

Propiedades dieléctricas de laminas delgadas de (Pb,Ca)TiO₃ con alto contenido de Ca

J. MENDIOLA, R. JIMENEZ, P. RAMOS¹ C. ALEMANY, M.L. CALZADA, E. MAURER

Into. de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049, Madrid, Spain.

¹Dpto de Electrónica, Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, E-28871 Madrid, Spain

Se han preparado láminas delgadas de titanato de plomo modificado con calcio, Pb_{1-x}Ca_xTiO₃, (PTCa) con x>35%, depositadas sobre substratos de Pt/TiO₂/SiO₂/(100)Si y Pt/(100)MgO, empleando la técnica de sol-gel y un horno rápido de procesamiento (RTP). Se intenta obtener propiedades cercanas al material cerámico masivo, como son la bajada de la temperatura de la transición ferro-paraeléctrica y el aumento de la permitividad, ε', a temperatura ambiente. Así, se consiguen láminas de contenido de Ca próximas al 40% y 50% con valores altos de permitividad, poco dependientes de la temperatura, que presentan un alto carácter difuso en la transición para temperaturas próxima a ambiente y un comportamiento de la capacidad con el voltaje, C-V, que las hacen de interés en la fabricación de DRAM y dispositivos para alta frecuencia.

Palabras clave:

Dielectric properties of (Pb,Ca)TiO₃ thin films with high Ca content

Lead titanate thin films modified with calcium, Pb_{1-x}Ca_xTiO₃, with x>35%, have been deposited onto Pt/TiO₂/SiO₂/(100)Si and Pt/(100)MgO substrates, by the sol-gel method and a rapid thermal processing (RTP). Properties similar to the counterpart bulk ceramics are planned, such as the decrease of the phase transition temperature and the increase of permittivity at room temperature. Films with Ca content close to 40% and 50% exhibit at room temperature, high enough permittivity with reduced temperature dependence and a C-V behaviour that make them of interest for DRAM and high frequency devices.

Key words: Ferroelectric films, DRAM, Varactors.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales con estructura perovskita presentan propiedades físicas relevantes que se vienen explotando desde hace varias décadas. En concreto, las soluciones sólidas de fórmula general ABO₃ con A = Pb, Ca, La, Ba y B= Ti, Zr han dado lugar a numerosos materiales ferro-piezoeléctricos empleados tradicionalmente en forma cerámica conformados en volumen (PZT, PLZT) [1] y en forma de lámina más recientemente [2].

La solución sólida (Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃, en forma cerámica se estudió con detalle en los años 80, y en particular, la composición x=0.24, debido a sus propiedades piezoeléctricas, como la practica desaparición de los modos radiales que permitía la confección de "arrays" discretos de escasa anchura para la fabricación de ecógrafos de alta resolución [3]. Para x variable hay estudios muy detallados [4-6] sobre estructura, transiciones y propiedades ferro-piezoeléctricas. Resumiendo, las soluciones sólidas de PTCa presentan en forma cerámica las siguientes características: a) La tetragonalidad, muy alta para el caso del PT, que implica la aparición de grietas durante el enfriamiento por la transición de fase cúbica tetragonal, se reduce al sustituir el Pb²⁺ en posiciones A por el catión Ca²⁺, lo que motiva una reducción del parámetro de orden, asociado al valor de la polarización espontánea, P_s. b) Una disminución de la transición ferro-paraeléctrica, referida al valor de la temperatura del máximo de la permitividad, según se incrementa la cantidad de Ca, lo que implica un aumento de la permitividad a temperatura ambiente. c) Un aumento de la difusividad en la curva ε'-T al aumentar el Ca. d) La aparición de reflexiones satélite, asociados a una superred, a partir de una determinada cantidad de Ca, e) Desde el punto de vista estructural, el PTCa pasa de tetragonal a ortorrómbico al aumentar el Ca de 0 a 0.50 [6]. En forma de láminas delgada,

