

Dependencia con el espesor de las propiedades ferroeléctricas de láminas con orientación preferente sobre sustratos basados en silicio

R. POYATO, M. L. CALZADA, L. PARDO

Inst. de Ciencia de Materiales de Madrid. (CSIC). Cantoblanco 28049-Madrid

Se han preparado láminas de titanato de plomo modificado con lantano por una técnica sol-gel, sobre dos tipos de sustratos: A: Ti/Pt/Ti/(100)Si, recocido a 650 °C, y B: Pt/TiO₂/(100)Si. Se han conseguido láminas con diferentes espesores mediante un proceso de sucesivo depósito y cristalización. El análisis por difracción de rayos X muestra dos tipos de orientación: <111>/<001>/<100> para las láminas sobre el sustrato A, y <001>/<100> para las láminas sobre el sustrato B. La caracterización ferroeléctrica de las láminas se ha realizado mediante el análisis de los ciclos de histéresis y las corrientes de conmutación ferroeléctrica, estudiándose el efecto del espesor y del tipo de orientación preferente sobre estas propiedades. Los valores más altos obtenidos de polarización remanente y polarización conmutable fueron respectivamente de $P_r \sim 35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $P_c \sim 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Palabras clave: Láminas delgadas, ferroeléctricos, (Pb, La)TiO₃, textura, polarización.

Thickness dependence of the ferroelectric properties of crystallographically oriented thin films on silicon-based substrates

Lanthanum modified lead titanate thin films have been prepared by sol-gel onto two types of substrates: A: Ti/Pt/Ti/(100)Si, annealed at 650 °C, and B: Pt/TiO₂/(100)Si. Films with different thicknesses have been obtained by a multiple deposition and crystallisation process. X-ray diffraction study shows two kind of preferred orientations: films onto A substrate have <111>/<001>/<100> orientations, and films onto B substrate have <001>/<100>. Ferroelectric characterisation of the films have been carried out by means of hysteresis loops and switching currents measurements. Thickness and preferred orientation effects on these properties have been analysed. The highest values of remanent and switchable polarisation were $P_r \sim 35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $P_c \sim 23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Keywords: Thin films, ferroelectric, (Pb, La)TiO₃, texture, polarization.

1. INTRODUCCIÓN

Las láminas delgadas ferroeléctricas de composiciones basadas en titanato de plomo son materiales muy estudiados por su aplicación en una variedad de dispositivos, tales como memorias ferroeléctricas, sensores piroeléctricos de radiación infrarroja y sistemas microelectromecánicos (1).

Los materiales ferroeléctricos tienen un eje polar, por lo que las propiedades eléctricas de los materiales cerámicos, policristalinos, como es el caso de las láminas que nos ocupan, dependerán de la orientación cristalina de los granos constituyentes. Por tanto, es importante para su posterior aplicación en dispositivos el obtener láminas con orientaciones cristalinas controladas.

El crecimiento de láminas delgadas orientadas se ha llevado a cabo por diferentes métodos, como pulverización catódica (2) o ablación laser (3). La técnica sol-gel se ha mostrado asimismo como un método eficaz en la obtención de láminas delgadas con diferentes orientaciones preferentes. Hasta ahora, se han desarrollado estudios para investigar el crecimiento de láminas delgadas orientadas de Pb(Zr,Ti)O₃ (4,5), (Pb,Ca)TiO₃ (6), (Pb,La,Ca)TiO₃ (7) o (Pb,La)TiO₃ (8,9), entre otras, obtenidas mediante un procesado sol-gel.

En este trabajo, se han preparado láminas de titanato de plomo modificado con lantano, procesadas por un método sol-gel, y depositadas sobre sustratos basados en silicio. Han

resultado dos tipos de orientaciones: <111>/<001>/<100> y <001>/<001>. Se han estudiado las relaciones entre la orientación cristalina y el espesor con las propiedades ferroeléctricas de las láminas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han sintetizado soluciones precursoras de Pb_{0.88}La_{0.08}TiO₃ mediante un proceso sol-gel basado en la ruta de los dioles (10). Las láminas se prepararon por centrifugación de la solución precursora sobre dos tipos de sustratos obtenidos mediante pulverización catódica (sputtering) : A: Ti/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) recocido a 650 °C durante 1800 seg, y B: Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100). Cada capa se secó a 350 °C durante 60s y se cristalizó a 650 °C durante 50s, con un ritmo de calentamiento de ~30 °C/s. Se han conseguido láminas con diferentes espesores mediante un proceso sucesivo de depósito y cristalización. La medida de los espesores se realizó con un microscopio electrónico de barrido ISI DS-130C. Sobre las láminas se depositaron por pulverización catódica electrodos de platino de ~0.2 mm de diámetro.

