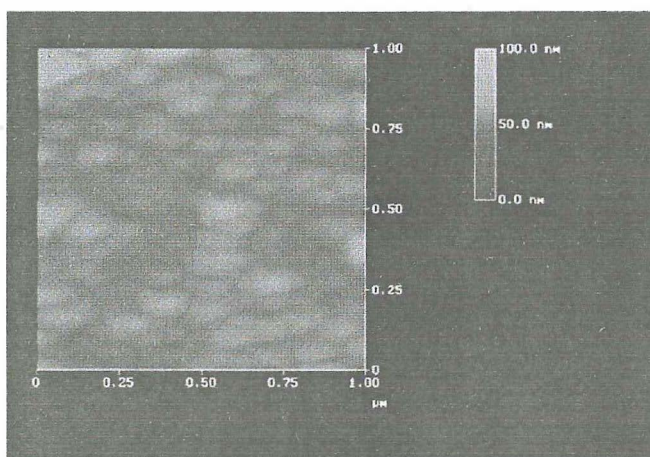


Figure 6 AFM image of a PZT thin film deposited on TiO_x/Pt coated silicon substrate at 450 °C and an O₂ pressure of 1 Torr. The grain size has a bimodal distribution.

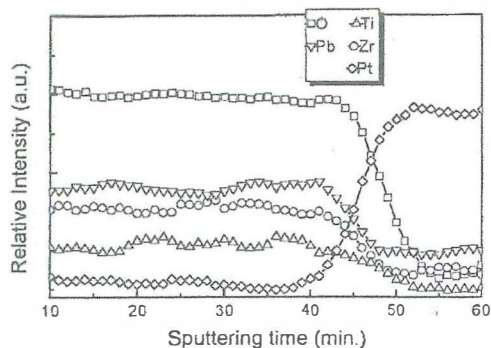


Figure 7 Auger composition profile of PZT thin film deposited on TiO_x/Pt coated silicon substrates (see text for details).

achieved. That is due, essentially, to several facts like the misfit of lattice parameters of the PZT film and the Pt electrode, the relatively low deposition temperature or the stability loss at the interface between film and bottom electrode during high temperature deposit processes.

EDS and auger analyses of films deposited in both types of substrates show the presence of all the elements component of the PZT system. A composition profile by auger electron spectroscopy (AES) performed in films grown on TiO_x/Pt coated silicon substrate revealed a full oxygenation and homogeneous Pb, Zr and Ti distribution through all film thickness (Fig. 7). The effect of Pb concentration gradient reduction through the film thickness with increment of oxygen pressure during the deposition process was already observed in RF sputtered PZT thin films at high oxygen pressures [14]. A similar study monitoring Zr and Ti concentration through the film thickness was not found in the literature and our measurements showed a homogeneous

Zr and Ti distribution. A qualitative analysis of the auger concentration profiles show full oxygenation and a relative zirconium excess probably due to Pb loss; such excess causes the pyrochlore phase shown in the XRD patterns. The presence of some traces of Pt in the PZT film and elements from the PZT film on the Pt electrode were associated to the columnar growth observed in the electrode film and to the porosity of this structure.

The ferroelectric properties of PZT films deposited on Si substrates with Pt/TiO_x bottom electrodes were investigated by P - E hysteresis loop measurements using a RT66A system. Hysteresis loops show P_r of $6 \mu\text{C cm}^{-2}$ and E_c of 90 kV cm^{-1} average values. Fig. 8 shows a representative hysteresis loop of these films. The P_r values of our films agreed with values reported in the literature for films of same thickness [4, 9, 19, 20]. However, the ferroelectric effect in our films was influenced by their structural characteristics. Hysteresis loop shape shows a strong influence of the resistive leakage component, this feature can be explained by the presence of the pyrochlore phase and the amorphous matrix that surrounds the ferroelectric crystals.