para valores de x>0.24, los trabajos son escasos [7], razón por la que se aborda el presente trabajo, con objeto de evaluar las posibilidades de las láminas de PTCa con alto contenido en Ca en microdispositivos. Debido a los altos valores de permitividad relativa esperados (alrededor de 500), sería posible fabricar memorias DRAM, por su elevada capacidad de almacenamiento de carga [8]. Por otro lado, dada la no-linealidad de la permitividad con el voltaje a temperatura ambiente (comportamiento paraeléctrico), se podrían fabricar varactores [9] en forma de lámina, utilizando configuraciones de electrodos interdigitales (IDE), en el mismo plano y así disponer de micro-componentes de alta frecuencia que faciliten el acoplo de impedancias con el resto del circuito.

Aunque las propiedades en lámina se espera que se asemejen a las de los materiales cerámicos conformados en volumen, es sabido que la reducción de dimensionalidad inherente a la lámina y la interacción con el substrato que la soporta afectaran necesariamente a estas propiedades. Ambos efectos se tendrán en cuenta para interpretar las propiedades dieléctricas que se aportan en el presente trabajo.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las láminas delgadas de Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ con x>24% se han obtenido siguiendo el método de depósito de disoluciones químicas (CSD) que se describe con detalle en [10] y que en resumen, consiste en la mezcla de 1,3-propanediol, y bis-acetylacetonato di-isopropósido de titanio en una relación molar Ti(IV)/diol = 1/5, al que se añade acetato de plomo tri-hidratado; tras mantener en reflujo, los productos de la reacción

se destilan, obteniéndose un sol de Pb-Ti; a estos soles se añaden soluciones de acetato de calcio en relaciones apropiadas para conseguir la composición deseada de la solución con concentraciones de 0.3 M. Las soluciones preparadas, de las composiciones deseadas se depositan por centrifugación sobre sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/(100)Si y de Pt/MgO(100). Tras de un secado previo se somete a un proceso de cristalización en un horno de caldeo rápido (RTP), a 650 °C a una velocidad de ~30°C/s. Este proceso se hace con cuatro capas sucesivas, para x entre 35-50 %, consiguiéndose espesores entre 300 y 500 nm, dependiendo de la concentración de las disoluciones y viscosidad. Los espesores se miden mediante un perfilómetro con punta de contacto. De esta manera se han obtenido láminas sobre Si con contenidos de Ca de 24, 30 y 35% (muestras Si24, Si30 y Si40), con espesores de ~300nm y láminas depositadas sobre MgO con contenidos de Ca de 40, 45 y 50 % (muestras Mg40, Mg45 y Mg50), con espesores de ~500nm.

Para realizar la caracterización ferroeléctrica se depositaron electrodos de Pt circulares de diámetro ~200 μm, empleando pulverización catódica en frío y máscaras adecuadas. Se ha empleado un puente automático de impedancias HP 4284A para medir la variación de la permitividad con temperatura hasta ~450 °C y a distintas frecuencias (100Hz-100kHz); un analizador de impedancias para medir las curvas C-V a varias frecuencias (1kHz-100kHz); un sistema automatizado para medir ciclos de histeresis pulsados de los que obtener los valores de la polarización eléctrica en función de la temperatura, desde -30 °C hasta 120 °C [11] y un equipo de análisis ferroeléctrico de Radiant Technology RT66A para comparar los valores de polarización anteriores con los de polarización no volátil obtenidos por este método. El coeficiente piroeléctrico, γ , se ha medido siguiendo un método basado en el trabajo de Gran et al. [12], aplicando una onda térmica sinusoidal y analizando la respuesta en corriente estimulada, medida por integración, mediante el método de ajuste a una elipse [13].