Las orientaciones preferentes en las láminas se analizaron mediante difracción de rayos-X con geometría Bragg-

Brentano, utilizándose un difractómetro Siemens D500 con ánodo de Cu. Para evitar el solapamiento del pico 111 de la lámina de PTL y del electrodo de Pt se desacoplaron θ y 2θ en un ángulo de 3° , siendo así posible usar funciones pseudo-voigt para deconvolucionar los dos picos. Los valores semi-cuantitativos del grado de orientación de las láminas se obtuvieron calculando las intensidades relativas con respecto al pico más alto.

La permitividad y las pérdidas se midieron a 1 kHz en un puente de impedancias HP4284A.

Los ciclos de histéresis se midieron empleando un equipo comercial de Radiant Technology RT66A, que usa ondas triangulares de 100 Hz de frecuencia. A estos ciclos se les han restado las contribuciones óhmica y capacitiva lineal. Los campos coercitivos aparentes se calcularon a partir de la posición de los máximos de las curvas de densidad de corriente -calculadas a partir de los datos del ciclo-, según la expresión $E_c \sim (|E_c^+| + |E_c^-|)/2$.

Las corrientes de conmutación se midieron empleando una secuencia de pulsos cuadrados (11) de amplitud ± 300 kV/cm. Se utilizaron pulsos de polarización de anchura 200 μ s a intervalos de 20 μ s, y dos pulsos de lectura de signo opuesto a los de polarización, de anchura 100 μ s y separados 20 μ s. A partir de estas curvas se han calculado la polarización conmutada, P_c , definida como la resultante de la integración de la curva de corriente, el tiempo al que se encuentra el máximo de densidad de corriente, t_m , y el tiempo de conmutación, t_c , definido como el tiempo en el que la corriente de conmutación es el 10% del máximo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las láminas preparadas sobre el sustrato A presentan una orientación preferente $\langle 111 \rangle$ (Figura 1), que disminuye a medida que aumenta el espesor de la lámina, junto con contribuciones $\langle 001 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$. El análisis estructural cuantitativo de las láminas de 1 a 3 capas fue realizado previamente mediante la medida de figuras de polo (9), obteniéndose una disminución del índice de textura al aumentar el espesor. Esto está relacionado con la disminución de la contribución $\langle 111 \rangle$, mientras que las contribuciones $\langle 001 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ no cambian con el espesor.

La orientación $\langle 111 \rangle$ es consecuencia de una nucleación heterogénea en la intercara sustrato-lámina, que tiene por origen la interacción de la lámina amorfa con el titanio del sustrato durante el proceso de cristalización (6, 12).

Las láminas sobre el sustrato B presentan orientación preferente $\langle 100 \rangle / \langle 001 \rangle$, sin cambio significativo con el espesor (Figura 2). Este hecho ha sido confirmado por el análisis de las figuras de polo (9) para las láminas de 1 a 3 capas. En este caso, la orientación preferente no está relacionada con la interacción con el sustrato, sólo con la nucleación heterogénea en la intercara, independientemente de su naturaleza, que difiere entre la primera capa y las siguientes. Así, es explicable la ausencia de cambios con el espesor. Sin embargo, el análisis de textura de la lámina de 6 capas (J. Ricote, comunicación privada) ha dado como resultado un valor del índice de textura más alto que el correspondiente a las láminas de espesores menores. Esta mayor textura de la lámina más gruesa está relacionada con los sucesivos tratamientos que tienen lugar durante su procesado.

