



Departamento de Materiales para las Tecnologías de la Información
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE LÁMINAS
ULTRADELGADAS POLICRISTALINAS
FERROELÉCTRICAS DE PbTiO_3**

Memoria del trabajo presentado por
ROBERTO FERNÁNDEZ GARCÍA
para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

Director: Dr. Jesús Ricote Santamaría

Departamento de Física de Materiales
Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, Junio 2010



Agradecimientos.

Agradezco a todos los miembros del grupo de materiales ferroeléctricos del Instituto de Ciencia de materiales de Madrid que han aportado su ayuda intensamente para la realización de este trabajo en todas las partes de la tesis, destacando especialmente a mi director de tesis Dr. Jesús Ricote por todo el trabajo realizado en las distintas técnicas de microscopia utilizadas en esta tesis y sobre todo por la dirección de todo el trabajo, a la Dra. Lourdes Calzada por su ayuda en la preparación de las soluciones orgánicas utilizadas, al Dr. Ricardo Jiménez por toda su ayuda en las medidas eléctricas y el estudio de los ciclos ferroeléctricos presentados en esta memoria y agradezco al Dr. Pablo Ramos igualmente por su ayuda con las medidas eléctricas y piezoeléctricas mediante la microscopia de fuerzas.

Agradezco especialmente a Carmen Aragón López por ser mi tutora y profesora en el programa de doctorado del departamento de Física de materiales en la Universidad autónoma y por su apoyo y ayuda en la presentación de esta memoria. También quiero nombrar al resto de colaboradores externos del ICMM en este trabajo, en especial a la Dr. Susana Holgado de la Universidad Autónoma de Madrid, por su trabajo en las medidas de elipsometría, al Dr. Rafael Sirera de la universidad de Navarra por su trabajo en las medidas con dispersión de luz dinámica (DLS), y al Dr Zhaorong Huang de la Universidad de Cranfield por su ayuda en la preparación de secciones transversales de las láminas para microscopía electrónica de transmisión. Debo mencionar también al Prof. Javier Piqueras por el acceso al equipamiento de elipsometría espectroscópica del Laboratorio de Microelectrónica de la Universidad Autónoma de Madrid y a su vez a la Prof. Carmen Ballesteros por el acceso a las instalaciones del servicio de microscopía electrónica de transmisión de la Universidad Carlos III de Madrid, y a Isabel Ortiz, personal técnico de este servicio, por su asistencia en la adquisición de las imágenes de microscopía mostradas en la memoria.

Este trabajo ha sido realizado gracias a una beca predoctoral financiado por la Red de Excelencia del 7º Programa Marco de la Unión Europa MIND “Multifunctional and Integrated Piezoelectric Devices” (Ref: NoE 515757). Parte del trabajo se financia con un proyecto del Plan Nacional I+D+i del Ministerio de Educación de Ciencia: “Nanoferroeléctricos para dispositivos integrados. Métodos de depósito químico de disoluciones de bajo coste energético y nanocaracterización eléctrica” (Ref: MAT2007-61409).

INDICE

Capítulo I. Introducción

| | |
|--|-----------|
| 1. Láminas delgadas ferroeléctricas | 2 |
| 1.1. Memorias de acceso aleatorio RAM basadas en láminas delgadas ferroeléctricas | 2 |
| 1.2. Láminas ferroeléctricas integradas en sistemas electromecánicos..... | 6 |
| 2. Integración de ferroeléctricos en nanodispositivos..... | 8 |
| 3. Preparación de láminas ferroeléctricas para su integración en micro y nanodispositivos | 11 |
| 3.1. Métodos de depósito de láminas delgadas | 11 |
| 3.2. Depósito de disoluciones | 13 |
| 3.3. Preparación de láminas ultradelgadas ferroeléctricas | 16 |
| 4. Propiedades de materiales ferroeléctricos con dimensiones reducidas | 17 |
| 4.1. Dominios ferroeléctricos y tamaño de cristal | 20 |
| 4.2. Efectos del espesor en las propiedades de los materiales ferroeléctricos..... | 21 |
| 5. Objetivos del trabajo | 23 |
| 6. Referencias..... | 24 |

Capítulo II. Método experimental

| | |
|--|-----------|
| 1. Preparación de condensadores ultradelgados..... | 35 |
| 1.1. Síntesis de las disoluciones precursoras..... | 35 |
| 1.2. Preparación de láminas por depósito de disoluciones altamente diluidas.... | 37 |
| 1.2.1. Substratos | 38 |
| 1.2.2. Depósito, secado y pirólisis de las láminas..... | 38 |
| 1.2.3. Cristalización de las láminas..... | 40 |
| 1.3. Depósito de los electrodos superiores..... | 42 |
| 2. Análisis de las disoluciones precursoras | 43 |
| 2.1 Análisis dinámico de la dispersión de luz | 43 |
| 2.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico | 44 |
| 3. Caracterización estructural y microestructural de las láminas | 45 |
| 3.1. Difracción de rayos X con incidencia rasante | 46 |
| 3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión. | 48 |
| 3.2.1. Preparación de secciones transversales para microscopía electrónica de transmisión con un haz de iones focalizados | 49 |
| 3.3. Microscopía de fuerzas | 52 |
| 4. Determinación de espesores | 54 |
| 5. Caracterización eléctrica macroscópica | 61 |
| 5.1. Medidas de ciclos de histéresis ferroeléctricos | 61 |
| 5.2 Método de corrección de la contribuciones no ferroeléctricas en los ciclos de histéresis experimentales. | 62 |
| 5.3 Medida de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura..... | 69 |
| 5.4 Medida de las corrientes de conmutación..... | 69 |
| 6. Caracterización piezoeléctrica local. Microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta..... | 72 |
| Referencias del capítulo II..... | 76 |

Capítulo III. Preparación de láminas ultradelgadas de PbTiO_3

| | |
|--|------------|
| 1. Reducción del espesor con la concentración de la disolución precursora..... | 81 |
| 1.1. Correlación entre el espesor de las láminas y la concentración de las disoluciones precursoras | 81 |
| 1.2. Evolución del tamaño de grano y del recubrimiento del sustrato..... | 84 |
| 2. Efecto del disolvente utilizado para la dilución | 88 |
| 2.1. Correlación entre el espesor de las láminas y la concentración de las disoluciones precursoras | 90 |
| 2.2. Evolución del tamaño de grano y del recubrimiento del sustrato..... | 95 |
| 3. Espesor crítico de las láminas ultradelgadas continuas | 103 |
| 3.2. Efectos del uso de dioles con diferente longitud de cadena de C en el proceso de síntesis | 110 |
| 3.2.1. Correlación entre el espesor de las láminas y la concentración de las disoluciones precursoras | 112 |
| 3.2.2. Evolución del tamaño de grano | 114 |
| 3.2.3. Análisis del comportamiento de las disoluciones precursoras utilizadas y su relación con el tamaño de grano de las láminas..... | 117 |
| 3.2.4. Evolución del recubrimiento del sustrato..... | 122 |
| 4. Conclusiones sobre el papel de la química de los disolventes en las características de las láminas | 137 |
| Referencias del capítulo III | 138 |

Capítulo IV. Condensadores ultradelgados basados en láminas policristalinas

| | |
|--|------------|
| 1. Preparación de condensadores funcionales con espesores mínimos | 143 |
| 2. Efectos del tamaño de grano en los condensadores ultradelgados. | 147 |
| 2.1. Tamaño de grano y espesor crítico de los condensadores..... | 147 |
| 2.2. Efectos del procesado de la lámina en las propiedades de los condensadores ultradelgados..... | 153 |
| 2.3. Espesor crítico mínimo de condensador usando etanodiol en la preparación de la disolución precursora | 159 |
| 3. Conclusiones sobre la preparación de condensadores ultradelgados funcionales de láminas policristalinas..... | 162 |
| Referencias del capítulo IV | 163 |

Capítulo V. Efectos de tamaño en las propiedades

| | |
|--|------------|
| 2. Efectos de tamaño sobre la polarización y su conmutación..... | 169 |
| 3. Efectos de tamaño sobre el campo coercitivo | 180 |
| 4. Efectos de tamaño sobre la transición de fase ferro-paraeléctrica | 182 |
| 5. Efectos de tamaño sobre la actividad piezoeléctrica de las láminas ultradelgadas..... | 183 |
| 6. Efectos de tamaño dominantes en láminas delgadas policristalinas ferroeléctricas con espesores reducidos | 188 |
| Referencias del capítulo V | 190 |

| | |
|---|------------|
| Capítulo VI. Conclusiones | 195 |
| Trabajo publicado y presentado en la memoria | 199 |
| Lista de figuras | 203 |
| Lista de Tablas | 212 |

I. INTRODUCCIÓN

1. Láminas delgadas ferroeléctricas

Los materiales ferroeléctricos son componentes esenciales de un amplio espectro de dispositivos. Esto se debe a sus buenas propiedades piroeléctricas, piezoeléctricas y electroópticas [1,2]. Tienen un momento dipolar eléctrico incluso en ausencia de campo eléctrico externo. La polarización asociada con este momento dipolar es llamada polarización espontánea, \vec{P}_s , y se puede invertir con la aplicación de un campo eléctrico. Los dos estados entre los que se produce la conmutación se muestra en la Figura 1.1 para el caso de un óxido con estructura perovskita, PbTiO_3 , un prototipo de ferroeléctrico que será objeto del presente trabajo.

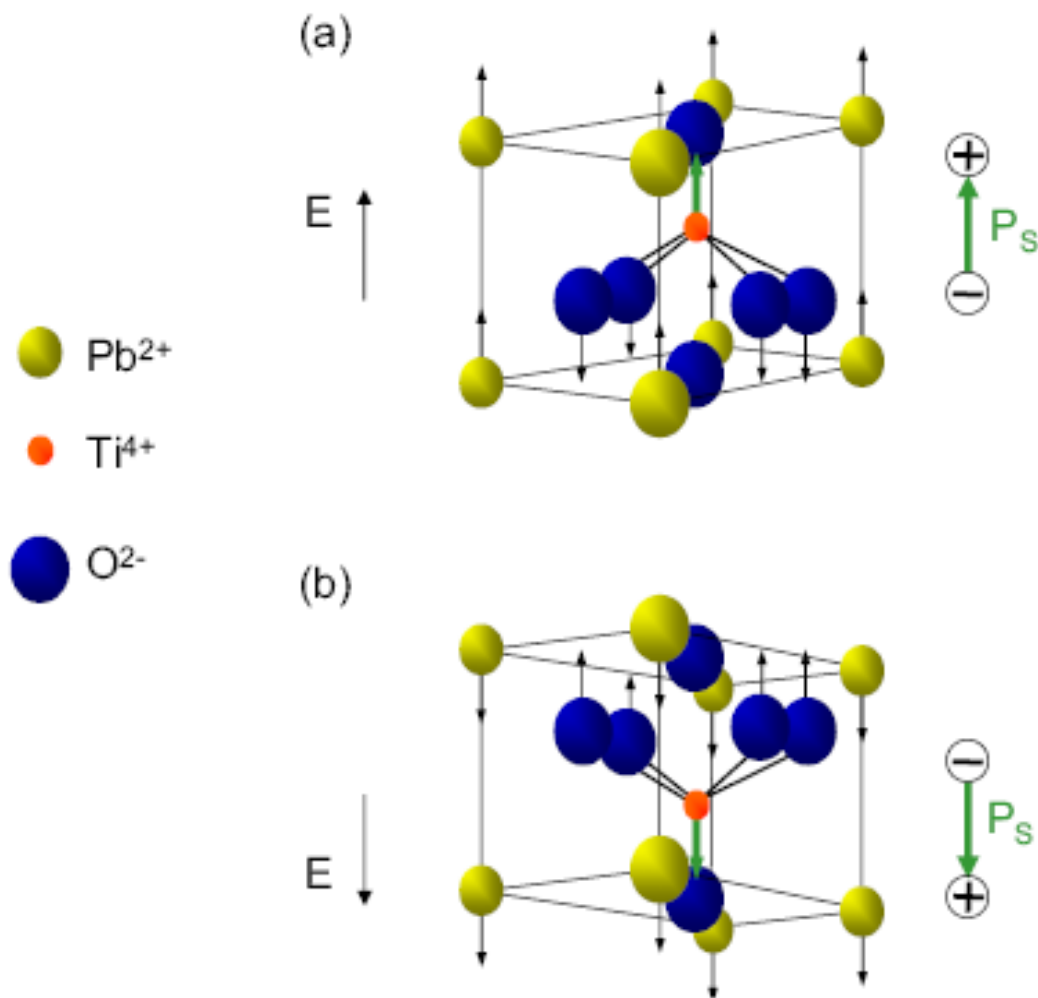


Figura 1.1. Ilustración de los estados de polarización en PbTiO_3 [3].

En los materiales ferroeléctricos existen regiones de polarización uniforme denominadas dominios. La configuración de estos dominios ferroeléctricos determina en gran medida las propiedades de los cristales ferroeléctricos. La formación de dominios esta gobernada por consideraciones energéticas, es decir, la minimización de la energía electrostática y elástica del cristal [1]. Los dominios ferroeléctricos se clasifican en dos tipos: dominios de inversión y dominios ferroelásticos. En los dominios de inversión se separan regiones del cristal con polarización antiparalela (dominios de 180°) (Figura 1.2). La formación de este tipo de dominios en el cristal no tienen ningún efecto sobre la energía elástica del cristal, que queda alterada debido a las distorsiones de la red cristalina en la dirección de polarización. Esta se puede relajar gracias a la formación de regiones con polarizaciones formando un cierto ángulo, los denominados dominios ferroelásticos. En fases con estructura tetragonal, como en PbTiO_3 , el ángulo entre vectores polarización en este tipo de dominios es 90° , y se denominan habitualmente dominios de 90° . En estructuras romboédricas los ángulos entre los vectores de polarización de este tipo de dominios son de 71° y 109° . Las paredes de dominio no pueden contener cargas, por lo que si el vector polarización a un lado de la pared induce cargas positivas, al otro lado deben ser negativas. Para que las paredes de dominio sean estables se debe cumplir la regla “head-to-tail” con los vectores de polarización de dominios adyacentes.

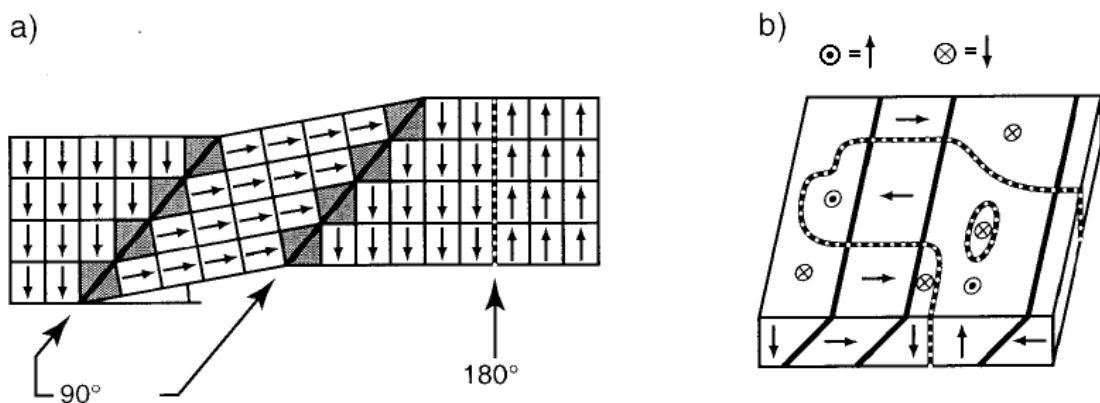


Figura 1.2. Esquema de la configuración de dominios ferroeléctricos en un cristal tetragonal: a) Detalle de las paredes de dominio respecto a las celdas unidad. b) Posible distribución de los dominios ferroeléctricos en un cristal [4]

La figura 1.2 ilustra la posible configuración de dominios ferroeléctricos en un cristal. Como se puede observar los dominios de 180° no tienen que seguir planos

crystallográficos específicos, por lo que suelen tener un carácter irregular, como los mostrados con líneas discontinuas de la figura 1.2. Sin embargo las paredes de dominios de 90° corresponden con planos de macla en el cristal, y por tanto su aspecto al estudiar la superficie del cristal corresponde con líneas rectas muy bien definidas. (líneas continuas en la figura 1.2). Normalmente se encuentran ambos tipos de dominios, que se entrecruzan formando configuraciones como la ilustrada en la figura 1.2.b.

Si consideramos un cristal ferroeléctrico sin polarización neta, como resultado de tener igual numero de dominios antiparalelos (punto A en la figura 1.3), la aplicación de un potencial eléctrico hace que la polarización empiece a aumentar (segmento A-B). Los dominios con polarizaciones en direcciones no favorables empiezan a desaparecer por la conmutación del vector polarización en la dirección del campo aplicado. Una vez que todos los posibles dominios han alineado sus vectores de polarización en direcciones cercanas al campo aplicado (punto C) se alcanza la polarización de saturación P_s . A medida que decrece el campo (segmento C-D) se observa que la polarización no vuelve a un valor de cero, sino que los dominios conmutados tienden a mantenerse, y finalmente cuando se retira el campo completamente se obtiene una polarización remanente (P_r) (punto E). Para conseguir que la polarización neta vuelva a un valor igual a cero es necesario aplicar un campo en la dirección opuesta (segmento E-F). El campo necesario para anular la polarización se conoce como campo coercitivo (E_c). El ciclo de histéresis ferroeléctrico se cierra con los segmentos F-G-H-B [5].

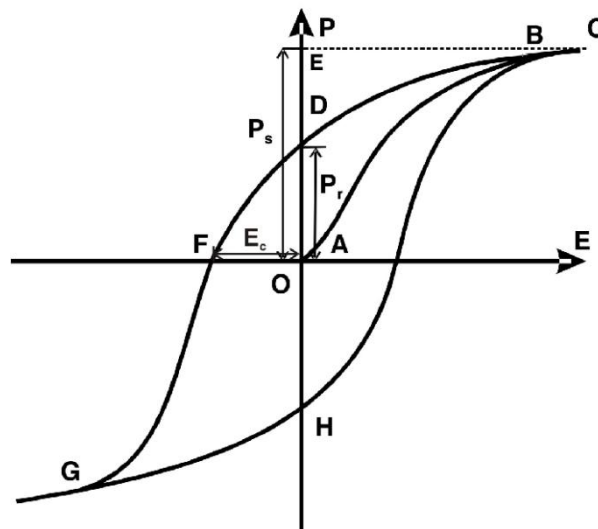


Figura 1.3. Ciclo de histéresis ferroeléctrico P-E

En un principio todas las aplicaciones de los ferroeléctricos se basaban en materiales en forma de monocristal o cerámicas masivas [6]. Los primeros trabajos en láminas aparecen entre finales de la década de 1960 y principios de la de 1970 cuando los avances alcanzados en el desarrollo de microdispositivos basados en el silicio y en las técnicas de procesado de láminas delgadas desencadenaron el interés por las láminas delgadas ferroeléctricas [7,8]. En 1987 se demostró la integración de una memoria ferroeléctrica en un circuito integrado con tecnología CMOS (del inglés Complementary Metal-Oxide Semiconductor) [9], lo que junto con otros avances en su integración en microsensores, llevó a un desarrollo importante de sus aplicaciones. En la actualidad las láminas ferroeléctricas son utilizadas en diversos productos comerciales, tales como memorias, componentes electrónicos de dispositivos de microondas, o microsensores y microactuadores piroeléctricos o piezoeléctricos [10]. La figura 1.4. ilustra las principales aplicaciones de las laminas ferroeléctricas basadas en sus propiedades: alta permitividad (memorias DRAM, del inglés Dynamic Random Access Memories), piezoelectricidad (actuadores, transductores), piroelectricidad (sensores térmicos), birrefringencia (conmutadores ópticos) y ferroelectricidad (memorias NV-FeRAM, del inglés Non-Volatile Ferroelectric Random Access Memories). Entre estas aplicaciones destacamos, además de las memorias DRAM y FeRAM, los sistemas microelectromecánicos (MEMS, del inglés Microelectromechanical Systems).

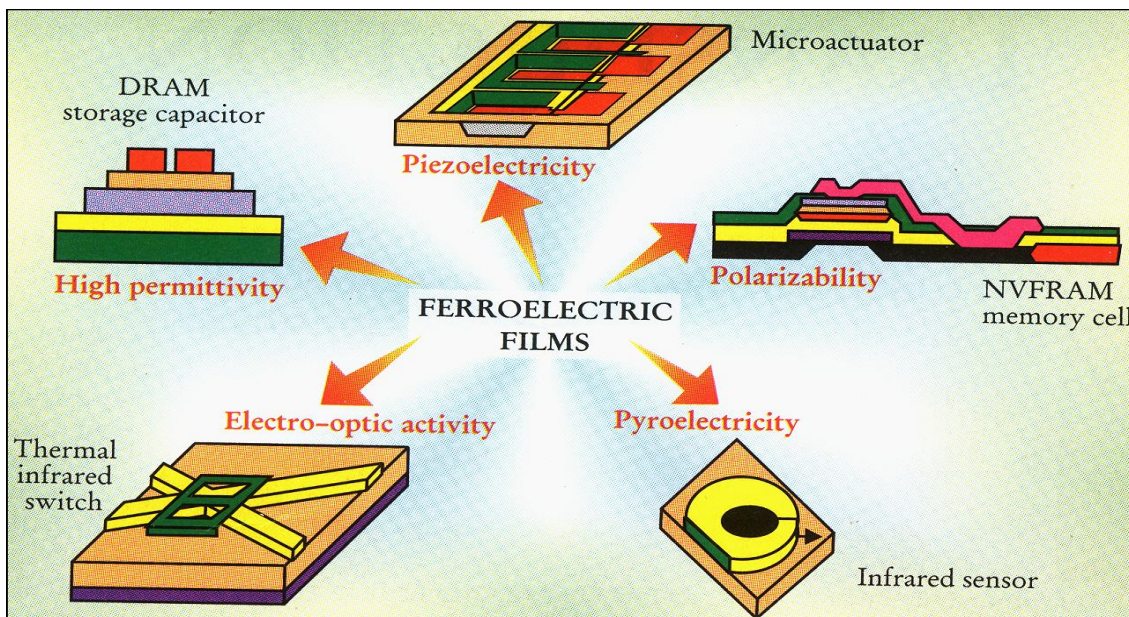


Figura 1.4. Aplicaciones de las láminas delgadas ferroeléctricas [11]

1.1. Memorias de acceso aleatorio RAM basadas en láminas delgadas ferroeléctricas

La alta permitividad dieléctrica de los materiales ferroeléctricos hace de estos unos excelentes candidatos para el almacenamiento de información en las memorias dinámicas de acceso aleatorio, DRAM. Los elementos de memoria son condensadores, de tamaño micrométrico, que cuando almacenan carga representan el estado lógico “1”, y si no lo están el “0” (código binario). Por tanto, los estados lógicos de la memoria están asociados con la carga y la descarga del condensador. Este tipo de memoria es volátil y la carga debe ser refrescada muchas veces por segundo (memoria dinámica). De ahí la importancia de que el condensador presente baja conducción por fugas. Prototipos de 64 Mb de memorias DRAM basadas en condensadores de $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST) han sido desarrollados por la compañía Matsushita. En el caso de las memorias FeRAM, los dos estados posibles de polarización del material proporcionan la base para el código binario [12,13]. Cada bit de memoria está asociado con un condensador ferroeléctrico con la polarización en un sentido ($+P_r$) para el estado lógico “1” o en el opuesto ($-P_r$) para el “0”. Compañías como Samsung, Siemens, Matsushita, Panasonic o NEC desarrollan este tipo de memorias basadas en láminas ferroeléctricas de composiciones tales como $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (PZT), $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) y $(\text{Bi,L a})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) [14,15].

1.2. Láminas ferroeléctricas integradas en sistemas electromecánicos

Cuando se habla de sistemas electromecánicos normalmente nos referimos a sistemas en los cuales un dispositivo mecánico se acopla a un circuito electrónico, que controla sus movimientos, a través de un elemento transductor. Pero también se engloban en este nombre dispositivos que hacen uso de otros fenómenos además de los mecánicos, tales como ópticos, térmicos, magnéticos, químicos o biológicos. Las dimensiones típicas de los sistemas microelectromecánicos (MEMS) son de 1-100 μm . La figura 1.5 muestra un ejemplo de un MEMS, en este caso un conmutador óptico accionado por un pequeño micromotor que controla la subida o bajada del espejo [16].

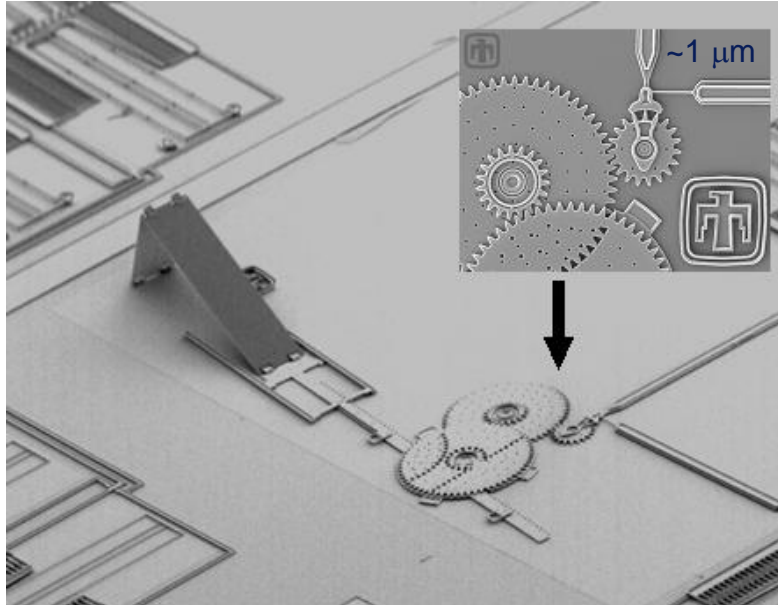


Figura 1.5. Ejemplo de sistema microelectromecánico (MEMS) [16]

Entre la amplia variedad de métodos de transducción, la transducción piezoeléctrica ofrece ventajas para los MEMS debido a la gran amplitud de movimiento que pueden generar, normalmente con baja histéresis, a las altas densidades de energía disponibles y a sus posibilidades como sensores de alta sensibilidad con amplios rangos dinámicos y bajos requerimientos de energía. El uso de láminas ferroeléctricas, cuyos coeficientes piezoeléctricos son elevados, como elementos actuadores permite una operación con voltajes bajos pero con alta sensibilidad [17]. Además estas láminas presentan otra importante ventaja comparado con otros materiales piezoeléctricos no ferroeléctricos, que sólo presentan buenas respuestas cuando son crecidos como monocristales. El control de la polarización con la aplicación de un campo eléctrico en los ferroeléctricos hace que tras un proceso de polarización los policristales, más fáciles de obtener, presenten altos coeficientes piezoeléctricos. El desarrollo de los sistemas electromecánicos con transductores basados en ferroeléctricos empezó en la década de 1990. Varios dispositivos fueron fabricados y evaluados, incluyendo micromotores, microbombas y microválvulas, acelerómetros y giroscopios, elementos actuadores y sensores para la microscopía de fuerzas (SFM, del inglés Scanning Force Microscopy) o transductores ultrasónicos, entre otros [10]. Un ejemplo de la integración de las láminas ferroeléctricas en dispositivos la encontramos en las micropalancas activas [18,19] (Figura 1.6).

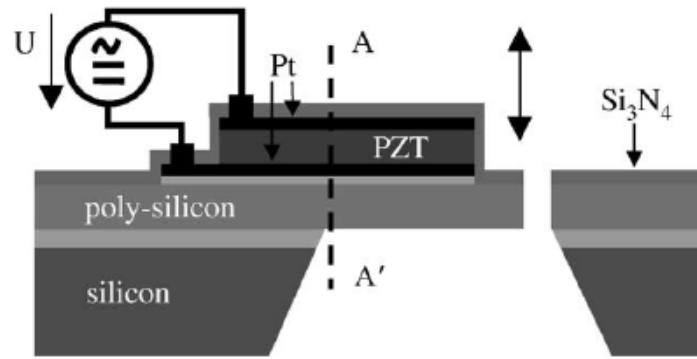


Figura 1.6- Esquema de una micropalanca activa con un actuador que consiste en una lámina ferroeléctrica de $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ (PZT) [19]

2. Integración de ferroeléctricos en nanodispositivos

La tendencia hacia la miniaturización de los dispositivos electrónicos ha dado lugar a la reducción de sus dimensiones a la escala nanométrica. Esto afecta a todos los elementos que los conforman, incluidos los ferroeléctricos. El desarrollo de nanoestructuras ferroeléctricas ha sufrido grandes avances, como, por ejemplo, la preparación de nanotubos de PbTiO_3 , BaTiO_3 o $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [20-22] (Figura 1.7.a). Una de las posibles aplicaciones de estos nanotubos es la fabricación de estructuras 3D. Para conseguir una mayor integración en los dispositivos, una de las opciones que se estudian actualmente es recurrir a la tercera dimensión, abandonando los dispositivos y arquitecturas planos. Por ejemplo, si necesitamos incrementar la capacidad de un condensador en memorias DRAM o FeRAM, como no podemos hacerlo infinitamente delgado (debido a la aparición de fenómenos de conducción por efecto túnel), debemos aumentar la superficie. Una buena salida para no aumentar el tamaño del dispositivo es recurrir a la tercera dimensión y desarrollar condensadores tipo zanja (en inglés, trench capacitors). La figura 1.7.b muestra un ejemplo de este tipo de estructuras.

De la misma manera, el progresivo incremento de la densidad de almacenamiento de información en las memorias FeRAMs requiere que el elemento de memoria reduzca sus dimensiones. Para alcanzar un valor de aproximadamente 1 Gbit/cm^2 es necesario que los condensadores ferroeléctricos tengan dimensiones laterales de 100 nm (Figura 1.8) [23]. Las máximas densidades de información alcanzadas con nanoestructuras ferroeléctricas están en el rango de los Tb/in^2 [24,25].

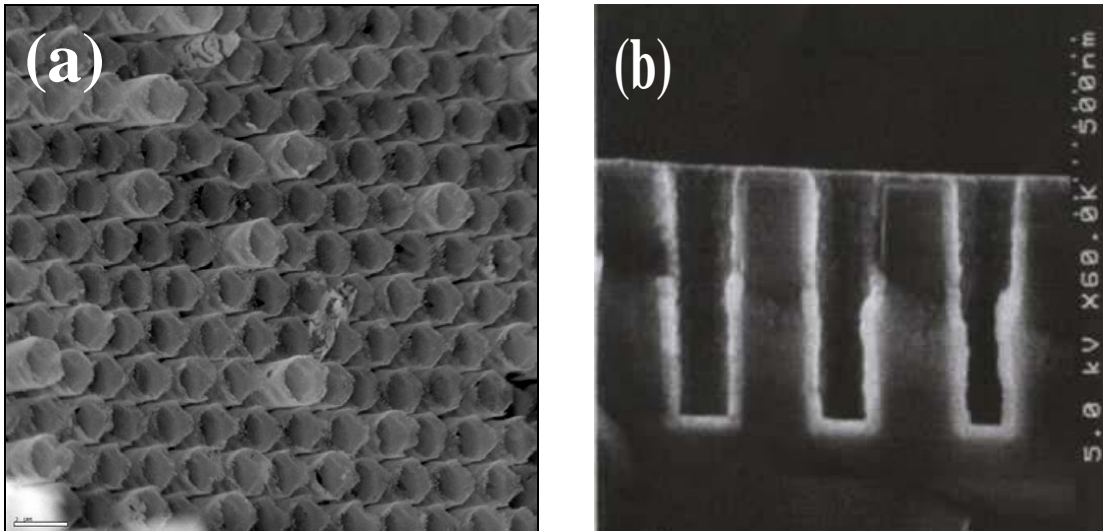


Figura 1.7. a) Imagen de microscopía electrónica de nanotubos ferroeléctricos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ y b) de condensadores 3D tipo zanja. Reproducidos de [22]

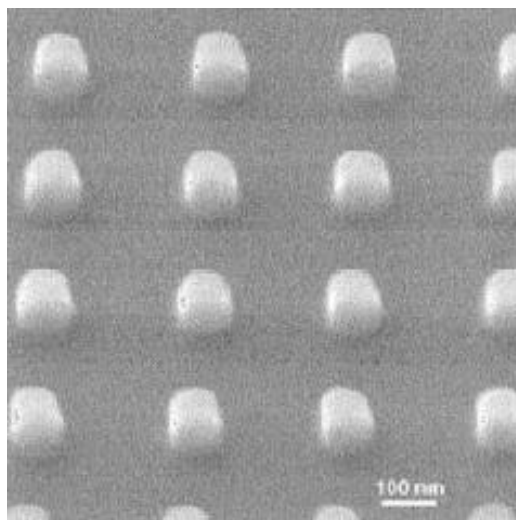


Figura 1.8. Nanoestructuras ferroeléctricas ordenadas de $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ [23]

En el caso de las mayores densidades de almacenamiento se tiene que recurrir a elementos más pequeños de memoria: los dominios ferroeléctricos. Para alcanzar una mayor estabilidad térmica en la escritura de dichos dominios ferroeléctricos, y, por tanto, para que puedan ser usados en FeRAMs, se requiere que las láminas usadas sean ultradelgadas, esto es, con espesores por debajo de los 100 nm [26]. Sin embargo, la preparación de este tipo de láminas, con alta calidad, y mediante procesos baratos y fácilmente trasladables a la industria todavía no está resuelto. Esta es una de las motivaciones que están detrás del trabajo desarrollado en esta tesis.