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se recoge la variación de la permitividad con la temperatura, ϵ' -T para las seis muestras obtenidas sobre ambos tipos de sustratos. En todas las medidas se aprecia una reducción de la temperatura del máximo, T_{max} al aumentar el valor de x. También se observa un importante ensanchamiento del máximo, muy grande para las muestras Si40 y Mg50, que recuerda el carácter difuso de las transiciones de fase. El comportamiento de la permitividad con la temperatura se corresponde en general con el de las cerámicas, aunque con valores más bajos, si bien, los valores de las T_{max} son superiores a sus composiciones homólogas y de mayor difusividad. El aumento de las Tmax podría deberse a las tensiones en tracción (positivas) generadas en la lámina durante el proceso de formación [14]. La fuerte difusividad en la transición y los reducidos valores de la permitividad se pueden asociar además con la muy probable formación de una capa dieléctrica no ferroeléctrica en la intercara electrodo inferior de Pt - lámina ("dead layer"). Las propiedades de la muestra Si40, permitirían su empleo en memorias DRAM, dado su moderadamente alto valor de la permitividad a ambiente (~200) y su reducida variación con la temperatura, memorias que tendrían una elevada capacidad de integración y una pequeña degradación debido a su escasa actividad ferroeléctrica.

Las medidas correspondientes a las láminas depositadas sobre sustratos Pt/(100)MgO presentan unos valores de permitividad, ϵ' , a ambiente, más altos que en el caso de los sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/(100)Si, que van desde 230 para Mg40 hasta 360 para Mg50, presentando los máximos a las temperaturas de 210, 197 y 133 °C, respectivamente. También, en estas muestras se aprecia el desvío de los máximos

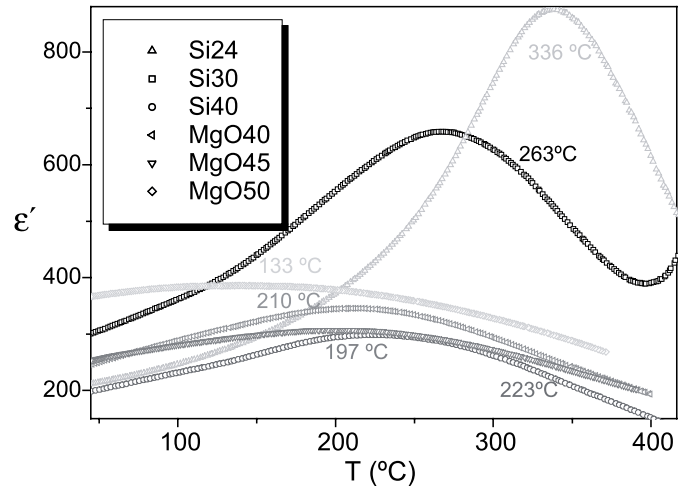


Fig. 1.- Variación térmica de la permitividad de las láminas depositadas sobre los sustratos de Si y de MgO. El corrimiento de las temperaturas del Máximo son mayores en los sustratos de MgO.

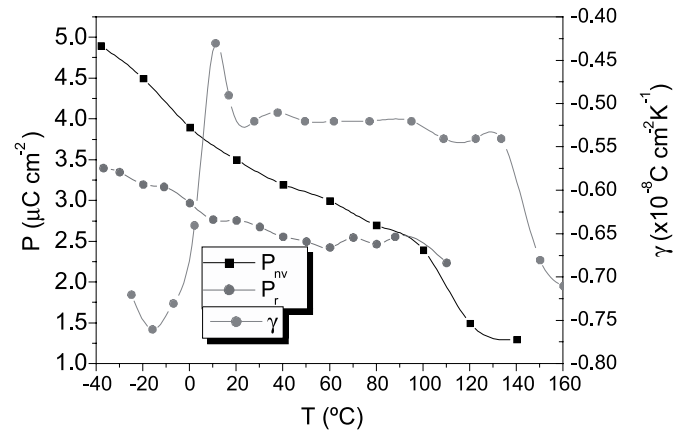


Fig. 2.- Muestra Mg50. Variación con la temperatura de la polarización remanente, P_r , la polarización no volátil, P_{nv} y del coeficiente piroeléctrico, γ . La transición no está bien definida.

hacia temperaturas más bajas según aumenta el Ca sustituido, estando algo menos desplazadas que en el caso de los sustratos de Si. De nuevo la explicación se debe asociar con el efecto de las tensiones a las que están sometidas las láminas y la probable existencia de la intercara no ferroeléctrica.

