



# PbTiO<sub>3</sub> modificado con Ca: de la cerámica a la lámina

J. MENDIOLA, C. ALEMANY, R. JIMÉNEZ, E. MAURER, M.L. CALZADA

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

Se describe la evolución en el conocimiento sobre el titanato de plomo modificado con calcio, (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>, a través de sus propiedades estructurales y ferroeléctricas en forma cerámica hasta la actualidad y el interés por su conformación en láminas delgadas. Se hace referencia a su aplicabilidad en dispositivos electrónicos miniaturizados. Se aportan nuevos resultados experimentales en láminas delgadas de alto contenido en Ca, fabricadas mediante el método sol-gel. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto cómo las propiedades medidas en cerámica se mantienen en lámina, aunque algo deprimidas. Se discute a la luz de los conocimientos actuales el diagrama de fases x-T, con especial atención a la aparición de la fase relaxora y a los modelos estructurales propuestos. Debido a las peculiares propiedades dieléctricas de las láminas de PTCa con x = 0.50, se discute la posibilidad de emplearlas en la fabricación de memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAM) de alta densidad y en la preparación de componentes electrónicos para alta frecuencia (varactores).

**Palabras clave:** ferroelectricos, lámina delgada, relaxor (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub>

## Ca modified PbTiO<sub>3</sub>: from the bulk ceramic to the film

A review on calcium modified lead titanate, (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> bulk ceramics, through its structural and ferroelectric properties is described as well as the interest for the preparation of these materials as thin films. References to applications of these films, such as small electronic devices, are also reported. New experimental results on thin films with large Ca contents, fabricated by the sol-gel method, are reported. Results show that thin films have similar properties than bulk ceramics, but somewhat rather depressed. x-T phase diagram is discussed based on the current knowledge, on the relaxor phase appearance and on structural models. The singular dielectric properties of these thin films with x=0.5, are considered for applications in high density dynamic random access memories (DRAM) and electronic components for high frequency (varactors).

**Key words:** ferroelectrics, thin films, (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub>, relaxor

## 1. INTRODUCCIÓN

El mineral CaTiO<sub>3</sub> descubierto por el mineralólogo ruso Rose en 1839 debe su nombre de perovskita al ministro ruso L. A. Perovsky. Actualmente da nombre a una extensa familia de compuestos de fórmula química general ABO<sub>3</sub> con una red tridimensional de octaedros de oxígenos BO<sub>6</sub>.

Sólo algunos de estos compuestos presentan simetría cúbica a ambiente, mientras que la mayoría, incluido el prototipo CaTiO<sub>3</sub> son variantes distorsionadas motivadas por giros de los octaedros. La estructura del CaTiO<sub>3</sub> es ortorrómbica, de grupo espacial Pbnm, que pasa a tetragonal a 1523 K y a cúbica Pm3m a partir de 1623K [1]. A esta familia pertenecen, entre otros, materiales tan conocidos por sus aplicaciones como los titanatos-circonatos de plomo (PZT) con propiedades ferropiezoeléctricas y las manganitas de magnetorresistencia gigante, así como el BaTiO<sub>3</sub> y el PbTiO<sub>3</sub>, origen de los PZT y del titanato de plomo y calcio (PTCa), objeto del presente trabajo.

El interés por los compuestos de estructura perovskita como el BaTiO<sub>3</sub> y el PbTiO<sub>3</sub>, que a temperatura ambiente son tetragonales, residía en sus propiedades polares, que permitían su empleo como transductores piezoeléctricos en forma cerámica. Pero la elevada anisotropía tetragonal (c/a = 1.064) del PbTiO<sub>3</sub> [2] no soporta el paso de la fase cúbica de alta temperatura a la tetragonal de ambiente sin producir microgrietas que hacen inservible al material cerámico. Es por lo que en los años cincuenta Mc Quarry [3] ensaya diversas soluciones sólidas por sustitución parcial de los cationes A por iones isovalentes como Ca o con cationes de mayor valencia como el Sm, Nd y La, que producen una disminución de la tetragonalidad, eliminando la generación de grietas, al tiempo que se mantienen unos importantes valores de polarización remanente y por consiguiente, de propiedades pie-

zoeléctricas. Esta circunstancia hizo a estos materiales muy atractivos como alternativa al cuarzo. La sustitución parcial del catión Ti por el Zr dio origen al compuesto más innovador en el campo de los transductores piezoeléctricos, el PZT. Para el caso que nos ocupa en este trabajo, la composición Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>, la variación de los parámetros de la celdilla y de la distorsión tetragonal en función del contenido de Ca sustituyendo al Pb, de acuerdo con datos propios y los recogidos en la literatura, se representa en la Figura 1 [4, 5].

## 2. CERÁMICAS DE Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>

La búsqueda y estudio de modificaciones del PbTiO<sub>3</sub>, reportando medidas ferroeléctricas, se remonta a la década de los 80 del pasado siglo. Takeuchi [6] estudió las posibilidades del PbTiO<sub>3</sub> modificado, para aplicaciones piezoeléctricas especiales de cerámicas en las que se necesitaban coeficientes de acoplo electromecánicos direccionales para emplear en ecografía ultrasónica en el diagnóstico médico o en análisis no destructivos. Se trataba de conseguir una relación entre coeficientes de acoplo electromecánicos k<sub>i</sub>/k<sub>p</sub> muy elevados, reduciendo la aparición de modos de vibración planares, que facilitara la construcción de los "arrays" en un ecógrafo y aumentara la resolución del instrumento. En los trabajos de Yamashita [7,8] en los inicios de la misma década, se ensayan sustituciones de Pb por Ba, Sr y Ca, y para el caso de la composición (Pb<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.24</sub>)(Co<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.96</sub>O<sub>3</sub> con 2% de MnO encuentran la anulación de k<sub>p</sub> al aumentar el campo de polarización (45kV/cm y 100 °C) y k<sub>i</sub> = 0.53 y d<sub>33</sub> = 63, lo que es de interés en sistemas ecográficos.