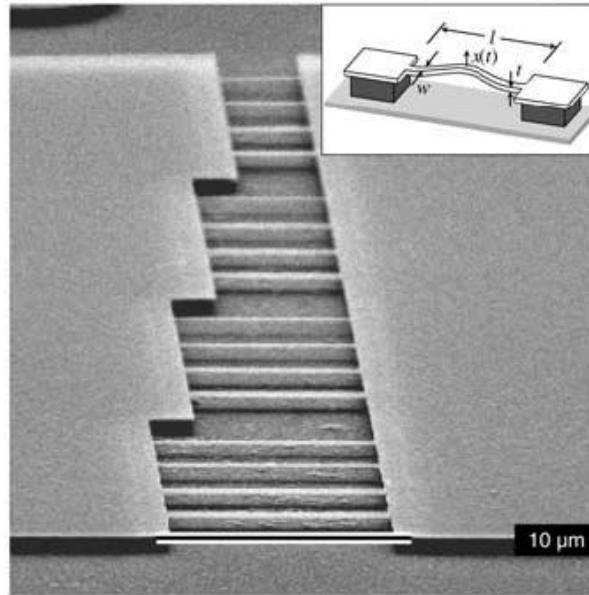


Figura 1.9. Ejemplo de NEMS basado en barras sujetas en sus dos extremos (“doubly clamped beams”) [33]

Los sistemas nanoelectromecánicos (NEMS, del inglés Nanoelectromechanical Systems) son versiones en la nanoescala de los MEMS descritos anteriormente. Sus pequeñas dimensiones les otorgan atributos únicos que ofrecen un inmenso potencial para nuevas aplicaciones y medidas fundamentales. Recientes demostraciones de NEMS para su uso en electrometría [27], procesamiento de la señal [28,29] y detección de masa [30-32] han atraído mucha atención. Un ejemplo de este tipo de sistemas se muestra en la figura 1.9.

Uno de los mayores retos en la fabricación de NEMS es encontrar alternativas en la nanoescala para los elementos transductores [33]. La transducción electrostática comienza a tener problemas en escalas cercanas a la nanoescala, ya que las impedancias parásitas se hacen importantes. Los métodos de transducción óptica también fallan al alcanzarse los límites de difracción. Alternativas como el uso de piezoresistores, materiales cuya resistencia eléctrica cambia al aplicar una tensión mecánica [34] o sistemas basados en la detección de la fuerza electromotriz [35,36] y piezoeléctricos de semiconductores como GaAs [37], pero el uso de la transducción piezoeléctrica con láminas ferroeléctricas no ha sido explorado todavía, a pesar de los valores mucho mayores de sus coeficientes piezoeléctricos. Esto se debe en parte a que no se ha alcanzado todavía un alto grado de desarrollo en los métodos de fabricación de nanoestructuras y láminas ultradelgadas de óxidos ferroeléctricos para ser integradas en

los nuevos nanodispositivos. Es necesario en primer lugar explorar los métodos más adecuados de preparación de láminas ferroeléctricas ultradelgadas de alta calidad.

Un mayor desarrollo en los métodos de fabricación de nanoestructuras y láminas ultradelgadas de óxidos ferroeléctricos para ser integradas en los nuevos nanodispositivos es por tanto un elemento clave, no solo por su potencial interés tecnológico, sino además por motivos más fundamentales, relacionados con las propiedades únicas de los ferroeléctricos con dimensiones nanométricas.

3. Preparación de láminas ferroeléctricas para su integración en micro y nanodispositivos

3.1. Métodos de depósito de láminas delgadas

Las primeras láminas ferroeléctricas de BaTiO_3 fueron preparados por técnicas hidrotermales y electroquímicas basadas en disoluciones acuosas con cationes Ba^{2+} [38]. Desde entonces diversas técnicas de depósito han sido usadas para la fabricación de láminas delgadas ferroeléctricas. Los denominados métodos físicos incluyen la pulverización catódica (en inglés, sputtering), la ablación láser (PLD, del inglés Pulse Laser Deposition) o la epitaxia de haces moleculares, entre los más relevantes. Los métodos químicos engloban principalmente los métodos de depósito en forma de vapor (CVD, del inglés Chemical Vapour Deposition) y el de disoluciones (CSD, del inglés Chemical Solution Deposition). En este último caso, se pueden usar varias rutas, basadas por ejemplo en procesos sol-gel o la descomposición metalorgánica (MOD, del inglés Metallorganic Decomposition). La tabla 1.1 muestra una comparación de las principales características de todas estas técnicas de depósito [39].

Las técnicas de pulverización catódica son muy adecuadas para el crecimiento epitaxial de láminas delgadas y por ellos son ampliamente utilizadas, pero se encuentran algunas dificultades relacionadas con el control de las propiedades físicas y químicas de la lámina (estequiometría, estructura cristalina, microestructura y uniformidad sobre áreas extensas) además de que el coste de la técnica es relativamente alto.

| Método | Ritmo de depósito (Å/min) | Temperatura de depósito (°C) | Control de la estequiometría 10- excelente 1-deficiente | Coste | Problemas |
|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|--------------|---------------------------------|
| Evaporación | 100-1000 | 500- 700 | 8 | Alto | Control del ritmo de depósito |
| RF sputtering | 5-50 | 500-700 | 3 | Alto | Iones negativos |
| Magnetron sputtering | 50-300 | 500-700 | 5 | Alto | Ataque superficie |
| Ion beam sputtering | 20-100 | 500-700 | 4 | Alto | Uniformidad |
| Epitaxia de haces moleculares | 6-160 | -196-3000 | 10 | Muy Alto | Control temperatura |
| Ablación láser | 50-1000 | 500-700 | 4 | Alto | Uniformidad |
| MOCVD (Metallorganic CVD) | 50-1000 | 600 | 7 | Alto | Alta temperatura del substrato |
| MOD-CSD | 3000 (Å/depósito) | 500-800 | 9 | Bajo | Alta temperatura de crecimiento |
| sol-gel-CSD | 1000 (Å/depósito) | 450-750 | 9 | Bajo | Múltiple depósito |

Tabla 1.1. Comparación de las principales características de los métodos más comunes utilizados para la preparación de láminas delgadas

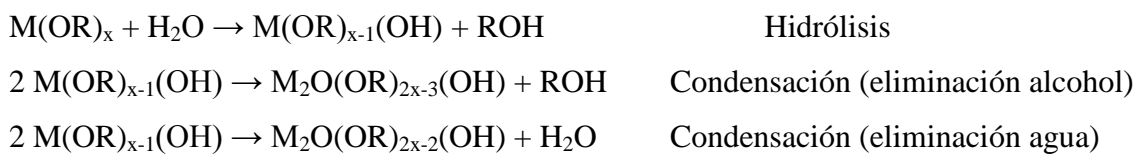
La ablación láser [40] permite trabajar a bajas temperaturas (200 °C) con altas velocidades de depósito y la posibilidad de usar atmósferas reactivas. Sin embargo, la dificultad de depositar grandes áreas de superficie y la presencia de fragmentos macroscópicos sobre el depósito provenientes del blanco, son las principales desventajas de esta técnica.

El proceso usado en el CVD es extremadamente reproducible una vez las condiciones están establecidas para producir una composición particular. Sin embargo las técnicas tienden a estar fuertemente influenciadas por la velocidad del flujo del gas y de la evaporación de los precursores y la presión del gas [41]. Esto implica la existencia de variaciones composicionales entre la fuente y la muestra, provocando un bajo control composicional de la estequiometría de las composiciones complejas típicas de los materiales ferroeléctricos.

3.2. Depósito de disoluciones

El depósito de disoluciones presenta una serie de ventajas tales como el alto control composicional (estequiometría), la homogeneidad de las disoluciones y las áreas extensas en las cuales se puede depositar. Todo ello con un coste bajo, debido a los materiales y al equipo experimental utilizados. Como consecuencia su uso para la preparación de láminas ferroeléctricas de óxidos complejos se ha extendido. El proceso seguido en la preparación de las láminas por estos métodos se resume en la figura 1.10.

El primer paso consiste en la síntesis de la disolución precursora, para lo que se pueden usar varias rutas. Las más usadas son los procesos sol-gel y la descomposición metalorgánica, pero hay otros como la ruta de los nitratos, la de los citratos o la Pechini [42]. Los procesos sol-gel han sido históricamente utilizados en el campo de la producción de sílice, usando el alcóxido TEOS (tetraethylorthosilicate) y el disolvente etanol como reactivos más comunes. En el campo de los materiales electrocerámicos las láminas de perovskitas han sido obtenidas por proceso sol-gel usando precursores metalorgánicos (p.ej. alcóxidos metálicos) los cuales son disueltos en disolventes orgánicos (p.ej. alcoholes) y experimentan las reacciones de hidrólisis y poli condensación mediante las cuales se forman los enlaces metal-oxígeno-metal (M-O-M).



Otra reacción clave en este proceso es la reacción de intercambio de alcohol que se traduce en una disminución de la sensibilidad ante la hidrólisis de los reactivos iniciales.



Intercambio Alcohol

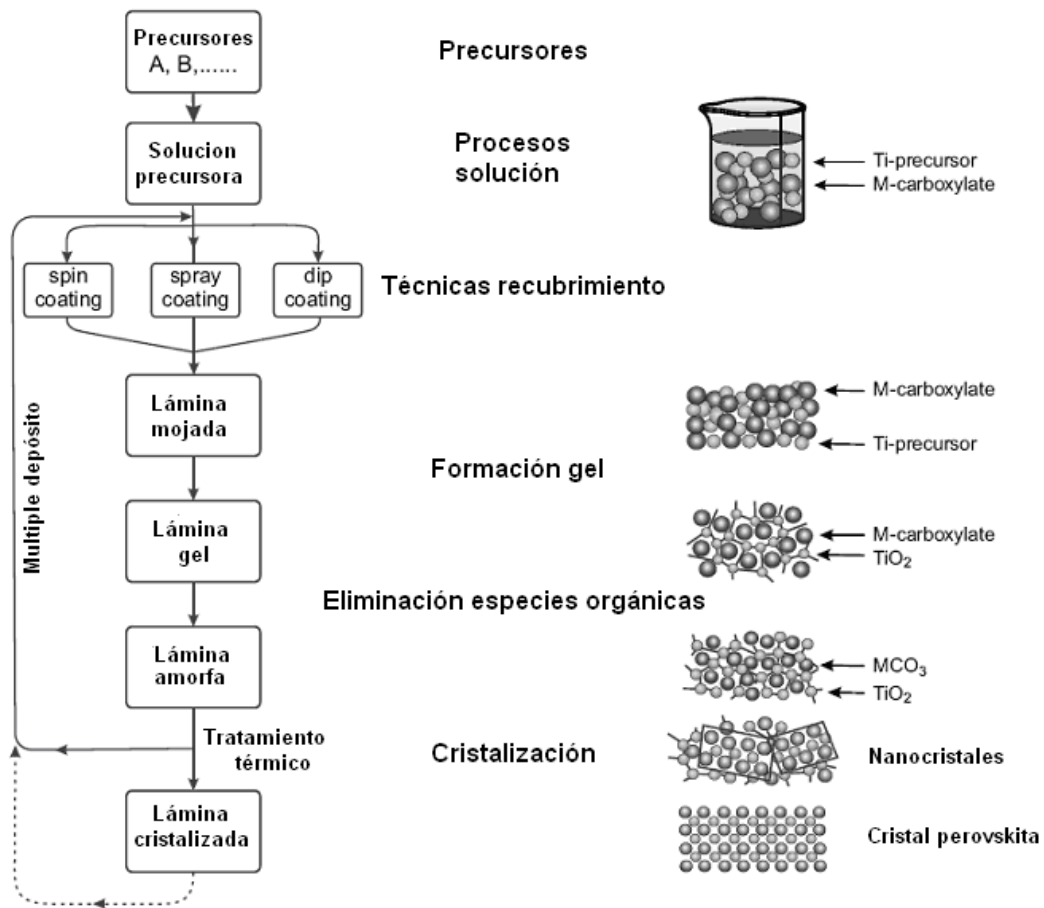


Figura 1.10. Diagrama de flujo del proceso típico seguido en el depósito de disoluciones, con la representación de la evolución del estado estructural de los componentes metálicos durante el proceso [42]

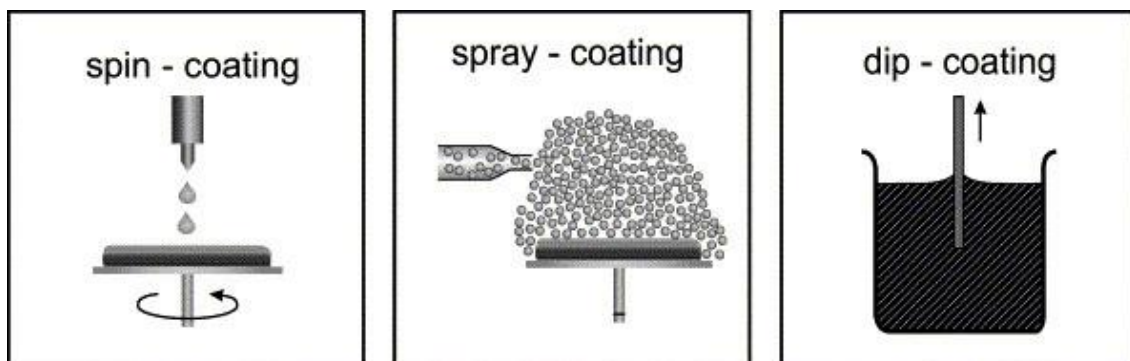


Figura 1.11. Diferentes técnicas de depósito de disoluciones [42]

A diferencia del método de descomposición metaloorgánica, los procesos sol-gel implican una reacción entre compuestos iniciales y permite una fácil manipulación de las reacciones anteriores controlando los reactivos químicos, catálisis y condiciones de hidrólisis.

Aunque otros compuestos orgánicos son utilizados, los alcoholes son los disolventes más utilizados en el proceso sol-gel de óxidos multimetálicos. Procesos basados en el 2-metoxietanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) presentan ventajas como su fácil disolución de precursores carboxilatos (acetatos) y fácil intercambio del alcohol en la reacción con los reactivos iniciales que disminuye la sensibilidad a la hidrólisis. Este disolvente ha sido ampliamente usado en la fabricación de láminas delgadas ferroeléctricas, pero presenta algunos riesgos de seguridad por ser un teratógeno, y su uso en la mayoría de las instalaciones industriales está prohibido. Además las disoluciones derivadas son altamente sensibles a la humedad, lo que complica enormemente el procesado, que debe hacerse en atmósferas controladas. La búsqueda de disolventes alternativos ha llevado a desarrollar rutas basadas en los dihidroxialcoholes (dioles o glicoles), denominadas rutas de los dioles [43,44]. Además de producir disoluciones estables en aire, los dioles actúan como agentes de entrecruzamiento, lo que impide la hidrólisis, y permite preparar láminas de mayor espesor, sin grietas, con un solo depósito. En este trabajo se ha utilizado una ruta basada en los dioles para la síntesis de las disoluciones precursoras, considerándola la más adecuada para la preparación de las láminas propuestas.

A continuación el depósito de la disolución sobre el sustrato se realiza o bien sobre un plato que gira a una elevada velocidad (en inglés, spin coating), o usando un pulverizador (en inglés, spray coating), o por inmersión controlada del sustrato (en inglés, dip coating) (Figura 1.11). El “spin coating” es probablemente el más utilizado como técnica de recubrimiento para la preparación de las láminas. La fuerza centrífuga que experimenta el líquido depositado sobre el sustrato que gira a gran velocidad da lugar a una capa de espesor uniforme. Parámetros como la velocidad angular o el tiempo de rotación, además de la reología de la disolución, afectan las características finales de la lámina depositada (espesor, rugosidad, etc.). Cuando los recubrimientos requeridos no poseen geometría plana se usa un pulverizador. La disolución es convertida en un aerosol de pequeñas partículas (~100 nm) mediante un nebulizador de ultrasonidos. Finalmente, la inmersión controlada del sustrato en la disolución produce láminas cuyo espesor final está determinado por la velocidad de extracción del sustrato

y las características físico-químicas de la disolución (viscosidad, volatilización, tensión superficial). Como desventaja principal de esta técnica está la necesidad de grandes cantidades de disolución, ya que para evitar contaminaciones, se descarta la disolución utilizada para posteriores depósitos.

Una vez se ha realizado el depósito, se somete a las láminas a una serie de tratamientos térmicos con el objetivo de eliminar los orgánicos y proceder a la cristalización. Normalmente se realiza primero un proceso de secado a temperaturas bajas (200-400°C). Esto permite la eliminación de todos los componentes orgánicos antes del colapso en la fase amorfa, lo cual minimiza las grietas y la porosidad residual de las láminas finales. Para la cristalización de las láminas se utilizan rampas de calentamiento de más de 100°C/s (RTP, del inglés Rapid Thermal Processing) con el objetivo de aumentar la densificación de las láminas delgadas al producir la eliminación completa de las especies orgánicas a temperaturas más elevadas y cercanas a la cristalización [45]. La rapidez de este proceso no favorece la formación de fases secundarias no deseadas, que se forman a temperaturas intermedias. El proceso de cristalización determina la microestructura y la orientación cristalográfica final de la lámina. Así, las láminas en las que la nucleación de la fase cristalina sólo tiene lugar en la intercara de contacto con el sustrato (nucleación heterogénea) muestran una alta orientación, normalmente con granos que crecen desde el sustrato hasta la superficie de la muestra (crecimiento columnar). En cambio, si la nucleación se produce en cualquier punto de la lámina (nucleación homogénea) las láminas resultantes no tienen ninguna orientación preferente.

3.3. Preparación de láminas ultradelgadas ferroeléctricas

Varias de las técnicas de depósito comentadas en las secciones anteriores se han utilizado para la preparación de láminas con espesores en la escala nanométrica. Métodos de depósito físicos permiten obtener láminas con espesores mínimos de aproximadamente 4 nm de PZT ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) por pulverización catódica [46] o ablación láser [47], o de hasta 2 nm de BaTiO_3 por epitaxia de haz de electrones [48] y de BiFeO_3 por ablación láser [49]. El depósito químico en fase de vapor es otra buena alternativa [50], con la que se han alcanzado uno de los valores más bajos reportados:

1.2 nm de espesor para una lámina de PbTiO_3 [51]. Métodos comúnmente utilizados para la preparación de láminas ultradelgadas como el Langmuir Blodget se ha utilizado para la preparación de láminas poliméricas ferroeléctricas de 1 nm de espesor [52], aunque cuando se usa para la obtención de un film precursor de un óxido como PbTiO_3 , los espesores mínimos obtenidos suben hasta los 50 nm [53].

A pesar de las ventajas señaladas en el apartado anterior, los métodos de depósito de disoluciones siempre se han considerado como inapropiados para la preparación de láminas ultradelgadas. Los espesores mínimos reportados se obtienen por medio del depósito de disoluciones muy diluidas, con lo que se obtienen láminas de $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ de 30 nm de espesor [54]. El uso de métodos basados en el uso de vaporizaciones de la disolución sobre el sustrato (en inglés, misted deposition method) permite bajar hasta los 25 nm para láminas de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [55]. La utilización de soluciones sólidas con Bi_2SiO_5 , que permite reducir también la temperatura de cristalización, produce láminas ferroeléctricas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con espesores de 13 nm [56]. La limitación principal para conseguir láminas de espesores menores con estas técnicas, que requieren la cristalización de la lámina tras el depósito, reside en la aparición de una inestabilidad microestructural: por encima de un cociente crítico entre el tamaño de grano y el espesor se favorece energéticamente la formación de estructuras aisladas [57]. Probablemente las bajas temperaturas de cristalización requeridas para la preparación de láminas de otras composiciones no ferroeléctricas como SiO_2 , ZrO_2 y óxidos de La son las que han permitido la obtención recientemente de láminas con espesores por debajo de 5 nm usando depósitos de disoluciones [58-60]. Pero no se encuentran trabajos en los que se discuta y analice en profundidad las limitaciones de la preparación de láminas ultradelgadas por depósito de disoluciones.

4. Propiedades de materiales ferroeléctricos con dimensiones reducidas

La reducción de las dimensiones de los materiales tiene efectos sobre sus propiedades. Los fenómenos que dan lugar a estos efectos de tamaño en materiales ferroeléctricos son numerosos y variados, y es difícil separar los efectos de tamaño reales de otros factores microestructurales, relacionados con inhomogeneidades

composicionales o derivados de la naturaleza de la intercara entre el material y el substrato, entre otros. Los efectos de tamaño intrínsecos están relacionados con la naturaleza del fenómeno de la ferroelectricidad.

La ferroelectricidad es un fenómeno cooperativo, asociado con el alineamiento de dipolos eléctricos en lo que se denomina volumen de correlación. Un solo dipolo no puede producir una polarización estable del cristal por si mismo. Sin embargo, un conjunto de dipolos alineados en un volumen mínimo, gracias a las interacciones dipolo-dipolo, sí es capaz de crear la polarización eléctrica neta espontánea característica del cristal ferroeléctrico. Los valores típicos del volumen de correlación son de 10–50 nm en la dirección en la que se alinean los dipolos y de 1–2 nm en la dirección perpendicular [1]. Por tanto, la reducción de las dimensiones del cristal ferroeléctrico por debajo de esas dimensiones puede significar la desaparición de la ferroelectricidad. Sin embargo, tanto simulaciones, como medidas experimentales, muestran que los límites de la ferroelectricidad dependen de las condiciones de contorno de cada caso. Uno de los factores más importantes tiene que ver con las superficies libres del cristal. El vector de la polarización eléctrica en la superficie debe tener una terminación, ya que de otro modo existiría una discontinuidad en el desplazamiento eléctrico \vec{D} , hecho incompatible con la necesidad de que la componente normal de \vec{D} debe ser continua a través de la intercara ferroeléctrico-aire. Sin embargo es posible que una acumulación de carga en la superficie o en un volumen cercano pueda compensar la polarización del cristal. Pero cuando no existe electrodo superior, la polarización espontánea debe decaer a medida que se aproxima a la superficie para eliminar la discontinuidad de \vec{D} . Si existe un electrodo superior, la distribución de cargas de apantallamiento, muy cerca de la intercara con el dieléctrico, implica la formación de un campo de despolarización [61].

Existen otras condiciones de contorno importantes, tales como las tensiones a las que están sometidos los cristales [62,63]. Éstas, que son más importantes en los ferroeléctricos policristalinos de menor tamaño de grano, tienden a forzar a que el cristal vuelva al estado de mayor simetría, centrosimétrico, es decir, el estado no ferroeléctrico [64]. En el caso del PbTiO_3 tetragonal, se produce una disminución de su tetragonalidad, de la que depende directamente su polarización [65]. Otro efecto importante en los ferroeléctricos policristalinos es el aumento de la densidad de las fronteras de grano al disminuir el tamaño de grano. Si estas fronteras contienen fases

secundarias, o sus propiedades difieren de las del interior del cristal, la disminución del tamaño de grano puede afectar de manera importante las propiedades del policristal.

Es necesario señalar en este punto que la permitividad dieléctrica y las propiedades ferroeléctricas son el resultado de la respuesta intrínseca del cristal y de una serie de contribuciones extrínsecas, principalmente provenientes de la movilidad de las paredes de dominios ferroelásticos, tanto en cerámicas [66] como en láminas [68]. Las contribuciones extrínsecas pueden llegar a ser responsables del 60-70% de las contribuciones a las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de los materiales ferroeléctricos, por lo que los efectos de tamaño sobre ellas pueden ser determinantes. La disminución del tamaño de grano reduce la densidad de dominios ferroelásticos presentes, modifica su configuración [69] y disminuye la movilidad de sus paredes. Esto por supuesto tiene un efecto claro en la respuesta de los materiales, como se muestra en la figura 1.12 en el caso de cerámicas de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ dopado con Nb.

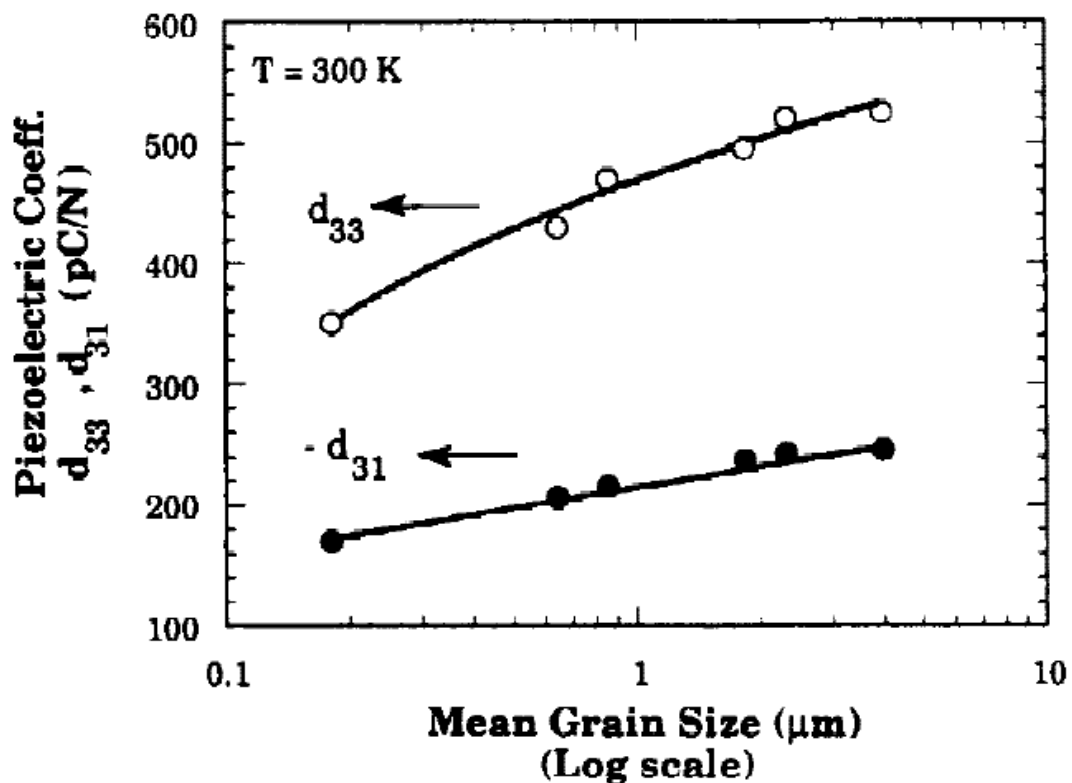


Figura 1.12. Dependencia de los coeficientes piezoeléctricos d_{33} y d_{31} con el tamaño de grano para cerámicas de PZT dopado con niobio [Error!

Bookmark not defined.]

4.1. Dominios ferroeléctricos y tamaño de cristal

La disminución de las dimensiones de un cristal ferroeléctrico lleva asociada la reducción del tamaño de los dominios presentes. A partir del equilibrio termodinámico entre la energía de despolarización y la energía de la pared de dominio [70] se puede deducir que la relación entre el ancho de dominio (d) y el tamaño de grano (G) es:

$$d = \left[\left(\frac{\sigma}{\varepsilon^* \cdot P_0^2} \right) \cdot G \right]^{1/2} \quad [1.1]$$

donde σ es la densidad de energía de la pared de dominio, P_0 la polarización espontánea, y ε^* es la permitividad dieléctrica efectiva. Esta relación es válida para granos con tamaños entre 1-10 μm en el caso de las cerámicas de BaTiO_3 estudiadas. Para tamaños menores, submicrométricos, la relación parabólica no es óptima ya que cada vez la densidad de dominios es mayor [71] y para tamaños mayores de 10 μm el exponente se aproxima a 1/3 [72]. A la disminución del ancho de dominio, le acompaña una evolución desde configuraciones de bandas complejas (en inglés, herringbone structures) para las cerámicas con granos de mayor tamaño, a estados con bandas simples de dominios conforme el tamaño de grano se reduce. Además, el fuerte acoplo de las paredes de dominio con las fronteras de grano hace que la reorientación de dominios esté más limitada, disminuyendo la movilidad de sus paredes bajo campo eléctrico. Este hecho se manifiesta en una disminución efectiva de las contribuciones extrínsecas a las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas [**Error! Bookmark not defined.**]. Una disminución aún mayor del tamaño de cristal conduce a estados en los que ya no es favorable energéticamente la formación de varios dominios, y los cristales por debajo de un determinado tamaño crítico son monodominio. Este valor crítico se ha calculado que debe estar en 100 nm para BaTiO_3 y en torno a 25 nm para el PbTiO_3 [73,74]. Sin embargo, se ha reportado que este tamaño de grano crítico es mayor en el caso de láminas delgadas, ya que para PbTiO_3 se observa mayoritariamente granos monodominio para tamaños de 150 nm [68]. Esta diferencia sugiere la importante contribución de las tensiones creadas por el substrato sobre las configuraciones de dominios ferroeléctricos en el caso de láminas delgadas. La formación de dominios

ferroelásticos son también un mecanismo de relajación de las tensiones creadas por el substrato [75-77].

4.2. Efectos del espesor en las propiedades de los materiales ferroeléctricos.

La reducción de sólo una de las dimensiones que se produce en la fabricación de láminas delgadas ferroeléctricas, tiene importantes efectos en las propiedades cuando se comparan con el material masivo, y que serán especialmente relevantes en el estudio de láminas ultradelgadas. Por ejemplo, el campo coercitivo (E_C) está relacionado con el espesor (e) a través de una ley semiempírica: $E_C(e) \propto e^{-2/3}$. Se ha demostrado su validez para espesores que van desde 200 nm hasta 100 μm , con una desviación en el caso de las láminas más delgadas [68]. Esta relación se atribuye principalmente, o bien a la aparición de capas no activas en las intercaras electrodo-lámina [78], cuya importancia aumenta a medida que el espesor de la lámina disminuye, o al anclaje de las paredes de dominios en la superficie de la lámina [79].

En cuanto a otras propiedades como la permitividad dieléctrica, la comparación con los materiales masivos muestra variaciones importantes en su comportamiento en función de la temperatura, como se muestra en la figura 1.13 [80-83]. Los parámetros que describen el carácter más difuso de la transición son varios órdenes de magnitud mayores en láminas de ~ 100 nm que en los correspondientes materiales en volumen [81-82]. Adicionalmente, el ensanchamiento del pico dieléctrico está asociado con un cambio aparente en la naturaleza de la transición de fase paraeléctrica-ferroeléctrica de primer a segundo orden [83-85]. Hasta ahora el origen de este cambio no está suficientemente explicado. Se ha propuesto que la disminución del espesor afecta el volumen de correlación ferroeléctrico, aunque el hecho de que los efectos observados estén presentes en láminas con espesores de más de 100 nm, hace que esto sea improbable. También se ha discutido la influencia de posibles capas capacitivas parásitas que estarían en serie con la lámina ferroeléctrica [86], y cuya importancia es mayor para las láminas de menor espesor. Su origen puede ser inherente al contacto eléctrico entre lámina y electrodo [87-89]. Otras posibles causas se pueden derivar del proceso de preparación de la lámina, y, por tanto, están más relacionadas con su

microestructura [90-93]. No se puede olvidar la importancia de las tensiones presentes en las láminas, dependientes en gran medida de la naturaleza del sustrato, y a las que se pueden atribuir efectos importantes en las transiciones de fase [62,94-96]. Saad y col. [97] demostraron que, efectivamente, las diferencias observadas en el comportamiento de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura no están relacionados directamente con efectos reales debidos a la disminución de las dimensiones en las láminas, sino con estas tensiones derivadas del acople entre la lámina y el sustrato.

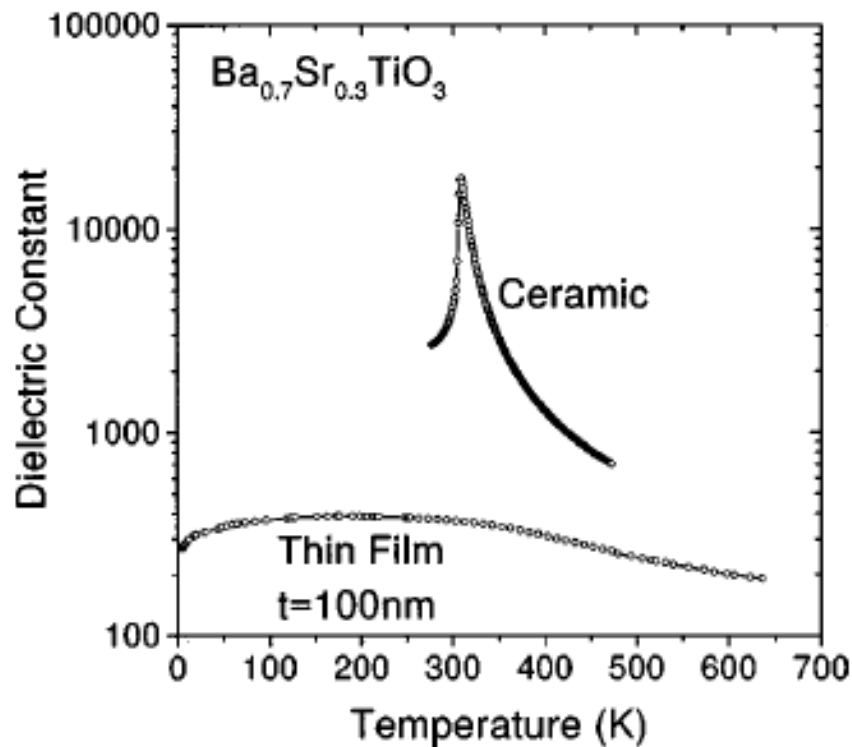


Figura 1.13. Permitividad dieléctrica en función de la temperatura para una cerámica y una lámina delgada ferroeléctricas de la misma composición [61]

La disminución del espesor de las láminas ferroeléctricas ultradelgadas, al igual que la reducción de las dimensiones de un cristal, debe presentar un valor crítico por debajo del cual el fenómeno cooperativo de la ferroelectricidad desaparezca. El estudio de este espesor límite ha sido el objeto de numerosos estudios. Simulaciones teóricas muestran que en condiciones ideales las láminas ferroeléctrica ultradelgadas pueden mantener polarización perpendicular a la superficie [98,99]. Pero cuando se tienen en cuenta las intercaras ferroeléctrico-metal, las simulaciones predicen una desaparición de

la ferroelectricidad por debajo de 2.4 nm [100]. Resultados experimentales bajan este límite hasta valores entre 1-2 nm para diferentes composiciones [49, 51, 52,101].

Todos estos límites y efectos causados por la disminución de la dimensiones del material deben ser tenidos en cuenta cuando se pretende preparar ferroeléctricos para su uso en dispositivos nanométricos.

5. Objetivos del trabajo

El primer objetivo que se plantea es la optimización del procesado de láminas ultradelgadas policristalinas de PbTiO_3 por métodos de depósito de disoluciones. Como se ha mencionado, a pesar de las importantes ventajas de esta forma de depósito, no se considera ideal para la obtención de láminas por debajo de un determinado espesor. El análisis del sistema químico y de los diferentes parámetros involucrados en el procesado serán analizados para conseguir láminas continuas con el menor espesor posible.