In summary, PZT thin films were deposited using a high oxygen pressure RF sputtering technique on SrTiO_3 and TiO_x/Pt coated Si substrates. The outstanding characteristics of this technique are its capacity to grow PZT films with excellent crystalline properties without post-deposit annealing and the possibility of obtaining ferroelectric films with full oxygenation and homogeneous lead distribution. The films grown were fully oxygenated and the Pb composition gradient through the film thickness was small. The P_r values measured in the ferroelectric characterization were comparable with those reported in the literature for films with the same thickness. It was found that the structural characteristics, RMS roughness, grain size distribution and ferroelectrics properties depended on the deposition conditions.

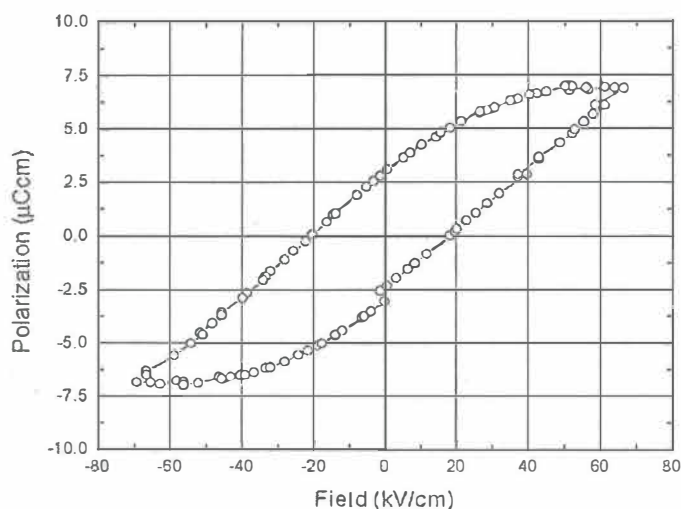


Figure 8 Polarization hysteresis loop of a PZT thin film deposited on TiO_x/Pt coated silicon substrates at 450°C and an O_2 pressure of 1 Torr.

Acknowledgments

The authors would like to thank I. Gradilla, E. Aparicio and J.A. Díaz (CCMC-UNAM) for their technical assistance. This work is partially supported by CONACyT México, projects 34959-E and 33586-E, and DGAPA-UNAM projects IN110800 and IN104000. O. Blanco gratefully acknowledges the support from CONACyT and PROMEP.

References

1. J. F. SCOTT, F. M. ROSS, C. A. PAZ DE ARAUJO, M. C. SCOTT and M. HUFFMAN, *MRS Bulletin* **21**(7) (1996) 33.
2. F. CRACIUN, P. VERARDI, M. DINESCU and G. GUIDARELLI, *Thin Solid Films* **343-344** (1999) 90.
3. D. K. FORK, F. ARMANI-LEPLINGARD and J. J. KINGSTON, *MRS Bulletin* **21**(7) (1996) 53.
4. G. VÉLU and D. RÉMIENS, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 2005.
5. S. M. HA, D. H. KIM, H. H. PARK and T. S. KIM, *Thin Solid Films* **355-356** (1999) 525.
6. C. C. CHANG and P. C. LU, *J. Mat. Proc. Tech.* **95** (1999) 128.
7. J. Y. LEE and B. S. LEE, *Mat. Sci. Eng. B* **79** (2001) 86.
8. T. TYBELL, C. H. AHN and J.-M. TRISCONE, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 856.
9. V. NAGARAJAN, I. G. JENKIS, S. P. ALPAY, II. LI, S. AGGARWAL, L. SALAMANCA-RIBA, A. L. ROYTBURD and R. RAMESH, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 595.
10. N. WAKIYA, K. KUROYANAGI, Y. XUAN, K. SHINOZAKI and N. MIZUTANI, *Thin Solid Films* **357** (1999) 166.
11. H. K. JANG, S. K. LEE, CH. E. LEE, S. J. NOH and W. I. LEE, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 882.
12. C. C. CHANG and C. S. TANG, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3931.
13. F. AYGUAVIVES, B. EA-KIM, P. AUBERT, B. AGIUS and J. BRETAGNE, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1023.
14. E. DEFAÏ, B. SEMMACHE, C. DUBOIS, M. LEBERRE and D. BARBIER, *Sensor and Actuators A74* (1999) 77.
15. V. M. MUKHORTOV, G. N. TOLMACHEV, Y. I. GOLOVKO and I. MASHCHENKO, *Tech. Phys.* **43** (1998) 1097.
16. U. POPPE, J. SIUBERT, R. R. ARONS, W. EVERS, CH. FREIGBERG, W. REICHERT, K. SCHMIDT, W. SYBERT and K. URBAN, *Solid State Commun.* **76** (1998) 677.
17. O. BLANCO, J. HEIRAS and M. SIQUEIROS, in Proceedings of the 12th IEEE International Symposium on Applied Ferroelectrics, 2000. Vol. II, p. 889.
18. O. BLANCO and J. HEIRAS, *APS Bulletin* **46** (1, p. II) (2001) 824.
19. S. B. DESU, C. H. PENG, L. KAMMERDINER and P. J. SCHUELE, *Mat. Res. Symp. Proc.* **200** (1990) 319.
20. CH. D. E. LAKEMAN and D. A. PAYNE, *Ferroelectrics* **152** (1994) 145.