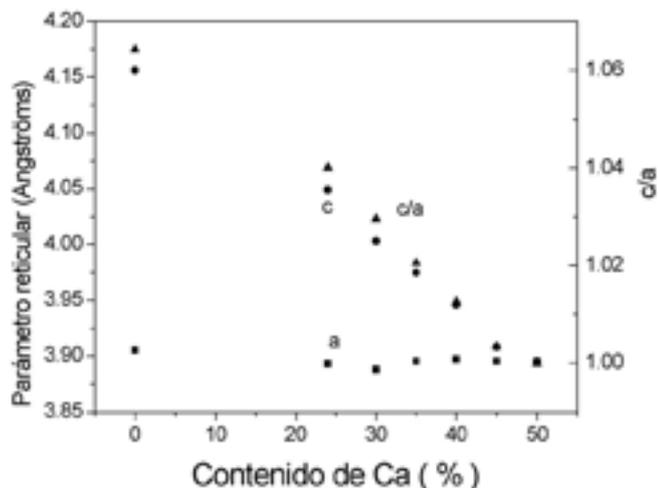


Figura 1.- Material cerámico de  $(Pb,Ca)TiO_3$ . Variación de los parámetros  $a$  y  $c$  de la celdilla tetragonal y su distorsión  $c/a$  en función del porcentaje de Ca que substituye al Pb. (Ref.[2, 4]).

Yamamoto et al. [9] en 1987 estudian composiciones de  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3 + 1\%$  de  $MnO_2$ , para  $x = 12-50\%$ , midiendo permitividad, ciclos de histéresis, factores de acoplo electromecánicos, polarización, difracción de electrones, microestructura y observación de dominios  $90^\circ$ . Los resultados más relevantes indican un importante aumento de la constante dieléctrica con el contenido de Ca, a partir de  $x \approx 0.35$ , una disminución casi lineal de la temperatura de transición, una fuerte disminución de la polarización espontánea y del campo coercitivo. Observaron reflexiones satélites por difracción de electrones como correspondientes a una superred, no observada por difracción convencional de rayos X, que asocian con un ordenamiento químico de los Pb/Ca, a partir de  $x=0.35$ . Esta superred es tanto más acusada cuanto más crece  $x$ . Observan dominios  $90^\circ$  que van reduciéndose al aumentar  $x$ , no apreciándolos para  $x < 0.42$ . En la Tabla I se recogen las principales propiedades en función de la composición, de acuerdo con estos autores.

TABLA I.- PROPIEDADES EN FUNCIÓN DE X (A PARTIR DE YAMAMOTO ET AL.[7])

Ca (%)	$x < 0.35$	$0.35 \leq x \leq 0.40$	$0.40 \leq x \leq 0.42$	$0.42 \leq x$
Propiedad				
Permitividad, $\epsilon'$ (ambiente)	200	200-400	400-800	800-1500
$P_r$ ( $\mu C \cdot cm^{-2}$ )	25-30	25-30	20-15	10
$E_c$ ( $kV \cdot cm^{-1}$ )	4	2.5-4	1	0.8
Dominios $90^\circ$	Si >>>	Si >>	Si >	No
Super-red	No	Si >	Si >>	Si >>>
$T_c$	~ 230 °C	~ 140 °C	~ 84 °C	~ 34 °C

Experimentos similares fueron realizados por los autores de este trabajo a finales de la década citada [4], en cerámicas de  $x = 24, 30, 35, 40 \%$ , midiéndose los parámetros reticulares,  $E_c$ ,  $P_r$ ,  $\epsilon'-T$ , coeficiente piroeléctrico,  $\gamma$  y propiedades piezoeléctricas, confirmándose su fuerte dependencia con el valor de  $x$ . También se puso de manifiesto el efecto de los procesos de polarización sobre los valores de  $k_p$ .

Hasta aquí, según se aprecia, las sustituciones de Ca no superaban el valor de  $x=0.50$ . Es decir, en el diagrama de fases las composiciones se mueven del lado del  $PbTiO_3$ . En la década de los 90 y posteriores, aparecen varios trabajos sobre cerámicas con composiciones de  $x \geq 0.50$ ; es decir se estudian compuestos con composiciones del lado del  $CaTiO_3$ . Se cuestiona el origen de la superred como debida a ordenamiento químico, proponiéndose el giro de los octaedros de

oxígeno, siguiendo el modelo propuesto por Glazer [10] para la red del  $CaTiO_3$ . Concretamente Ranjan [11], siguiendo dicho modelo refina la estructura a partir de datos de difracción de neutrones, proponiendo el grupo espacial ortorrómbico,  $Pbnm$ , y concluye con que el origen de la superred está en el giro de los octaedros y posicionamiento de los Pb/Ca fuera de sus posiciones. Ganesh [12] estudia también cerámicas con composiciones de Ca entre 20-60%. En las medidas dieléctricas realizadas por todos ellos se aprecia una fuerte difusividad en el máximo con la temperatura. Eremkim [13] en 1994 creció pequeños monocristales de composiciones con valores de  $x$  entre 0 y 0.62, y basado en el estudio de propiedades ópticas (birrefringencia), propuso un diagrama de fases  $x-T$  bastante completo, en el que aprecia hasta seis posibles fases, encontrando la aparición de la fase ortorrómbica para  $x \geq 0.42$ . Recientemente, Chandra y col. [14] observan las débiles reflexiones de la superred en el  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ , mediante difracción de rayos X, con un generador potente, refinando la estructura con el método de Rietveld. Confirman el mecanismo de los giros en fase y antifase de los octaedros de oxígeno a partir de  $x \geq 0.421$ , que origina la estructura ortorrómbica,  $Pbnm$  con giros  $aac$ , de acuerdo con la notación de Glazer [10]. Para composiciones con  $0 < x \leq 0.416$ , la estructura es tetragonal, decreciendo la tetragonalidad al aumentar el contenido de Ca, de acuerdo con lo ya conocido.