Tras la consecución de este objetivo, el siguiente paso es integrar las láminas en condensadores y estudiar las limitaciones que imponen los reducidos espesores usados. El depósito de electrodos extensos de calidad sobre láminas de espesor reducido es uno de los primero retos a superar. Pero una vez resuelto permitirá realizar estos estudios y además analizar los efectos de tamaño sobre las propiedades macroscópicas. A pesar de que hay muchos trabajos en la literatura dedicados al estudio de los efectos del tamaño de grano en las propiedades de los materiales ferroeléctricos, estos estudios se han realizado principalmente en cerámicas masivas. Por otro lado, los trabajos de efectos de espesor en láminas se han realizado principalmente en láminas epitaxiales. Por tanto, otro de los objetivo de este trabajo de tesis es aclarar cuál de estos dos tipos de efectos de tamaño (grano o espesor) es el dominante para las láminas ultradelgadas policristalinas ferroeléctricas. De las conclusiones que obtengamos se podrán diseñar estrategias para optimizar las propiedades de las láminas ultradelgadas ferroeléctricas para su integración en dispositivos.

Referencias del capítulo I

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe. “*Piezoelectric Ceramics*” (Academic Press, New York, 1971).
- [2] M.E. Lines, A.M. Glass. “*Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*”. (Clarendon Press, Oxford, 1977)
- [3] D. Richter, S. Trolrier-McKinstry. “Chapter 2 – Ferroelectrics” en “*Nanoelectronics and Information Technology*”(Editor: R. Waser. Wiley-VCH, Weinheim, 2003)
- [4] M. Abplanalp. *Piezoresponse scanning force microscopy of ferroelectric domains*”. Tesis Doctoral. ETH Zürich. (2001); M. Abplanalp, M. Zgonik, P. Günter. “Chapter 7 – Scanning Probe Microscopy of ferroelectric domains near phase transitions” p. 195 en “*Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials: Scanning Probe Microscopy Approach*” (Ed. A. Gruverman, M. Alexe, Springer - Verlag, 2004)
- [5] D. Damjanovic, “Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics”. *Rep. Prog. Phys.* 61, 1267-1324 (1998)
- [6] G.H. Haertling, “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 797-818 (1999).
- [7] M.H. Francombe, “Ferroelectric films and their device applications”. *Thin Solid Films* 13, 413-433 (1972)
- [8] M. Sayer, K. Sreenivas, “Ceramic thin films: fabrication and applications”. *Science* 247, 1056-1060 (1990)
- [9] S.S. Eaton, D.B. Butler, M. Parris, D. Wilson, H. McNeillie. Dig. Tech. Pap.-IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. 130, 329 (1998)
- [10] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolichnov, A.K. Taganstev, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer, “Ferroelectric thin films: Review of materials, properties and applications”. *J. Appl. Phys.* 100, 051606 (2006)
- [11] O. Auciello, R. Ramesh, Guest Ed., “Electroceramic Thin Films. Part I: Processing”. *MRS Bull.* 21[6] (1996)
- [12] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, “Ferroelectric memories”. *Science* 246, 1400-1405 (1989)
- [13] J.F. Scott, “Ferroelectric memories” (Springer Series in Advanced Microelectronics 3, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000)

- [14] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories". *Nature* 401, 682-684 (1999)
- [15] Y. Arimoto, H. Ishiwara, "Current status of ferroelectric random-access memory". *MRS Bull.* 29[11], 823-828 (2004)
- [16] Sandia National Laboratories: <http://www.sandia.gov/>
- [17] S. Trolrier-McKinstry, P. Muralt, "Thin film piezoelectrics for MEMS". *J. Electrocer.* 12, 7-17 (2004)
- [18] T. Fugii, S. Watanabe, "Feedback positioning cantilever using lead zirconate titanate thin film for force microscopy observation of micropattern". *Appl. Phys. Lett.* 68, 647-648 (1996)
- [19] H. Kueppers, T. Leuerer, U. Schnakenberg, W. Mokwa, M. Hoffmann, T. Schneller, U. Boettger, R. Waser, "PZT thin films for piezoelectric microactuator applications". *Sens. Actuat. A* 97, 680-684 (2002)
- [20] B.A. Hernandez, K.S. Chang, E.R. Fisher, "Sol-gel template synthesis and characterization of BaTiO₃ and PbTiO₃ nanotubes". *Chem. Mater.* 14, 480-482 (2002)
- [21] F.D. Morrison, L. Ransay, J.F. Scott, "High aspect ratio piezoelectric strontium-bismuth-tantalate nanotubes" *J. Phys.: Condens. Matter.* 15, L527-L532 (2003)
- [22] J.F. Scott, F.D. Morrison, M. Miyake, P. Zubko, "Nano-ferroelectric materials and devices". *Ferroelectrics* 336, 237-245 (2006)
- [23] M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse, U. Gösele, "Patterning and switching of nano-size ferroelectric memory cells". *Scripta mater.* 44, 1175-1179 (2001)
- [24] W. Lee, H. Han, A. Lotnyk, M.A. Schubert, S. Senz, M. Alexe, D. Hesse, S. Baik, U. Gösele, "Individually addressable epitaxial ferroelectric nanocapacitor arrays with near Tb inch⁻² density" *Nature nanotechnol.* 3, 402-407 (2008)
- [25] Y. Cho, S. Hashimoto, N. Odagawa, K. Tanaka, Y. Hiranaga, "Realization of 10 Tbit/in² memory density and subnanosecond domain switching time in ferroelectric data storage". *Appl. Phys. Lett.* 87, 232907 (2005)
- [26] J. Woo, S. Hong, D.K. Min, H. Shin, K. No, "Effect of domain structure on thermal stability of nanoscale ferroelectric domains". *Appl. Phys. Lett.* 80, 4000-4002 (2002)
- [27] A.N. Cleland, M.L. Roukes, "A nanometer-scale mechanical electrometer". *Nature* 392, 160-162 (1998)

-
- [28] A. Erbe, H. Krommer, A. Kraus, R. H. Blick, G. Corso, K. Richter, “Mechanical mixing in nonlinear nanomechanical resonators”. *Appl. Phys. Lett.* 77, 3102-3104 (2000)
- [29] L. Sekaric, M. Zalalutdinov, S.W. Turner, A.T. Zehnder, J.M. Parpia, H.G. Craighead, “Nanomechanical resonant structures as tunable passive modulators of light”. *Appl. Phys. Lett.* 80, 3617-3619 (2002)
- [30] K.L. Ekinici, X.M.H. Huang, M.L. Roukes, “Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection”. *Appl. Phys. Lett.* 84, 4469-4471 (2004)
- [31] B. Ilic, H.G. Craighead, S. Krylov, W. Senaratne, C. Ober, P. Neuzil, “Attogram detection using nanoelectromechanical oscillators”. *J. Appl. Phys.* 95, 3694-3703 (2004)
- [32] N.V. Lavrik, P.G. Datskos, “Femtogram mass detection using photothermally actuated nanomechanical resonators”. *Appl. Phys. Lett.* 82, 2697-2699 (2003)
- [33] K.L. Ekinici, “Electromechanical transducers at the nanoscale: actuation and sensing of motion in Nanoelectromechanical Systems (NEMS)”. *Small* 1, 786-797 (2005)
- [34] J.L. Arlett, J.R. Maloney, B. Gudlewski, M. Muluneh, M.L. Roukes, “Self-sensing micro- and nanocantilevers with attonewton-scale force resolution”. *Nanolett.* 6, 1000-1006 (2006)
- [35] A.N. Cleland, M.L. Roukes, “Fabrication of high frequency nanometer scale mechanical resonators from bulk Si crystals”. *Appl. Phys. Lett.* 69, 2653-2655 (1996)
- [36] K.L. Ekinici, Y.T. Yang, X.M.H. Huang and M.L. Roukes, “Balanced electronic detection of displacement in nanoelectromechanical systems”. *Appl. Phys. Lett.* 81, 2253-2255 (2002)
- [37] S.C. Masmanidis, R.B. Karabalin, I. De Vlaminck, G. Borghs, M.R. Freeman, M.L. Roukes, “Multifunctional nanomechanical systems via tunably coupled piezoelectric actuation”. *Science* 317, 780-783 (2007)
- [38] A.E. Feuersanger, A.K. Hagenlocher, A.L. Solonon, “Preparation and properties of thin barium titanate films”. *J. Electrochem. Soc.* 111, 1387-1391 (1964)
- [39] R.A. Roy, K.F. Etzold, J.J. Cuomo. “Ferroelectric film synthesis, past and present. A select review” en “*Ferroelectric Thin Films*” (Editores: E.R. Myers, A.I. Kingon. Materials Research Society, San Francisco, 1990)

-
- [40] H. Fujita, S. Goto, M. Sakashita, H. Ikeda, A. Sakai, S. Zaima, Y. Yasuda, "Control of Crystal Structure and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Films Formed by Pulsed Laser Deposition". *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 7035-7039 (2000)
- [41] A.C. Jones, "Molecular design of improved precursors for the MOCVD of electroceramic oxides". *J. Mater. Chem.* 12, 2576-2590 (2002)
- [42] R.W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser, "Chemical solution deposition of electronic oxide films". *C. R. Chimie* 7, 433-461 (2004)
- [43] N.J. Phillips, M.L. Calzada, S.J. Milne, "Sol-gel derived lead titanate films". *J. Non-Cryst. Solids* 147-148, 285-290 (1992)
- [44] Y.L. Tu, M.L. Calzada, N.J. Philips, S.J. Milne, "Synthesis and electrical characterization of thin films of PT and PZT made from diol-based sol-gel route". *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 441-448 (1996)
- [45] J.L. Keddie, E.P. Giannelis, "Effect of heating rate on the sintering of titanium dioxide thin films: Competition between densification and crystallization". *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 2669-2671 (1991)
- [46] T. Tybell, C.H. Ahn, J.M. Triscone, "Ferroelectricity in thin perovskite films". *Appl. Phys. Lett.* 75, 856-858 (1999)
- [47] V. Nagarajan, S. Prasertchoung, T. Zhao, H. Zheng, J. Ouyang, R. Ramesh, W. Tian, X. Q. Pan, H. Kohlstedt, R. Waser, "Size effects in ultrathin epitaxial ferroelectric heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* 84, 5225-5227 (2004)
- [48] H.P. Sun, W. Tian, X.Q. Pan, J. H. Haeni, D.G. Schlom, "Evolution of dislocation arrays in epitaxial BaTiO_3 thin films grown on (100) SrTiO_3 ". *Appl. Phys. Lett.* 84, 3298-3300 (2004)
- [49] H. Béa, S. Fusil, K. Bouzehouane, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, E. Jacquet, J.P. Contour, A. Barthélémy, "Ferroelectricity down to at least 2 nm in multiferroic BiFeO_3 epitaxial thin films". *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, L187-L189 (2006)
- [50] H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niub, H. Nonomura, K. Honda, "Ferroelectricity and local currents in epitaxial 5- and 9-nm-thick $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ultrathin films by scanning probe microscopy". *Appl. Phys. Lett.* 86, 012903 (2005)
- [51] D.D. Fong, G.B. Stephenson, S.K. Streiffer, J.A. Eastman, O. Auciello, P.H. Fuoss, C. Thompson, "Ferroelectricity in ultrathin perovskite films". *Science* 304, 1650-1653 (2004)

- [52] A.V. Bune, V.M. Fridkin, S. Ducharme, L.M. Blinov, S.P. Palto, A.V. Sorokin, S.G. Yudin, A. Zlatkin, “Two-dimensional ferroelectric films”. *Nature* 391, 874-877 (1998)
- [53] H. Sugai, T. Iijima, H. Masumoto, “Preparation of lead titanate ultrathin film using Langmuir-Blodgett film as precursor”. *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 5322-5325 (1999)
- [54] T. Schneller, R. Waser, “Chemical solution deposition of ferroelectric thin films – State of the art and recent trends”. *Ferroelectrics* 267, 293-301 (2002)
- [55] J. Celinska, V. Joshi, S. Narayan, L. McMillan, C. Paz de Araujo, “Effects of scaling the film thickness on the ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ ultra thin films”. *Appl. Phys. Lett.* 82, 3937-3939 (2003)
- [56] T. Kijima, H. Ishiwara, “Si-substituted ultrathin ferroelectric films”. *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L716-L719 (2002)
- [57] K.T. Miller, F.F. Lange, “The instability of polycrystalline thin films: Experiment and theory”. *J. Mater. Res.* 5, 151-160 (1990)
- [58] A.M. Doyle, G. Rupprechter, N. Pfänder, R. Schlögl, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, H.J. Freund, “Ultra-thin zeolite films prepared by spin-coating silicalite-1 precursor solutions”. *Chem. Phys. Lett.* 382, 404-409 (2003)
- [59] S. Chang, R. Doong, “ZrO₂ thin films with controllable morphology and thickness by spin coated sol-gel method”. *Thin Solid Films* 489, 17-22 (2005)
- [60] A. Hardy, S.V. Elshocht, J. D’Haen, O. Douhéret, S. De Gendt, C. Adelman, M. Caymax, T. Conard, T. Witters, H. Bender, O. Richard, M. Heyns, M. D’Olieslaeger, M.K. Van Bael, J. Mullens, “Aqueous chemical solution deposition of ultrathin lanthanide oxide dielectric films”. *J. Mater. Res.* 22, 3484-3493 (2007)
- [61] T.M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, P.C. McIntyre, “The properties of ferroelectric films at small dimensions”. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 263-298 (2000)
- [62] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev, “Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films”. *Phys. Rev. Lett.* 80, 1988-1991 (1998)
- [63] G. Catalan, B. Noheda, J. McAneney, L.J. Sinnamon, J.M. Gregg, “Strain gradients in epitaxial ferroelectrics”. *Phys. Rev. B* 72, 020102 (2005)
- [64] W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami, “Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate”. *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 33-36 (1966)

-
- [65] S. Chattopadhyay, P Ayyub, V.R. Palkar, M Multani, "Size-induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric PbTiO_3 ". *Phys Rev B* 52, 13177-13183 (1995)
- [66] C.A. Randall, N. Kim, J.P. Lucera, W. Cao, T.R. Shrout, "Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 677-688 (1998)
- [67] M. Dawber, K.M. Rabe, J.F Scott, "Physics of thin-film ferroelectric oxides". *Rev. Mod. Phys* 77, 1083-1130 (2005)
- [68] S.B. Ren, C.J. Lu, J.S. Liu, H.M. Shen, Y.N. Wang, "Size-related ferroelectric-domain-structure transition in a polycrystalline PbTiO_3 thin film". *Phys. Rev. B* 54, 14337-14340 (1996)
- [69] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics". *J. Appl. Phys.* 58, 1619-1625 (1985)
- [70] C. Kittel, "Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles". *Phys. Rev.* 70, 965-971 (1946)
- [71] G. Arlt, "The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics". *Ferroelectrics* 104, 217-227 (1990)
- [72] W. Cao, C.A. Randall, "Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials". *J. Phys. Chem. Solids* 57, 1499-1505 (1996)
- [73] W.L. Zhong, Y.X. Wang, C.L. Wang, B. Jiang, L.A. Bursill, "Domain structure in ferroelectric particles". *Ferroelectrics* 252, 11-19 (2001)
- [74] B. Jiang, J.L Peng, L.A. Bursill, W.L. Zhong, "Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO_3 ". *J. Appl. Phys* 87, 3462-3467 (2000)
- [75] W. Pompe, X. Gong, Z Suo, J.S Speck, "Elastic energy release due to domain formation in the strained epitaxy of ferroelectric and ferroelastic films". *J. Appl. Phys* 74, 6012-6019 (1993)
- [76] J.S Speck, W. Pompe, "Domain configurations due to multiple misfit relaxation mechanisms in epitaxial ferroelectric thin films. I. Theory". *J. Appl. Phys.* 76, 466-476 (1994)
- [77] S.K Streiffer, C.B Parker, A.E Romanov, M.J Lefevre, L. Zhao, J.S Speck, "Domain patterns in epitaxial rhombohedral ferroelectric films. I. Geometry and experiments". *J. Appl. Phys* 83, 2742-2753 (1998)

- [78] A.K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, N. Setter, “Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters”. *J. Appl. Phys.* 78, 2623-2630 (1995)
- [79] J.Y. Jo, Y.S. Kim, T.W. Noh, J.G. Yoon, T.K. Song, “Coercive fields in ultrathin BaTiO₃ capacitors”. *Appl. Phys. Lett.* 89, 232909 (2006)
- [80] T.M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R.B. Laibowitz, J.D. Banicki, “The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films”. *Appl. Phys. Lett.* 75, 2129-2131 (1999)
- [81] C.B. Parker, J.P. Maria, A.I. Kingon, “Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO₃ thin films”. *Appl. Phys. Lett.* 81, 340-342 (2002)
- [82] A. Lookman, R.M. Bowman, J.M. Gregg, J. Kut, S. Rios, M. Dawber, A. Ruediger, J.F. Scott, “Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films”. *J. Appl. Phys.* 96, 555-562 (2004)
- [83] L.J. Sinnamon, R.M. Bowman, J.M. Gregg, “Thickness-induced stabilization of ferroelectricity in SrRuO₃/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/Au thin film capacitors”. *Appl. Phys. Lett.* 81, 889-891 (2002)
- [84] C. Basceri, S.K. Streiffer, A.I. Kingon, R. Waser, “The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown by chemical vapor deposition”. *J. Appl. Phys.* 82, 2497-2504 (1997)
- [85] S.K. Streiffer, J.A. Eastman, D.D. Fong, C. Thompson, A. Munkholm, M.V.R. Murty, O. Auciello, G.R. Bai, G.B. Stephenson, “Observation of nanoscale 180° stripe domains in ferroelectric PbTiO₃ thin films”. *Phys. Rev. Lett.* 89, 067601 (2002)
- [86] C.A. Mead, “Anomalous capacitance of thin dielectric structures”. *Phys. Rev. Lett.* 6, 545-546 (1961)
- [87] O.G. Vendik, S.P. Zubko, “Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics (Ba_xSr_{1-x}TiO₃)”. *J. Appl. Phys.* 88, 5343-5350 (2000)
- [88] C.S. Hwang, B.T. Lee, C.S. Kang, K.H. Lee, H. Cho, H. Hideki, W.D. Kim, S.I. Lee, M.Y. Lee, “Depletion layer thickness and Schottky type carrier injection at the interface between Pt electrodes and (Ba,Sr)TiO₃ thin films”. *J. Appl. Phys.* 85, 287-295 (1999)

-
- [89] J.F. Scott, "Depletion width in SrTiO₃ and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films". *Ferroelectrics* 232, 25-34 (1999)
- [90] V.Craciun, R.K. Singh, "Characteristics of the surface layer of barium strontium titanate thin films deposited by laser ablation". *Appl. Phys. Lett.* 76, 1932-1934 (2000)
- [91] T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, "Dielectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films deposited by RF sputtering". *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, 4126-4130 (1993)
- [92] W.J. Lee, H.G. Kim, S.G. Yoon, "Microstructure dependence of electrical properties of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films deposited on Pt/SiO₂/Si". *J. Appl. Phys.* 80, 5891-5894 (1996)
- [93] L.J. Sinnamon, M.M. Saad, R.M. Bowman, J.M. Gregg, "Exploring grain size as a cause for dead-layer effects in thin film capacitors". *Appl. Phys. Lett.* 81, 703-705 (2002)
- [94] Z.G. Ban, S.P. Alpay, "Phase diagrams and dielectric response of epitaxial barium strontium titanate films: A theoretical analysis". *J. Appl. Phys.* 91, 9288-9296 (2002)
- [95] A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk, "Smearing of phase transition due to a surface effect or a bulk inhomogeneity in ferroelectric nanostructures". *Phys. Rev. Lett.* 94, 107601 (2005)
- [96] G. Catalan, L.J. Sinnamon, J.M. Gregg, "The effect of flexoelectricity properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films". *J. Phys. Condens. Matter.* 16, 2253-2264 (2004)
- [97] M.M. Saad, P. Baxter, R.M. Bowman, J.M. Gregg, F.D. Morrison, J.F. Scott, "Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors". *J. Phys: Condens. Matter* 16, L451-L456 (2004)
- [98] Ph. Ghosez, K.M. Rabe, "Microscopic model of ferroelectricity in stress-free PbTiO₃ ultrathin films". *Appl. Phys. Lett.* 76, 2767-2769 (2000)
- [99] B. Meyer, D. Vanderbilt, "Ab initio study of BaTiO₃ and PbTiO₃ surfaces in external electric fields". *Phys. Rev. B* 63, 205426 (2001)
- [100] J. Junquera, Ph. Ghosez, "Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films". *Nature* 422, 506-509 (2003)
- [101] D.A. Tenne, A. Bruchhausen, N.D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, R.S. Katiyar, A. Cantarero, A. Soukiassian, V. Vaithyanathan, J.H. Haeni, W. Tian, D.G. Schlom, K.J.

Choi, D.M. Kim, C.B. Eom, H.P. Sun, X.Q. Pan, Y.L. Li, L.Q. Chen, Q.X. Jia, S.M. Nakhmanson, K.M. Rabe, X.X. Xi, “Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet Raman spectroscopy”.*Science* 313, 1614-1616 (2006)

II. MÉTODO EXPERIMENTAL

1. Preparación de condensadores ultradelgados

En este trabajo se preparan condensadores ultradelgados a partir de láminas ferroeléctricas de composiciones basadas en el titanato de plomo. Las láminas se obtienen por depósito de disoluciones sobre substratos que están recubiertos con una capa de Pt que sirve de electrodo inferior. El electrodo superior se deposita por pulverización catódica (sputtering). Los detalles de todo este proceso se detallan a continuación.

1.1. Síntesis de las disoluciones precursoras

Para la síntesis de las disoluciones precursoras se ha empleado un proceso sol-gel basado en la utilización de alcóxidos metálicos y dihidroxialcoholes (dioles o glicoles) como disolventes. Esta vía de síntesis es conocida como ruta de los dioles [1,2]. La reacción que tiene lugar entre alcóxidos metálicos y alcoholes dihidroxílicos origina derivados glicolados más estables a la hidrólisis que los correspondientes alcóxidos [3]. Esto da lugar a disoluciones estables en aire, y que, por tanto, no tienen que ser manipuladas en ambientes controlados. Además los dioles actúan como agentes de entrecruzamiento, que también protege contra la hidrólisis, y que, por ejemplo, posibilita generar láminas de mayor espesor con un solo depósito sin grietas.

El primer paso en el proceso de síntesis, que está esquematizado en la Figura 2.1., es la preparación de un sol de Pb(II)-Ti(IV). Para ello se somete a reflujo en aire a $\sim 80^{\circ}\text{C}$ durante 1 h el precursor de plomo, el acetato de Pb(II) trihidratado ($\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), y el diol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$). A continuación, se añade a esta mezcla el precursor de titanio, el bisacetilacetonato diisopropoxido de Ti (IV) ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_3\text{-COCHCOCH}_3)_2$) y se mantiene el reflujo a $\sim 135^{\circ}\text{C}$ durante 4 h. En todo este proceso la relación molar entre el diol y el Pb/Ti fue de 5:1. Para compensar las pérdidas de plomo que ocurren durante el procesado térmico se usa un 10% molar de exceso de PbO. Tras este paso los subproductos son parcialmente destilados y se obtiene un sol estable en aire y sin precipitados de Pb(II)-Ti (V). A partir de él se obtienen las disoluciones que se usarán en los depósitos de láminas de PbTiO_3 . Para las

correspondientes a la composición de $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$, el precursor de Ca, el acetato de calcio hidratado ($\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), se añade al sol de Pb(II)-Ti (V) disuelto en agua. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 12 h. Al final se obtiene una disolución de Ca(II)-Pb(II)-Ti(IV).

En este trabajo se emplean diferentes dioles durante este proceso de síntesis. Se eligen aquellos que son líquidos a temperatura ambiente, pero con diferente longitud de su cadena de carbonos. Aquí se explora el uso del 1,2 etanodiol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), 1,3 propanodiol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$) y 1,5 pentanodiol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$).

El resultado final del proceso de síntesis son disoluciones de densidades entre $\approx 1\text{-}1.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y concentraciones entre $\approx 1\text{-}1.4 \text{ M}$. Para los depósitos se utilizan disoluciones con concentraciones menores, especialmente cuando se quieren obtener láminas de muy bajo espesor, como se explica en el siguiente apartado.

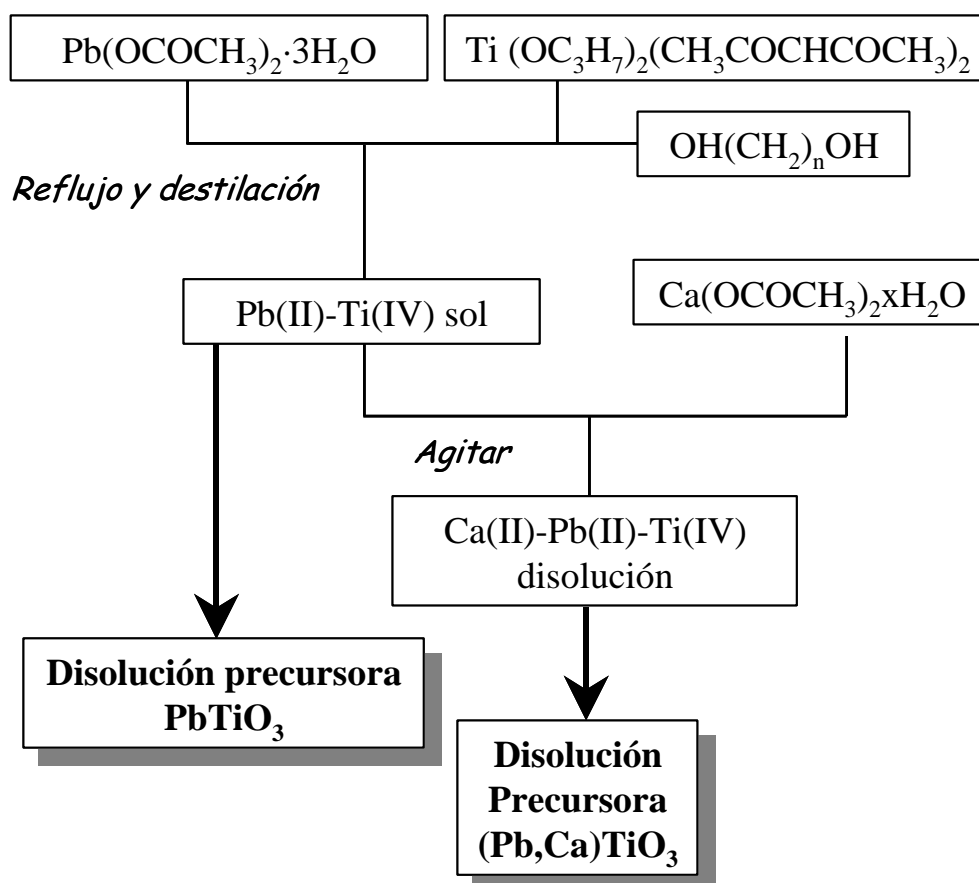


Figura 2.1. Esquema del proceso de síntesis de las disoluciones precursoras

1.2. Preparación de láminas por depósito de disoluciones altamente diluidas.

Las láminas de este trabajo se obtuvieron a partir de disoluciones altamente diluidas, con concentraciones entre 0.025–0.30 M. Para la dilución se han explorado disolventes con diferentes características. La opción más directa es emplear el mismo diol que usamos durante la síntesis de la disolución, aunque también podemos emplear otros disolventes comunes como agua o 2-etilhexanol. En la tabla 2.1 se detallan las disoluciones a partir de las cuales se han preparado las láminas estudiadas en este trabajo.

| Composición | Tipo de diol | Diluyente | Concentraciones molares |
|--|--------------|-------------|-------------------------------------|
| $\text{Pb}_{0.74}\text{Ca}_{0.26}\text{TiO}_3$ | propanodiol | propanodiol | 0.30, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.025 |
| PbTiO_3 | propanodiol | agua | 0.30, 0.20, 0.10, 0.05 |
| | propanodiol | propanodiol | 0.30, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05 |
| | etanodiol | etilhexanol | 0.30, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.025 |
| | propanodiol | etilhexanol | 0.30, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.025 |
| | pentanodiol | etilhexanol | 0.30, 0.20, 0.15, 0.10, 0.05, 0.025 |

Tabla 2.1. Disoluciones a partir de las cuales se han preparado las láminas estudiadas en este trabajo

La preparación de las láminas se llevó a cabo en una sala limpia clase 100 (menos de 100 partículas de diámetro $<0.5 \mu\text{m}^3$), provista del equipo necesario para la limpieza de substratos (baño de ultrasonidos), depósito de las disoluciones (spinner, placa calefactora) y cristalización de las láminas (horno rápido).

1.2.1. Substratos

Los substratos utilizados están basados en silicio, con una heteroestructura compuesta de las siguientes capas: Pt/TiO₂/SiO₂/Si. Obleas comerciales (100) Si de 100 mm de diámetro y 0.5 mm de espesor fueron suministradas por Radiant Technology of Cristal GMBH, con una de sus caras pulida especularmente. Estos substratos se oxidan espontáneamente en contacto con el aire, por eso estos presentan una capa de SiO₂ de aproximadamente 20 nm de espesor. La capa superior de óxido de titanio (TiO₂) y de platino (Pt) fueron depositadas por pulverización catódica (sputtering) con el equipo Alcatel SCM 450 en el laboratorio de sensores del Centro de Tecnologías Físicas Torres Quevedo del CSIC en Madrid. La capa de TiO₂ (~50 nm de espesor) actúa como barrera física minimizando la difusión de Pt y promoviendo su adherencia al substrato [4]. La capa de Pt tiene un espesor 50-100 nm y orientación preferente a lo largo de la dirección <111>. Los substratos se limpian antes de proceder al depósito de las disoluciones con distintos disolventes en un baño de ultrasonidos. El proceso de limpieza consiste en los siguientes pasos; 5 min. en tricloroetileno (Cl₂CClCH, Panreac, estabilizado con etanol), 4 min. en acetona (CH₃COCH₃, Panreac) y 3 min. en 2-propanol (CH₃CHOHCH₃, Panreac). El disolvente residual, con las posibles partículas que hayan quedado sobre la superficie, fueron finalmente eliminadas de los substratos con un flujo de nitrógeno.

1.2.2. Depósito, secado y pirólisis de las láminas

El depósito de las disoluciones precursoras sobre los substratos se realizó mediante la técnica “spin coating”. Mediante esta técnica la disolución es extendida sobre el substrato por efecto de centrifugación. El proceso consta de los siguientes pasos que están esquematizado en la Figura 2.2. Se dejan caer unas gotas de la disolución mediante una jeringuilla sobre un substrato que está fijado a un plato rotante. A continuación se hace girar el substrato a gran velocidad. En este proceso el exceso de líquido es evaporado y conduce a la gelación de la lámina. Se seca la lámina en una placa calefactora.

El goteo de las disoluciones sobre los sustratos se realizó con jeringuillas de vidrio a través de filtros de $0.2\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro. Se utilizó un equipo “spinner” Set TP 6000. Los depósitos se llevaron a cabo sobre platos rotando a una velocidad de 2000 rpm, durante 45 s. Las láminas una vez depositadas, se secan en una placa calefactora (Selecta) a 350°C durante 60 s (pirólisis) con el objeto de eliminar parcialmente los componentes volátiles eliminando la mayor parte del disolvente y de las especies orgánicas presentes.

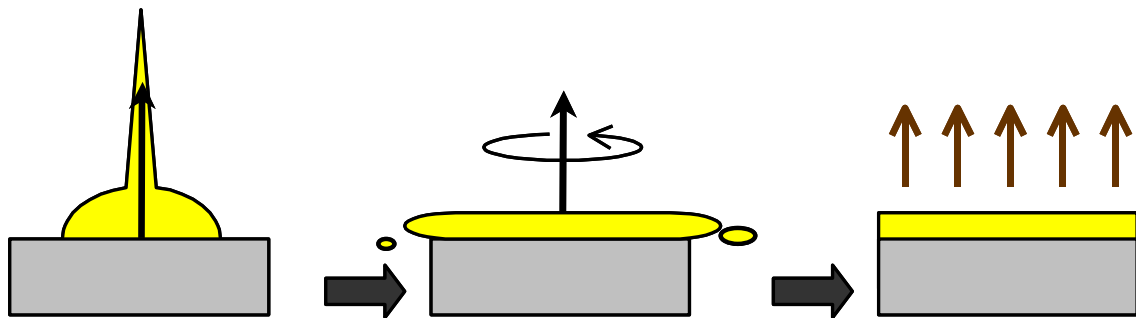


Figura 2.2 Proceso de depósito por “spin coating”: a) se ponen unas gotas sobre el sustrato; b) el sustrato gira a una alta velocidad, formando una capa fina y uniforme; c) secado en una placa calefactora

Todos los parámetros anteriores tales como la concentración de la disolución, aceleración y velocidad del plato rotante, o la temperatura de secado determinan el espesor que la lámina poseerá. En este trabajo nos vamos a centrar en el efecto de la concentración de la disolución precursora como forma de control del espesor de las láminas. Un ejemplo de la correlación entre ambos parámetros se puede observar en la Figura 1.3.

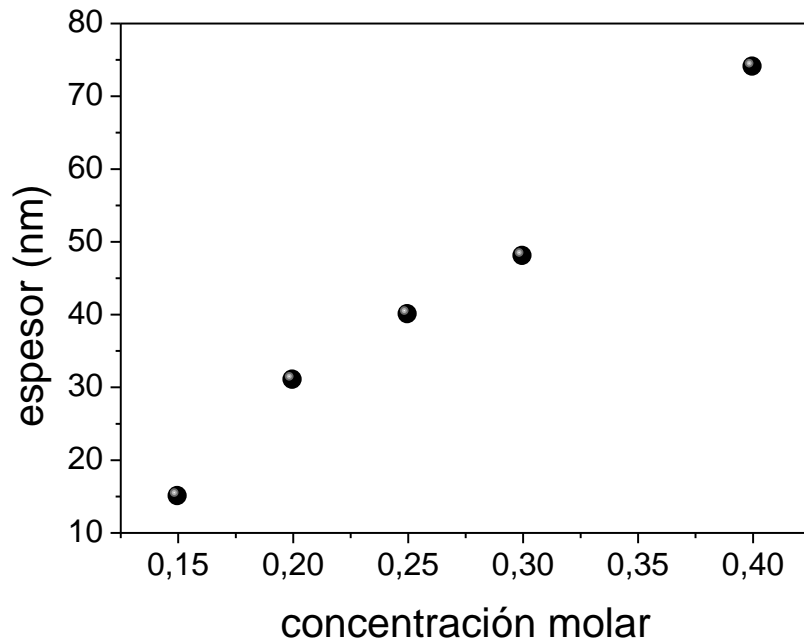


Figura 2.3. Ejemplo de relación entre el espesor y la concentración molar de la disolución precursora para una serie de láminas de una capa de titanato de plomo (usando 1,3 propanodiol y etilhexanol para la dilución)

1.2.3. Cristalización de las láminas

Los depósitos obtenidos son amorfos, y, por tanto, es necesario un tratamiento térmico para obtener la fase cristalina deseada. La cristalización se lleva a cabo por medio de un proceso térmico rápido (RTP, del inglés Rapid Thermal Processing). Esto presenta como principal ventaja la eliminación de las especies orgánicas a temperaturas más elevadas, al llegarse a éstas antes de que este proceso que se produce a temperaturas menores esté terminado [5]. La cinética de las reacciones de pirólisis a mayor temperatura aumenta considerablemente, favoreciendo la densificación de las láminas. También dificulta la estabilización de fases secundarias metaestables no ferroeléctricas cuya temperatura de cristalización es menor que la de la fase perovskita buscada. El equipo utilizado fue Jetstar 100T JIPELEC (Figura 2.4.). La temperatura es controlada mediante un pirómetro y un termopar en contacto con la superficie de la

lámina. Se usó una rampa de calentamiento de 30°C/s. El proceso se lleva cabo en aire y las temperaturas de cristalización fueron variadas entre 400 y 650 °C y los tiempos de cristalización entre 50 s y 3600 s. Un esquema del tratamiento térmico utilizado se encuentra en la Figura 2.5.