Received 6 August
and accepted 21 November 2002

Electrical Properties of PZT Thin Films on Al-Ti Electrodes

O. Blanco^{1,2}, J.L. Heiras and J.M. Siqueiros

Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM.

Km. 107 Carr. Tijuana – Ensenada, Ensenada, B.C., México, C.P. 22800.

¹Posgrado en Física de Materiales CICESE / CCMC-UNAM.

Abstract - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films, with the morphotropic phase boundary (MPB) composition, were successfully grown on (111) silicon substrates by a high oxygen pressure RF sputtering technique, which is used for the preparation of HTS thin films. Underlayers of Ti and Al were evaporated on the (111) oxidized Si wafers and then subjected to an annealing process before the ferroelectric thin film was deposited. The best structural characteristics were found for the annealing temperature of 600°C and a deposition temperature of 450°C. For these conditions a perovskite structure with (011) and (110) preferential orientations was obtained. The films show a peak in the dielectric constant at 380°C, near the Curie temperature for PZT in the MPB composition, and a slim hysteresis loop with $\text{Pr} \approx 2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $\text{Ec} \approx 25\text{kV}/\text{cm}$ at 3V.

INTRODUCTION

PZT films are of great interest, mainly because of the possibility of using them in many applications, such as: nonvolatile memories [1,2], optical waveguide devices [3], IR sensors [4,5], piezoelectric devices [6,7], and others. Applications, however, require materials that are stable as well as uniform in their chemical composition and physical structure, therefore systematic studies on the deposition of PZT thin films are essential for improving the crystalline quality and dielectric properties of these films.

A variety of physical and chemical deposition techniques have proved successful in the fabrication of PZT films deposited on several types of substrates and bottom electrodes [8, 9, 10]. Here we report the growth of PZT thin films by a high oxygen pressure RF sputtering technique [11] on silicon with a bottom Al-Ti electrode. The dielectric constant and polarization vs. electric field hysteresis curves of PZT thin films fabricated by this method on such electrodes were measured and analyzed.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The substrates were 2" diameter, n-type (111) silicon wafers; a natural oxide grows on its surface via oxygen

diffusion from a humid air atmosphere. Ti and Al layers were deposited at room temperature by e-beam evaporation. An annealing process on the Ti-Al layers was necessary to optimize PZT properties. The annealing was made at three different temperatures: 500 °C, 550 °C and 600 °C, for 5 hours. The characteristics of the prepared substrate are summarized in Table I.

Table I. Characteristics of substrate with Al-Ti electrodes

Substrate	(111) Silicon wafer 2"
SiO ₂ layer	100 nm
Ti layer	100 nm
Al layer	50 nm
Annealing conditions	500°C, 550°C and 600°C for 5 hours

The main advantage of the particular sputtering technique used is that a post deposition annealing process is not necessary. This procedure was proved successful for HfO₂ thin films and partially for PZT ferroelectric thin films as shown in this work and other previously reported [12]. 2"φ ceramic targets were prepared from PbO, TiO₂ and ZrO powders with 10%-wt excess PbO. Sputtering conditions are summarized in Table II.