La primera manifestación del carácter relaxor de una cerámica de PTCa la publica Ranjan [11] en 1997. Basado en los giros de los octaedros  $TiO_6$ , intenta explicar la deslocalización de los cationes A, y la aparición de "campos random" que si son pequeños, se hacen estables frente a las fluctuaciones térmicas, frustrando el carácter ferroeléctrico del sistema. Se parece al caso de los "clusters" en vidrios polares, lo que permite establecer cierta semejanza con la situación de los materiales relaxores. Aprecia el desplazamiento positivo del máximo de  $\epsilon'-T$  en función de la frecuencia y una disminución de la relajación dispersiva de  $\epsilon'$  por debajo de  $T_m$ , lo que es explicado por la aparición, a partir de ciertas concentraciones de Ca, de microrregiones o clusters de polarización no nula que perduran bien por encima de la temperatura del máximo. En el 2002, Jiménez et al. [15], estudian cerámicas de composiciones con  $x$  entre 0.35 y 0.45, obteniendo por difracción de neutrones la fase ortorrómbica de la superred  $Pbnm$ , sin apreciarse efecto relaxor. Recientemente, Lemanov [16], presenta un estudio para composiciones del lado del  $CaTiO_3$ . De hecho, sus trabajos los inicia en el  $CaTiO_3$ , al que va aumentando el Pb en sustitución del Ca, demostrando que el  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$  es un ferroeléctrico incipiente para  $x \geq 0.70$ , pues no aparece el máximo en  $\epsilon'-T$  alrededor de 17K, hasta que no se aumenta el porcentaje de Pb. Para  $x=0.65$  comprueba el carácter relaxor del material y sugiere la existencia de una fase morfotrópica alrededor de  $x=0.5$ , como mezcla de las fases tetragonal y ortorrómbica. De acuerdo con los datos publicados de permitividad en función de la temperatura, se puede confeccionar la Figura 2, en la que se aprecia la fuerte bajada de la temperatura de transición y el importante aumento de la permitividad. Así mismo, se ha podido representar el diagrama  $x-T$  de composiciones en función de la temperatura, que se representa en la Figura 3, donde se recoge la propuesta de Eremkin [13] y demás fuentes mencionadas en este trabajo. Se puede apreciar una banda estrecha en el entorno de  $x = 0.5$  en la que se situaría la zona morfotrópica.

La aparición del comportamiento relaxor parece estar relacionada con el tipo de solución sólida que se prepare. Trabajos actuales de los presentes autores muestran que todas las composiciones PTCa, puras o con otros aditivos como (Co,Wo) o (Co,W)+MnO, presentan superred a partir de un contenido de Ca  $\approx 0.35$ , pero solo las composiciones puras exhiben comportamiento relaxor. En la Figura 4 se representa la permitividad dieléctrica de una cerámica masiva de composición  $Pb_{0.5}Ca_{0.5}TiO_3$  obtenida a partir de mezcla de óxidos, empleando un LCR-meter HP 4284A, en la que se puede apreciar el carácter relaxor.

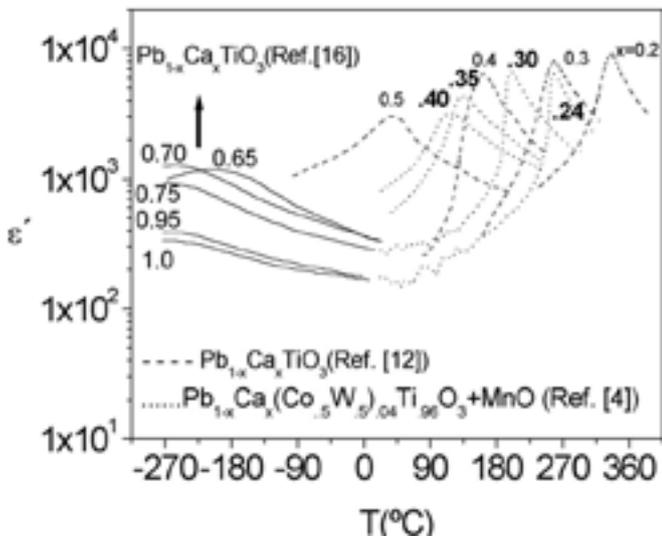


Figura 2.- Material cerámico de  $(Pb,Ca)TiO_3$ . Variación térmica de la constante dieléctrica para diferentes composiciones, de acuerdo con varias fuentes [Ref.12, 14 y 16].

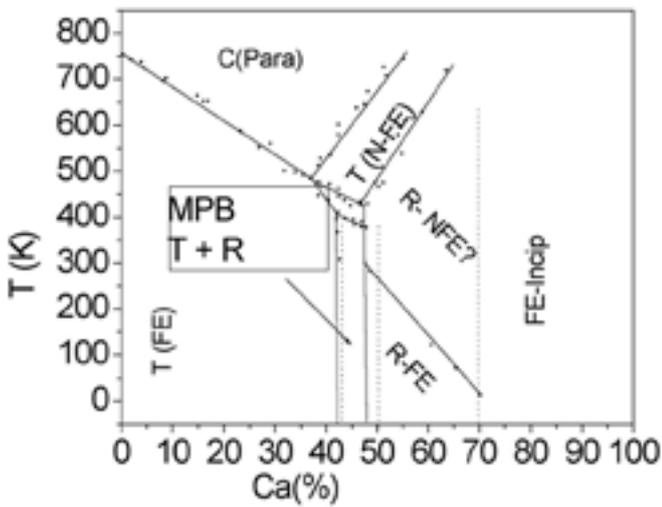


Figura 3.- Diagrama de fases composición- temperatura de  $(Pb,Ca)TiO_3$ . (Ref. 13, 14 y 16).

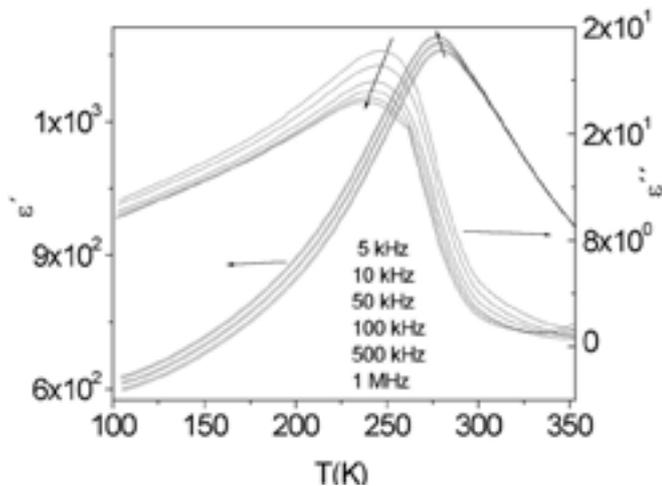


Figura 4.- Variación térmica de la constante dieléctrica,  $\epsilon'$  y de las pérdidas,  $tg\delta$ , entre 5 kHz y 1 MHz, para una cerámica de composición  $Pb_{0.50}Ca_{0.50}TiO_3$  procesada sin aditivos.