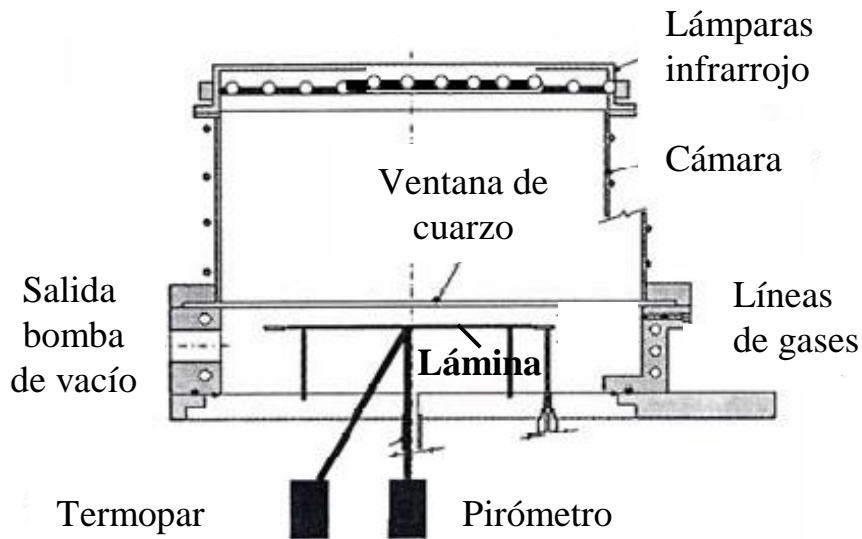


Figura 2.4. Esquema del horno Jetstar 100T JIPELEC utilizado

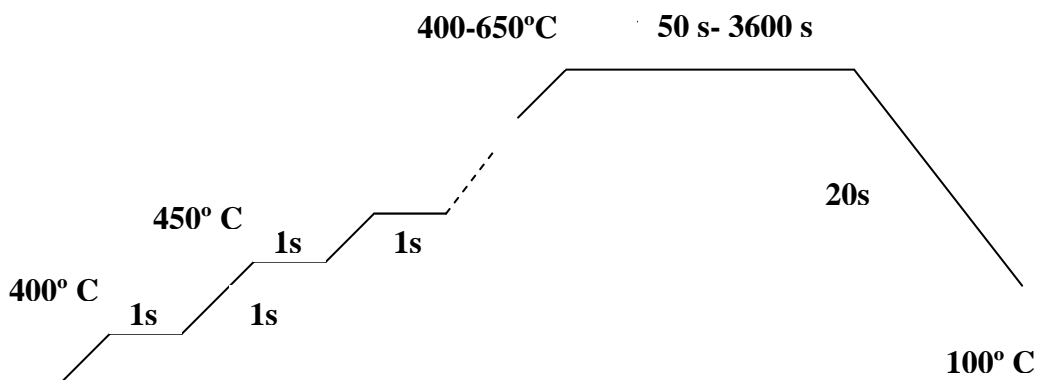


Figura 2.5. Tratamiento térmico utilizado para la cristalización de las láminas

1.3. Depósito de los electrodos superiores

Para la caracterización eléctrica de las láminas ferroeléctricas se depositan electrodos superiores de Pt con áreas entre 0.03 y 0.4 mm² por pulverización catódica (sputtering) en frío con un equipo BAL-TEC SCD 050, usando una máscara. Debido al bajo espesor de las láminas, la pequeña capa superficial dañada que se forma después del depósito del electrodo es en este caso crucial para obtener medidas fiables en láminas ultradelgadas. Para minimizar este efecto, depositamos en primer lugar una capa de Pt en condiciones de sputtering muy suaves: 40 mA durante 200 s. Sobre esta capa ya se pueden usar condiciones de depósito más agresivas (80 mA durante 100 s) para terminar el proceso de formación de electrodos superiores de calidad. Para mejorar aún más su respuesta eléctrica, se lleva a cabo un tratamiento térmico a 350 °C durante 10 min de los electrodos después del depósito bajo atmósfera de oxígeno y presión de 1 atmósfera. El contacto con el electrodo inferior se consigue al dejar una pequeña zona descubierta. Una imagen de estos electrodos se puede observar en la Figura 2.6.

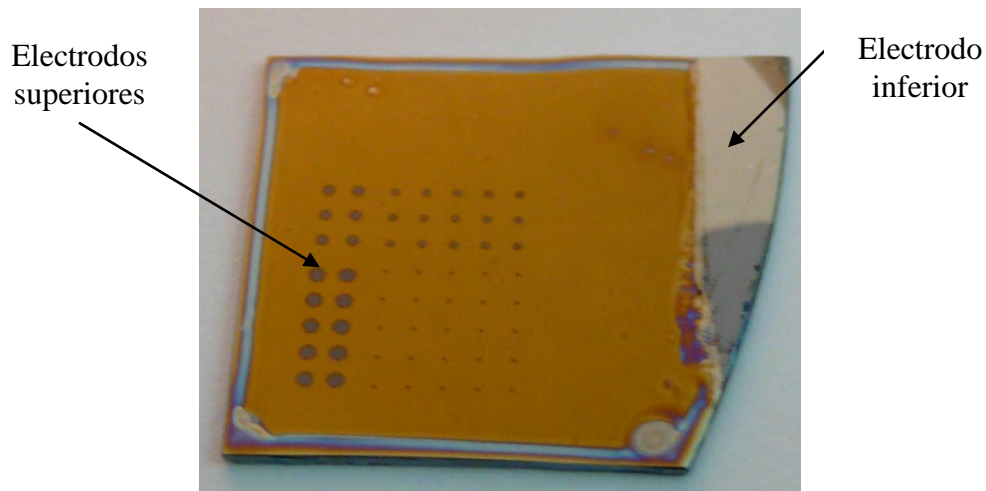


Figura 2.6. Imagen de los electrodos depositados de distintos tamaños sobre una lámina de PbTiO₃, mostrando también una zona descubierta del electrodo inferior

2. Análisis de las disoluciones precursoras

Se ha llevado a cabo un estudio de las características de las disoluciones precursoras y sus geles. Las técnicas experimentales usadas se detallan a continuación.

2.1 Análisis dinámico de la dispersión de luz

El análisis dinámico de la dispersión de luz (DLS, del inglés Dynamic Light Scattering) se usa principalmente para determinar el tamaño de las partículas suspendidas en un líquido. Esta técnica permite conocer parámetros tales como el tamaño de partícula, el coeficiente de difusión e incluso el peso molecular de los polímeros en disolución [6]. La técnica se basa en el análisis de la dispersión de un haz de luz monocromática por las partículas en disolución. Se obtienen fluctuaciones temporales de la intensidad dispersada debido a que las moléculas en disolución están sometidas al movimiento Browniano y las distancias entre ellas está cambiando constantemente. Por tanto, la evolución temporal de la intensidad de luz dispersada proporciona información sobre la velocidad con la que se mueven las partículas en el medio, es decir, el coeficiente de difusión D . Para extraer dicha información se estudia la autocorrelación $g(\tau)$ de la intensidad dispersada $i(t)$ obtenida durante el experimento.

$$g(\tau) = \frac{\langle i(0) \cdot i(\tau) \rangle}{\langle i \rangle^2} = \frac{\int_0^{\infty} i(t) \cdot i(t + \tau) dt}{\langle i \rangle^2} \quad [2.1]$$

La función de autocorrelación decae exponencialmente con el tiempo, ya que mientras para intervalos muy cortos de tiempo la intensidad prácticamente no varia, para tiempos largos la correlación desaparece. Se puede obtener la distribución de coeficientes de difusión de las partículas a partir de esta función de autocorrelación, lo que está relacionado con sus tamaños. En esta caso la probabilidad de que una partícula se mueva un distancia r en una dirección dada durante un tiempo t , en un medio con difusión constante D viene dada por:

$$P(r,t) = (4\pi Dt)^{-3/2} e^{(-r^2/4Dt)} \quad [2.2]$$

Considerando las partículas como esféricas es posible aplicar la relación de Stokes-Einstein:

$$D = K_b T / 6\pi\eta a \quad [2.3]$$

donde a es el radio hidrodinámico de la partícula, y K_b es la constante de Boltzman, T es la temperatura y η es la viscosidad del disolvente.

Por tanto se puede determinar la distribución de radios hidrodinámicos de las partículas disueltas usando las formulas anteriores. Las medidas de DLS en las disoluciones de titanato de plomo utilizadas en este trabajo fueron realizadas en el departamento de Química y Edafología en la Universidad de Navarra. El equipo utilizado fue un espectrómetro de correlación fotónica DynaPro-MS/X con un correlacionador multi-tau de 248 canales y un dispositivo basado en el efecto Peltier para la medida de la temperatura. La longitud de onda del láser utilizada fue 825,2 nm y un ángulo de dispersión de 90°. La distribución de tamaños de partícula en las disoluciones fue obtenida a partir de la función de análisis de autocorrelación implementada con el software Dynamic TM. La temperatura del análisis fue $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

2.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

En el análisis térmico se miden las propiedades físicas de un material en función de la temperatura, siendo las técnicas más importantes el análisis térmico diferencial (DTA, del inglés Differential Thermal Analysis) y el termogravimétrico (TGA, del inglés ThermoGravimetric Analysis).

En DTA se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte (normalmente Al_2O_3) cuando es sometido a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado. El material sufre procesos con el cambio de temperatura, que llevan asociados cambios de energía. Si son exotérmicos, es decir, con liberación de energía ($dQ/dt > 0$), $T_{\text{muestra}} > T_{\text{referencia}}$, y los picos en las curvas de DTA

aparecen hacia arriba. Si los procesos son, en cambio, endotérmicos ($dQ/dt < 0$), $T_{\text{muestra}} < T_{\text{referencia}}$ y los picos son hacia abajo. Estos efectos observados en las curvas son proporcionales a la cantidad de masa. Por tanto de las curvas DTA se obtiene información cualitativa sobre el tipo de procesos energéticos implicados, permitiendo el estudio de cambios de fase y de cinéticas y mecanismos de reacción.

Generalmente el análisis térmico diferencial y el termogravimétrico van asociados. El TGA mide variaciones de masa en una muestra sometida a procesos de calentamiento o enfriamiento controlados. Normalmente los fenómenos que se estudian mediante TGA se agrupan en procesos de ganancia de masa (absorción o oxidación) y de pérdida de masa (deshidratación, vaporización, descomposición o reducción). Esta técnica nos proporciona información sobre la estabilidad térmica de una sustancia, y sobre los productos intermedios y residuos que puedan formarse.

El estudio DTA-TGA en este trabajo se ha realizado sobre los geles obtenidos mediante el secado de las disoluciones precursoras a 100°C. Las medidas se realizaron en un equipo Seiko TG/TDA 320U, en la unidad de análisis térmico del ICMM-CSIC. El rango de temperatura empleado fue entre 25°C y 1000°C.

3. Caracterización estructural y microestructural de las láminas

3.1. Difracción de rayos X con incidencia rasante

Para el análisis estructural de las láminas delgadas se usó la configuración de medida con geometría de ángulo rasante (GIXRD, del inglés Grazing Incidence X-Ray Diffraction). Esta rompe la simetría de la configuración convencional de Bragg-Brentano (θ - 2θ), en la que se recogen los haces difractados por planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra (Figura 2.7.a). En GIXRD, la configuración es asimétrica, el ángulo del haz incidente se reduce considerablemente ($1^\circ < \alpha < 5^\circ$) y se mantiene fijo, recogiendo los haces difractados por planos cristalinos que forman un cierto ángulo con la superficie de la muestra (Figura 2.7.b). En esta configuración se emplea una óptica de haces paralelos, lo que significa que tiene lugar una pérdida

significativa de intensidad en los picos difractados. Por ello, en el camino del haz difractado se coloca una rejilla tipo Soller, que consta de un conjunto de láminas de un metal de alto coeficiente de absorción de rayos X (Mo, Ta), muy cercanas y paralelas entre si, colocadas perpendicularmente al plano del difractómetro, que definen una misma posición en 2θ , y dejan pasar los haces paralelos difractados por la muestra reduciendo su divergencia. La utilización de esta rejilla mejora la relación señal-ruido y evita el ensanchamiento de los picos de difracción. En este trabajo se ha usado una rejilla Soller con una divergencia de 0.4° , acompañado de un monocromador plano de LiF en el brazo del detector.

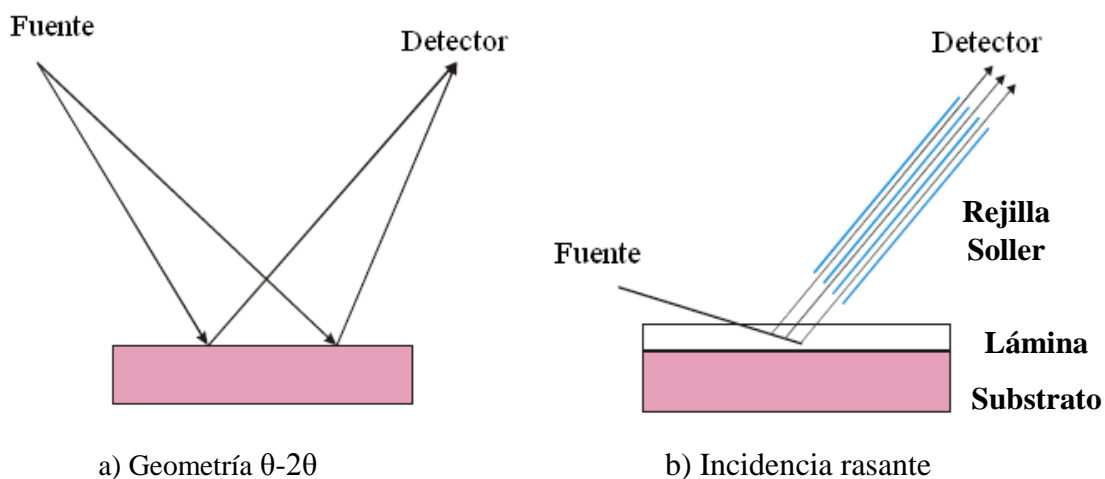


Figura 2.7. Esquema de la geometría convencional (θ - 2θ) de difracción de rayos X y de la correspondiente con incidencia rasante

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas usando un difractómetro de polvo Siemens D-500 con un tubo generador de rayos X de ánodo de Cu trabajando a una intensidad de 30 mA y un voltaje de 45 kV.

La configuración de incidencia rasante es más adecuada para el estudio de las láminas delgadas ya que de esta manera se consigue reducir la profundidad analizada perpendicular a la muestra mientras que se incrementa el área superficial de medida. Los ángulos bajos de incidencia reducen la penetración de los rayos X incidentes y por tanto las reflexiones provenientes del sustrato se eliminan casi totalmente. En cualquier caso, no se puede disminuir indefinidamente el ángulo de incidencia, primero, por la caída de la señal que supone, y en segundo porque existe un ángulo crítico α_c por debajo

del cual tiene lugar la reflexión total de los rayos X. Este ángulo se calcula a partir de la ley de Snell en condición de reflexión total [7] y del valor del índice de refracción para rayos X de un material [8].

$$\alpha_c = \sqrt{(2.6 \cdot 10^{-6} \rho \cdot \lambda^2)} \quad [2.4]$$

donde ρ es la densidad del material y λ la longitud de onda de los rayos X ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.540 \text{ \AA}$). En el caso del titanato de plomo ($\rho = 7.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) se calcula un valor del ángulo crítico de $\sim 0.39^\circ$.

La intensidad I de los rayos X disminuye conforme penetra en el material de acuerdo con la siguiente expresión:

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\frac{\mu t}{\text{sen}\alpha}} \quad [2.5]$$

donde μ es el coeficiente de absorción lineal de rayos X del material, donde t es la profundidad de penetración y α el ángulo de incidencia de los rayos X. Se define la profundidad de penetración equivalente, Λ , como el espesor que penetran los rayos X de intensidad inicial I_0 para que su intensidad disminuya un factor $1/e$. A partir de la ecuación anterior obtenemos:

$$\Lambda = \frac{\text{sen}\alpha}{\mu} \quad [2.6]$$

La tabla 2.1 recoge las profundidades de penetración calculadas para diferentes ángulos de incidencia α para materiales de PbTiO_3 . Como se puede ver, incluso para ángulos de 1° , que son los utilizados en la caracterización de las láminas en este trabajo, los rayos X pueden penetrar $\sim 260 \text{ nm}$, que es mucho mayor de los espesores de las láminas ultradelgadas estudiadas. Aún así las reflexiones provenientes del substrato quedan minimizadas.

| α ($^\circ$) | 1° | 2° | 3° | 4° | 5° |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Λ (μm) | 0.26 | 0.51 | 0.77 | 1.01 | 1.27 |

Tabla 2.1 Profundidad de penetración equivalente Λ de los rayos X en PbTiO_3 calculada para diferentes ángulos de incidencia α .

3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para estudiar la microestructura, la continuidad y uniformidad de las láminas ultradelgadas estudiadas tenemos que recurrir a técnicas de caracterización de alta resolución. El microscopio electrónico de transmisión (TEM, del inglés Transmission Electron Microscope) opera bajo los mismos principios que el microscopio óptico pero usando electrones en lugar de luz. La resolución del microscopio de transmisión es miles de veces mayor ya que la longitud de onda asociada a los electrones es mucho menor. Las imágenes se forman a partir de los electrones transmitidos a través de la muestra. Por ello las muestras observadas por TEM deben ser muy delgadas, de manera que los electrones las puedan atravesar (100-200 Å).

Un microscopio electrónico de transmisión consiste en una columna vertical que se encuentra en ultraalto vacío y cuyo esquema se puede observar en la figura 2.8. El cañón de electrones produce un haz de alta energía de electrones monocromáticos que se colima en un haz coherente de pequeño diámetro con un sistema de lentes condensadoras. La primera lente condensadora determina el tamaño del haz (en inglés, spot size), mientras que la segunda controla la intensidad (convergencia del haz). El haz pasa por la apertura de condensadora antes de llegar a la muestra. El haz transmitido tras atravesar la muestra se enfoca con la lente objetivo para formar una imagen intermedia, que es aumentada por un sistema de lentes intermedias, hasta que la lente proyectora la proyecta sobre una pantalla fósforescente, que al interactuar con los electrones nos permite visualizarla.

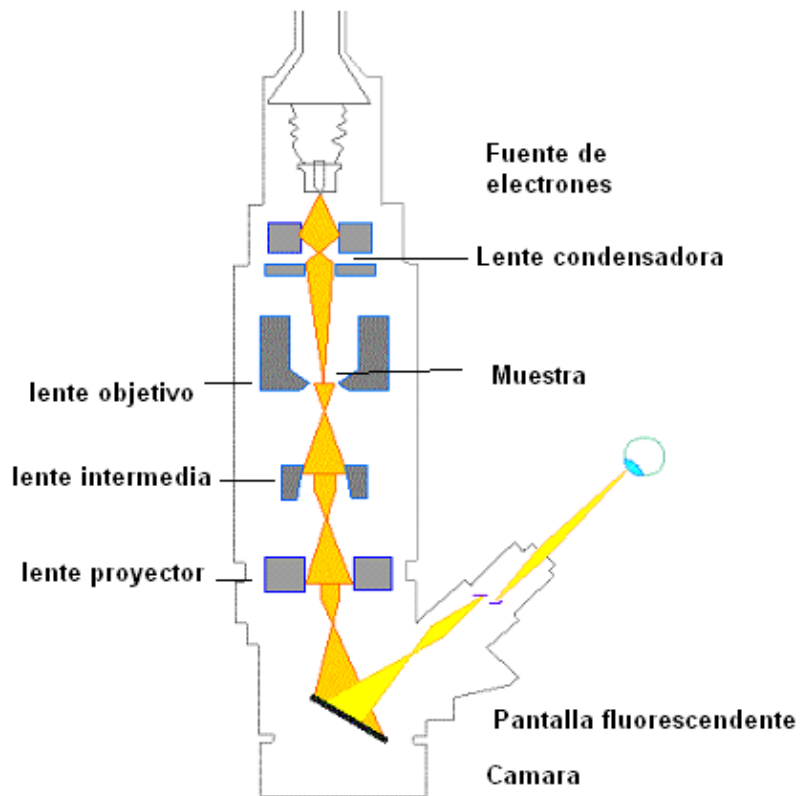


Figura 2.8. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

De esta configuración dos tipos de información (imágenes) se pueden obtener; la imagen directa proyectada por la muestra (microestructura) y el patrón de difracción de electrones resultante cuando el haz atraviesa una estructura cristalográfica.

Las medidas de TEM sobre secciones transversales de láminas de PbTiO_3 mostradas en esta memoria fueron realizadas con un microscopio JEOL-200 FX II operando a 200 kV en el laboratorio de microscopía electrónica de transmisión de la Universidad Carlos III de Madrid.

3.2.1. Preparación de secciones transversales para microscopía electrónica de transmisión con un haz de iones focalizados

En este trabajo se ha usado un método basado en el uso de haces de iones focalizados (FIB, del inglés Focused Ion Beam) para la preparación de secciones transversales de las láminas para TEM. El uso del FIB presenta ventajas sobre los

métodos tradicionales de pulido mecánico y posterior adelgazamiento mediante iones de Ar. Por ejemplo, permite elegir una zona específica del material para su posterior observación. Un equipo de FIB se asemeja a un microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscope). Mientras un SEM usa un haz de electrones para barrer las superficies de las muestras y generar una imagen de las mismas, el equipo de FIB usa un haz de iones. Los iones son acelerados con una energía entre 5-50 keV, y son focalizados mediante lentes electromagnéticas. El haz de iones genera iones secundarios al interactuar con los átomos de la superficie y a su vez también electrones secundarios que son recogidos para formar la imagen de la superficie (figura 2.9)

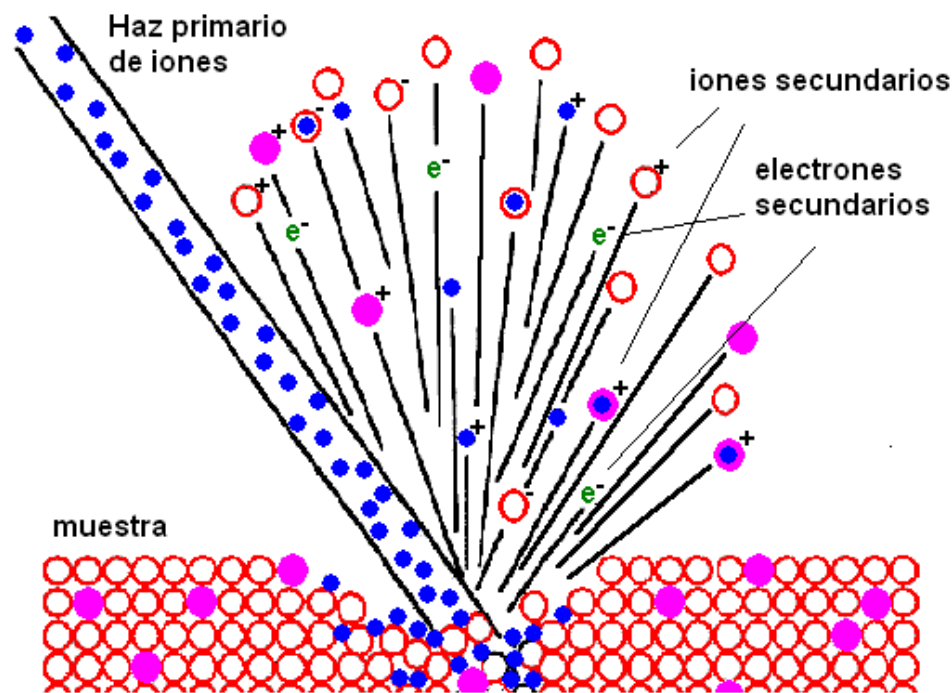


Figura 2.9. Interacción de un haz de iones focalizados con los iones de la muestra mostrando la producción de electrones e iones secundarios

Incrementando la intensidad del haz de iones se aumenta la cantidad de átomos extraídos del material, y con ello es posible producir un ataque selectivo sobre zonas del mismo [9]. El proceso de preparación de una sección transversal de una lámina delgada para su observación por TEM (Figura 2.10) comienza creando dos cavidades sobre la superficie de la lámina a ambos lados de la región seleccionada (figura 2.10.a). Para no dañar la lámina con los haces de iones se usa un recubrimiento protector de Cr o Cu,

que se deposita por evaporación sobre toda la lámina previamente a este proceso. Con haces de iones de cada vez menor intensidad se va reduciendo el espesor de la región entre las dos cavidades, hasta crear una fina lámina, o lamela, con un espesor inferior al límite de la transparencia electrónica, para posteriormente permitir su observación en el TEM (figura 2.10.b). A continuación, la muestra es inclinada para hacer un corte en la parte inferior de la lamela (figura 2.10.c), que quedará liberada tras seccionar sus uniones laterales (figura 2.10.d).

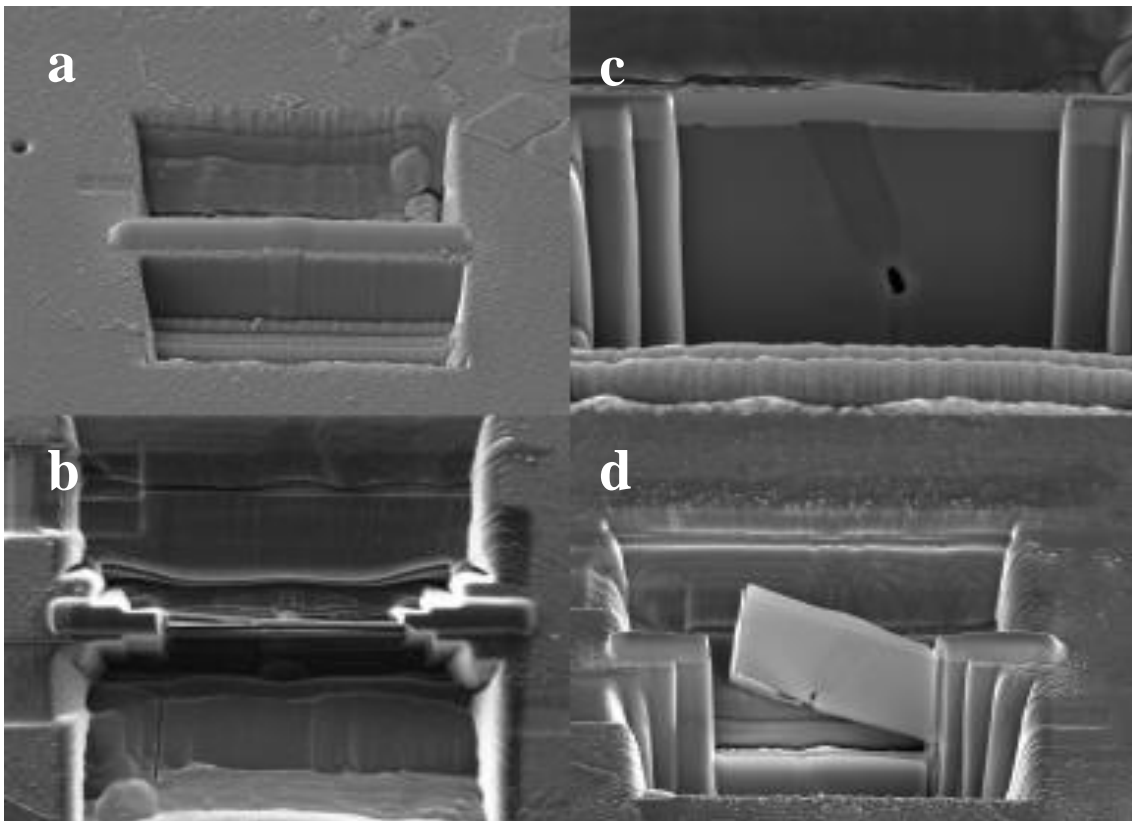


Figura 2.10. Pasos del proceso de fabricación de una lamela mediante haces de iones focalizados

Finalmente la lamela se recoge con una punta afilada de vidrio para colocarla mediante el uso de un micromanipulador sobre una rejilla convencional usada como soporte de muestras de microscopía electrónica de transmisión para su posterior observación (figura.2.11).

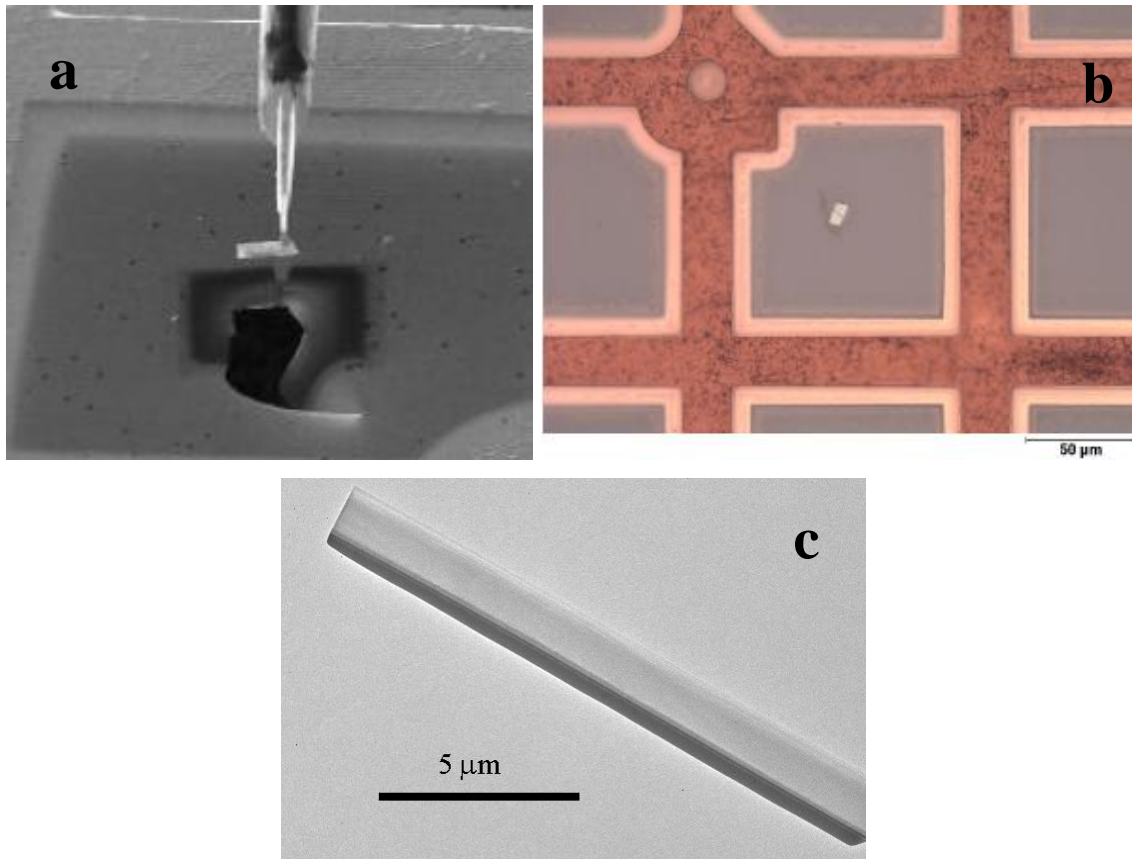


Figura 2.11 Ejemplo de aprehensión de una lamela con un micromanipulador (a) para su posterior colocación sobre una rejilla de TEM (b). Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una lamela típica de una sección transversal de una lámina delgada (c)

El proceso de obtención de las lamelas se llevo a cabo en la Universidad de Cranfield (Reino Unido) con un equipo FEI Strata 200xP con haces de iones de Ga con los que se puede conseguir una resolución lateral de ataque de hasta 15-20 nm.

3.3. Microscopía de fuerzas

El método utilizado para el estudio del tamaño de grano de las láminas de titanato de plomo fue la obtención de imágenes de la superficie por medio de microscopía de fuerzas (SFM, del inglés Scanning Force Microscopy). Esta técnica permite el análisis de la topografía de las superficies con resolución atómica. Se basa en

la medida de la interacción entre la superficie de la muestra y una punta muy afilada. Una larga familia de técnicas relacionadas con SFM ha sido desarrollado que hacen uso de distintos tipos de interacciones entre punta y muestra. En el caso de los materiales ferroeléctricos, el denominado modo de piezorespuesta (PFM, del inglés Piezoresponse Force Microscopy) permite el estudio en la escala manométrica de sus propiedades piezoeléctricas [10].

El fundamento del microscopio de fuerzas está ilustrado en la figura 2.12. El principio de funcionamiento es la detección de la deflexión que sufre una micropalanca, a la que está sujeta una punta de pequeño diámetro, como consecuencia de la interacción de esa punta con la superficie de la muestra a analizar. En el caso de que se produzca una atracción, las fuerzas suelen ser del orden de 0.1-1 nN. La deflexión producida en la micropalanca será tan pequeña que es necesario usar un método suficientemente sensible para detectarla. Para ello se mide la variación de la posición de la reflexión de un haz láser focalizado sobre la micropalanca con la ayuda de un fotodetector sensible a la posición. Dependiendo de la deflexión de la micropalanca el haz reflejado cambia su posición, y el fotodiodo transforma este cambio de posición en una señal eléctrica.