Table II. RF Sputtering Conditions for PZT Thin Films

Target	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$
Working gas	O ₂ 100%
Gas pressure	50mTorr – 0.5 Torr
RF power density	2 - 3 W/cm ²
Substrate – target distance	30 – 50 mm
Substrate temperature	450 °C – 600 °C

Crystalline phases and structure of the films were determined by X-ray diffraction (XRD). Surface morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM). A HP4275 RLC meter measured the behavior of the dielectric constant versus temperature. Hysteresis

² on leave from CUCEI, Univ. de Guadalajara, Mexico.

loops were obtained with a RT66A test system.

RESULTS AND DISCUSSION

In X-ray patterns from PZT films grown on unannealed substrates we found that the peaks corresponding to Si and to the Ti-Al layer are clearly defined. PZT, on the other hand, grows amorphous. In order to improve the film crystallinity, a pre-deposition annealing process was applied to the substrate. XRD patterns of the oxidized Si substrates with Ti and Al layers, before and after annealing, are shown in Figure 1. Ti and Al react during the annealing process resulting in an Al₃Ti layer preferentially orientated in the (111) direction. One expects to get at least one oxide in this reaction, but it is probably a very thin layer, which may be within the noise background of the XRD spectra.

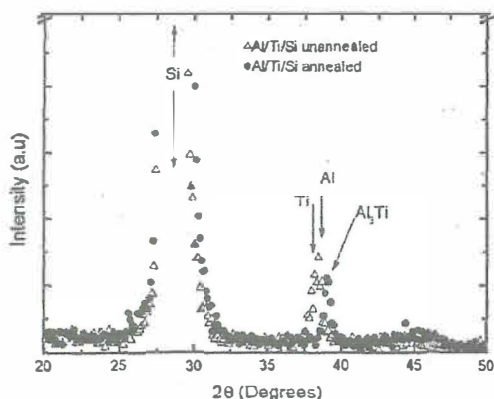


Figure 1. XRD Patterns of the substrates before and after annealing showing the Ti-Al layer formation.

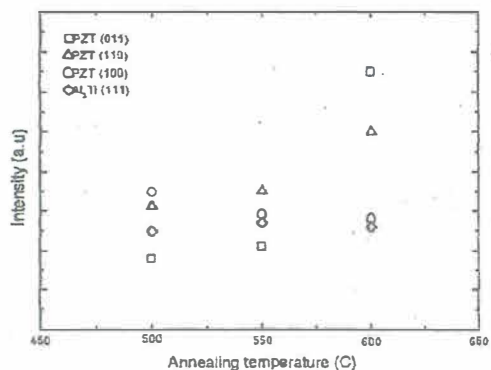


Figure 2. Evolution of main peak intensities of the PZT thin films deposited on annealed substrates.

The evolution of the (110), (011) and (100) peak intensities of the PZT films deposited on annealed substrates with Al-Ti bottom electrodes, are shown in

Figure 2. The improvement of the crystalline properties of the films is evident especially in the case where the pre-deposition annealing temperature was 600°C. In all cases the PZT film was deposited at 450°C.

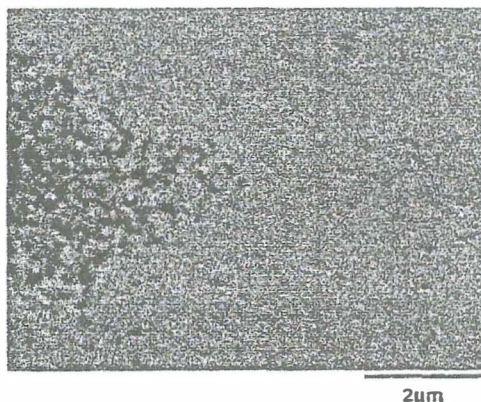


Figure 3. SEM micrograph of the film surface showing a flat and smooth surface with holes of 2-3 μm in diameter.