### 3. LÁMINAS DELGADAS

El interés por fabricar láminas delgadas de materiales ferroeléctricos se explica por la necesidad de conseguir materiales con altas prestaciones piroeléctricas, para cámaras de visión nocturna basadas en "arrays" de sensores de IR integrados en Si, memorias RAM no volátiles y dispositivos microelectromecánicos piezoeléctricos, MEMS [17]. Si bien debe tenerse presente que las láminas, de espesores comprendidos entre 100 nm y 1  $\mu$ m, requieren un sustrato para ser soportadas, lo que implica una interacción con el mismo que supone ciertos cambios en sus propiedades con relación a los materiales en forma cerámica masiva. Entre las causas más importantes caben citar la naturaleza de la interacción sustrato-lámina, y la generación de tensiones mecánicas durante el proceso de formación de la lámina, especialmente en el caso de los métodos químicos de preparación (ver citas en [5]). En la Figura 5 se muestra el efecto sobre la temperatura de transición, de las tensiones generadas en dos láminas de igual composición pero con tensiones mecánicas distintas debido al proceso de formación [18]. Se comparan las curvas de permitividad con temperatura frente a la de un material cerámico de la misma composición.

Uno de los trabajos pioneros sobre láminas de PTCa es el de E. Yamaka et al. [19] en el que se fabrican láminas de  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$  para x entre 0 y 0.4 sobre sustratos de Pt/MgO y Pt/SrTiO<sub>3</sub>, empleando el método "RF magnetron sputtering". Así, consiguen láminas fuertemente orientadas según el eje polar <001>. Tanto los valores de  $P_s$  como los del coeficiente piroeléctrico, son muy altos. Las medidas de  $\epsilon' - T$  confirman un comportamiento similar al de las cerámicas, con ensanchamiento de pico para x = 40 % y reducción tanto de  $P_s$  como de  $E_c$  al aumentar el contenido de Ca. Estas láminas son susceptibles de ser empleadas en sensores de IR. En la Figura 6 a y b se comparan las curvas de permitividad con temperatura de Yamaka [19] con las correspondientes a materiales cerámicos de composiciones similares obtenidas por los autores [4]. Se pueden apreciar la mayor difusividad de las curvas para las láminas así como unos valores de permitividad mas reducidos Pero la mayoría de los trabajos en lámina publicados con posterioridad corresponden a composiciones con contenido de Ca, x =24 %, obtenidas por métodos químicos (método sol-gel) y mayoritariamente sobre sustratos Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(100)Si, encaminados a estudiar la viabilidad de tales materiales en la aplicación de memorias no volátiles (NVFERAM) y sensores de IR (ver trabajos citados

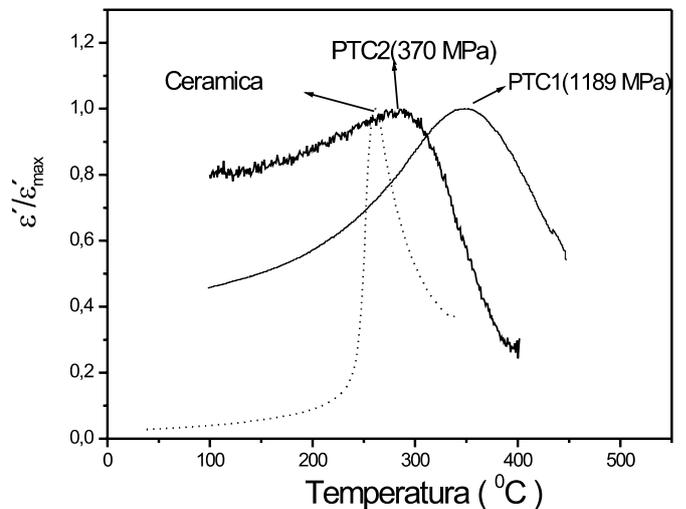


Figura 5.- Comportamiento térmico de los máximos de permitividad de dos láminas delgadas de  $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$  con distintos valores de tensión mecánica. Comparación con los valores correspondiente a una cerámica de la misma composición (Ref. 20).

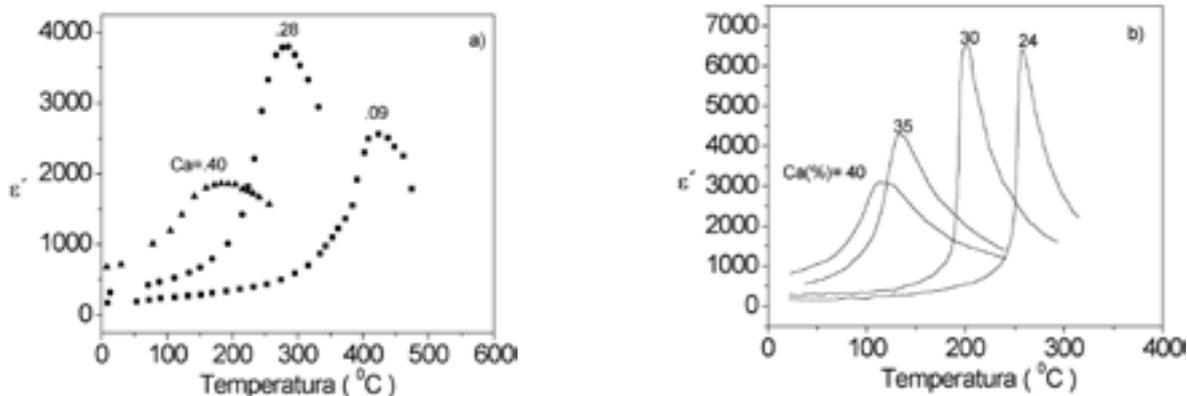


Figura 6.- Curvas lambda ( $\epsilon''$ -T) correspondientes a distintas composiciones. a) láminas delgadas ( Ref. 19) y b) cerámicas (Ref. 4).