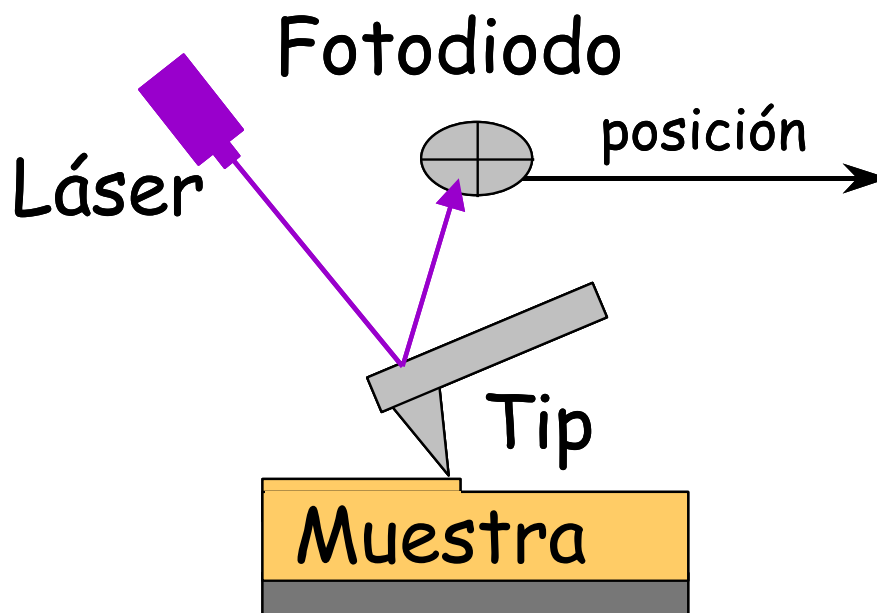


Figura 2.12. Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerzas en el modo de contacto

Para adquirir una imagen de topografía de la superficie de una muestra es necesario mover la muestra bajo la punta mediante un sistema que suele consistir en un sistema de precisión basado en un piezoeléctrico. La distancia punta-muestra debe mantenerse fija, lo que se consigue con la acción de ese mismo elemento piezoeléctrico en respuesta a la señal de retorno (feedback) procedente del fotodiodo, que transmite la variaciones de la deflexión de la micropalanca. El modo más directo de medida es el denominado modo de contacto, en el que punta y muestra se mantienen siempre en contacto. Tiene como inconveniente que la presión mecánica de la punta sobre la muestra puede dañar la superficie y producir un desgaste rápido de la propia punta. La alternativa es usar un modo de contacto intermitente, o modo dinámico. En este caso se hace que la micropalanca vibre cerca de su frecuencia de resonancia. Cuando la distancia punta-muestra varía, la amplitud de vibración cambia debido a las variaciones en la interacción. Son dichas variaciones las que se corrigen por la acción del piezoeléctrico, desplazando verticalmente la muestra, y proporcionando información topográfica de la muestra mientras la punta recorre su superficie.

En este trabajo se ha utilizado un microscopio de fuerzas Nanotec[®] Electrónica con el software de control y análisis WSxM[®] [11]. Para las medidas de topografía de las láminas se han utilizado micropalancas de Silicio de aproximadamente 0.2 N/m de constante de fuerza y 13 kHz de frecuencia de resonancia para la medidas en contacto y con otras de 42 N/m y 320 kHz para las que se han hecho en modo dinámico.

4. Determinación de espesores

Para la determinación de los espesores de las láminas se utilizó la elipsometría espectroscópica. Esta técnica está basada en el análisis del cambio de la polarización de la luz tras haber sido reflejada por la superficie de una muestra. Dichos cambios están relacionados con el índice de refracción y el espesor de la capa estudiada [12]. Cuando una onda plana incide con un cierto ángulo sobre una superficie, el vector campo eléctrico se puede descomponer en dos componentes, una paralela, E_p , y otra perpendicular al plano de incidencia, E_s . Las componentes de la onda reflejada en la

superficie están relacionadas con las de la onda incidente mediante los coeficientes de reflexión r_p y r_s :

$$E_p^{\text{reflejada}} = r_p \cdot E_p^{\text{incidente}} \quad [2.7]$$

$$E_s^{\text{reflejada}} = r_s \cdot E_s^{\text{incidente}} \quad [2.8]$$

El cociente entre los coeficientes de reflexión, ρ , es un número complejo que se puede expresar en función de los ángulos elipsométricos Δ y Ψ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad [2.9]$$

La onda reflejada por la superficie puede sufrir cambios en su amplitud (A) y su fase (β). Los ángulos elipsométricos Δ y Ψ nos dan el desfase y la atenuación relativa, respectivamente, de la onda incidente tras la reflexión:

$$\Delta = (\beta_p - \beta_s)^{\text{reflejada}} - (\beta_p - \beta_s)^{\text{incidente}} \quad [2.10]$$

$$\Psi = \tan^{-1} \left[\frac{(A_p / A_s)^{\text{reflejada}}}{(A_p / A_s)^{\text{incidente}}} \right] \quad [2.11]$$

La elipsometría espectroscópica mide ρ en función de la longitud de onda. Teniendo en cuenta las expresiones de los coeficientes r_p y r_s dadas por las ecuaciones de Fresnel, se puede obtener a partir de la expresión [2.9], la relación de ρ con los parámetros de la lámina:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left(\frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-2i\delta}}{1 + r_{1p} r_{2p} e^{-2i\delta}} \right) \left(\frac{1 + r_{1s} r_{2s} e^{-2i\delta}}{r_{1s} + r_{2s} e^{-2i\delta}} \right) \quad [2.12]$$

donde r_{1p} y r_{1s} son los coeficientes de reflexión de Fresnel de la superficie de la lámina; r_{2p} y r_{2s} los correspondientes a la intercara lámina-substrato; y δ es el cambio de fase causado por la propagación de la luz a través de la lámina. Los coeficientes de reflexión

r_1 son función de los índices de refracción del aire, n_a , de la lámina, n_f , y de los ángulos de incidencia, φ_a , y de refracción, φ_f :

$$r_{1p} = \frac{n_a \cos \varphi_f - n_f \cos \varphi_a}{n_a \cos \varphi_f + n_f \cos \varphi_a} \quad [2.13]$$

$$r_{1s} = \frac{n_a \cos \varphi_a - n_f \cos \varphi_f}{n_a \cos \varphi_a + n_f \cos \varphi_f} \quad [2.14]$$

r_{2p} y r_{2s} tienen expresiones equivalentes sustituyendo los subíndices a y f (aire y lámina) por f y s (lámina y substrato).

El desfase δ es función también del espesor de la lámina, e :

$$\delta = \kappa_o e \sqrt{n_f^2 - n_a^2 \sin^2 \varphi_a} \quad [2.15]$$

siendo $\kappa_o = 2\pi/\lambda$.

Por tanto el cociente entre los coeficientes de reflexión, ρ , que se puede obtener con la elipsometría a partir de la medida de Δ y Ψ , es una función de parámetros de la lámina, tales como su índice de refracción n_f , y su espesor e .

Esto se puede expresar de otra forma, deduciendo la expresión de la función dieléctrica compleja de la lámina para cada longitud de onda, ϵ_f , a partir de las expresiones anteriores, en función de ρ y el ángulo de incidencia φ_a :

$$\tilde{\epsilon}_f = N_f^2 = N_o^2 \text{sen}^2 \varphi_a \left[1 + \tan^2 \varphi_a \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \quad [2.16]$$

A partir del ajuste de la evolución de ρ (o en su defecto ϵ_f) en función de la longitud de onda a un modelo de la muestra se pueden obtener parámetros propios de la lámina, tales como el espesor. Como muestra de la dependencia de la función dieléctrica compleja con el espesor de la lámina la figura 2.14 recoge las curvas de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica en función de la longitud de onda obtenidas a partir

de medidas de elipsometría de láminas de PbTiO_3 preparadas a partir del depósito de disoluciones con diferentes concentraciones y, por tanto, diferentes espesores.

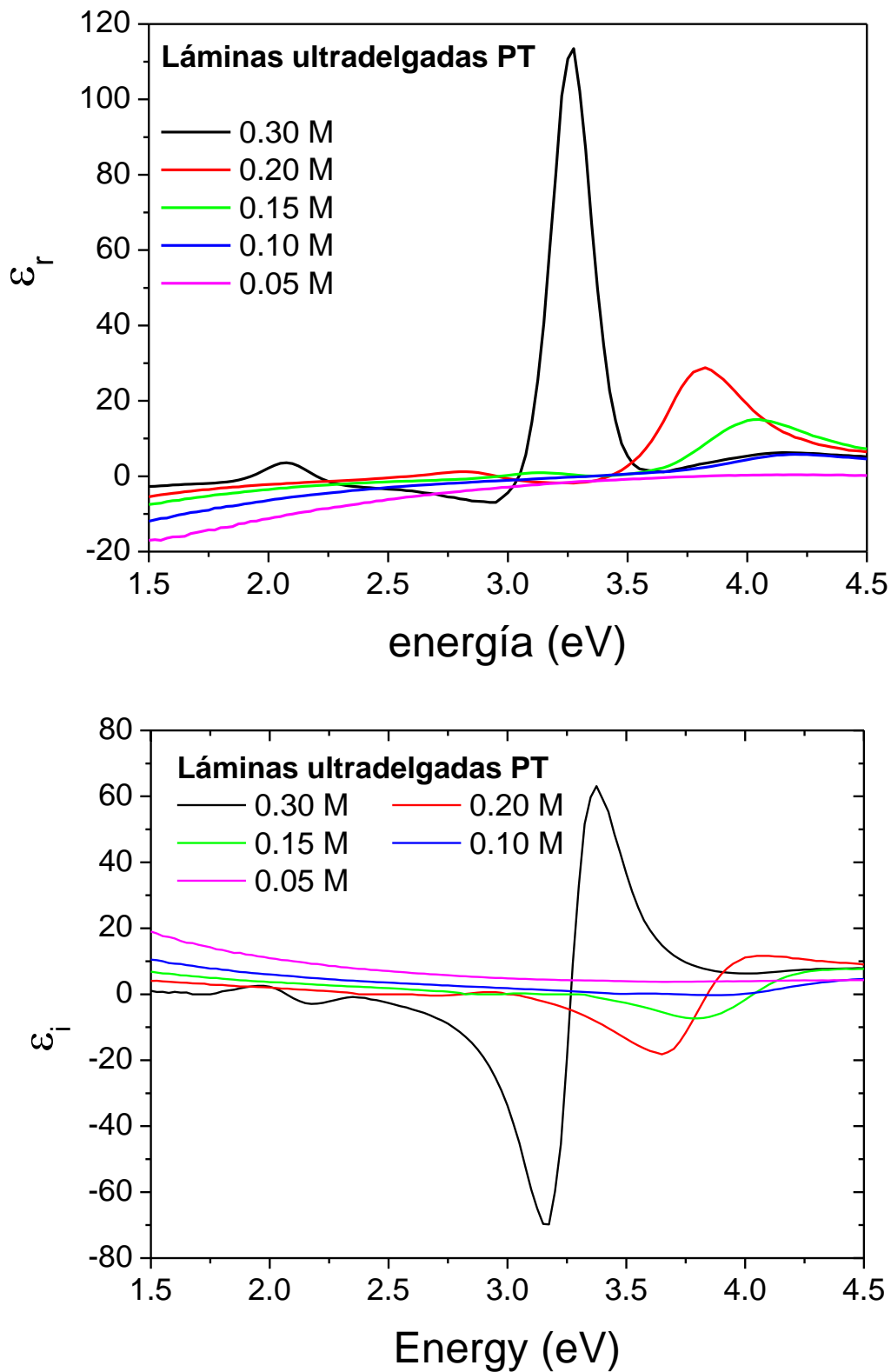


Figura 2.13. Curvas de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_r y ϵ_i) obtenidas a partir de medidas de elipsometría de láminas de PbTiO_3

Las medidas de elipsometría se llevaron a cabo en el laboratorio de microelectrónica de la Universidad Autónoma de Madrid. Se utilizó un elipsómetro espectroscópico de fase modulada UVISEL de Jobin Yvon. Este tipo de elipsómetros presentan la ventaja de ser muy rápidos, evitando partes móviles, y permiten obtener medidas de gran precisión en un amplio rango espectral sin la necesidad de elementos ópticos extra. La modulación de fase permite conseguir mayor sensibilidad que otros elipsómetros convencionales para la determinación del espesor y de los coeficientes ópticos de la muestra. La figura 2.13 muestra un esquema de un elipsómetro y su modo de funcionamiento.

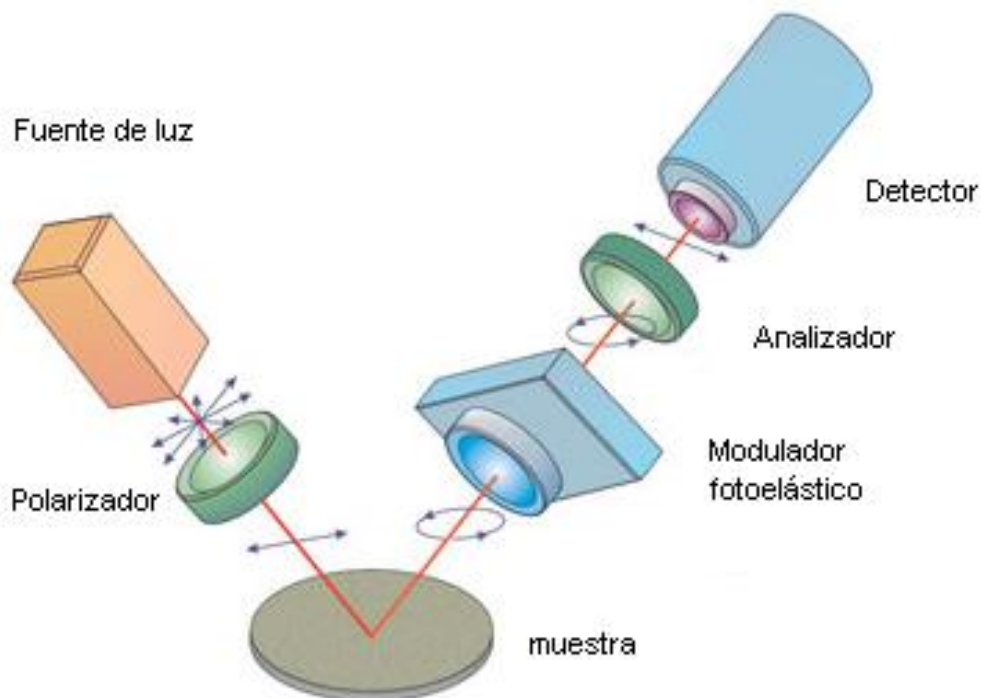


Figura 2.14. Esquema del sistema óptico de un elipsómetro UVISEL de fase modulada

La fuente de luz utilizada es una lámpara de Xenón que cubre el rango espectral ultravioleta-violeta-infrarrojo. Después de atravesar el primer polarizador la luz es reflejada por la muestra a estudiar con un ángulo oblicuo (generalmente 70°). La modulación de fase se realiza a través del elemento modulador fotoelástico. Este elemento normalmente es una lámina de cuarzo sobre la que se induce birrefringencia cuando este material está sometido a una tensión que se ejerce mediante un transductor

piezoeléctrico. Al atravesar un material birrefringente las componentes E_x y E_y de la onda transmitida viajan a distinta velocidad, lo que da lugar a una variación de la fase respecto al haz incidente (Figura 2.14).

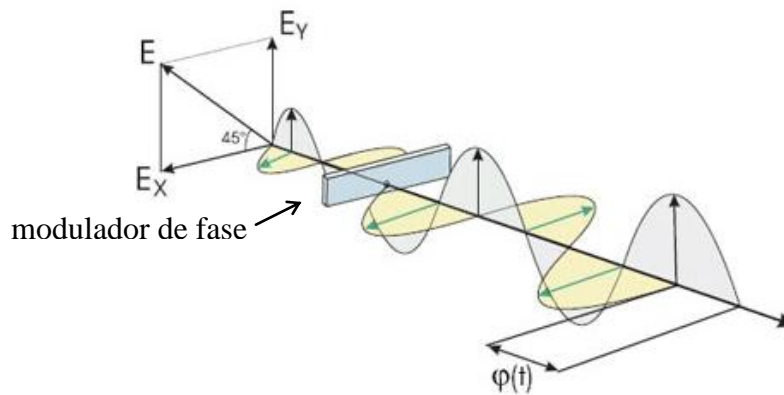


Figura 2.15. Esquema del funcionamiento de un modulador de fase

Tras atravesar el modulador fotoelástico el haz reflejado es analizado para determinar su estado de polarización midiendo los ángulos elipsométricos Δ y ψ , de los que se obtiene el cociente entre los coeficientes de reflexión ρ , y se puede calcular la función dieléctrica de la lámina estudiada, ϵ_f (ecuación 2.16). Esta depende de parámetros de la lámina tales como el índice de refracción, n , el coeficiente de extinción, k , y el espesor de la lámina, e . Se busca con qué valores de estos parámetros se logra el mejor ajuste de los datos experimentales a un modelo de la lámina. La figura 2.15 muestra un esquema del proceso seguido.

La estructura multicapa se simula suponiendo que tanto el sustrato como las capas son ópticamente isótropas. En el presente estudio las láminas ultradelgadas de PbTiO_3 estudiadas se simulan como una estructura de dos capas (lámina y sustrato) Como referencias de las dos capas se usan una cerámica densa de $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_3$ y un sustrato sin recubrimiento, que se miden en las mismas condiciones que las láminas. Consideramos que la capa estudiada es una mezcla de dos fases: la lámina ferroeléctrica y otra relacionada con los huecos presentes en la lámina, por ejemplo poros [13], de lo que sacamos un valor de densidad de la lámina. En nuestro caso lo podemos interpretar como una medida de la uniformidad del recubrimiento, por lo que cuando obtenemos un porcentaje importante de esta fase está relacionado con la aparición de discontinuidades en la lámina estudiada. Para calcular la función dieléctrica se usa el modelo de aproximación de medio efectivo de Bruggeman. Para mostrar los buenos ajustes conseguidos, en la Figura 2.16 se muestran los valores experimentales y

su ajuste para una lámina ultradelgada de PbTiO_3 . La sensibilidad para la determinación del espesor está por debajo de 1 nm. Los valores de espesor obtenidos son corroborados con observaciones de microscopía electrónica de transmisión de secciones transversales de algunas de las láminas estudiadas.

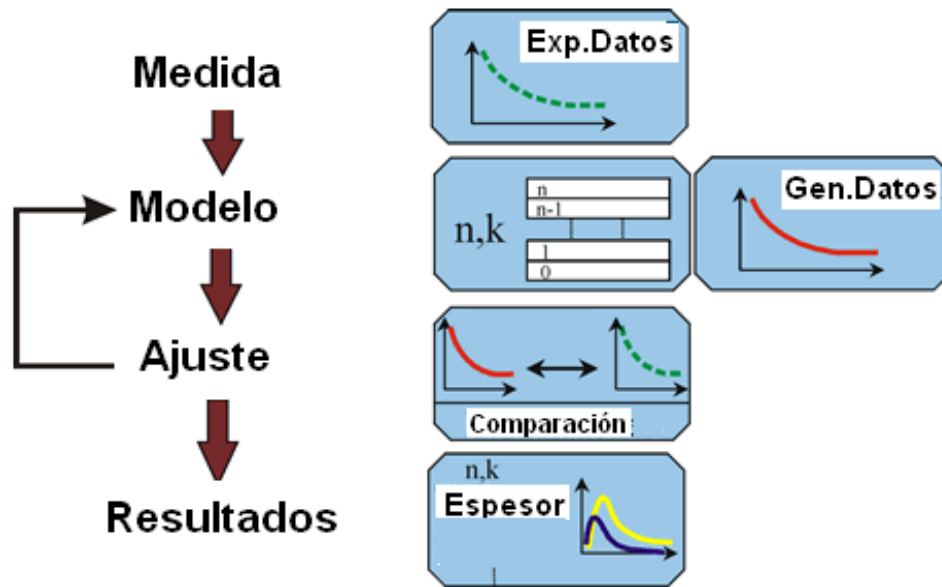


Figura 2.16. Organigrama de determinación de los parámetros de la lámina a partir de las medidas de elipsometría espectroscópica

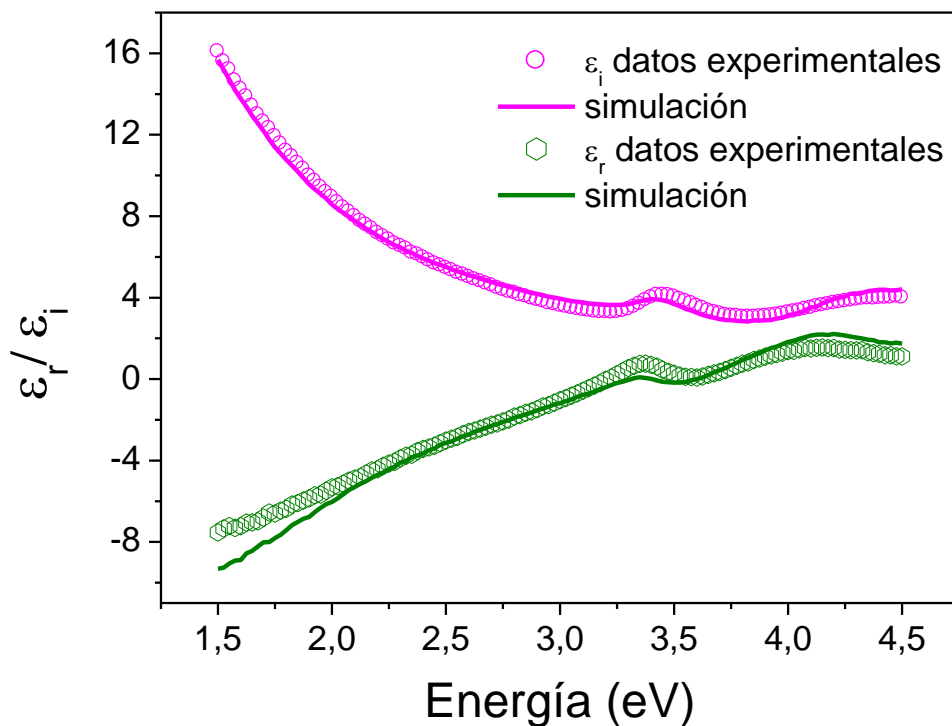


Figura 2.17. Ajustes de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_r y ϵ_i) obtenidas por elipsometría de una lámina ultradelgada de PbTiO_3

5. Caracterización eléctrica macroscópica

5.1. Medidas de ciclos de histéresis ferroeléctricos

El comportamiento de los materiales ferroeléctricos corresponde a las de los dieléctricos no lineales, en los que además aparece una cierta histéresis, como se puede observar en el comportamiento de la polarización frente a un campo eléctrico externo (P-E) típica de un ferroeléctrico (Figura 2.17.a). Si en lugar de la polarización usamos la densidad de corriente obtenemos un ciclo J-E como el que aparece en la Figura 2.17.b. Los picos de máxima corriente corresponden al campo para el que se produce el fenómeno de la inversión de la polarización. De la medida de estos ciclos se puede deducir la polarización remanente, $2 \cdot P_r = |+P_r| + |-P_r|$, y el campo coercitivo $2 \cdot E_c = |+E_c| + |-E_c|$.

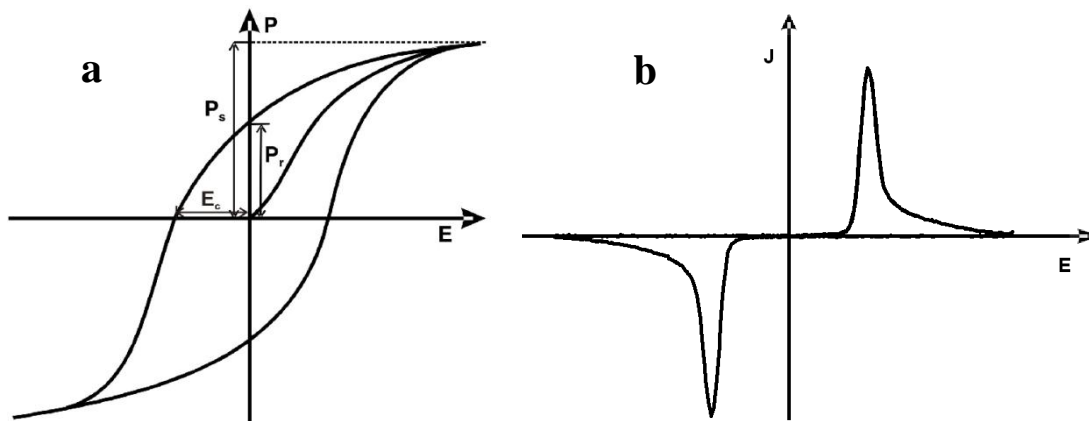


Figura 2.18. (a) Ciclos de histéresis típicos polarización frente a campo eléctrico, P-E y (b) de densidad de corriente frente a campo eléctrico, J-E

En este trabajo los ciclos de histéresis ferroeléctricos P-E fueron obtenidos a partir de la integración de ciclos experimentales J-E. Estos se miden usando el montaje experimental mostrado en la Figura 2.18. La variación de la corriente sobre la muestra se recoge y se amplifica con un amplificador Keithley 428 y los datos se recogen en un osciloscopio para su posterior tratamiento. El generador de funciones utilizado HP8116A permite seleccionar frecuencias de medida que van desde 1 mHz hasta 50 MHz. En este trabajo la frecuencia seleccionada para la comparación de los ciclos de

láminas con diferentes espesores fue 5 kHz, ya que a esa frecuencia las corrientes de fuga se reducen considerablemente en comparación con el uso de menores frecuencias. Ésta es una de las contribuciones no ferroeléctricas que exhiben los ciclos experimentales y que han de ser corregidas para una correcta interpretación de los resultados, como se muestra en el apartado siguiente.

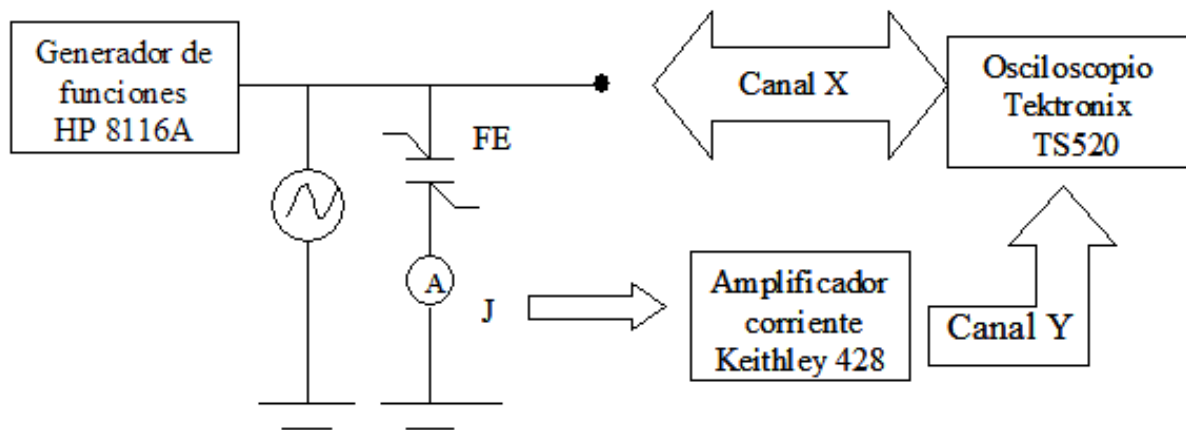


Figura 2.19. Esquema del montaje experimental utilizado para la medida de ciclos de histéresis ferroeléctricos de densidad de corriente frente a campo eléctrico

5.2 Método de corrección de las contribuciones no ferroeléctricas en los ciclos de histéresis experimentales.

Debido a las contribuciones no ferroeléctricas en el ciclo, la polarización remanente deducida de un ciclo experimental es mucho mayor que el real, dado que se están considerando contribuciones de la carga eléctrica acumulada no relajada asociada a la capacidad y resistencia finitas de la lámina estudiada. Para poder eliminar estas contribuciones se ha empleado un método basado en el propuesto por R. Jiménez y col. [14]. El método se basa en el ajuste de los datos experimentales a un modelo fenomenológico, del que se deducen los valores de estas contribuciones, para poder abstraerlos posteriormente. El modelo usa la función tangente hiperbólica, que se ha demostrado que reproduce la evolución de la carga de conmutación en un ciclo de histéresis ferroeléctrico [15]. La posible asimetría de la conmutación de las partes positiva y negativa del ciclo se puede introducir también en el modelo [14]. Estas diferencias entre la carga acumulada para potenciales de distinto signo aplicados al

material se atribuyen a campos de bias internos de la lámina inducidos posiblemente por las diferencias existentes en las intercaras ferroeléctrico/metal de la lámina con los electrodos superior e inferior. Hay que recordar que el electrodo inferior es sometido junto con la muestra al proceso térmico de cristalización, mientras que el electrodo superior se deposita posteriormente. La forma de la conmutación de la polarización, P^+ , para la rampa positiva del ciclo es por tanto:

$$P^+ = P_s \tanh \left[\frac{(V - V_c^+)}{2\delta^+} \right] \quad [2.17]$$

donde P_s es la polarización espontánea, V el voltaje aplicado, V_c^+ el voltaje coercitivo obtenido en la parte positiva del ciclo, y δ^+ , que define la forma de la curva de histéresis en esta parte, es un parámetro que se obtiene de:

$$\delta^+ = V_c^+ \left[\log \left(\frac{1 + \frac{P_r^-}{P_s}}{1 - \frac{P_r^-}{P_s}} \right) \right]^{-1} \quad [2.18]$$

siendo P_r^- la polarización remanente para la rampa de voltaje negativo.

Las mismas ecuaciones son validas para la parte negativa del ciclo, intercambiando los superíndices $^+$ y $^-$. La contribución de no conmutación a la carga total Q debido a la capacidad y la resistencia finitas de las muestras se puede evaluar separadamente con dos términos asociados a estas magnitudes:

$$Q_{no-comm}(V) = C_{muestra} V(t) + \int_0^{1/f} \left(\frac{V(t)}{R_{muestra}} \right) dt \quad [2.19]$$

donde f es la frecuencia del voltaje aplicado y $C_{muestra}$ y $R_{muestra}$ son la capacidad y resistencia de la muestra, respectivamente, a la frecuencia de medida del ciclo. Al igual que en el caso de la polarización ferroeléctrica, en las láminas delgadas es posible encontrar que la $C_{muestra}$ y $R_{muestra}$ a campos altos sean ligeramente diferentes entre las

partes de voltajes positivos y negativos del ciclo que también pueden ser considerados [16].

A medida que disminuye el espesor se produce un aumento considerable de las corrientes de fuga, que también hay que considerar. El efecto de estas corrientes es importante, ya que estas corrientes producen un aumento muy significativo de la polarización y del campo coercitivo aparente hasta el punto de poder perderse la forma de la conmutación en el ciclo. Es necesario señalar que las corrientes de fugas no son de desplazamiento, sino que están asociadas a un fenómeno de corriente continua. La observación de efectos de corriente de fuga en ciclos de histéresis medidos en frecuencias cercanas al kHz o superior indica que la corriente de fuga es muy alta y está cerca del límite al cual se produce una degradación irreversible en la muestra. Para nuestro estudio se ha considerado que la contribución de las corrientes de fugas en los ciclos de corriente experimentales presenta un comportamiento parabólico con el campo aplicado, en concreto proporcionales a V^2 . Cuando el exponente es mayor se habla de corrientes de tunnelling o de conducción limitada por carga de espacio (CLC, del inglés space Charge Limited Conduction), donde el exponente puede variar entre 2 y 3.5 antes de entrar en régimen de degradación [17]. Debido a este comportamiento la corriente medida puede aumentar varios ordenes de magnitud en un rango estrecho de campos aplicados, llegando a observarse a los tiempos de la medida del ciclo de histéresis (\approx ms). En consecuencia, para tener en cuenta las contribuciones de las corrientes de fuga en el modelo propuesto es necesario añadir un tercer termino a la contribución de no-conmutación. De acuerdo con el modelo de fugas de los trabajos de T.P. Juan y col. [18] y el de A. Rose [19], la densidad de corriente de conducción puede ser de la forma la forma $J \propto V^2/e^3$ donde e es el espesor de la lámina:

$$Q_{\text{fugas}}(V) = \int_0^{1/f} B \cdot A (V(t) - V_0)^e dt \quad [2.20]$$

donde B es una constante de proporcionalidad a determinar; A es el área del electrodo; V_0 es el voltaje al cual comienzan las corrientes de fuga a ser dominantes; y e es un exponente con valores entre 2 y 3. En el modelo propuesto se realiza una aproximación simple en la cual el exponente e es único en todo el intervalo de voltaje en el que existen corrientes de fugas. Esto no tiene porque cumplirse necesariamente, pues el exponente

puede variar con el campo aplicado [17]. Debido a que la corriente de fuga es un fenómeno ligado a las intercaras ferroeléctrico/metal, en el modelo se permite una asimetría de la contribución de las fugas para voltajes positivos y negativos [20].

Se debe destacar que el objetivo en este estudio no es hacer un estudio del modelo de las corrientes de fugas en láminas delgadas, sino corregir el ciclo con una función de que reproduzca aproximadamente las corrientes de fugas experimentales de manera que podamos obtener ciclos ferroeléctricos con sólo contribuciones de conmutación, que permita la comparación entre láminas con diferentes espesores y estudiar los efectos de tamaño en sus propiedades ferroeléctricas.

Teniendo en cuenta estas contribuciones a partir de las ecuaciones 2.19 y 2.20 se puede obtener la siguiente expresión de la carga total involucrada en un ciclo de histéresis.

$$Q_{Total}(V) = P^{\pm}(V) + Q^{\pm}_{no-comm}(V) + Q^{\pm}_{fugas}(V) \quad [2.21]$$

Usando un algoritmo “simplex” de mínimos cuadrados no lineales se procede al ajuste de los datos experimentales, obteniéndose la polarización espontánea y remanente, el campo coercitivo de ambas mitades del ciclo, el factor de forma δ_n^{\pm} (usando el campo coercitivo E_c en lugar del voltaje V_c en la expresión de δ^{\pm}) y la resistencia y la capacidad de la muestra a voltajes positivos y negativos, así como los parámetros que describen las corrientes de fugas: e , V_0 y B .