En la figura 2 se representa el comportamiento térmico de la polarización remanente, P_r obtenida por el método de señal pulsada, la polarización no volátil, $P_{nv} = P^- - P^+$, medida con el equipo Radiant, empleando el método de los cinco pulsos y el coeficiente piroeléctrico, γ , para un rango de temperaturas entre -40 °C y 160 °C, para la lámina Mg50. A pesar de las dificultades experimentales, la polarización y la actividad piroeléctrica sigue existiendo por encima de la T_{max} , lo que podría interpretarse como debido a un efecto de "clamping" motivado por las tensiones y se podría correlacionar con el comportamiento difuso de la permitividad.

En la figura 3 se recoge la variación de la capacidad, C, y las pérdidas dieléctricas, $\text{tg}\delta$, del de la lámina Mg50 con el voltaje aplicado. Se aprecia una importante variación, a tener en cuenta en el análisis del material para su empleo en varactores. Aunque las medidas deben hacerse con electrodos interdigitales coplanares para analizar el material para su empleo en dispositivos sintonizables y no con electrodos paralelos (condensadores planos en el presente trabajo), se espera que

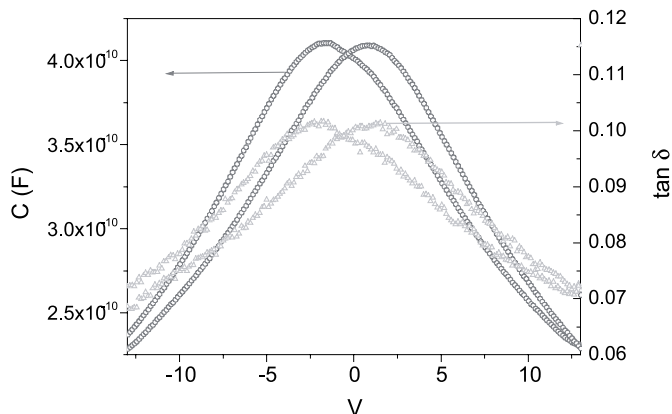


Fig. 3.- Muestra Mg50. Variación de la capacidad medida a 10kHz, C, y de las pérdidas, tg δ, con el voltaje externo aplicado. Se aprecia aún la histeresis correspondiente a la fase ferroeléctrica.

en aquel caso los resultados sean similares e incluso más relevantes que los aquí obtenidos, puesto que se reduciría el efecto de la capa no ferroeléctrica de la intercara. Por otro lado, aunque la mayoría de las medidas de permitividad se han hecho a 10 kHz, no se espera una fuerte dispersión hasta valores de alta frecuencia en electrodos IDE, por lo que se puede calcular el coeficiente de sintonizabilidad aplicable a resonadores sintonizados en tensión y su figura de mérito [9], según:

$$\text{Sintonizabilidad (F)} = (C_{\text{max}} - C_{\text{min}}) / C_{\text{max}}$$

$$\text{FOM} = \text{Sintonizabilidad} / \text{tg } \delta$$

En el presente caso, $F_i \sim 38\%$ y $\text{FOM} \sim 5.5$, valores que se estiman prometedores, dado el carácter preliminar de los presentes resultados. La reducción de las tensiones, el aumento del espesor y del contenido de Ca, se espera que aumenten las características de las láminas.

4. CONCLUSIONES

Asumiendo el carácter preliminar del presente estudio, los resultados obtenidos permiten concluir:

1.- Las láminas de composición $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ obtenidas a partir de soluciones mediante el método sol-gel y depositadas sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$ y $\text{Pt}/(100)\text{MgO}$, presentan una importante reducción de la temperatura de transición ferro-paraeléctrica y un consecuente aumento de la constante dieléctrica a temperatura ambiente al aumentar el valor de x.