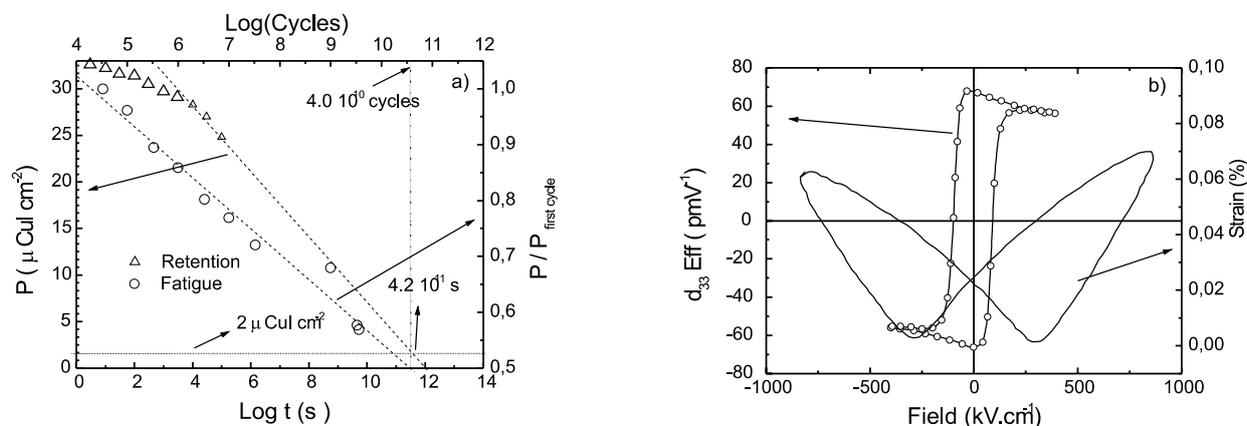


Figura 7.- Propiedades ferropiezoelectricas de láminas delgadas de  $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ . a) Medidas de Retención en función del tiempo y de la Fatiga en función de los ciclos de escritura/lectura, del valor de la polarización no volátil. Los valores indicados se deducen por extrapolación. b) Ciclos de hysteresis piezoelectricos ( $d_{33}$  efec. / Campo eléctrico) y de Deformación/ Campo eléctrico ( Ref. 5).

en [7]), si bien recientemente, Pontes et al. [20] empleando métodos de disoluciones químicas han estudiado composiciones entre 10 y 40 %, confirmando el comportamiento dieléctrico de sus homólogos en cerámica al variar el Ca.

El procesado químico, según se describe en un trabajo anterior de los autores [21], consiste en la síntesis de un gel del titanato mediante un proceso sol-gel y en una rehidratación de este gel durante la incorporación dentro del sistema de los demás iones como sales solubles en agua. Se comprobó que el empleo de un horno de tratamientos rápidos (RTP) es decisivo para evitar la formación de segundas fases y reducir el espesor de las intercaras electrodo-ferroeléctrico: tratamientos rápidos de 30  $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$  y un exceso de PbO (10 %) en las soluciones precursoras son condiciones necesarias para conseguir composiciones estequiométricas, libres de segundas fases e interfases ferroeléctrico-Pt reducidas. Se ha comprobado también que se consigue una mejora en sus propiedades al aplicar a las láminas formadas ciertos postratamientos eléctricos y/o térmicos, para generar un proceso de estabilización de la configuración de dominios, a través de la redistribución de la carga espacial existente, debido a las vacantes de Pb y O (ver citas en [5]).

Mediante medidas de perfilometría y espectroscopia Raman se ha visto que las mencionadas láminas sufren durante la etapa de secado un fuerte encogimiento que causa una considerable tensión por tracción [18]. La posterior etapa de cristalización aumenta esta tensión debido al nuevo encogimiento de la lámina, a la dilatación térmica durante el paso de la transición para-ferroeléctrica y a las diferencias de los coeficientes de dilatación térmica, del sustrato y de la lámina. Estas tensiones en tracción se oponen al cambio de volumen de la celda, intrínseco a la transición de fase ferro-paraeléctrica y como conse-

cuencia, se aprecia un desplazamiento positivo de la temperatura de transición, que se observa en las curvas  $\epsilon'' - T$ . Se pone de manifiesto que las tensiones son directamente proporcionales a la viscosidad de la solución precursora por lo que pueden ser reducidas empleando soluciones más diluidas. Además, a menor espesor las tensiones son menores y las sucesivas capas colocadas sobre la primera facilitarán la reducción de grietas disminuyendo la probabilidad de corto-circuito y mejorando la rigidez dieléctrica, muy importante para los procesos de polarización (ver Figura 5).

Se pudo concluir de estos trabajos que para depósitos sobre sustratos de Si, los parámetros que hay que controlar para optimizar las láminas de PTCa ( $x=0.24$ ) [21], son el uso de RTP, excesos de PbO del 10%, concentraciones de la disolución precursora de 0.7M y tratamientos de recocido posteriores. De este modo se obtienen valores de polarización de 25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 82 \text{ kV}/\text{cm}$ ,  $\gamma = 2 \cdot 10^8 \text{ C} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ , retención de  $P = 2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  tras de  $4 \cdot 10^{11}$  s, fatiga moderada (disminución de  $P$  al 50 % después de  $4 \cdot 10^{10}$  ciclos) y unos tiempos de conmutación por encima de 1  $\mu\text{s}$ , debido a que se trata de una distribución de tiempos de conmutación provocado por la microtextura formada de granos pequeños (inferiores al espesor de la lámina que suele ser de 500 nm). Se lograron hacer medidas piezoelectricas, empleando un método interferométrico de doble haz láser, en PTCa con distintas % de Ca [22]. Las láminas presentan un  $d_{33}$  efectivo de 70  $\text{pm}/\text{V}$  (el más alto) para el caso de un 24%, y una deformación con el campo de hasta 0.8% (para campos de 1.2  $\text{MV}/\text{cm}$ ), de alta linealidad y escasa histéresis, que hace a estos materiales ser competitivos con el PZT en dispositivos microelectromecánicos (microposicionadores). En la Figura 7 a y b se recogen de modo resumido las propiedades descritas.