En las perovskitas tetragonales el eje polar corresponde a la dirección $\langle 001 \rangle$. La proyección del vector polar sobre la

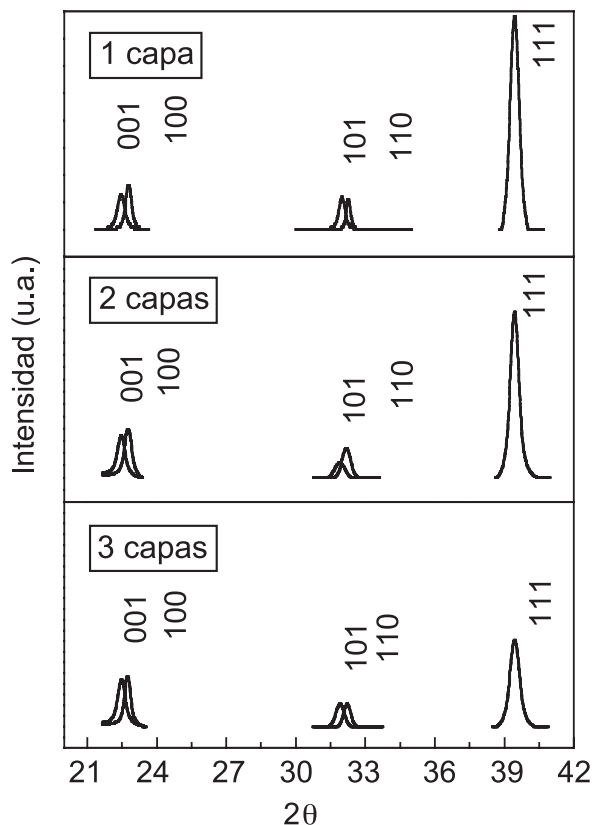


Figura 1: Picos de difracción de rayos X de las láminas sobre Ti/Pt/Ti/(100)Si

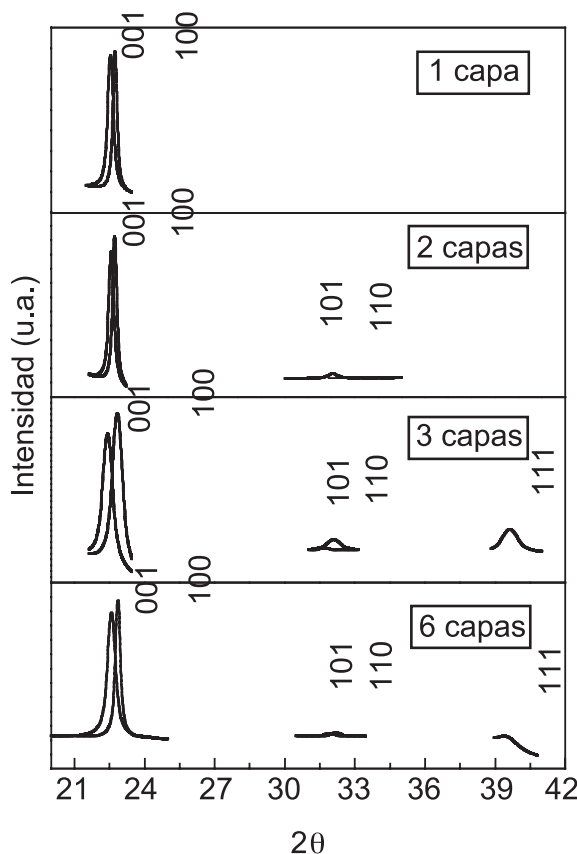


Figura 2: Picos de difracción de rayos X de las láminas sobre Pt/TiO₂/(100)Si

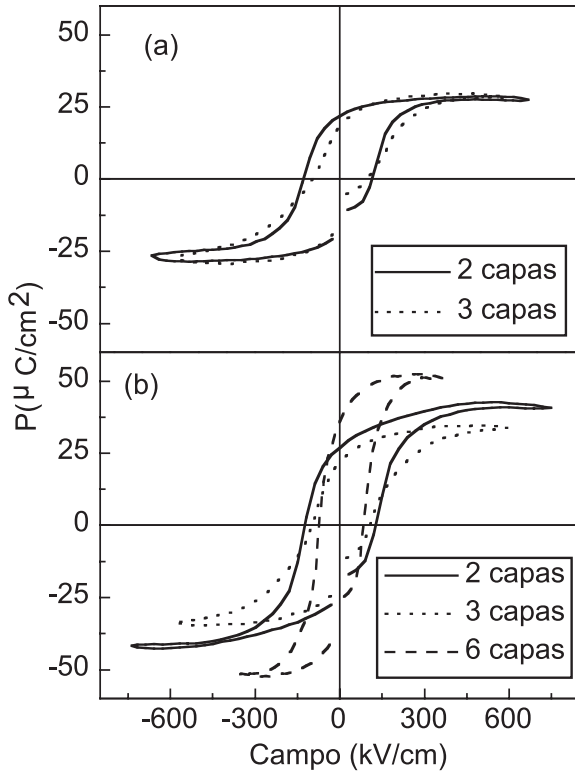


Figura 3: Ciclos de histéresis de las láminas sobre (a) sustrato Ti/Pt/Ti/(100)Si y (b) sustrato Pt/TiO₂/(100)Si.