The surface morphology of the films as observed by SEM, is shown in Figure 3. The surface is flat and smooth. In some samples however, holes of about 2-3 μm in diameter are observed (left part of figure 3). These holes are often the cause of short circuits between the top and bottom electrodes.

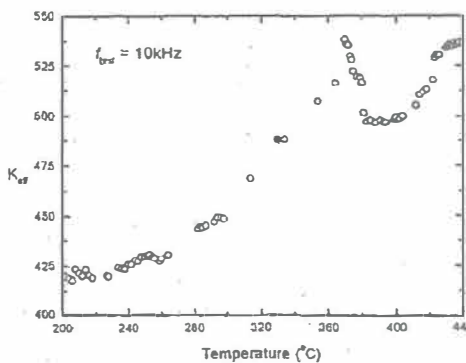


Figure 4. Graph of the dielectric constant vs. temperature of a PZT thin film. The peak for the transition temperature is near the Curie temperature of PZT in the MPB composition.

Al contacts (3 mm², 3000 Å thick) were deposited on the PZT films to perform the dielectric measurements. The dielectric constant versus temperature was measured at 10 kHz from room temperature to 450°C. A typical graph of the effective dielectric constant (permittivity),

K_{eff} versus temperature for PZT thin films is shown in Figure 4. The permittivity maximum is found at 375°C, close to the Curie temperature, 380°C, of PZT in the morphotropic phase boundary composition, where the Zr/Ti relative concentration is 53/47. Below the transition temperature T_c , the dielectric constant increases quickly with temperature. Above T_c , the values start to fall but, after further heating, they increase again. This behavior can be explained by the presence of other ferroelectric phases with higher transition temperature, like PbTiO₃, for example.

The polarization versus electric field hysteresis curves were obtained with the same capacitor arrangement used for the dielectric constant measurements. Thickness of the dielectric film was measured with a profilometer. Voltage pulses of ± 1 to ± 5 V were used. Typical polarization hysteresis curves for PZT thin films deposited by the method described above are shown in Figures 5 and 6.

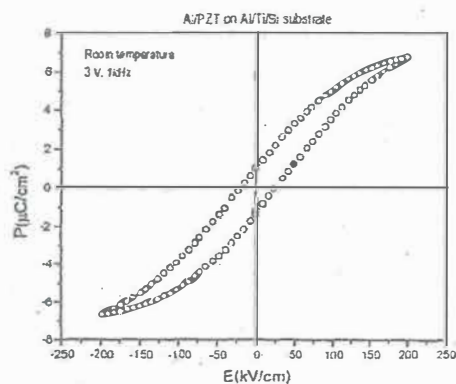


Figure 5. Polarization hysteresis loop for a 1500 Å thick PZT thin film on an annealed Al/Ti bottom electrode. Measurements were performed with a 3V pulse.

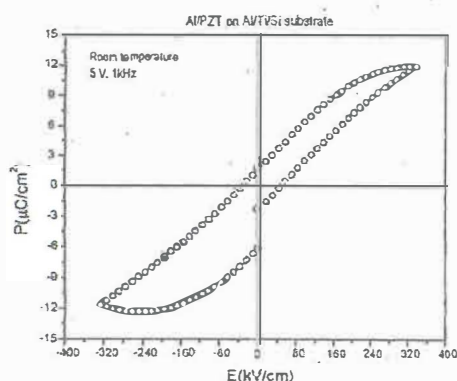


Figure 6. Polarization hysteresis loop for a 1500 Å thick PZT thin film on an annealed Al/Ti bottom electrode. Measurements were performed with a 5V pulse.

In general, the hysteresis curves exhibit a discontinuity along the polarization axis at zero applied field; such discontinuity is very clear at voltages over 3V. This feature is associated to polarization retention, i.e. the capacity of the PZT material to retain the polarization charge once the bias voltage has been turned off. The relaxation of polarization charge has been attributed to space charge fields created in the film and/or at the ferroelectric film-electrode interface [13] and is particularly evident because of the way the RT66A tester performs the measurement [14].