Por otro lado, el efecto del sustrato se puso de manifiesto en el estudio de láminas con los sustratos Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, Ti/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si y TiO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti/SiO<sub>2</sub>/(100), con y sin recocido [23]. Se apreció orientación preferente <111> cuando existe Ti sobre el Pt y con sustratos convencionales tras del recocido, que se asocia con la formación de una capa de Pt<sub>3</sub>Ti que permite el acoplamiento de sus planos {111}, o bien a la semillación del TiO<sub>2</sub>. Después de polarizar se consiguieron coeficientes de polarización de 4.2.10<sup>-8</sup>C.cm<sup>-2</sup> °C<sup>-1</sup>.

**4. ÚLTIMOS RESULTADOS EN LÁMINAS DE X ≥ 0.35**

Recientemente, los autores [24,25] han abordado la tarea de fabricar láminas delgadas de composición con alto contenido en Ca depositadas sobre sustratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(100)Si, buscando conseguir altos valores de la capacidad a temperatura ambiente y un débil carácter polar, para estudiar su viabilidad en memorias dinámicas DRAM. Por otro lado, se pensó en aprovechar la no-linealidad de la permitividad con el voltaje aplicado (efecto varactor) en la fase quasi-paraeléctrica, a temperatura ambiente, para su empleo en circuitos sintonizados de alta frecuencia.

Siguiendo el método de fabricación de láminas sol-gel, anteriormente aludido [21], se han preparado láminas de espesor en torno a 1 μm de composición Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, y se ha medido la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas mediante el LCR-meter HP 4284A anteriormente aludido, para temperaturas entre -75 °C y 200 °C en el rango de frecuencias 500 Hz – 1 MHz, según se representa en la Figura 8. Se puede comprobar cómo la temperatura del máximo de la constante dieléctrica se desplaza hacia temperaturas más altas, según aumenta la frecuencia, así como una importante reducción de la dispersión en

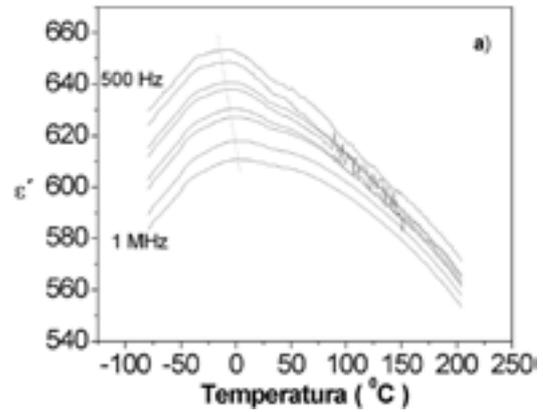


Figura 8.- Lámina delgada de Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. Comportamiento relaxor. a) Variación ε' - T a varias frecuencias. b) Variación térmica de las pérdidas dieléctricas para distintas frecuencias.

frecuencias, por encima de dicho máximo. Por otro lado, las pérdidas dieléctricas, aumentan con la frecuencia, manteniéndose el desplazamiento de T<sub>max</sub>, lo que es característico de los compuestos relaxores, según se había reportado en cerámicas masivas con anterioridad [11,16], pero no en forma de láminas delgadas. Se aprecia también un importante carácter difuso de la transición, de modo que en un entorno de ambiente de ± 50 °C, las variaciones de la constante dieléctrica son inferiores al 5%, de gran interés en aplicaciones dieléctricas. También se ha medido la capacidad con el voltaje, C-V, entre -20°C y +100°C a varias frecuencias, mediante el Analizador de Impedancias HP 4194A, según se representa en la Figura 9 para 10kHz. Se aprecia un débil comportamiento histerético incluso bien por encima de la temperatura