TABLA I: PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS DE LAS LÁMINAS DE PTL: ϵ' = PERMITIVIDAD DIELECTRICA, P_r = POLARIZACIÓN REMANENTE, E_c = CAMPO COERCITIVO, P_c = POLARIZACIÓN CONMUTABLE, t_m = TIEMPO DE MÁXIMO, t_c = TIEMPO DE CONMUTACIÓN.

Número de capas	ϵ'	Espesor (nm)	Ciclos de histéresis (f=100 Hz)			Corrientes de conmutación ($E_{ap} = 300$ kV/cm)		
			E_{max} (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)	P_c ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	t_m (ns)	t_c (ns)
PTL sobre Ti/Pt/Ti/(100)Si								
2	347	240	670	21	128	23	320	1200
3	378	338	585	17	117	9	180	600
PTL sobre Pt/TiO ₂ /(100)Si								
2	409	266	750	24	136	15	250	1100
3	450	335	600	22	108	8	120	900
6	605	547	360	35	84	9	120	370

dirección del campo eléctrico aplicado da la contribución del cristal a la polarización. De esta manera, la contribución más alta vendrá dada por los cristales que tengan su eje polar en la dirección perpendicular a la superficie de la lámina, es decir los orientados según la dirección $\langle 001 \rangle$. Sin embargo, existen también otras direcciones cristalográficas que presentan una cierta contribución a la polarización en esta dirección, como es la $\langle 111 \rangle$, que proyecta cerca de un 60% sobre la dirección perpendicular al plano de la lámina.

Teniendo esto en cuenta, se puede establecer una relación entre la orientación preferente de las láminas que se están analizando y su valor de polarización remanente.

En la Figura 3 se presentan los ciclos de histéresis de las láminas sobre los dos tipos de sustrato, los valores de polarización remanente y campo coercitivo obtenidos a partir de estas gráficas se muestran en la Tabla I.

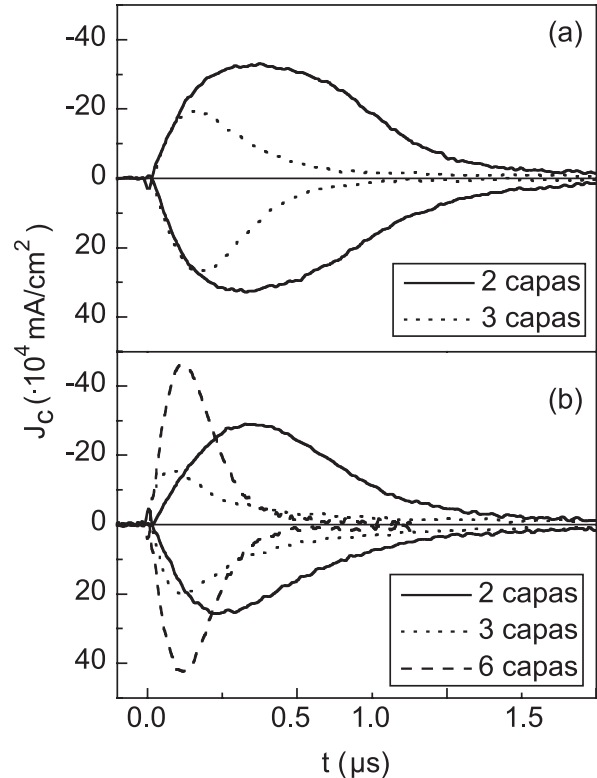


Figura 4: Corrientes de conmutación de las láminas sobre (a) sustrato Ti/Pt/Ti/(100)Si y (b) sustrato Pt/TiO₂/(100)Si.