2.- El carácter difuso de la transición podría deberse a deformaciones generadas por la interacción con el sustrato. La reducida variación de la constante dieléctrica con la temperatura podría ser útil en memorias DRAM.

3.- Los moderadamente altos valores de sintonizabilidad y las reducidas pérdidas dieléctricas favorecen la aplicación de las láminas en componentes para circuitos sintonizables de alta frecuencia.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha realizado dentro de los proyectos 07N/0023/2001 financiado por la Comunidad Autónoma de Madrid y el MAT2001-1564 del Ministerio de Ciencia y Tecnología. R. Jiménez agradece el apoyo obtenido de un contrato "Ramon y Cajal" del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Ver en B. Jaffe, W.R. Cook, Jr and H. Jaffe. "Piezoelectric ceramics", Academic Press, London and New York (1971)
2. Ver en "Ferroelectric thin films" editado por E.R. Myers and A.I. Kingon (Mater. Res. Soc.. Proc. **200**, 1990).
3. Y. Yamashita, K. Yokoyama, H. Honda and T. Takahashi, (Pb,Ca)((Co_{1/2}W_{1/2})TiO₃ piezoelectric ceramics and their applications, Jap. J.A.P **20**, Supplement 20-4, 183-187 (1981)
4. T. Yamamoto, M. Shao, K. Okazaki and Ed. Goo, Electrical properties and microstructure of Ca modified PbTiO₃ ceramics, Jap. J.A.P **26**, Supplement 26-2, 57-60 (1987).
5. J. Mendiola, B. Jiménez, C. Alemany, L. Pardo y L. del Olmo, Influence of calcium on the ferroelectricity of modified lead titanate ceramics, Ferroelectrics, **94**, 183-188 (1989).
6. V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, From incipient ferroelectricity in CaTiO₃ to real ferroelectricity in Ca_xPb_{1-x}TiO₃ solid solutions, Appl. Phys. Lett., **81**, [5], 886-888 (2002).
7. E. Yamaka, H. Watanabe, H. Kimura, H. Kanaya, H. Ohkuma, Structural, ferroelectric, and pyroelectric properties of c-axis oriented Ca_xPb_{1-x}TiO₃ thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol. **A6**[5], 2921-2928 (1988).
8. O. Auciello, J.F. Scott and R. Ramesh, The physics of ferroelectric memories, Physics Today, **7**, 22-27 (1998)
9. M.V. Raymond, H.N. Al-Shareef, D.B. Dimos, N. Missert, C.H. Mueller, D. Galt, Sputter deposition of SrTiO₃ thin films for voltage tunable capacitors. Integrated Ferroelectrics, **17**, 247-256 (1997).
10. M.L. Calzada, J. Ricote, R. Jiménez, J. Mendiola, Preparación, estructura, y microestructura de láminas delgadas de Ca_xPb_{1-x}TiO₃ con x>0.35, Poster PS254 en VII Congreso Nacional de Materiales, Madrid, octubre 2002.
11. C. Alemany, R. Jiménez, J. Revilla, J. Mendiola, M.L. Calzada, Pulsed hysteresis loops on ferroelectric thin films, J. Phys. D: Appl. Phys., **32**, L79-L82 (1999).
12. L.E. Gran and E.J. Sharp, Use of low frequency sinusoidal temperature waves separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents. Part I. Theory, J. Appl. Phys., **53** [12], 8974-8979 (1982).
13. R. Jimenez, C. Alemany, P. Ramos, J. Mendiola, Electrical characterization of ferroelectric thin films at the Ferroelectric Materials Department of the ICM. Meeting for Piezoelectric Materials for the end users, Interlagos (Suiza), 24-25 febrero, 2002.
14. J. Mendiola, M.L. Calzada, P. Ramos, M.J. Martín, F. Agulló-Rueda, On the effects of stresses in ferroelectric (Pb,Ca)TiO₃ thin films, Thin Solid Films, **315**, 195-201 (1998).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03