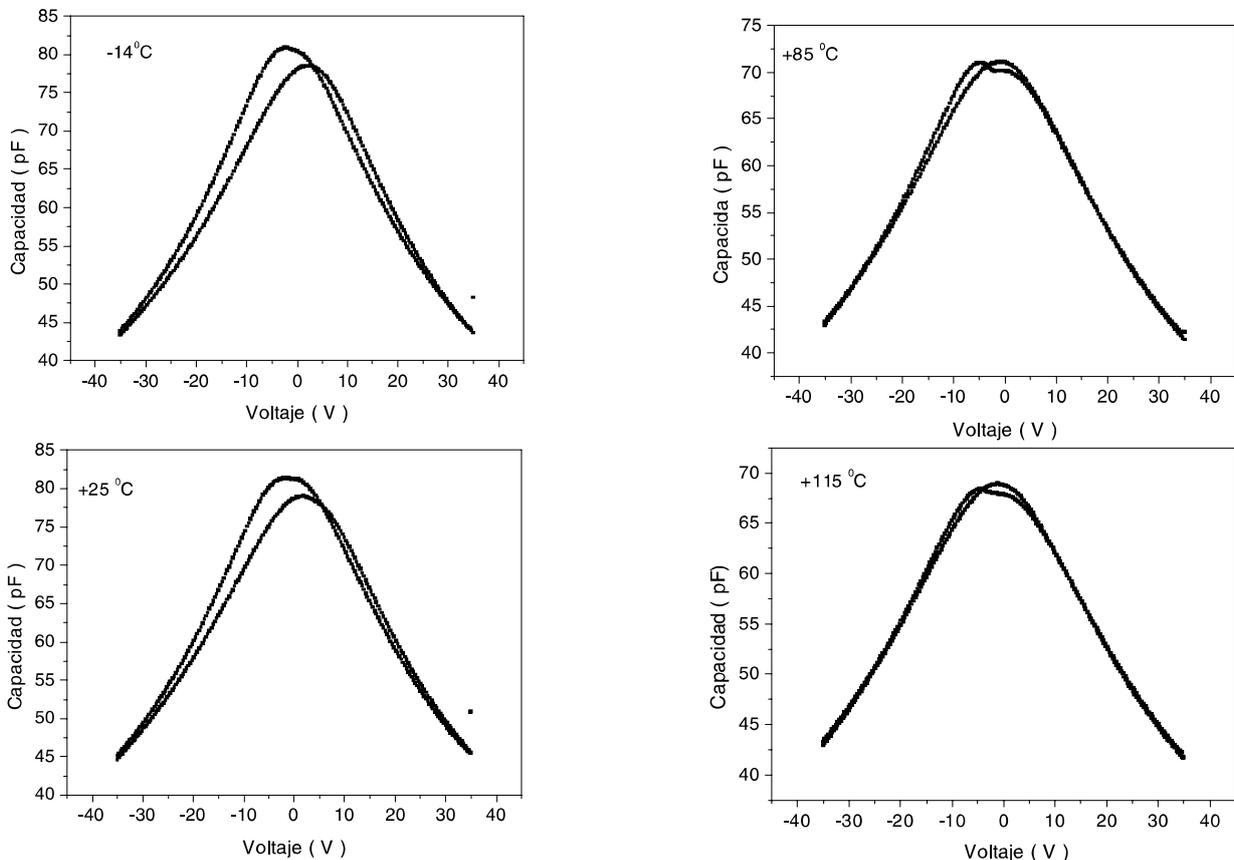


Figura 9.- Lámina delgada de Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. Comportamiento térmico de las variaciones de la capacidad con el voltaje aplicado, C-V, medidas a 10 kHz (efecto varactor).

a la que aparece el máximo en  $\epsilon''-T$ , lo que indicaría la existencia de una polarización por encima de dicha temperatura, que podría asociarse con el estado relaxor anteriormente descrito. El comportamiento no lineal de C-V muestra la evidencia experimental del comportamiento varactor de tales láminas, con una reducida histéresis. A partir de estos resultados y para determinar el carácter varactor de la lámina, se ha calculado la sintonizabilidad, Sint, y la figura de mérito, FOM, mediante las expresiones

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

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

donde  $C_{\max}$  y  $C_{\min}$  son los valores de la capacidad a voltaje cero y al máximo voltaje aplicado, y  $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ . Los valores de sintonizabilidad en el rango de temperaturas medido (Figura 10), varían alrededor de un 10% y son comparables con los de otros materiales alternativos. Ocurre lo mismo con la figura de mérito, con valores cercanos al 40%. Los resultados obtenidos en el rango de las radiofrecuencias, se pueden extrapolar al rango de las altas frecuencias (>10 GHz), empleando configuración de electrodos planares, con lo que las aplicaciones son más atractivas.

Las propiedades dieléctricas observadas junto con las bajas corrientes de fuga medidas ( $\approx 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>) permiten aventurar unas buenas perspectivas para su empleo en memorias dinámicas de acceso aleatorio, DRAM. Unos cálculos previos nos proporcionan valores de capacidad de 12fF/ $\mu\text{m}^2$  que supone un espesor equivalente en SiO<sub>2</sub> de 4nm, que aunque de momento no superan los valores obtenidos en láminas epitaxiales de BST, tienen la ventaja de ser sistemas más simples y baratos de obtener.

## 5. CONCLUSIONES

Del análisis de la información descrita y de las propias aportaciones experimentales se concluye:

Se comprueba que el estudio de las soluciones sólidas PbTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, se puede abordar sustituyendo el Pb por el Ca en el PbTiO<sub>3</sub>, o también, sustituyendo el Ca por el Pb en la perovskita pura, CaTiO<sub>3</sub>. Esta última línea de actuación ha puesto de manifiesto el carácter de ferroeléctrico incipiente del CaTiO<sub>3</sub>, su transición a ferroeléctrico relaxor a partir de una concentración crítica de Pb, alrededor de 0.28 y la probable existencia de una zona morfotrópica comprendida entre 0.55-0.45 de Pb [16].

La existencia de la fase ortorrómbica de superred no es condición suficiente para la aparición de las propiedades relaxoras, para los que otras impurezas presentes pueden inhibirlas (caso de los dopados con Co-W y Co-W-Mn).

Las láminas delgadas de composición (Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>, obtenidas por el método de sol-gel presentan propiedades similares a las de sus homólogos en forma cerámica, aunque con ciertas particularidades, tales como el desplazamiento positivo de las temperaturas de transición, la disminución de los valores de la permitividad y el importante ensanchamiento del máximo de la permitividad con la temperatura, que se pueden asociar con la generación de tensiones mecánicas durante el procesado, y la formación de una intercara substrato-lámina.

La reducción de la temperatura de transición con el aumento de Ca hasta temperaturas próximas a ambiente, con la aparición de propiedades relaxoras a las que acompañan el aumento de permitividad dieléctrica, alta difusividad del máximo, reducida histéresis dieléctrica, moderada dispersión a altas frecuencias y baja densidad de corrientes de fuga, permiten aventurar la aplicabilidad de tales láminas en dispositivos para alta frecuencia como varactores y memorias DRAM.

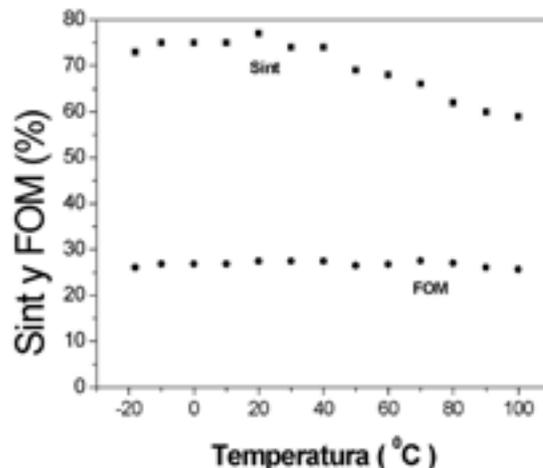


Figura 10.- Lámina delgada de Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. Variación con la temperatura de la sintonizabilidad, (Sint) y de la figura de mérito del material (FOM), en un amplio margen de temperaturas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado a través del proyecto del Ministerio de Ciencia y Tecnología MAT2001-1564. R. Jiménez agradece el apoyo del Programa Ramón y Cajal del MCYT.