Para las láminas con orientación $\langle 100 \rangle / \langle 001 \rangle$, se encuentra que para todos los espesores hay aproximadamente una distribución al 50% de las dos orientaciones (9), sin embargo existen cambios en el índice de textura. Los valores correspondientes a las láminas de 2 y 3 capas son similares, siendo algo más bajo el de la capa de mayor espesor. Esto da lugar a una polarización menor para esta lámina (Tabla I). A su vez, la lámina de 6 capas, al estar más texturada tiene una mayor contribución a la polarización, lo que se corresponde con el valor obtenido de $P_r = 35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, que es el valor más alto que se ha obtenido.

En las láminas con orientación $\langle 111 \rangle / \langle 100 \rangle / \langle 001 \rangle$, la contribución a la polarización disminuye con el espesor, ya que aunque la orientación $\langle 100 \rangle$ es prácticamente constante, la $\langle 111 \rangle$ disminuye con el espesor. Esto se corresponde con lo obtenido, ya que la lámina de más espesor tiene una polarización remanente menor.

En cuanto al campo coercitivo, E_c , disminuye con el espesor para los dos tipos de láminas (Tabla I). Este hecho, junto con el aumento de la permitividad dieléctrica con el espesor, apunta a la existencia de una capa modificada en la intercara ferroeléctrico-sustrato (13, 14).

Las corrientes de conmutación medidas a ~ 300 kV/cm en los dos tipos de láminas se muestran en la Figura 4. En ambos casos se observa simetría con respecto al signo del voltaje de lectura.

En cuanto a la cinética de conmutación, se observa que su dependencia con el espesor es similar en los dos tipos de láminas. Las de menor espesor presentan una distribución de tiempos de conmutación, con un máximo ancho y tiempos de conmutación largos, mientras que las láminas de mayor espesor presentan un máximo bien definido.

Los valores de polarización conmutada para pulsos de lectura positivos se presentan en la Tabla I. Es sabido que para un ciclo saturado, la polarización remanente, P_r , debe ser igual a la conmutada, P_c . Sin embargo, para estas láminas se observa que los valores de P_c son menores que los de P_r , y que la diferencia entre ambas aumenta con el espesor.

Hay que tener en cuenta que las medidas de ciclos de histéresis y de corriente de conmutación están realizadas con perfiles de voltaje muy diferentes y a distintas frecuencias ($f=50$ kHz para medidas de conmutación, y $f=100$ Hz para medidas de ciclos), por lo que la diferencia entre P_c y P_r tiene su origen en esta diferencia de frecuencias. Este hecho ya había sido observado en láminas de PTL (15), sugiriéndose un posible anclaje de dominios como causa de esta diferencia.

El que la diferencia aumente con el espesor está relacionado con el tipo de procesado con el que se han preparado las láminas. El proceso de cristalización capa a capa hace que a medida que se depositan más capas vayan creándose más intercaras entre ellas. Si se considera el modelo de Fatuzzo (16) de conmutación por nucleación, crecimiento en dirección paralela al campo, y crecimiento en dirección perpendicular al campo sucesivamente, se tiene que cada intercara es un obstáculo a la propagación de la pared de dominio en su crecimiento a lo ancho de la lámina. Así, al aumentar el número de intercaras con el espesor, también aumenta el número de obstáculos a la pared de dominio, y por tanto, la polarización que se consigue conmutar está más alejada de la total.

El hecho de que en las láminas de menor espesor el proceso de conmutación tenga lugar con tiempos de conmutación mayores es, asimismo, debido a la existencia de una capa modificada en la intercara ferroeléctrico-substrato con permitividad dieléctrica diferente de la capa ferroeléctrica (13), causante de que el campo efectivo sobre esta sea menor que el aplicado.

4. CONCLUSIONES

Mediante procesado sol-gel por sucesivo depósito y cristalización se han preparado láminas de $Pb_{0.88}La_{0.08}TiO_3$ con dos tipos de orientaciones sobre dos tipos de sustratos basados en silicio.

La orientación preferente $\langle 111 \rangle$ de las láminas sobre Ti/Pt/Ti/(100)Si disminuye con el espesor, al ser consecuencia de la interacción en la intercara ferroeléctrico-substrato. En las láminas sobre Pt/TiO₂/(100)Si la orientación preferente no presenta cambios significativos con el espesor, ya que en este caso no tiene su origen en tal interacción.

Existe una relación directa entre el índice de textura y la polarización remanente. En ambos tipos de láminas se obtiene una mayor P_r para mayor índice de textura.