The hysteresis loop of a 1500 Å thick PZT films deposited on an annealed Si substrate coated with Al-Ti, measured at 3 volts, is symmetric and very slim; the values for P_R and E_C at 3V, are $2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 25kV/cm, respectively. The P_R value is lower and the coercive field is similar to those reported in the literature [15]. Hysteresis loops for higher fields show high asymmetry and strong relaxation.

CONCLUSIONS

The deposition of PZT on Al-Ti coated Si (111) wafer by using a high oxygen pressure RF sputtering technique is reported. The quality of PZT films is improved by a pre-deposition annealing process of the substrates as determined by XRD. Such improvement is especially noticeable when the annealing temperature is 600 °C and the deposition temperature is 450°C. The films have smooth surfaces with holes of approximately 2 μ in diameter. Measurements of K_{eff} revealed a transition temperature of 375°C near the Curie temperature of PZT in the morphotropic phase boundary composition. Polarization hysteresis loops at low voltages, 1-3 volts, show low P_R , normal E_C values and low relaxation.

More work is necessary to improve the structural and ferroelectric properties of the films. The following issues must be addressed: refining of the ferroelectric phase, crystallographic orientation improvement, higher P_R values and reduction of the relaxation phenomena. This work is in progress and the results will be published elsewhere.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank the Centro de Investigación en Materiales, Universidad de Guadalajara for access to their technical facilities. We also like to thank I. Gradilla and E. Aparicio (CCMC-UNAM) for technical assistance. This project was partially supported by DGAPA-UNAM (Proy. N° IN107398). O. Blanco thanks the support of CONACyT-PROMEP.

REFERENCES

- [1] J.F. Scott, F. M. Ross, C.A. Paz de Aurajo, M.C. Scott and M. Huffman, MRS Bulletin 21 7 (1996) 33.
- [2] P.K. Larsen, R. Cuppens, G.A.C.M. Spierings, Ferroelectrics 128 (1992) 265.

- [3] D.K. Fork, F. Armani-Leplingard, J.J. Kingston, *MRS Bulletin* **21** 7 (1996) 53.
- [4] A. Ignatiev, Y.Q. Xu, N.J. Wu and D. Liu, *Mat. Sci. Eng. B* **56** (1998) 191-194
- [5] N.J. Wu, Y.S. Chen, J.Y. Fan and A. Ignatiev, *J. Appl. Phys.* **83** 9 (1998) 4980-4984
- [6] F. Craciun, P. Verardi, M. Dinescu and G. Guidarelli, *Thin Solid Films* **343-344** (1999) 90-93.
- [7] P. Verardi, M. Dinescu, F. Craciun, R. Dinu, V. Sandu, L. Tapfer and A. Capello, *Sensor and Actuator A74* (1999) 41-44
- [8] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 5184-5187.
- [9] Y. Fujisaki, K. Kushida-Abdelghafar, Y. Shimamoto and H. Miki, *J. Appl. Phys.* **82** 1 (1997) 341.
- [10] C.W. Law, K.Y. Tong, J.H. Li, K. Li and M.C. Poon, *Thin Solid Films* **354** (1999) 162-168.
- [11] O. Blanco, J.L. Herias, M. Flores and P. Prieto, *Inst. and Development, J. Mexican Soc. Inst.* **4** 1 (1999) 49-55.
- [12] O. Blanco, A.G. Castellanos and J.L. Heiras, *Proceedings of Int. Conf. on Thin Films 11th (ICTF-11, 1999) CanCun, México. Published in Superficies y Vacio, J. of SMCSyV*, **9** (1999) 159-161.
- [13] J.F. Scott, C.A. Araujo, B.M. Melnik, L.D. McMillan and R. Zuleeg, *J. Appl. Phys.* **70**, 382 (1991).
- [14] O. Aucicillo, L. Mantese, J. Duarte, X. Chen, S.H. Rou, A.I. Kingon, A.F. Schreiner and A.R. Krauss, *J. Appl. Phys.* **73** 10 (1993) 5197-5207.
- [15] A.I. Kingon, S.K. Streiffer and S.H. Kim, "DRAM's and FRAM's based on Ferroelectric Thin Films" Tutorial Course, ISAF XI, Switzerland (1998).