## BIBLIOGRAFÍA

- B. J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos. "Phase Transitions in Perovskite at Elevated Temperatures- a Powder Neutron Diffraction Study". J. Phys.: Condens. Matter **11** 1479 (1999).
- A.M. Glazer, S.A. Mabud. "Powder Profile Refinement of Lead Titanate at Several Temperatures. II. Pure PbTiO<sub>3</sub>". Acta Cryst., **B34** 1065-1070 (1978).
- M. McQuarrie. "Studies in the System (Ba, Ca, Pb)TiO<sub>3</sub>". J. Amer. Ceram. Soc., **40** [2] 35-41 (1957).
- J. Mendiola, B. Jiménez, C. Alemany, L. Pardo, L. Del Olmo. "Influence of Calcium on the Ferroelectricity of Modified Lead Titanate Ceramics". Ferroelectrics **94** 183-188 (1989).
- J. Mendiola, M.L. Calzada. "Ferroelectric Thin Films of Modified Lead Titanate", pp. 369-397 in *Handbook of Thin Films Materials*. Ed. Hari Singh/Naiva, Academic Press 2002.
- H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto, Y. Ito. "Electromechanical Properties of (Pb,Ln)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> Ceramics (Ln= rare earths)". J. Acoust. Soc. Am. **72** [4] 1114-1120 (1982).
- Y. Yamashita, K. Yokoyama, H. Honda, T. Takahashi. "(Pb,Ca)(Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> Piezoelectric Ceramics and their Applications". Jpn. J. Appl. Phys., **20** Sup. 20-4 183-187 (1981).
- Y. Yamashita, S. Yoshida and T. Takahashi. "Effects of MnO Additive on Piezoelectric Properties in modified (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys., **22** Sup. 22-2 40-42 (1983).
- T. Yamamoto, M. Shao, K. Okazaki, Ed. Goo. "Electrical Properties and Microstructure of Ca modified PbTiO<sub>3</sub> Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys., **26** Sup. 26-2, 57-60 (1987).
- A.M. Glazer. "Simple Ways of Determining Perovskite Structures". Acta Cryst., **A31** 756-762 (1975).
- R. Ranjan, N. Singh, D. Pandey, V. Siruguri, P.S.R. Krishna, S.K. Paranjpe, A. Banaerjee. "Room Temperature, Crystal Structure and Relaxor Ferroelectric Behaviour of Pb<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>". Appl. Phys. Lett., **70** [24] 3221-3223 (1997).
- R. Ganesh, E. Goo. "Dielectric and Ordering Behavior in Pb<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>". J. Am. Ceram. Soc., **80** [3] 653-62 (1997).
- V.V. Eremkin, V.G. Smotrakov, S.I. Shevtsova, A.T. Kozakov. "x,T Phase Diagram of Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Crystals (0<x<0.62)". Phys. Solid State **36** [2] 191-192 (1994).
- A. Chandra, D. Pandey. "Evolution of Crystallographic Phases in the System (Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>: A Rietveld Study". J. Mater. Res. **18** [2] 407-414 (2003).
- B. Jiménez, R. Jimenez. "Elastic softening due to Polar Clusters in Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramics above the Phase Transition Temperature". Physical Rev. B, **66** 141XX-1-7 (2002)

16. V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. "From Incipient Ferroelectricity in  $\text{CaTiO}_3$  to Real Ferroelectricity in  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$  Solid Solutions". *Appl. Phys. Lett.*, **81** [5] 886 (2002).
17. O. Auciello, J.F. Scott and R. Ramesh. "The Physics of Ferroelectric Memories". *Physics Today*, **51** [7] 22-27 (1998).
18. J. Mendiola, M.L. Calzada, P.Ramos, M.J. Martín, F. Agulló-Rueda. "On the Effects on Stresses in Ferroelectric (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> Thin Films". *Thin Solid Films* **315** [1-2] 195-201(1998).
19. E. Yamaka, H. Watanabe, H. Kimura, H. Kanaya, H. Ohkuma. "Structure, Ferroelectric, and Pyroelectric Properties of Highly c-axis Oriented  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  Thin Films Grown by Radio-frequency Magnetron Sputtering." *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** [5] 2921-2928 (1988).
20. F.M. Pontes, D.S.L. Pontes, E.R. Leite, E. Longo, E.M.S. Santos, S. Mergulhão, A. Chiquito, P.S. Pisan, F. Laciotti, Jr, T.M. Bochi, J.A. Varela. "Influence of Ca Concentration on the Electric, Morphological, and Structural Properties of (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> Thin Films". *J. Appl. Phys.*, **91**[10] 6650-6655 (2002).
21. M.L. Calzada, R. Jiménez, P. Ramos, M.J. Martín, J. Mendiola. "Ferroelectric Improvements of (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> Thin Films". *J. de Physique IV*, **8** 53-56 (1998).
22. A.L. Kholkin, M.L. Calzada, P. Ramos, J. Mendiola, N. Setter. "Piezoelectric Properties of Ca modified PbTiO<sub>3</sub> Thin Films". *Appl. Phys. Letters* **69** [23] 3602-3604 (1996).
23. R. Poyato, M.L. Calzada, L. Pardo. "Effect of Substrate Annealing and Post-Crystallization Thermal Treatments on the Functional Properties of Preferentially Oriented (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> Thin Films". *J. Appl. Phys.*, **93** [7] 4081-4090 (2003).
24. J. Mendiola, R. Jimenez, P. Ramos, C. Alemany, M.L. Calzada, E. Maurer. "Propiedades Dieléctricas de Láminas Delgadas de (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> con Alto Contenido en Ca". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* (en prensa).
- 25.- M.L. Calzada, J. Ricote, R. Jiménez, J. Mendiola. "Preparación por CSD y Estructura de Láminas Delgadas de  $\text{Ca}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$  con  $x>0.35$ " *Proc. VII Congreso Nacional de Materiales, Madrid, Octubre de 2002.* *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* (pendiente de publicación).