La reducción del campo coercitivo y el tiempo de conmutación con el espesor indica la existencia de una capa modifi-

cada en la intercara substrato-ferroeléctrico.

La diferencia entre la polarización remanente y la conmutable es tanto mayor cuanto mayor es el espesor, por tener su origen en la dificultad de propagación que encuentra la pared de dominio en las intercaras existentes entre capa y capa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. J. Ricote su colaboración en las medidas de textura. Este trabajo se ha financiado por los proyectos BRPR-CT98-0777 (MUVAST) de la UE y MAT98-1068 de la CICYT.

BIBLIOGRAFÍA

- O. Auciello, J. F. Scott, R. Ramesh. The physics of ferroelectric memories. *Physics today*, **51**(7), 22-27 (1998).
- R. Takayama, T. Kamada, S. Hayashi, S. Fujii, A. Tomozawa, T. Deguchi, T. Hirao. Pyroelectric properties of La-modified $PbTiO_3$ thin films and their applications. *Ferroelectrics*. **195**, 311-316 (1997).
- H. Fujita, M. Imade M. Sakashita, A. Sakai, S. Zaima, Y. Yasuda. Orientation dependence of ferroelectric properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ thin films on Pt/SiO₂/Si substrates. *App. Surf. Sci.* **159-160**, 134-137 (2000).
- E.G. Lee, J.S. Park, J.G. Lee. Ferroelectric properties of crystalline oriented $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films prepared by sol-gel technique. *Thin Solid Films*. **312** (1,2), 228-231 (1998).
- L. Lian and N. R. Sottos. Effects of thickness on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate thin films. *J. App. Phys.* **87**(8), 3941-3949 (2000).
- A. González, R. Poyato, R. Jiménez, J. Mendiola, L. Pardo, M. L. Calzada. Oriented growth of sol-gel-modified $PbTiO_3$ thin films on Si-based substrates. *Surface Interf. Anal.* **29** (5), 325-329 (2000).
- X. Fu, J. Li, Z. Song, X. Zhu, C. Lin. Preparation of highly (100)-oriented PLCT thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by a simple sol-gel process. *Mat. Lett.* **44** (2), 70-74 (2000).
- J. Koo, J. H. Jang, B. S. Bae. Highly oriented $(Pb,La)TiO_3$ thin films prepared by sol-gel process. *J. Mat. Sci.* **34**, 5075-5080 (1999).
- R. Poyato, M. L. Calzada, J. Ricote, L. Pardo, B. Willing. Spontaneous Pyro- and Piezoelectricity of sol-gel La-modified lead titanate thin films. *Integ. Ferroelectrics*. **35**, 77-86 (2001).
- M.L. Calzada, M. Algueró, L. Pardo. Chemistry-Crystallization-Microstructure relations of sol-gel derived lanthanum-modified lead titanate thin films. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **13**, 837-841 (1998).
- P. Ramos, J. Mendiola, F. Carmona, M.L. Calzada, C. Alemany. Effects of electrical treatment on the polarization of modified $PbTiO_3$ thin films. *Phys. St. Sol. A* **156**, 119-127 (1996).
- M. L. Calzada, R. Poyato J. García López, M.A. Respalda, J. Ricote, L. Pardo. Effect of the substrate heterostructure on the texture on lanthanum modified lead titanate thin films. *J. Eur. Ceram. Soc.* (En prensa).
- M. Algueró, M. L. Calzada, L. Pardo. The effect of film thickness on the ferroelectric properties of Sol-Gel prepared lanthanum modified lead titanate thin films. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (6-7), 1481-1484 (1999).
- A.K Tagantsev, C. Pawlaczyk, K. Brooks, M. Landivar, E. Colla, N. Setter. Depletion and depolarizing effects in ferroelectric thin films and their manifestations in switching and fatigue. *Integ. Ferroelectrics*. **6**, 309-320 (1995).
- M. Algueró, M. L. Calzada, C. Quintana, L. Pardo. Ferroelectricity of lanthanum-modified lead titanate thin films obtained by a diol-based sol-gel method. *App. Phys. A*. **A68** (5), 583-592 (1999).
- E. Fatuzzo. Theoretical considerations on the switching transient in ferroelectrics. *Phys. Rev.* **127**, 1999-2005 (1962).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01