Para mostrar gráficamente las correcciones de los ciclos, en la Figura 2.19 se presenta un ejemplo de la corrección de las contribuciones de no conmutación debidas a la capacidad y la resistencia en una lámina de $PbTiO_3$ con 118 nm de espesor. Se muestran los ciclos J-E y los correspondientes P-E obtenidos por integración de los anteriores. En estos se observa el “redondeamiento” del ciclo de histéresis experimental a campos altos, que es consecuencia de las cargas de no conmutación, que desaparecen cuando se realiza la corrección. Para demostrar la validez del modelo propuesto, se comprueba que los valores obtenidos tras el ajuste de capacidad y resistencia de la lámina no difieren en gran medida de los valores medidos experimentalmente para la frecuencia de medida.

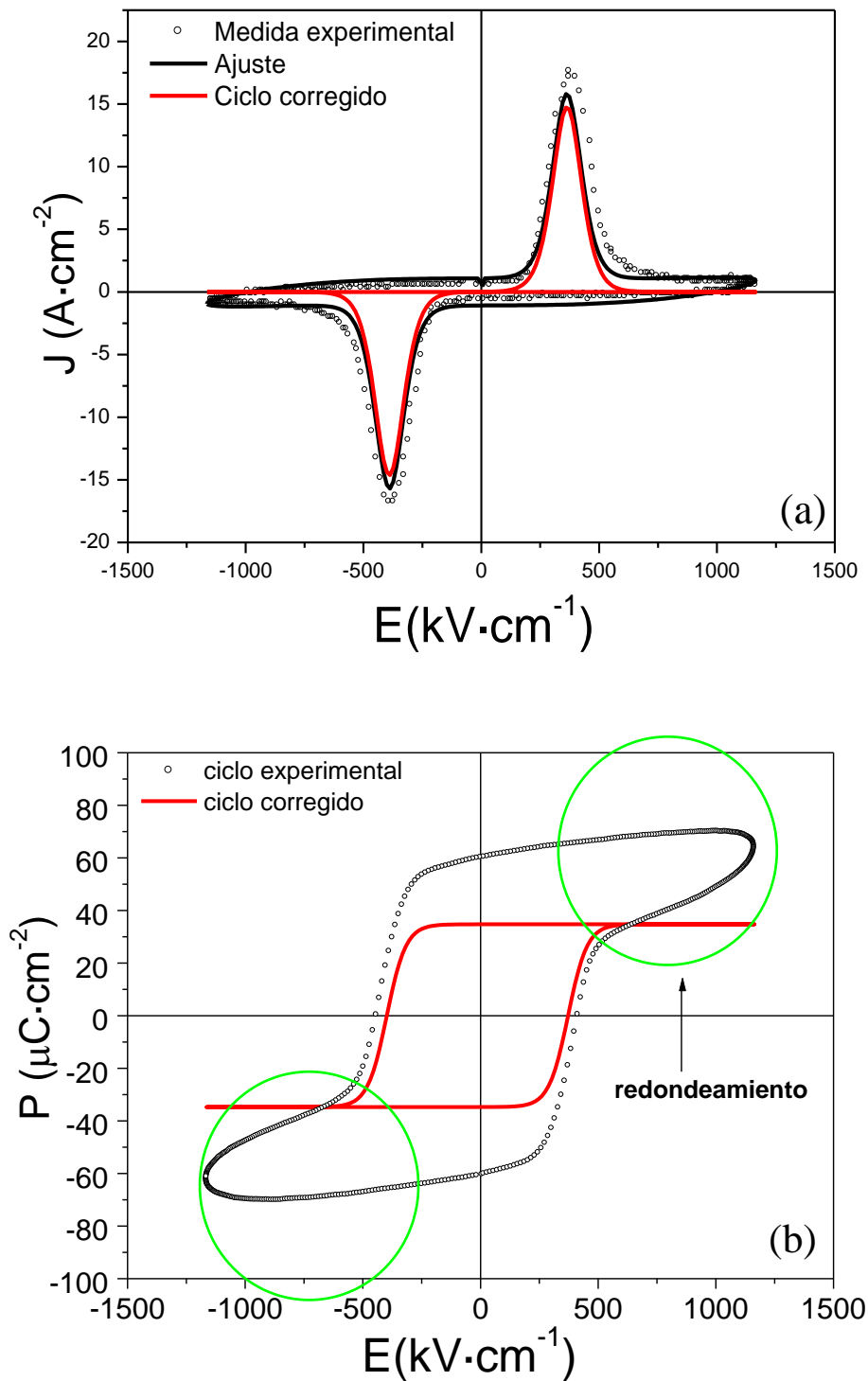


Figura 2.20. a) Ciclo de histéresis J-E experimental con el ajuste al modelo propuesto, junto al ciclo corregido de las contribuciones de la capacidad y la resistencia de la lámina. b) Ciclos P-E correspondientes.

Resultados de una lámina de PbTiO₃ con un espesor de 118 nm

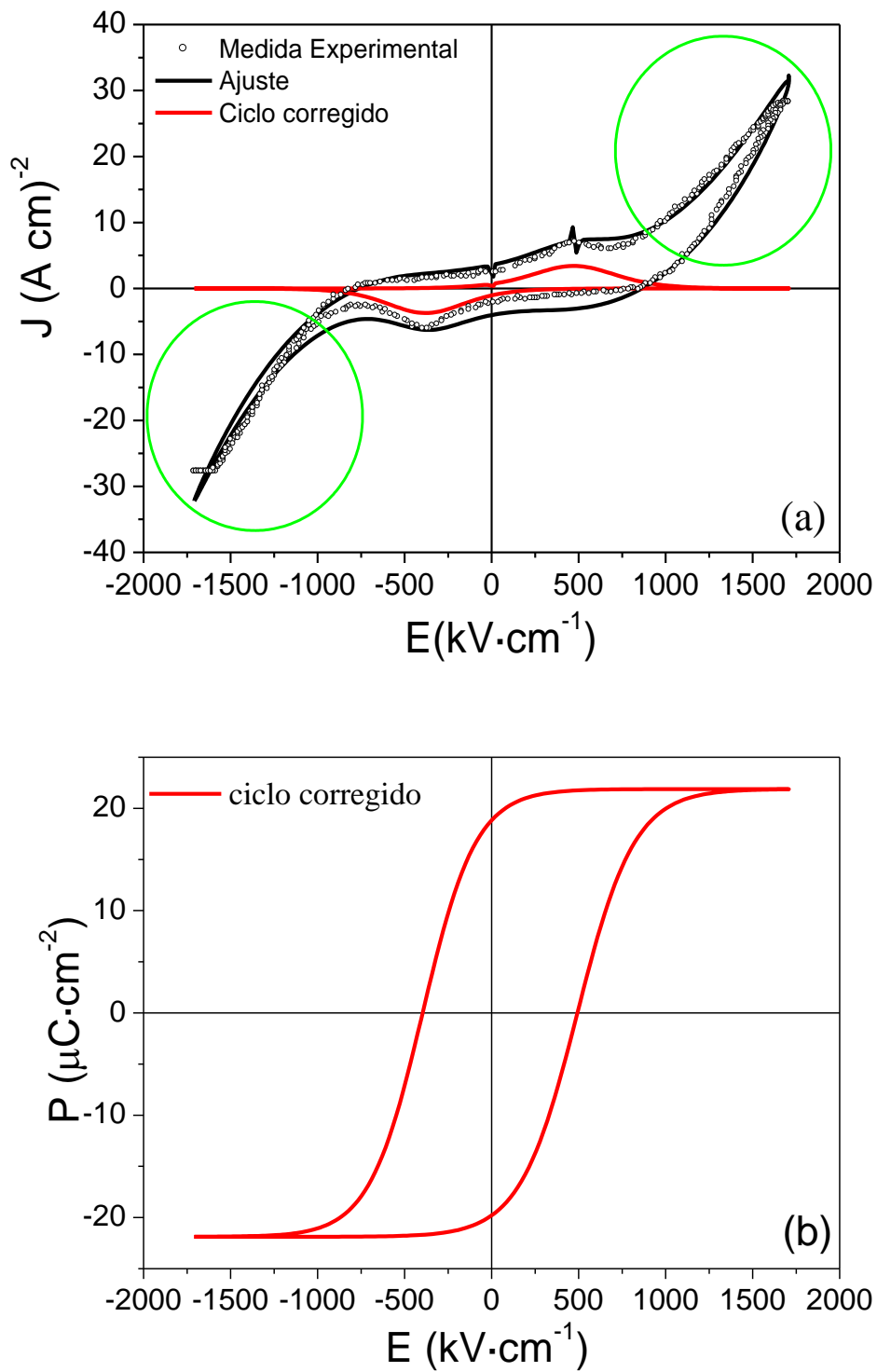


Figura 2.21. a) Ciclos de histéresis J-E experimental con el ajuste al modelo propuesto, junto al ciclo corregido de las contribuciones de no-conmutación y de corrientes de fugas. b) Ciclo P-E corregido correspondiente.

Resultados de una lámina ultradelgada de PbTiO_3 con un espesor de 40 nm

En láminas más delgadas, las corrientes de fugas empiezan a ser importantes, como se puede observar en la Figura 2.20 (a). Pero también se pueden corregir para obtener finalmente ciclos que sólo tienen contribuciones debidas a la conmutación de la polarización (Figuras 2.20 a y b).

Para demostrar la validez de las aproximaciones utilizadas en estos modelos, se puede comparar los valores de la polarización remanente P_r obtenidos a partir de los ciclos de histéresis ferroeléctricos corregidos con los deducidos a partir de la medida de las corrientes de conmutación (ver apartado 5.4). Se comprueba que los valores no varían significativamente, y, a modo de ejemplo, en la figura 2.21 se muestran los resultados de una lámina de PbTiO_3 con un espesor de 294 nm. El ciclo de histéresis ferroeléctrico corregido nos da un valor de P_r de $43 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras que el cálculo del área bajo la curva de las corrientes de conmutación resulta en un valor de $41 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, ratificando la validez de las correcciones realizadas en los ciclos experimentales.

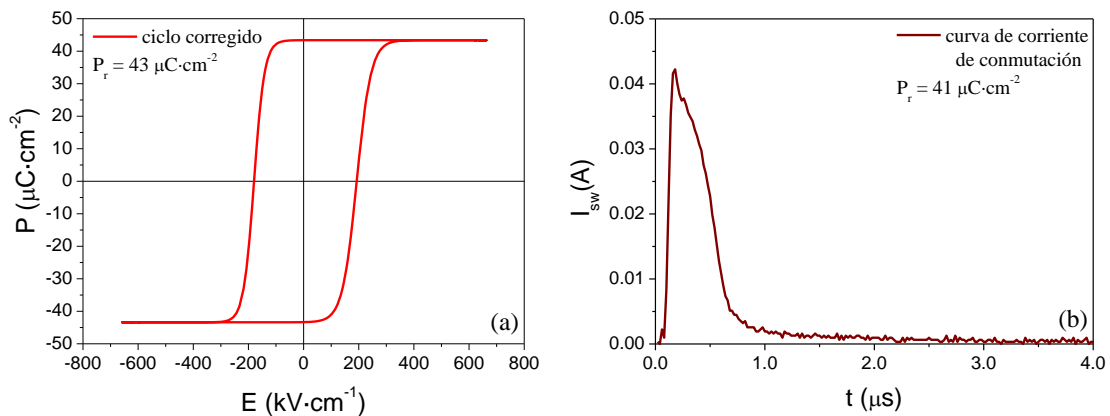


Figura 2.22. Cálculo de la polarización remanente P_r para una lámina de PbTiO_3 de 294 nm de espesor, a partir a) del ciclo de histéresis corregido y b) de la curva de la corriente de conmutación I_{sw} .

5.3 Medida de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura

Para estudiar las transiciones de fase en este trabajo, se ha estudiado la evolución de la permitividad dieléctrica ε con la temperatura. La permitividad dieléctrica se obtiene de la medida de la capacidad de un condensador planoparalelo C_p :

$$\varepsilon = (C_p \cdot e) / (\varepsilon_0 \cdot S) \quad [2.22]$$

donde e es el espesor de la lámina, ε_0 es la permitividad del vacío y S es el área del condensador. La medida de capacidades se llevó a cabo con un analizador de impedancias HP 4284A, trabajando con una amplitud no perturbativa de 10 mV entre 27°C y 520°C a una frecuencia de 1MHz. Para las medidas con temperatura se utilizó una rampa de calentamiento de 1.5°C/s.

5.4 Medida de las corrientes de conmutación

Durante el proceso de conmutación, y a consecuencia de la reorientación de los dominios ferroeléctricos y las variaciones de la carga acumulada en la superficie del material se producen unas corrientes eléctricas que se denominan corrientes de conmutación (en inglés, switching) I_{sw} . La medida de estas corrientes permite por tanto obtener información sobre la conmutación de la polarización eléctrica en el material.

Para realizar estas medidas primero se polariza la muestra con la aplicación de un pulso de polarización P0 (Figura 2.22.a), para a continuación aplicar otro pulso P1 con un campo eléctrico de sentido contrario, lo que da lugar a la conmutación de la polarización (segmento AB del ciclo de histéresis P-E de la Figura 2.22(b)). P_r es la polarización remanente y P_s es la de saturación.

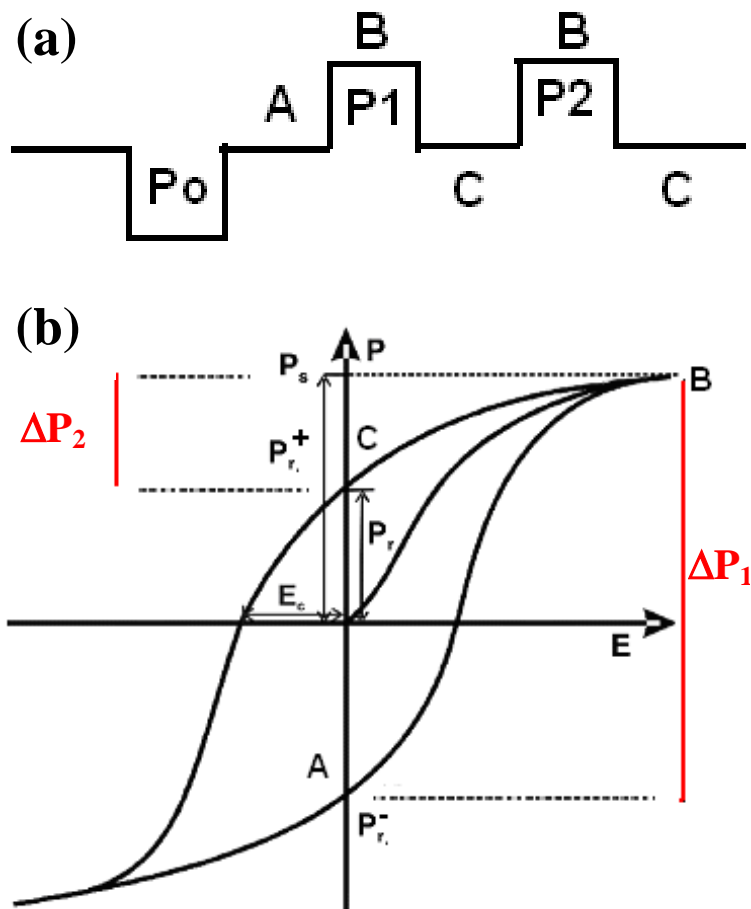


Figura 2.23. a) Secuencia de pulsos de aplicación del campo eléctrico para la medida de corrientes de conmutación: P0- pulso de polarización, P1- primer pulso de lectura, P2- segundo pulso de lectura b) Ciclo de histéresis P-E en el que se indica las variaciones de la polarización correspondientes

La aplicación de un segundo pulso igual al anterior no produce ningún cambio del sentido de la polarización (segmento BC de la Figura 2.22(b)) si suponemos que en el tiempo entre pulsos el material no se despolariza. Si definimos como ΔP_1 el incremento de polarización generada en el primer pulso: $\Delta P_1 \equiv P_{\text{sat}} - P_r^-$; y ΔP_2 como el incremento de polarización generado en el segundo pulso: $\Delta P_2 \equiv P_{\text{sat}} - P_r^+$, entonces las densidades de corriente asociadas a estos incrementos de polarización de los pulsos se pueden expresar como:

$$J_1(t) = \frac{\partial P_1}{\partial t} = \frac{\partial(P_{sat} - P_r^-)}{\partial t} \quad [2.23]$$

$$J_2(t) = \frac{\partial P_2}{\partial t} = \frac{\partial(P_{sat} - P_r^+)}{\partial t} \quad [2.24]$$

Por lo que $J_2 \ll J_1$, al ser la diferencia entre la polarización de saturación y la remanente P_r^+ mucho menor que la que ocurre durante la conmutación en el primer pulso. En ambos casos hay contribuciones asociadas a otros fenómenos, por ejemplo, a la descarga del condensador, y que por tanto no están relacionadas con el fenómeno de conmutación. Estas contribuciones serán mayoritariamente responsables de las variaciones observadas tras el segundo pulso de medida P_2 , ya que no hay conmutación de la polarización. Así, la diferencia de las corrientes medidas en el primer y segundo pulso, nos permiten obtener una excelente estimación de la densidad de corriente de conmutación: $J_{sw} = J_1 - J_2$. Un ejemplo de las curvas de corrientes experimentales obtenidas y del cálculo de J_{sw} se puede observar en la Figura 2.23.

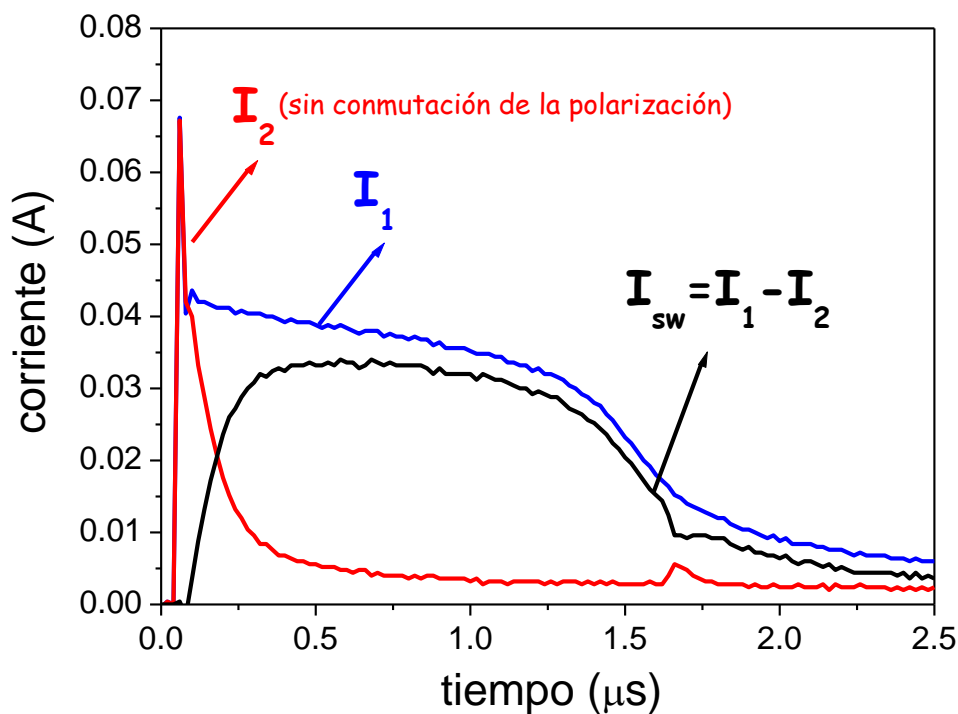


Figura 2.24. Curvas experimentales de las corrientes obtenidas con los pulsos de polarización P1 (I_1) y P2 (I_2) y de la corriente de conmutación (I_{sw}) calculada a partir de ellas

A partir de las curvas de la corriente de polarización es posible obtener el valor de la polarización remanente:

$$P_r = \frac{1}{2} \int_0^{t_{\text{medida}}} J_{\text{sw}}(t) dt \quad [2.25]$$

Las medidas de corrientes de conmutación sobre las láminas delgadas de PbTiO_3 estudiadas en esta memoria se realizaron aplicando una secuencia de pulsos cuadrados por medio de un generador de funciones HP 8116A. Para polarizar se usó una serie de pulsos de un valor V entre 2 y 7 V con una duración de 9 μs cada uno y una separación entre pulsos de 20 μs para conseguir una buena polarización de la lámina en la dirección del campo. Tras un tiempo de espera de 300 ms se aplicó el primer pulso de medida equivalente a uno de los pulsos de la secuencia anterior pero con polaridad opuesta. A continuación se aplicó otro segundo pulso idéntico al anterior para generar las corrientes de conmutación J_1 y J_2 . Éstas fueron registradas a través de un osciloscopio que mide la caída de potencial provocada en una resistencia de 50 Ω [21].

6. Caracterización piezoeléctrica local. Microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta.

Para la caracterización local de la respuesta piezoeléctrica se utiliza una variante de la microscopía de fuerzas. El denominado modo piezorespuesta (PFM, del inglés Piezoresponse Force Microscopy) fue introducido por Güthner y Dransfeld [22] y está basada en la aplicación de un campo eléctrico entre una punta conductora y la muestra, lo que provoca una deformación del material a estudiar por efecto piezoeléctrico inverso. Las deformaciones se detectan a través de la medida de la deflexión de la micropalanca que sostiene la punta en contacto con la muestra, de la misma manera que se hace en la microscopía de fuerzas convencional (Figura 2.24). Para facilitar la detección de las pequeñas deformaciones inducidas por el campo eléctrico, se aplica un campo eléctrico alterno $V_{\text{ac}} \cos(\omega t)$. El desplazamiento sufrido por la superficie es detectado por el fotodiodo y analizado su primer armónico con un amplificador

sintonizable: $d = A_{1\omega} \cos(\omega t + \varphi)$. De aquí se obtiene un valor para la amplitud de la deformación inducida ($A_{1\omega}$) y del desfase respecto al campo eléctrico aplicado (φ). Para minimizar la contribución de las fuerzas electrostáticas que aparecen entre punta y muestra las medidas son realizadas en un régimen de contacto fuerte [23,24].

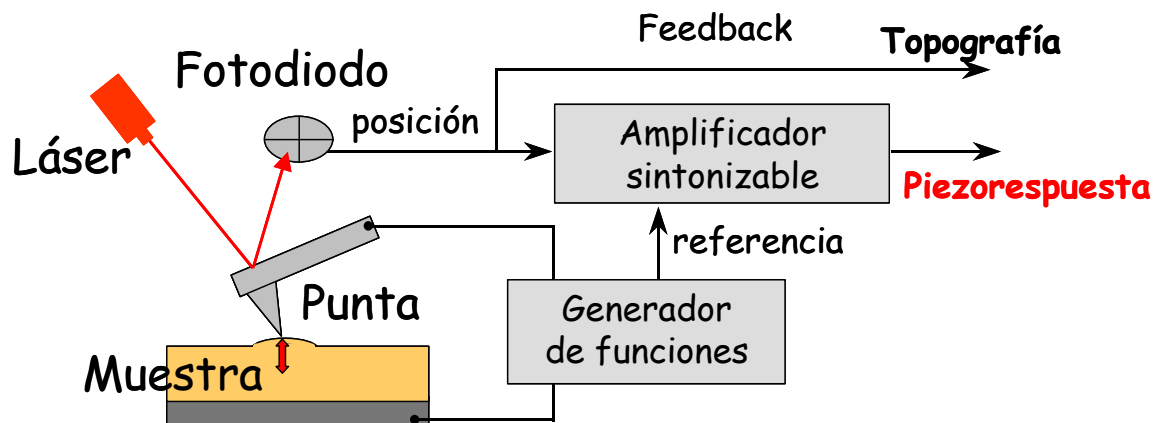


Figura 2.25. Representación esquemática de la implementación del modo piezorespuesta (PFM) en un microscopio de fuerzas

La amplitud A está relacionada con el coeficiente piezoeléctrico efectivo del material. La fase de la respuesta φ de la superficie nos proporciona información sobre la dirección del vector polarización. Si el vector campo eléctrico y polarización son paralelos los desplazamientos que sufre la superficie estarán en fase con el campo aplicado a la punta: $\varphi=0^\circ$. En cambio cuando ambos vectores son antiparalelos, los desplazamientos estarán en desfase con el campo: $\varphi=180^\circ$. Se puede analizar la respuesta del material a la aplicación del campo en la dirección normal a la superficie o paralela al plano de la muestra, dependiendo de si se miden la deflexión normal o lateral de la micropalanca. La recogida de la respuesta del material mientras se barre la superficie de la muestra con la punta nos permite obtener un mapa de la distribución de la polarización en el material (Figura 2.25). Las imágenes obtenidas se usan para estudiar la configuración de dominios ferroeléctricos.

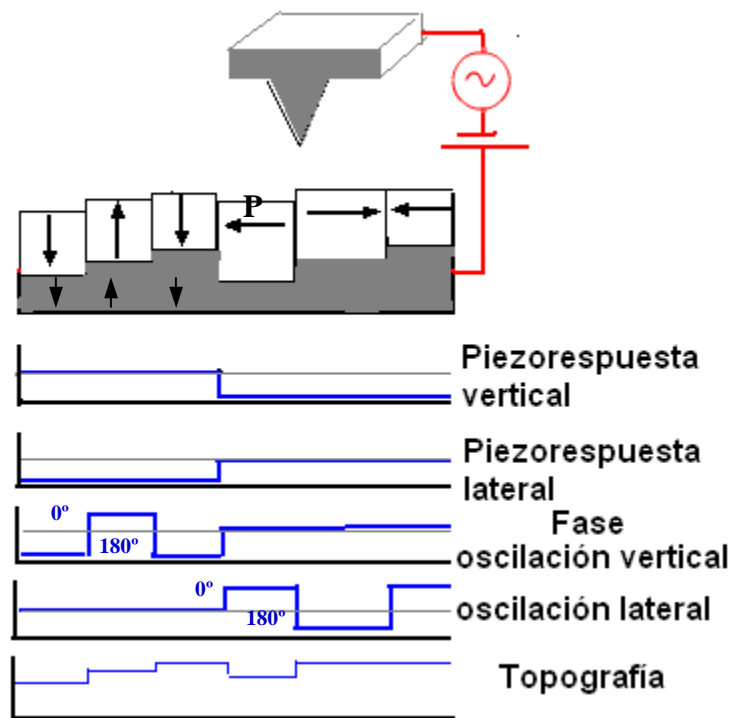


Figura 2.26. Ilustración esquemática de las diferentes respuestas en amplitud y fase de piezorespuesta obtenidas de zonas con distintos vectores de polarización P

También es posible medir ciclos de histéresis piezoeléctricos locales. Estos son de gran utilidad para estudiar el carácter ferroeléctrico individual de cada uno de los granos que componen los materiales policristalinos o de nanoestructuras ferroeléctricas. También se convierten en la única manera de caracterizar las propiedades de láminas por debajo de un determinado espesor.

Existen dos formas de medir ciclos de histéresis piezoeléctricos locales: con el campo eléctrico aplicado en todo momento o usando pulsos con campos crecientes y realizando las medidas de la señal de piezorespuesta entre pulsos sucesivos, como se puede ver en la Figura 2.26. En los ciclos con campo aplicado, el voltaje DC se aumenta gradualmente y se mide la respuesta del material con un voltaje alterno en cada uno de los escalones. En el caso de uso de pulsos, las medidas con el campo alterno V_{ac} se hacen en el intervalo entre pulsos, por lo que se mide en realidad es la remanencia del material, la estabilidad de los dominios tras un proceso de polarización [25,26]. En este trabajo los ciclos de histéresis piezoeléctricos que se muestran son de este último tipo, denominado ciclos remanentes, que presentan la ventaja de realizar la medida sin un voltaje constante aplicado que puede distorsionar la medida, por ejemplo, por la contribución del efecto electrostrictivo. Entre las desventajas de este tipo de ciclos están

las bajas respuestas obtenidas en el caso de materiales con muy baja remanencia y el hecho de que la duración del pulso influye sobre el campo coercitivo obtenido o que el intervalo de tiempo entre pulsos puede afectar a los valores obtenidos del coeficiente piezoeléctrico efectivo obtenido (efecto de adición).

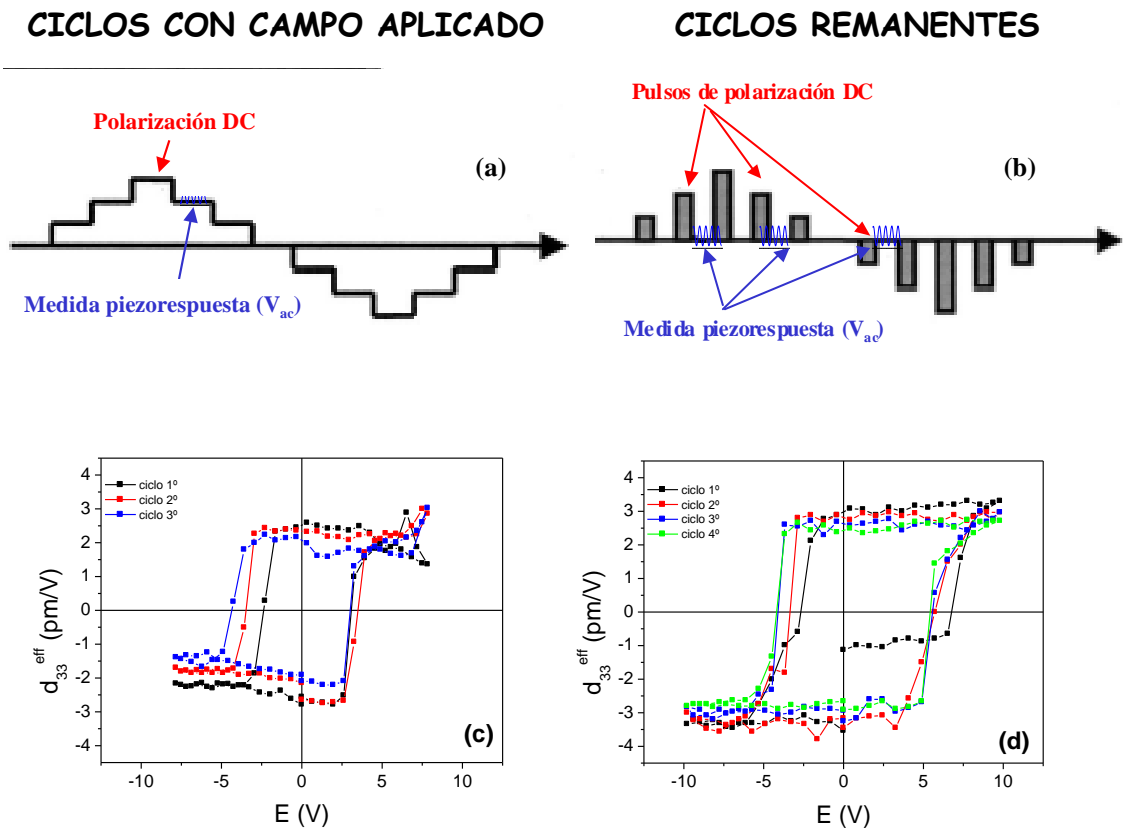


Figura 2.27. Esquema de la medida de ciclos piezoeléctricos locales a) con campo aplicado y b) remanentes. Ciclos experimentales sucesivos obtenidos sobre una lámina delgada ferroeléctrica c) con campo aplicado y d) remanentes

Todas las medidas de piezorespuesta y los ciclos piezoeléctricos locales realizados en este trabajo fueron hechas usando el microscopio de fuerzas (SFM) previamente descrito en la sección 3.3., en el que se ha implementado el modo piezorespuesta usando un amplificador sintonizable 7265 DSP y un generador de funciones Agilent 33120.A. Las puntas utilizadas en este caso fueron puntas conductoras, recubiertas de Pt/Ir (Nanosensors) sobre micropalancas con constantes de fuerza de ≈ 42 N/m y frecuencias de resonancia de ≈ 320 kHz. Para las medidas se han utilizado campos alternos de amplitud 1 V a una frecuencia de 50 kHz.

Referencias del capítulo II

- [1] N.J. Phillips, M.L. Calzada, S.J. Milne, "Sol-gel-derived lead titanate films". *J. Non-Cryst. Solids* 147-148, 285-290 (1992)
- [2] M.L. Calzada, R. Jiménez, A. González, J. Mendiola, "Air-stable solutions for the low-temperature crystallization of strontium bismuth tantalate ferroelectric films". *Chem. Mater.* 13, 3-5 (2001)
- [3] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, I.P. Rothwell, A. Singh. "Alkoxo and aryloxo derivatives of metals" (Academic Press, London, 2001)
- [4] H.Y. Lee, H.G. Kim, "Chemical vapour deposition of PbTiO₃ onto TiO₂-Si". *J. Mater. Sci-Mater. Electron.* 2, 183-186 (1991)
- [5] J.L. Keddie, E.P. Giannelis, "Effect of heating rate on the sintering of titanium dioxide thin films: Competition between densification and crystallization". *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 2669-2671 (1991)
- [6] R. Pecora. "Dynamic light Scattering: Applications of photon correlation spectroscopy" (Plenum Press, New York, 1985)
- [7] F.A. Jenkins, H.E. White. "Fundamentals of Optics" (Mc Graw-Hill., Tokyo, 1976)
- [8] B.K. Vainshtein. "Modern Crystallography I" (Springer-Verlag, Berlin, 1981)
- [9] Z. Huang, "Combining Ar ion milling with FIB lift-out techniques to prepare high quality site-specific TEM samples". *J. Microsc.* 215, 219-223 (2004)
- [10] M. Alexe, A. Gruverman. "Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials: Scanning Probe Microscopy Approach" (Springer-Verlag, Berlin, 2003)
- [11] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, "WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology" *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705 (2007)
- [12] E.M. Yeatman. "Ellipsometry of Sol-Gel Films" 349-357 en "Handbook of Sol-Gel science and technology" (Editor: R.M. Almeida, Kluwer, Boston 2005)
- [13] S. Holgado. "Estudio de procesos de cristalización en láminas de silicio amorfo y microcristalino". Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (1997)
- [14] R. Jiménez, C. Alemany, M.L. Calzada, A. González, J. Ricote, J. Mendiola, "Processing effects on the microstructure and ferroelectric properties of strontium bismuth tantalate thin films". *Appl. Phys. A* 75, 607-607 (2002)
- [15] S.L. Millar, R.D. Nasby, J.R. Schwank, M.S. Rodgers, P.V. Dresendorfer, "Device modelling of ferroelectric capacitors". *J. Appl. Phys.* 68, 6463-6471 (1990)

- [16] R. Jiménez, C. Alemany, A. González, M.L. Calzada, J. Mendiola, "Asymmetric dielectric and ferroelectric behavior of CSD prepared ultrathin $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ films". *Integr. Ferroel.* 47 , 227-233 (2002)
- [17] H. Hu, S. B. Krupanidhf, "Current-voltage characteristics of ultrafine-grained ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films". *J. Mater. Res.* 9, 1484-1498 (1994)
- [18] T.P. Juan, S. Chen, J.Y. Lee, "Temperature dependence of the current conduction mechanisms in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films". *J. Appl. Phys.* 95, 3120-3125 (2004)
- [19] A. Rose, "Space-charge-limited currents in solids". *Phys. Rev.* 97, 1538-1544 (1955)
- [20] R. Meyer, R. Waser, K. Prume, T. Schmitz, S Tiedke, "Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures". *Appl. Phys. Lett.* 86, 142907 (2005)
- [21] P. Ramos. "Estudio de la ferroelectricidad en láminas delgadas de titanato de plomo modificados, obtenidas por sol-gel". Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (1996)
- [22] P. Güthner, K. Dransfeld, "Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy". *Appl. Phys. Lett.* 61, 1137-1139 (1992)
- [23] S.V. Kalinin, D.A. Bonnell, "Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces". *Phys. Rev. B.* 65, 125408 (2002)
- [24] S.V. Kalinin, D.A. Bonnell. "Capítulo 1: Nanoscale characterisation of ferroelectric materials; Scanning probe microscopy approach" en "*Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials: Scanning Probe Microscopy Approach*" (Ed. A. Gruverman, M. Alexe, Springer - Verlag, 2004)
- [25] T. Hidaka, T. Maruyama, M. Saitoh, N. Mikoshiba, M. Shimizu, T. Shiosaki, L.A. Wills, R. Hiskes, S. Dicarolis, J. Amano, "Formation and observation of 50 nm polarized domains in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin film using scanning probe microscope". *Appl. Phys. Lett.* 68, 2358-2359 (1996)
- [26] G. Zavala, J.H. Fendler, S. Trolier-McKinstry, "Characterization of ferroelectric lead zirconate titanate films by scanning force microscopy". *J. Appl. Phys.* 81, 7480 (1997)

III. PREPARACIÓN DE LÁMINAS ULTRADELGADAS DE PbTiO_3

1. Reducción del espesor con la concentración de la disolución precursora

El espesor de las láminas obtenidas por métodos basados en el depósito de disoluciones depende de la concentración de la disolución precursora y de las condiciones utilizadas en el depósito, como, por ejemplo, la velocidad de giro del sustrato durante el proceso de “spin coating”. Para preparar láminas ultradelgadas, que es el propósito de este trabajo, se depositan disoluciones altamente diluidas. Para estudiar la correlación entre el espesor de las láminas y la concentración de las disoluciones precursoras se prepararon láminas de titanato de plomo modificado con Ca, $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_3$ (PCT), a partir de disoluciones con concentraciones entre 0.05 M y 0.30 M. Las diluciones se llevaron a cabo usando como disolvente 1,3 propanodiol. Todas las láminas obtenidas son monofásicas de acuerdo con los resultados de la difracción de rayos X en incidencia rasante que se muestra en la figura 3.1. Las reflexiones han sido identificadas y marcadas en la figura, incluyendo la que proviene de la capa de TiO_2 del sustrato, y cuya contribución aumenta a medida que el espesor de las láminas disminuye. La ausencia de las reflexiones 001 y 002 de la fase perovskita se puede deber a la presencia de una orientación cristalográfica preferente en la lámina de PCT, que hasta el momento no se ha estudiado en detalle. Esta es una característica que se repite en la mayoría de las láminas ultradelgadas estudiadas en este trabajo y que puede estar relacionada con el hecho de que para espesores tan pequeños todos los cristales que conforman la lámina están en contacto directo con el sustrato, lo que les imprime una cierta orientación cristalográfica preferente.

1.1. Correlación entre el espesor de las láminas y la concentración de las disoluciones precursoras

Los espesores de las láminas obtenidas, medidos por elipsometría espectroscópica, se recogen en la Tabla 3.1.

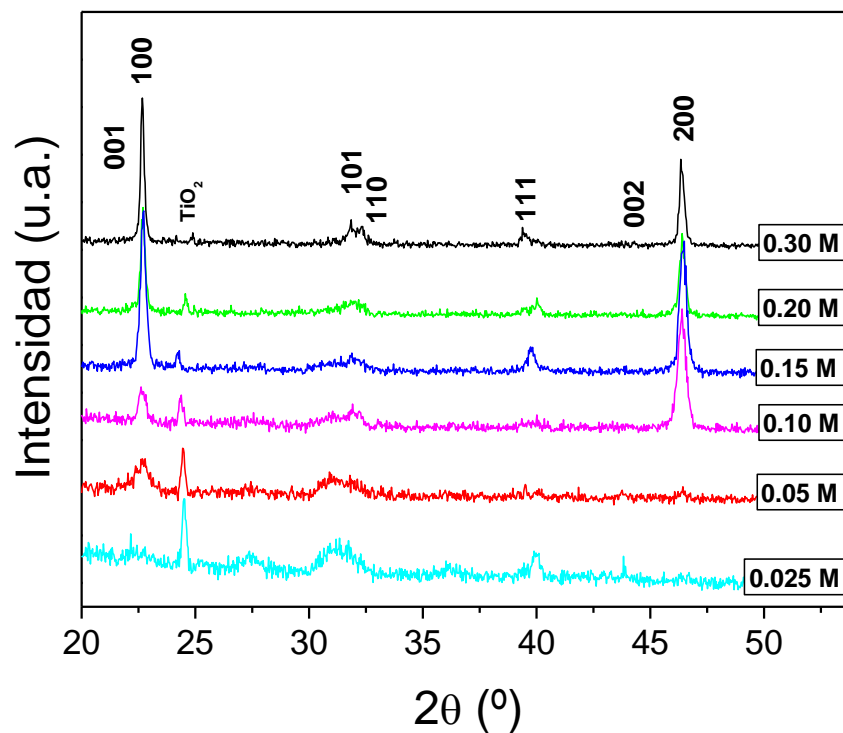


Figura 3.1. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de las láminas ultradelgadas de PCT obtenidas a partir de disoluciones de titanato de plomo modificado con calcio con diferentes concentraciones

| Concentración disolución precursora | espesor (nm) | densidad (%) |
|--|-----------------|-----------------|
| 0.74 M | 100 | 100 |
| 0.30 M | 56 | 100 |
| 0.20 M | 33 | 100 |
| 0.15 M | 24 | 100 |
| 0.10 M | 21 | 100 |
| 0.05 M | 8 | 100 |
| 0.025 M | 4 | 90 |

Tabla 3.1. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_3$ obtenidas a partir del depósito de disoluciones precursoras con diferentes concentraciones

Los resultados muestran una disminución del espesor con la concentración de la disolución, con una densidad en casi todas ellas del 100%. Recordamos que en el modelo utilizado consideramos los posibles huecos presentes en la lámina. La disminución al 90% de este valor en la lámina obtenida a partir de una disolución 0.025M parece indicar la aparición de una fracción importante de huecos para esta lámina.

La figura 3.2 muestra gráficamente la evolución de estos valores de espesor con la concentración de la disolución precursora utilizada. Se observa un cambio brusco para las concentraciones por debajo 0.10 M. De hecho se obtiene un ajuste bastante bueno ($R^2 = 0.99968$) a un polinomio de grado 2 para los espesores obtenidos con disoluciones entre 0.10 M y 0.30 M: $e = 22 - 8 \cdot c + 675 \cdot c^2$.

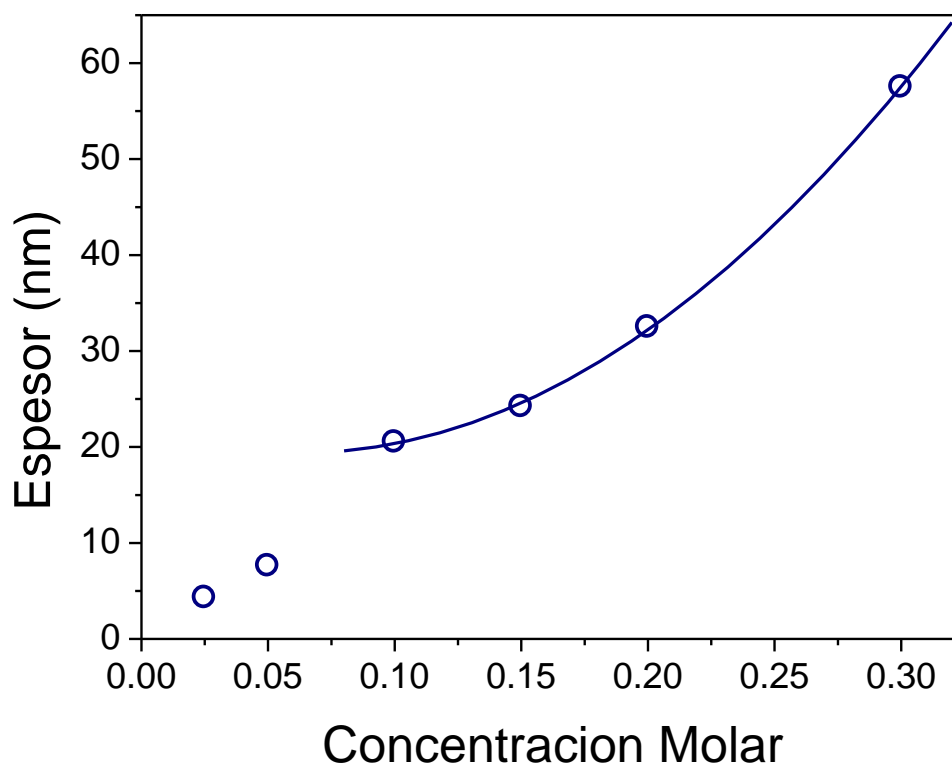


Figura 3.2. Evolución del espesor de las láminas de PCT en función de la concentración de la disolución precursora

En estudios previos de otros autores [1,2] se demuestra que el espesor de las láminas, e , es proporcional a la concentración de la disolución, c , de acuerdo con la siguiente expresión, que se obtiene de la aplicación de un modelo simplificado:

$$e = A \cdot c^n \quad [3.1]$$

siendo A y n dos coeficientes que dependen de las características de la disolución utilizada y de la velocidad de rotación del sustrato durante del depósito. Sólo se considera el proceso de depósito de la lámina, sin tener en cuenta el secado y la cristalización, con la consiguiente eliminación de orgánicos, que también influyen en el espesor final obtenido. Por tanto, se puede esperar una relación más compleja entre el espesor de la lámina y la concentración de la disolución precursora, como la que se obtiene de la figura 3.2.

Lo que indica el comportamiento observado en la figura 3.2. es una variación en las características de las láminas obtenidas a partir del depósito de las disoluciones más diluidas. Para estudiar las razones de este cambio se analizan las superficies de las láminas por microscopía de fuerzas.

1.2. Evolución del tamaño de grano y del recubrimiento del sustrato

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran imágenes de las superficies de las láminas de PCT obtenidas a partir de disoluciones con diferentes concentraciones. La figura 3.3 contiene micrografías de zonas de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, lo que permite estudiar características generales del recubrimiento, como la formación de asociaciones de granos o clusters, mientras que la figura 3.4. nos muestra zonas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ para el análisis de la evolución del tamaño de grano. La primera observación es la compleja microestructura que se obtiene para las láminas con mayores espesores (Figuras 3.3.a y b) compuesta de granos de pequeño tamaño agrupados en clusters. Como se verá a lo largo de esta memoria, estas formaciones son una característica particular de las láminas de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$ que no se observa en las de PbTiO_3 puro. Las láminas de titanato de plomo modificado con calcio se obtienen de disoluciones con mayor heterogeneidad que las de titanato de plomo puro: la mezcla de un sol de Pb-Ti y una disolución acuosa de un acetato de Ca (Figura 2.1). Aunque esta diferencia puede ser un factor importante, se debe considerar también que la descomposición térmica de los reactivos de Ca^{2+} y Pb^{2+} (en ambos casos acetatos) no son tampoco equivalentes. Mientras que el acetato de Ca descompone a través de la formación de un carbonato intermedio estable a altas temperaturas [3], el acetato de Pb se transforma directamente en CO_2 , H_2O y PbO a temperaturas relativamente bajas. Por tanto, los procesos de nucleación y cristalización

no pueden ser iguales, dando lugar a microestructuras diferentes en las láminas resultantes. Este mismo efecto se ha reportado para otras láminas que contienen cationes alcalinoterreos como las de composiciones BaTiO_3 y SrTiO_3 [4]. En el caso del PbTiO_3 modificado con Ca, parece que la introducción de Ca^{2+} da lugar a una inhibición del crecimiento de grano en este sistema [5], lo que da lugar a la formación de los clusters, visibles en las láminas con mayores espesores (Figuras 3.3.a y b), pero no en las obtenidas de disoluciones más diluidas (Figuras 3.3.c y d), lo que se puede atribuir a una disminución del tamaño de cluster a consecuencia de la reducción del espesor. Cuando la concentración de la disolución precursora está por debajo de 0.10 M, los recubrimientos consisten en clusters de granos (Figuras 3.3.e y f), más separados entre sí conforme disminuye la concentración. Se puede decir que en estos dos casos no obtenemos láminas continuas. La aparición de este fenómeno rompe la correlación del espesor con la concentración de la disolución, como se observa en la figura 3.2. Hay que considerar que los valores del espesor obtenidos por elipsometría, en el caso de láminas discontinuas o con grandes irregularidades en el espesor, son un valor promedio. Esta falta de continuidad en el depósito se asocia a una disminución de la densidad calculada, como se puede observar en la lámina obtenida de una disolución 0.025 M (Tabla 3.1), ya que hay que tener en cuenta los huecos correspondientes a las zonas de sustrato sin recubrir por la lámina.

Respecto a la evolución del tamaño de grano mostrada en la Figura 3.4, se observa una disminución, acompañada por una disminución de tamaño de cluster, en las láminas de mayor espesor (Figuras 3.4.a. y b.). Por debajo de ~ 30 nm no se observan agrupaciones de granos, que se puede deber a la disminución del tamaño de estos clusters, hasta que desaparecen (Figuras 3.4.c y d). Hay que hacer notar que el tamaño tanto de granos como de clusters es mayor que el espesor en todos los casos, lo que corrobora que los granos crecen en las tres dimensiones hasta que su tamaño es mayor que el espesor. Una disminución aún mayor del espesor reduciendo la concentración de la disolución precursora resulta en la formación de estructuras aisladas, en lugar de una lámina continua, como se puede observar en las imágenes de las láminas PCT más delgadas (Figuras 3.4.e y f). Este resultado está de acuerdo con el modelo que predice que por encima de un valor crítico del cociente entre el tamaño de grano y el espesor, el crecimiento de grano no es el mecanismo dominante, sino su separación en estructuras aisladas [6].

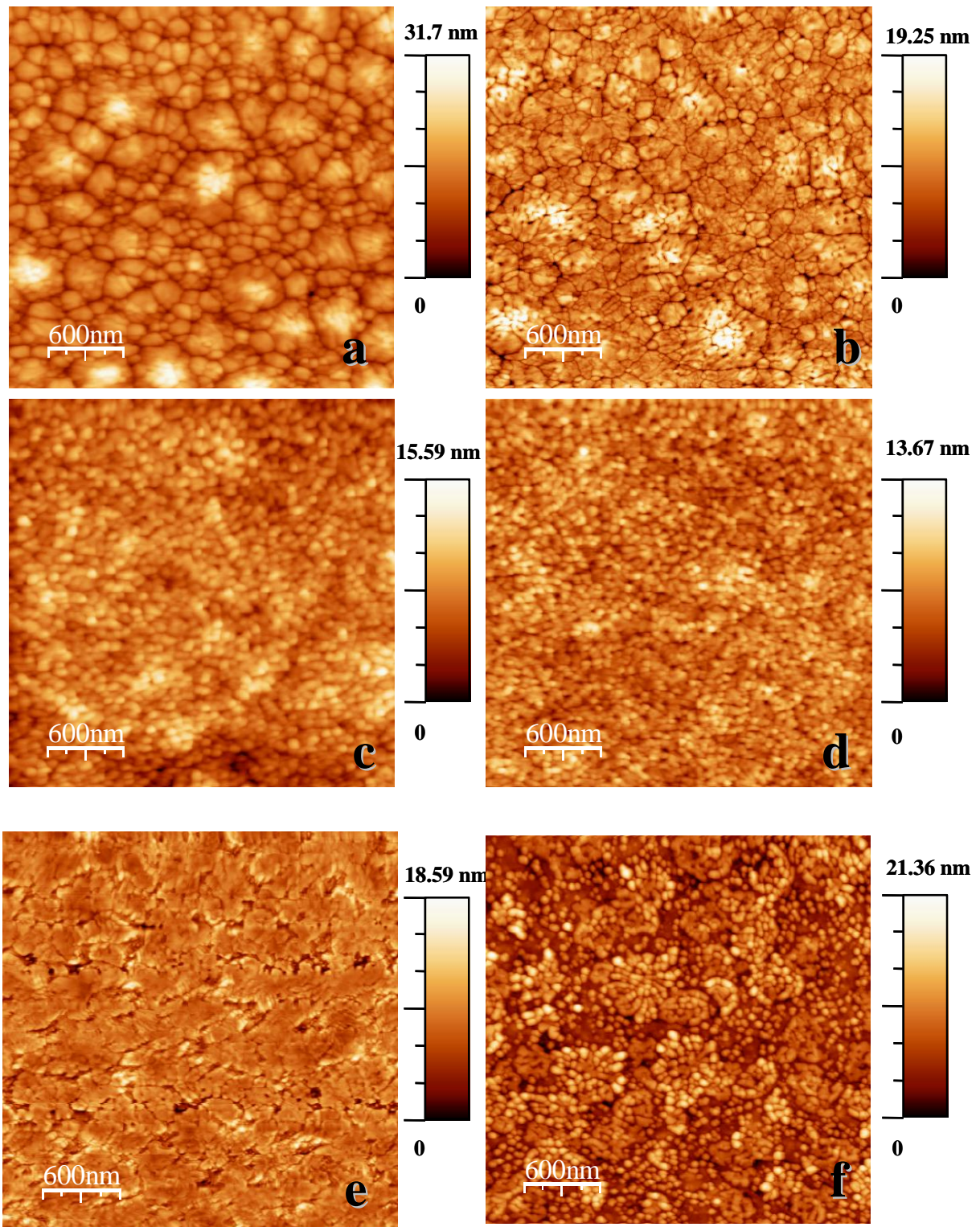


Figura 3.3. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PCT obtenidas a partir de disoluciones con diferentes concentraciones:

- | | |
|------------|------------|
| a) 0.30 M; | b) 0.20 M; |
| c) 0.15 M; | d) 0.10 M; |
| e) 0.05 M; | f) 0.025 M |

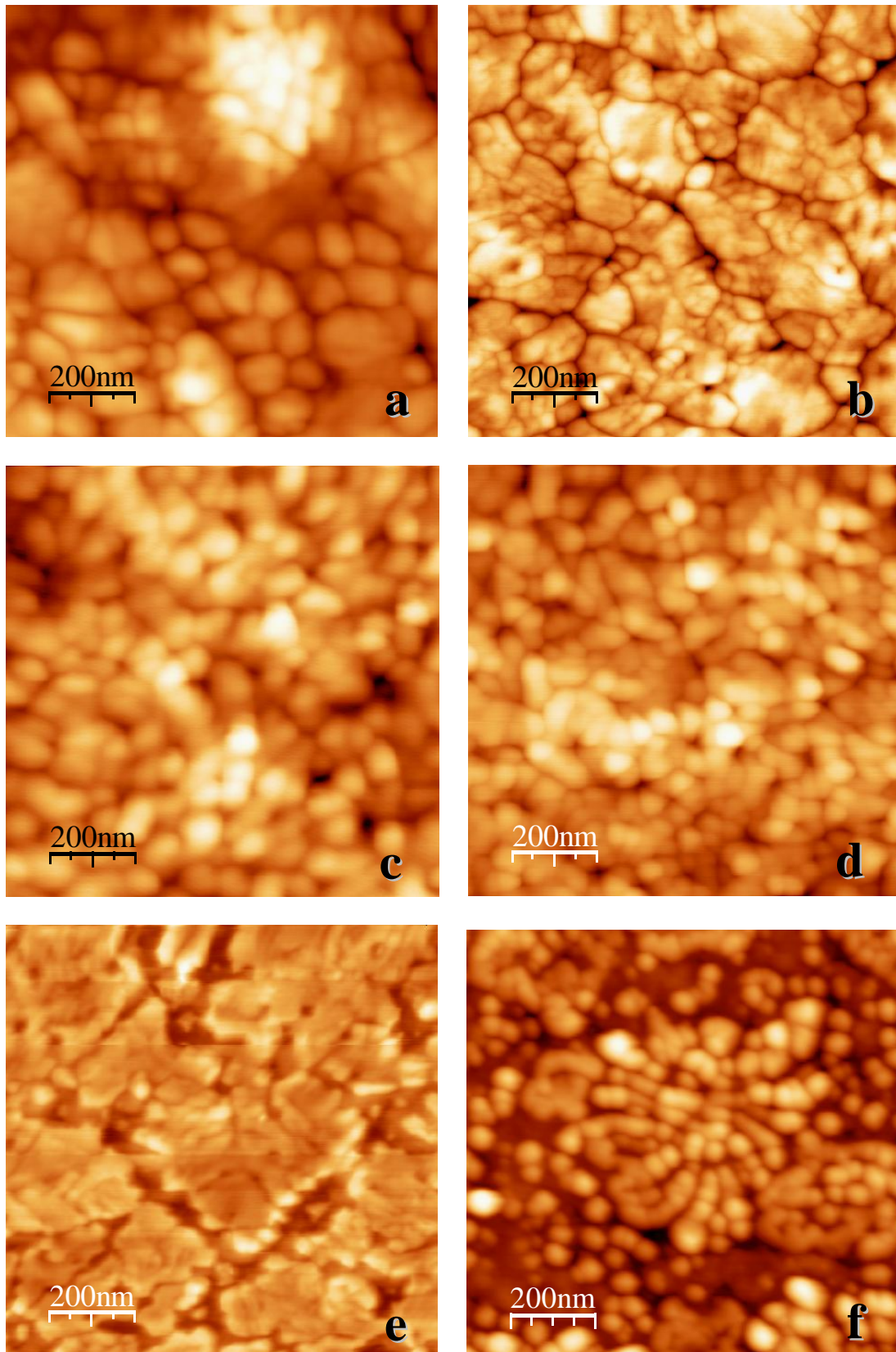


Figura 3.4. Detalle de los tamaños de grano de las láminas de PCT obtenidas a partir de disoluciones con diferentes concentraciones: a) 0.30 M; b) 0.20 M; c) 0.15 M; d) 0.10 M; e) 0.05 M; f) 0.025 M

En este caso las estructuras aisladas formadas son agrupaciones de granos, que vuelven a aparecer tras eliminarse el constreñimiento impuesto por el espesor de las láminas continuas. De hecho el tamaño de estas estructuras es similar a los clusters de las láminas de mayor espesor. Cuando la concentración de la disolución precursora es muy baja (Figura 3.4.f), las estructuras formadas recuerdan las estructuras tipo roseta observadas en láminas obtenidas por depósito de disoluciones de composiciones similares, cuando éstas se encuentran en estadios iniciales de formación de la lámina [7]. Esto indica que los procesos de nucleación y crecimiento quedan en este caso interrumpidos debido al hecho de que se deposita muy poco material.

Como conclusión, se ha observado que para la preparación de láminas ultradelgadas se puede usar el depósito de disoluciones muy diluidas, aunque por debajo de un determinado límite, los recubrimientos que se obtienen dejan de ser continuos. El estudio de las condiciones de preparación de las láminas nos puede permitir controlar los espesores mínimos alcanzados antes de su separación en estructuras aisladas.

2. Efecto del disolvente utilizado para la dilución

Se prepararon varias series de láminas utilizando diferentes disolventes para diluir las disoluciones precursoras. Además del 1,3 propanodiol utilizado en la síntesis, se utilizaron otros diluyentes comunes, como agua y 2etil-1hexanol. En la figura 3.5 se muestran los diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de todas las láminas, de los que se deduce que todas ellas son monofásicas. Las reflexiones han sido identificadas y marcadas en la figura, incluyendo las que provienen del sustrato, en este caso de la capa de Pt, que suelen tener una contribución más importante para las láminas de menor espesor. De la misma manera que para las láminas PCT, la ausencia de las reflexiones 001 y 002 de la fase perovskita se puede deber a la presencia de una orientación cristalográfica preferente en la lámina de PT, que, como ya se ha mencionado, puede estar relacionada con el hecho de que para espesores tan pequeños todos los cristales que conforman la lámina están en contacto directo con el sustrato, lo que les imprime una cierta orientación cristalográfica preferente.

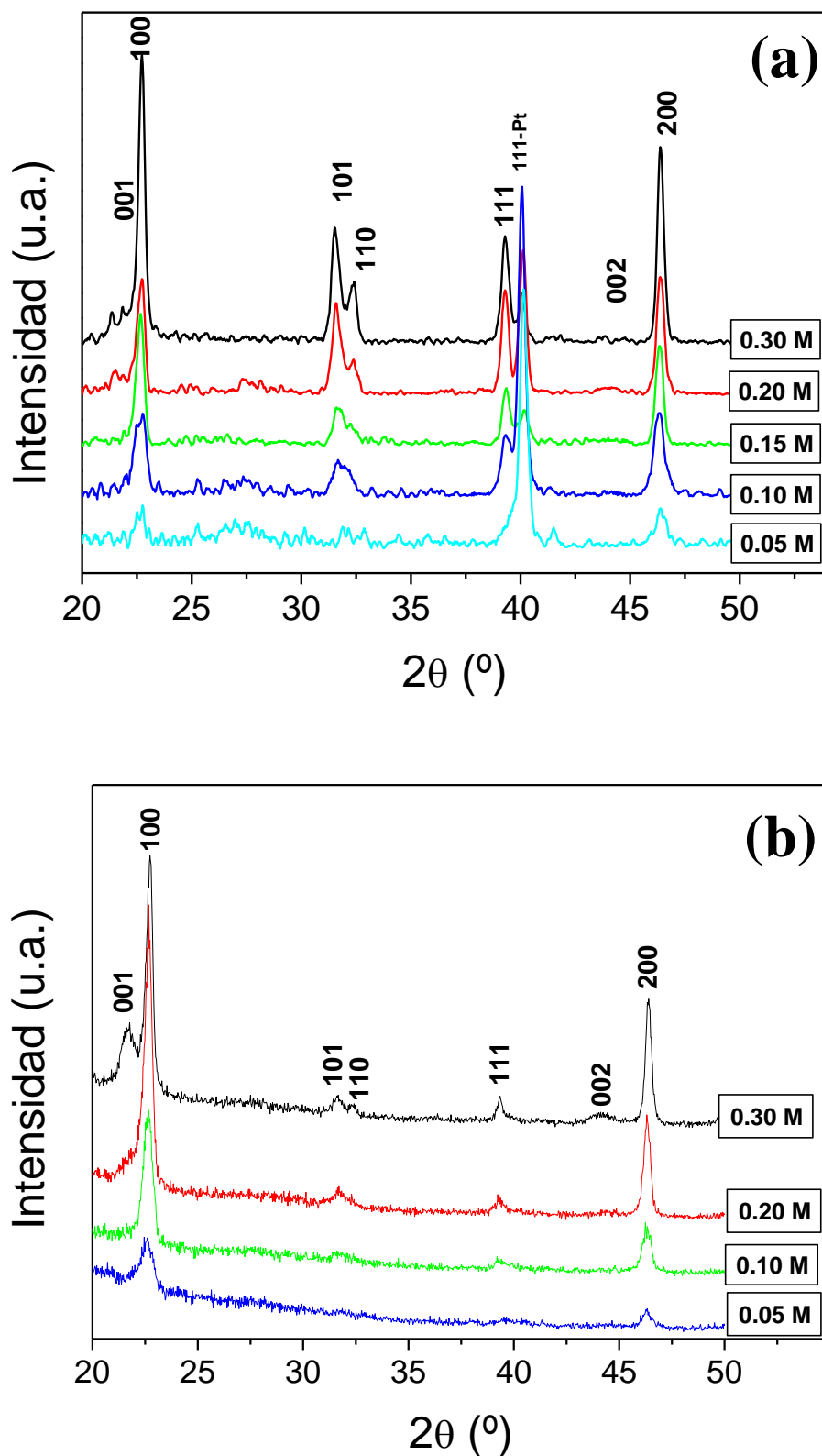


Figura 3.5. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de las láminas ultradelgadas de PT obtenidas a partir de disoluciones de titanato de plomo con diferentes concentraciones diluidas en a) propanodiol y b) agua

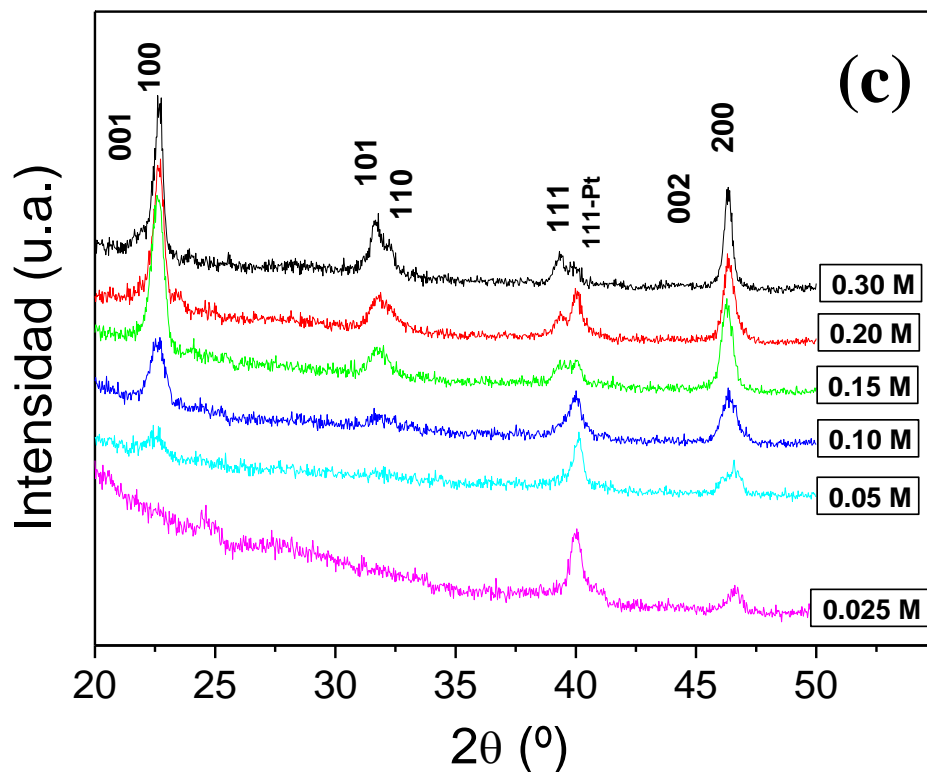


Figura 3.5.c. Láminas PT obtenidas a partir de disoluciones diluidas en etilhexanol

2.1. Correlación entre el espesor de las láminas y la concentración de las disoluciones precursoras

Los espesores de las láminas, medidos por elipsometría espectroscópica, se recogen en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4. Los resultados muestran una disminución del espesor con la concentración de la disolución, con valores de la densidad por debajo del 100% para las concentraciones más bajas. Esta reducción de la densidad indica la aparición de irregularidades en el depósito en estas láminas, que habrá que corroborar con los estudios de sus microestructuras.

La figura 3.6 muestra gráficamente la evolución de estos valores de espesor con la concentración de la disolución precursora utilizada. Se obtienen buenos ajustes que muestran una correlación entre ambos parámetros para las disoluciones con concentraciones mayores, que se pierde para las más diluidas.

| Concentración disolución precursora | espesor (nm) | densidad (%) |
|--|-----------------|-----------------|
| 0.30 M | 53 | 100 |
| 0.20 M | 32 | 100 |
| 0.15 M | 25 | 100 |
| 0.10 M | 18 | 91 |
| 0.05 M | 9 | 75 |

Tabla 3.2. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir del depósito de disoluciones precursoras con diferentes concentraciones diluidas en 1,3 propanodiol

| Concentración disolución precursora | espesor (nm) | densidad (%) |
|--|-----------------|-----------------|
| 0.30 M | 55 | 100 |
| 0.20 M | 33 | 100 |
| 0.10 M | 17 | 96 |
| 0.05 M | 13 | 85 |

Tabla 3.3. Idem. con disoluciones precursoras diluidas en agua

| Concentración disolución precursora | espesor (nm) | densidad (%) |
|--|-----------------|-----------------|
| 0.30 M | 34 | 100 |
| 0.20 M | 24 | 100 |
| 0.15 M | 19 | 95 |
| 0.10 M | 13 | 91 |
| 0.05 M | 7.7 | 89 |
| 0.025 M | 4.3 | 93 |
| 0.0125 M | 3.6 | 86 |

Tabla 3.4. Idem. con disoluciones precursoras diluidas en 2 etilhexanol

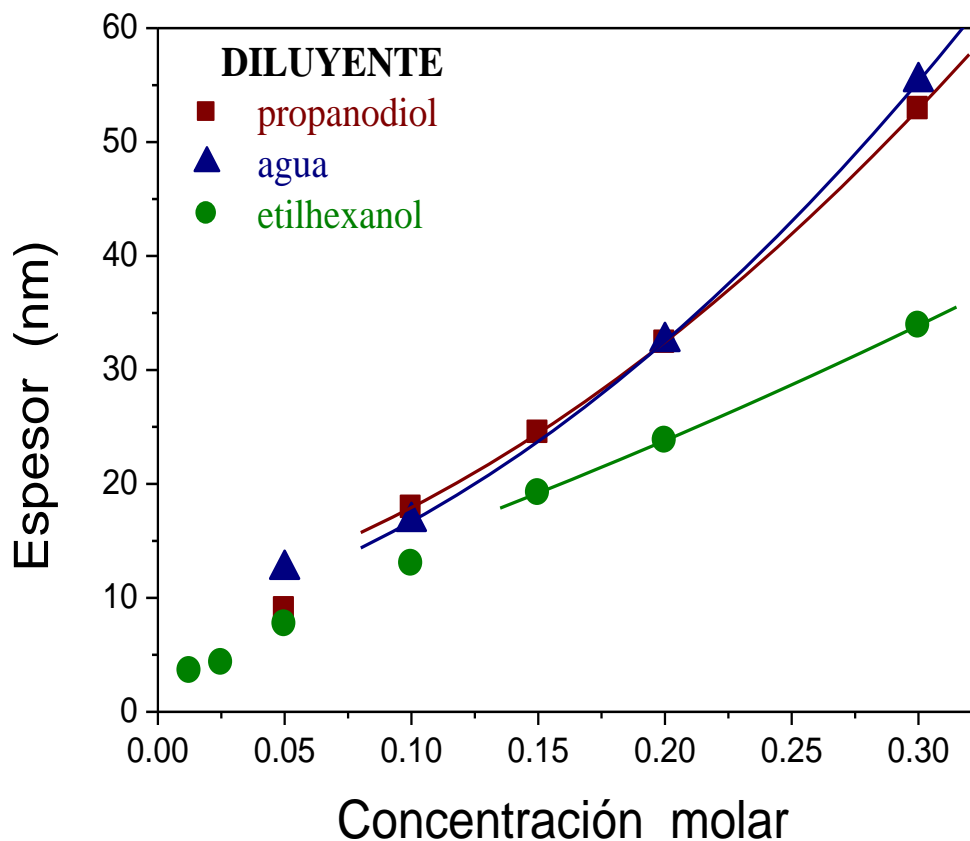


Figura 3.6. Evolución del espesor de las láminas de PT en función de la concentración de la disolución precursora cuando se usan diferentes diluyentes

Los ajustes a polinomios de grado 2 que se presentan en la figura 3.6. tienen todos factores de regresión R^2 cercanos a 1 (> 0.9999), de manera similar al obtenido para las láminas PCT. Los valores de los ajustes para las láminas obtenidas con disoluciones diluidas en propanodiol ($e = 9.3 + 56 \cdot c + 296 \cdot c^2$) y en agua ($e = 9.6 - 35 \cdot c + 391 \cdot c^2$) son muy similares, así como los espesores obtenidos, indicando un comportamiento similar de ambos disolventes. Sin embargo, la dilución en etilhexanol da lugar a láminas de menor espesor con un ajuste de la evolución del espesor con la concentración de la disolución para valores por encima de 0.15 M ($e = 7.2 - 71 \cdot c + 60 \cdot c^2$) diferente de las anteriores. En los tres casos por debajo de una determinada concentración la evolución del espesor cambia.

Para entender las diferencias de los resultados obtenidos utilizando los diferentes disolventes se analizó el comportamiento térmico de sus geles mediante los análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA). Las curvas obtenidas para geles obtenidos de disoluciones de concentración 0.3 M se muestran en la figura 3.7 para los tres tipos de dilución. En estos diagramas la posición de los picos en el análisis DTA

indican la temperatura a la cual ocurre alguna reacción, que normalmente se acompaña de la descomposición de material que el análisis TGA señala con una pérdida de masa.

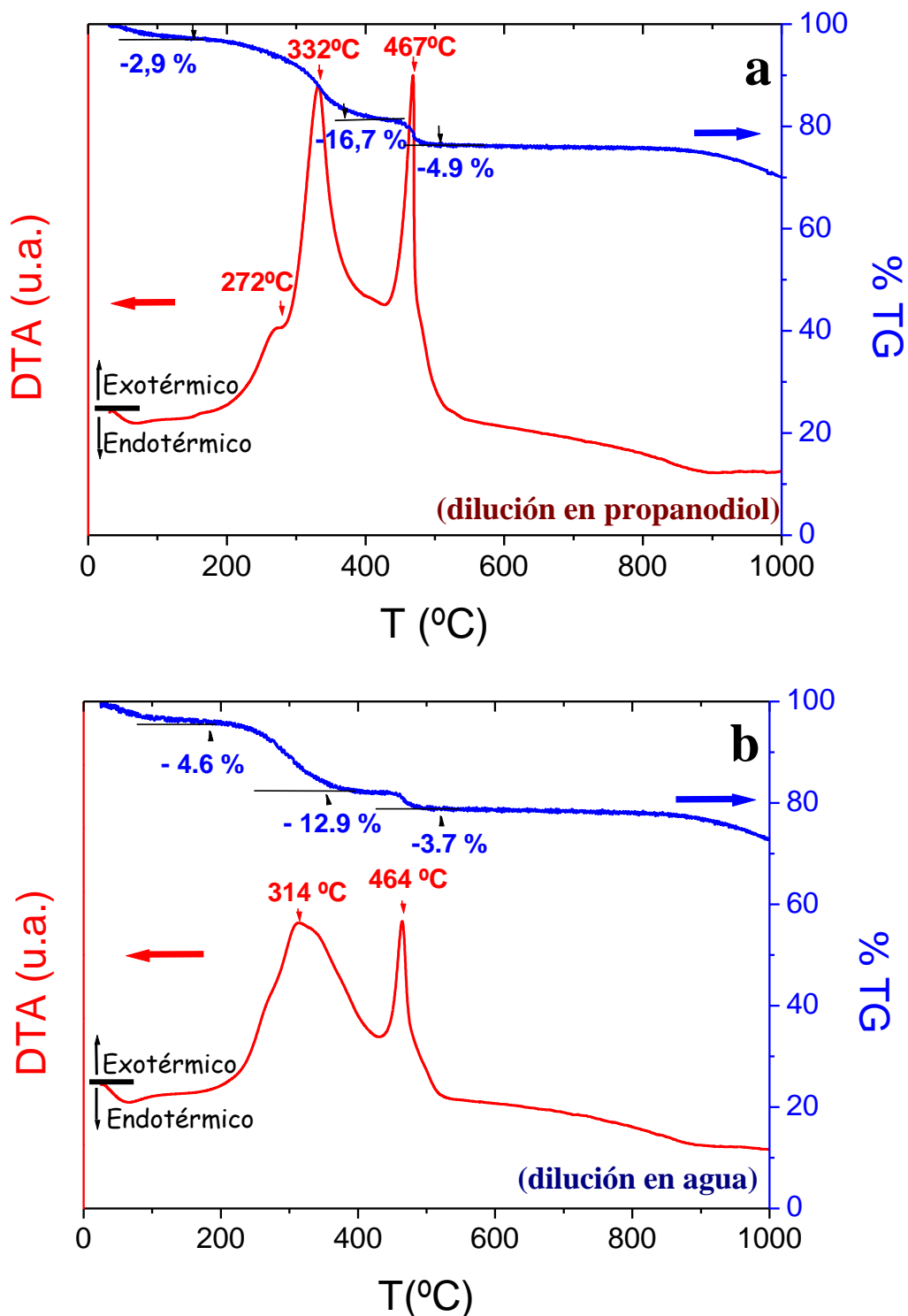


Figura 3.7. DTA y TGA correspondientes a disoluciones de PbTiO_3 diluidas hasta 0.3 M en a) propanodiol y b) agua

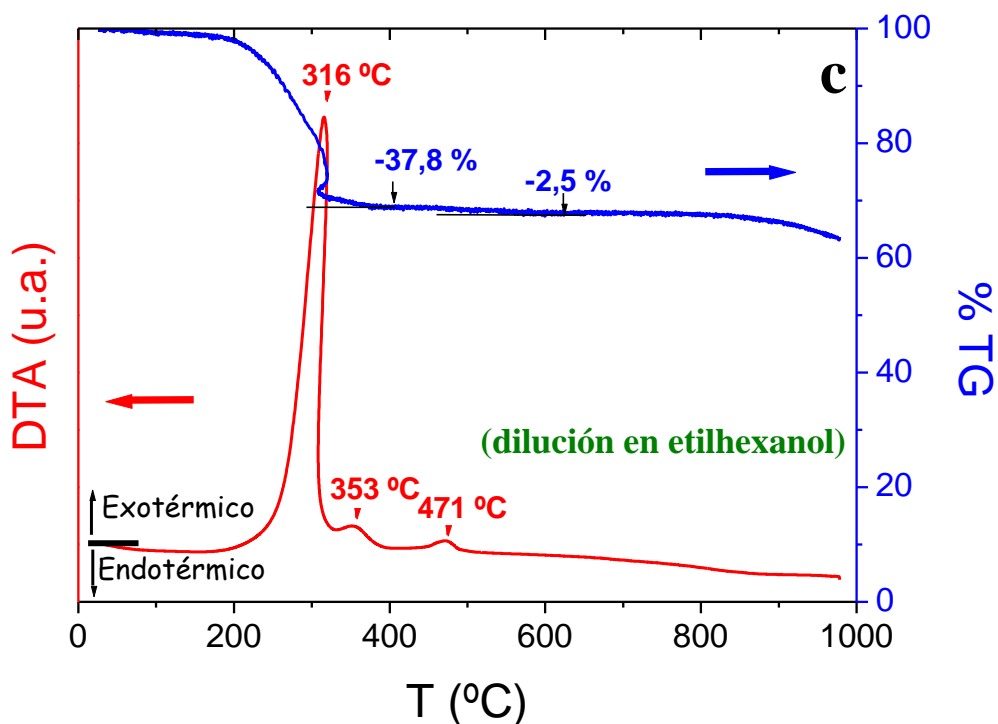


Figura 3.7. DTA y TGA correspondientes a disoluciones de PbTiO_3 diluidas hasta 0.3 M en c) etilhexanol

En las curvas DTA y TGA de los geles correspondientes a las disoluciones diluidas en diol y en agua (Figuras 3.7.a y b) se observan comportamientos muy parecidos, lo que explica que los espesores de las láminas obtenidas sean tan similares. En estos dos casos, las mayores pérdidas de masa se producen para temperaturas por debajo de 500°C , coincidiendo con picos exotérmicos situados alrededor de 320 y 460°C aproximadamente. Sin embargo para el caso de la dilución en etilhexanol (Figura 3.7.c) la mayor pérdida de masa (37.8%) se produce por debajo de 350°C coincidiendo con el pico exotérmico que se observa a 316°C . Esto indica que la descomposición de los orgánicos tiene lugar a temperaturas menores en las disoluciones diluidas en etilhexanol. La expulsión de un gran porcentaje de los orgánicos presentes en la disolución a temperaturas similares a la utilizada para el secado (350°C) hace que la lámina se cristalice con un menor porcentaje de especies orgánicas atrapadas en su volumen, lo que hace disminuir la porosidad y promueve una mayor densificación de la lámina, y menores espesores para la misma concentración. Hay que tener en cuenta que el efecto de las especies orgánicas es muy importante en disoluciones tan altamente diluidas como las que se estudian aquí. Como consecuencia, las láminas preparadas a

partir del depósito de disoluciones diluidas en disolventes que descomponen a temperaturas menores, como el etilhexanol, presentan espesores más reducidos, y son, por tanto, los más adecuados para la preparación de láminas ultradelgadas.

2.2. Evolución del tamaño de grano y del recubrimiento del substrato

Las figuras 3.9-3.11 muestran imágenes de la topografía de las superficies de las láminas de PbTiO_3 , obtenidas por microscopía de fuerzas. En ellas se puede observar la evolución del tamaño de grano con el espesor para las tres series de láminas usando diferentes diluyentes. En todas ellas se observa una disminución inicial del tamaño de grano conforme el espesor de la lámina es menor, hasta que se empiezan a observar recubrimientos incompletos del substrato.

En las láminas obtenidas a partir de disoluciones diluidas en propanodiol la disminución del tamaño de grano es progresiva, de los $\approx 100\text{-}200$ nm de diámetro en la lámina más gruesa (Figura 3.8.a) hasta $\approx 50\text{-}110$ nm en la lámina de 18 nm de espesor (Figura 3.8.d). Una disminución mayor de la concentración de la disolución precursora hasta 0.05 M da lugar a la aparición de estructuras aisladas, como se puede observar en la Figura 3.8.e.

Una situación parecida se observa en las láminas obtenidas a partir de disoluciones diluidas en agua. De los granos de mayor tamaño ($\approx 100\text{-}200$ nm) en las láminas más gruesas (Figura 3.9.a) y que parecen agregados, se pasa a otros de $\approx 50\text{-}100$ nm para la lámina con 17 nm de espesor (Figura 3.9.c). Una disminución aún mayor de la concentración de la disolución precursora da lugar a recubrimientos cuya continuidad parece romperse (Figura 3.9.d). Dado que el depósito se realiza sobre Pt policristalino, los pequeños granos observados a diferentes alturas pueden ser de Pt o PbTiO_3 , sin posibilidad alguna de distinguirlos por microscopía de fuerzas. Por lo tanto, no podemos obtener resultados concluyentes del análisis de esta imagen y debemos recurrir a otros métodos de observación, como la microscopía electrónica de transmisión de secciones transversales, y que discutiremos más adelante.

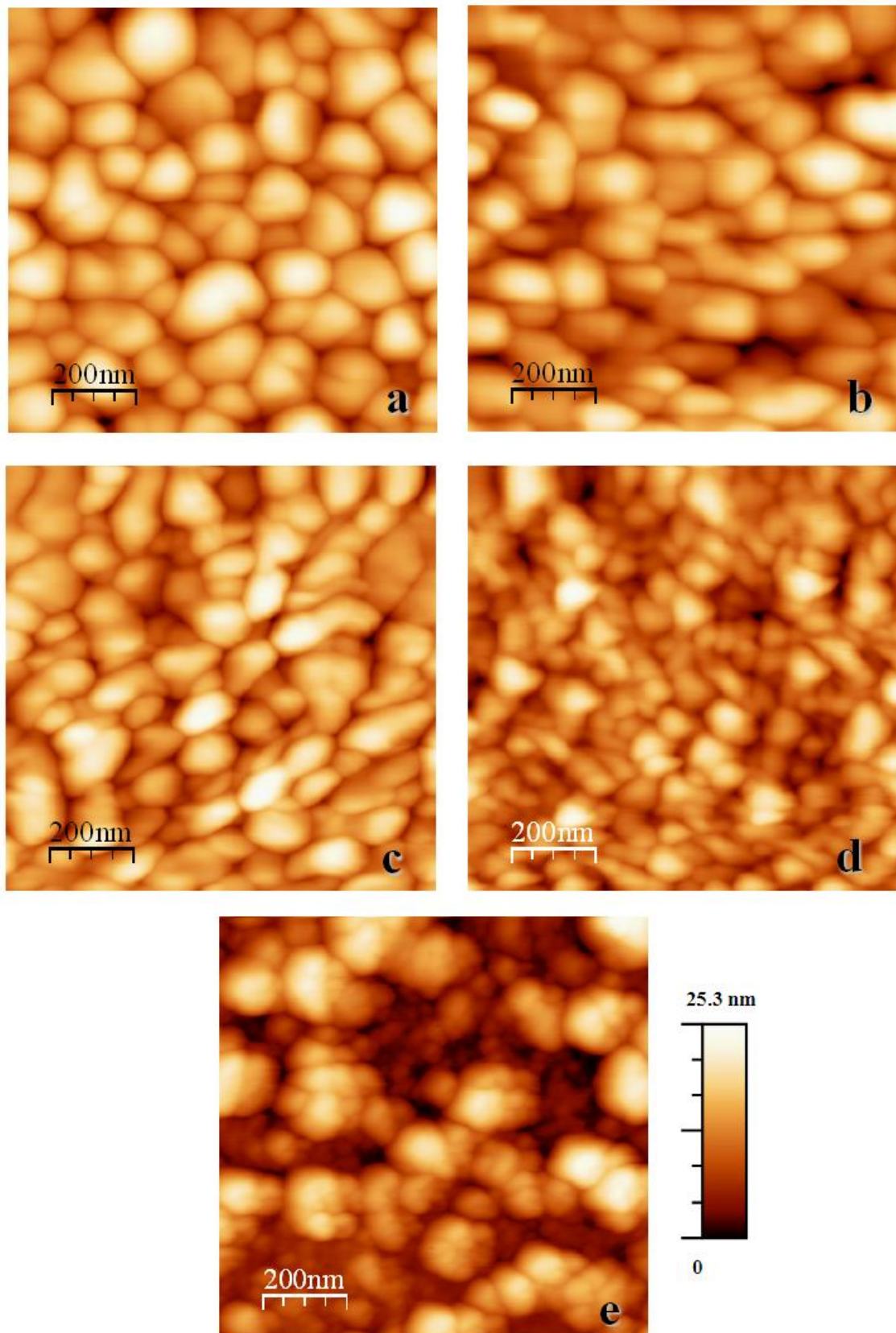


Figura 3.8. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PbTiO₃ obtenidas a partir de disoluciones diluidas en propanodiol con concentraciones: a) 0.30 M; b) 0.20 M; c) 0.15 M; d) 0.10 M; e) 0.05 M

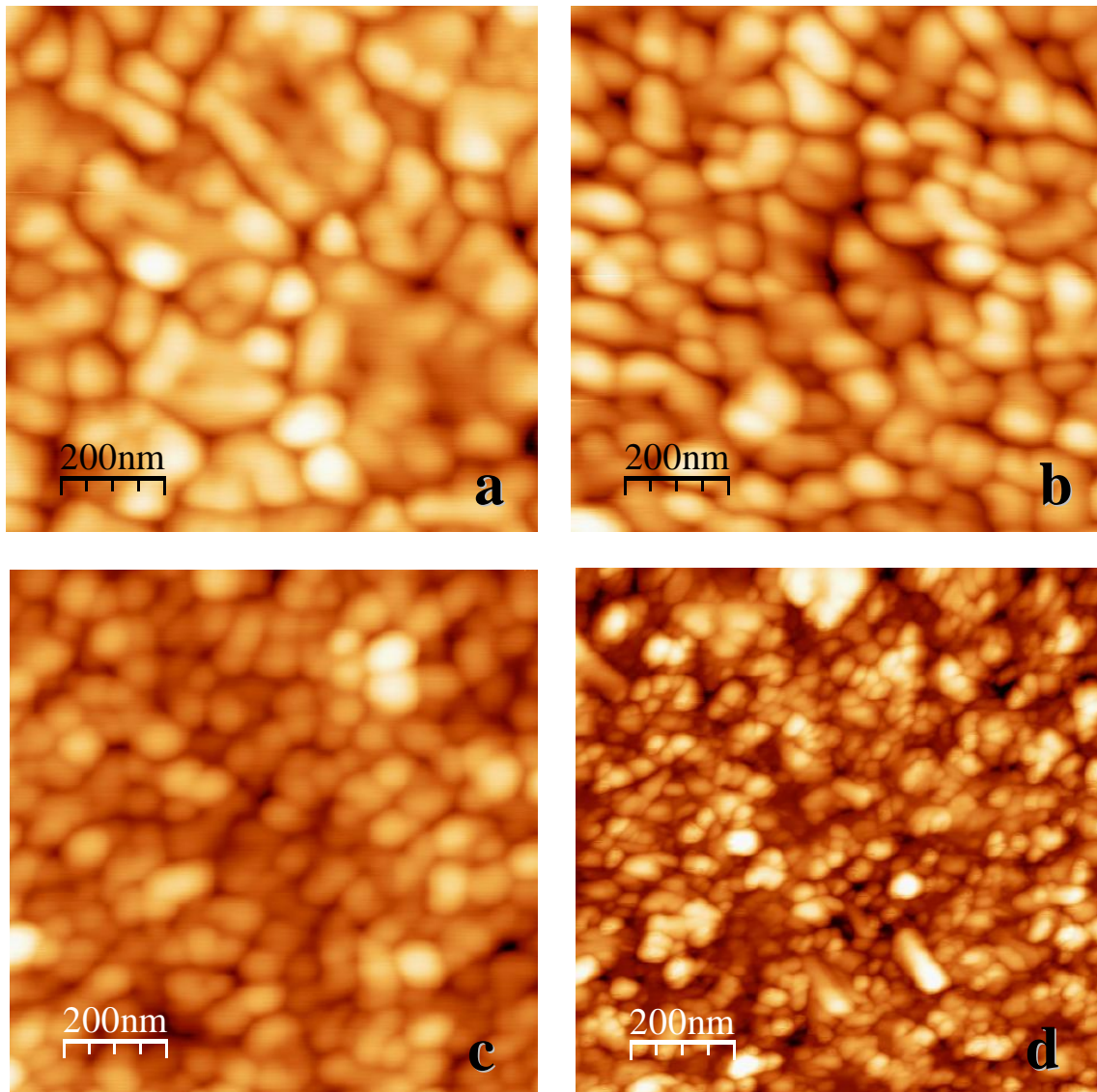


Figura 3.9. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir de disoluciones diluidas en agua con concentraciones: a) 0.30 M; b) 0.20 M; c) 0.10 M; d) 0.05 M

En el caso de las láminas diluidas en etilhexanol (Figura 3.10), los recubrimientos empiezan a ser discontinuos para las láminas obtenidas con disoluciones de 0.1 M (Figura 3.10.c). Las láminas continuas que mostramos tienen espesores similares (Figuras 3.10.a y b) de 24 y 19 nm, respectivamente, y, por tanto, presentan tamaños de grano parecidos, como se puede observar. La disminución de la concentración de la disolución precursora da lugar a recubrimientos que son cada vez más incompletos (Figuras 3.10.c y d), dejando amplias áreas de sustrato desnudas para los depósitos correspondientes a la dilución de 0.025 M (Figura 3.10.e).

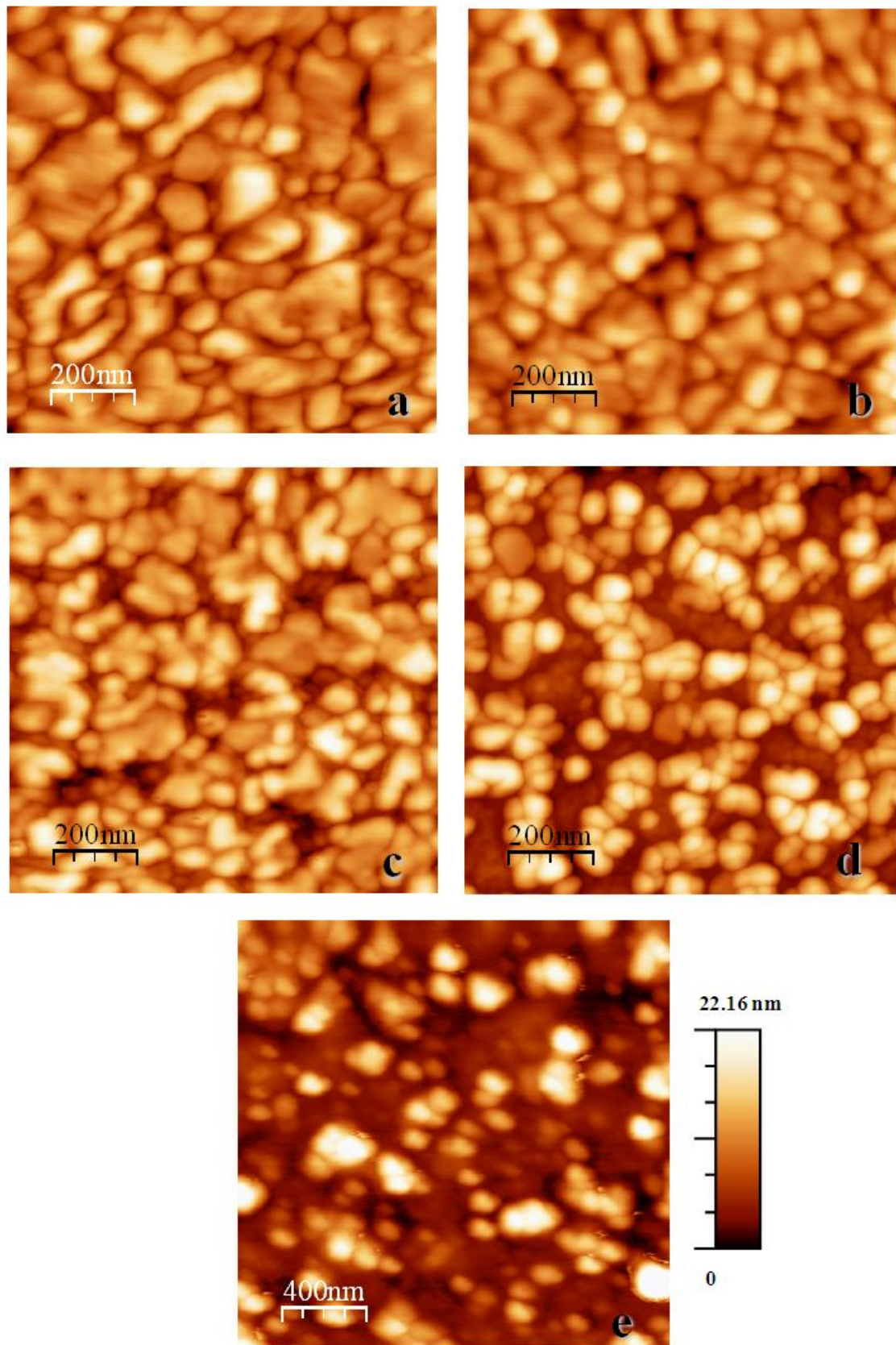


Figura 3.10. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir de disoluciones diluidas en etilhexanol con concentraciones: a) 0.20 M; b) 0.15 M; c) 0.10 M; d) 0.05 M; e) 0.025 M

Como ya se ha mencionado el tamaño de grano es mayor que el espesor en todos los casos, lo que corrobora el hecho de que los granos crecen en las tres dimensiones hasta que su tamaño es mayor que el espesor. A partir de entonces el crecimiento lateral es dominante dando lugar a los granos observados. Pero en cualquier caso la disminución del espesor parece ser un factor limitante del crecimiento de grano, ya que sus tamaños disminuyen para las láminas más delgadas. Además, y como predice el modelo sugerido por Miller y Lange [6], el cociente entre el tamaño de grano y el espesor marca la evolución de la microestructura y una disminución aún mayor del espesor, reduciendo en este caso la concentración de la disolución precursora, resulta en todos los casos estudiados en la ruptura de la continuidad, con la formación de estructuras más o menos aisladas. Por tanto podemos definir un espesor crítico, por debajo del cual las láminas depositadas no pueden mantener su continuidad.

La observación por microscopía de fuerzas de la continuidad de los recubrimientos puede no ser concluyente en algunos casos, sobre todo debido al carácter policristalino del electrodo de Pt que puede llegar a confundirse con los granos de la lámina de PbTiO_3 cuando nos encontramos en casos límite. Por ello se estudian por microscopía electrónica de transmisión secciones transversales de las láminas, cuyos resultados para las láminas obtenidas a partir de disoluciones diluidas en propanodiol o agua se muestran en las figuras 3.11-3.13. En todas las micrografías se indican las distintas capas de las que se compone el sustrato.

Las imágenes de la sección transversal de la figura 3.11. nos muestran una lámina continua, obtenida a partir de una disolución 0.1M diluida en propanodiol. El recubrimiento protector utilizado para la preparación de la muestra de microscopía electrónica de transmisión está señalado en las micrografías. El efecto del haz de iones sobre esta capa es visible, con una capa externa completamente amorfizada, que sólo presenta un aspecto de recubrimiento libre de daños cerca de la lámina de PT. Volviendo al aspecto de esta lámina, se observan pequeñas inhomogeneidades del espesor con valores entre 12-21 nm, que están cercanos a la valor promedio de 18 nm obtenido por elipsometría (Tabla 3.2). El contraste obtenido no permite una distinción precisa entre granos en este caso. Una mayor dilución de la disolución precursora nos lleva a espesores por debajo del crítico, como se puede observar en el recubrimiento incompleto mostrado en las micrografías de la figura 3.12 y que ya se había observado en el estudio de su superficie (Figura 3.8.e). El tamaño lateral de los granos observado en estas secciones transversales está cerca de ≈ 80 nm, similar a los observados en la

imagen de microscopía de fuerzas de la superficie (Figura 3.8.e). La elipsometría también es sensible a esta desaparición de la continuidad, como indica la disminución del valor calculado de densidad para esta lámina (Tabla 3.2). El espesor obtenido por esta técnica (9 nm) representa entonces un promedio entre zonas sin recubrir y estructuras de ~20 nm de espesor.

Las imágenes de la sección transversal de la lámina obtenida a partir de una disolución diluida en agua con concentración 0.05 M (Figura 3.13) nos muestran una lámina discontinua, con estructuras aisladas de ≈ 50 -110 nm de tamaño lateral y ≈ 15 -20 nm de altura. En este caso la observación de la topografía de la superficie no es tan concluyente (Figura 3.9.d) como para determinar con claridad la continuidad de la lámina y se hace necesario recurrir a la observación de las secciones transversales. La altura observada de las estructuras es mayor que los 13 nm de espesor calculados a partir de las medidas de elipsometría (Tabla 3.2), ya que este valor es un promedio sobre zonas sin recubrimiento. Por tanto, en el caso de láminas discontinuas el estudio por microscopía de las secciones transversales nos da información de las estructuras aisladas que complementa la obtenida por otras técnicas de caracterización no locales, como la elipsometría.

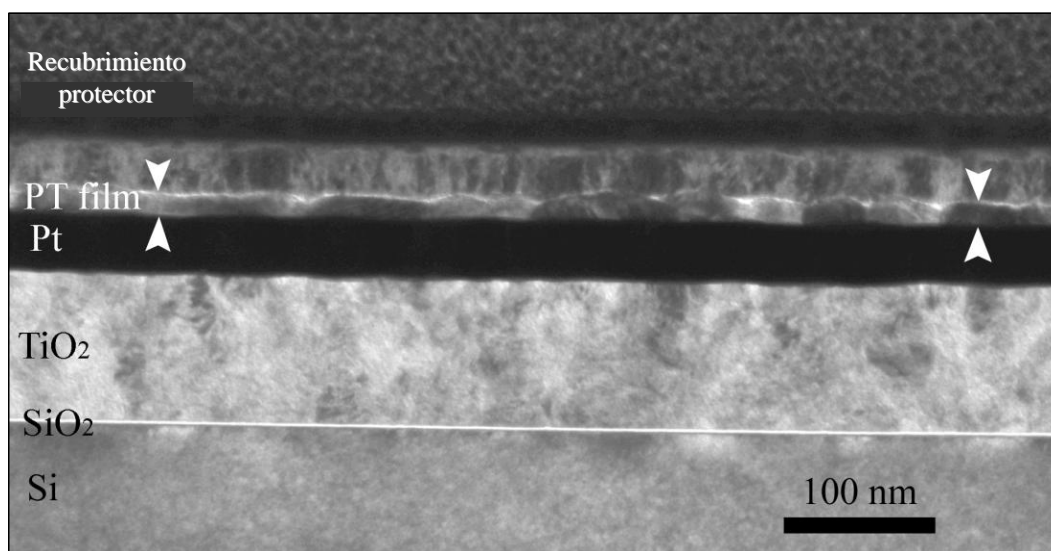


Figura 3.11. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución diluida en propanodiol con concentración 0.10 M

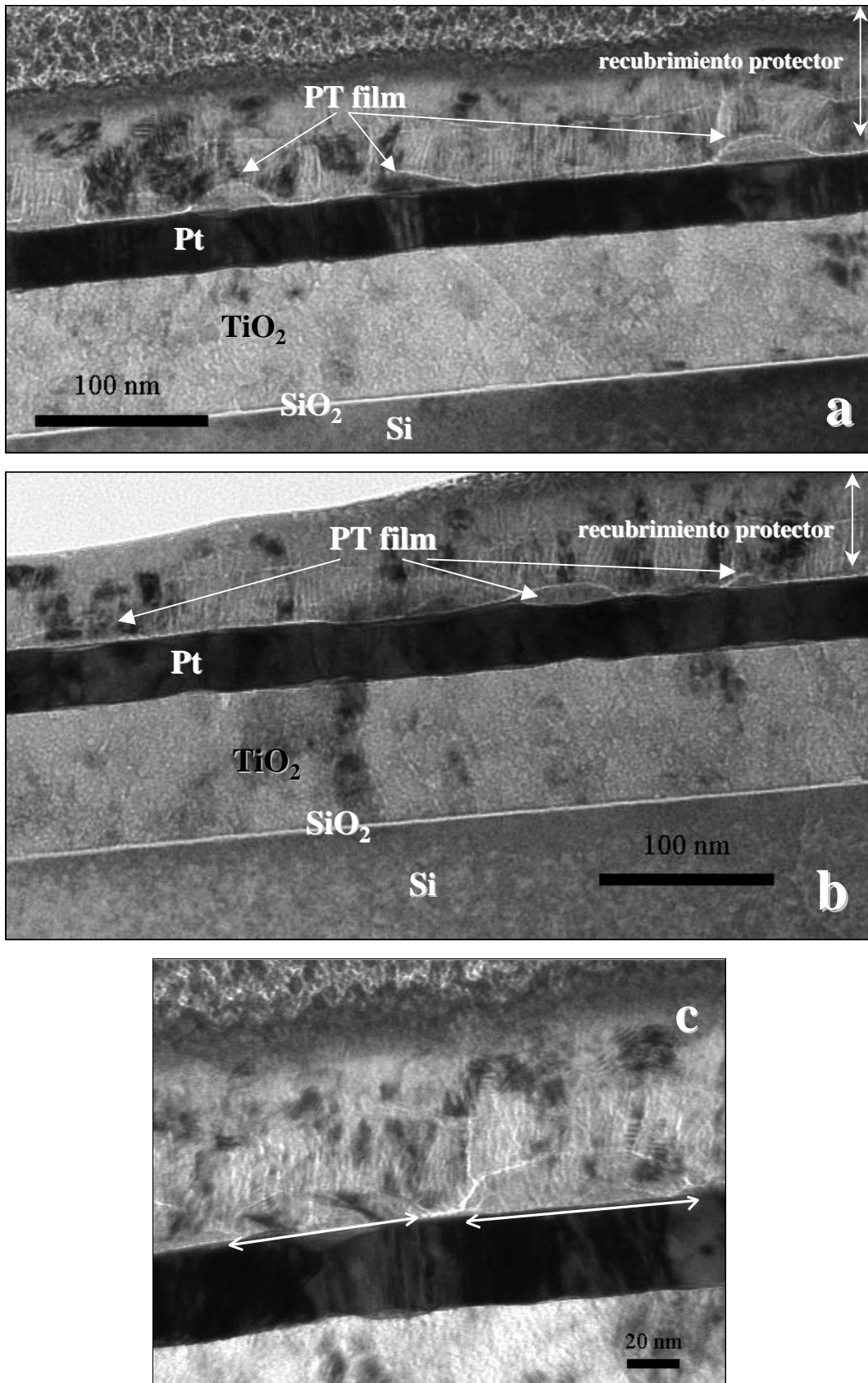


Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de secciones transversales de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución diluida en propanodiol con concentración 0.05 M

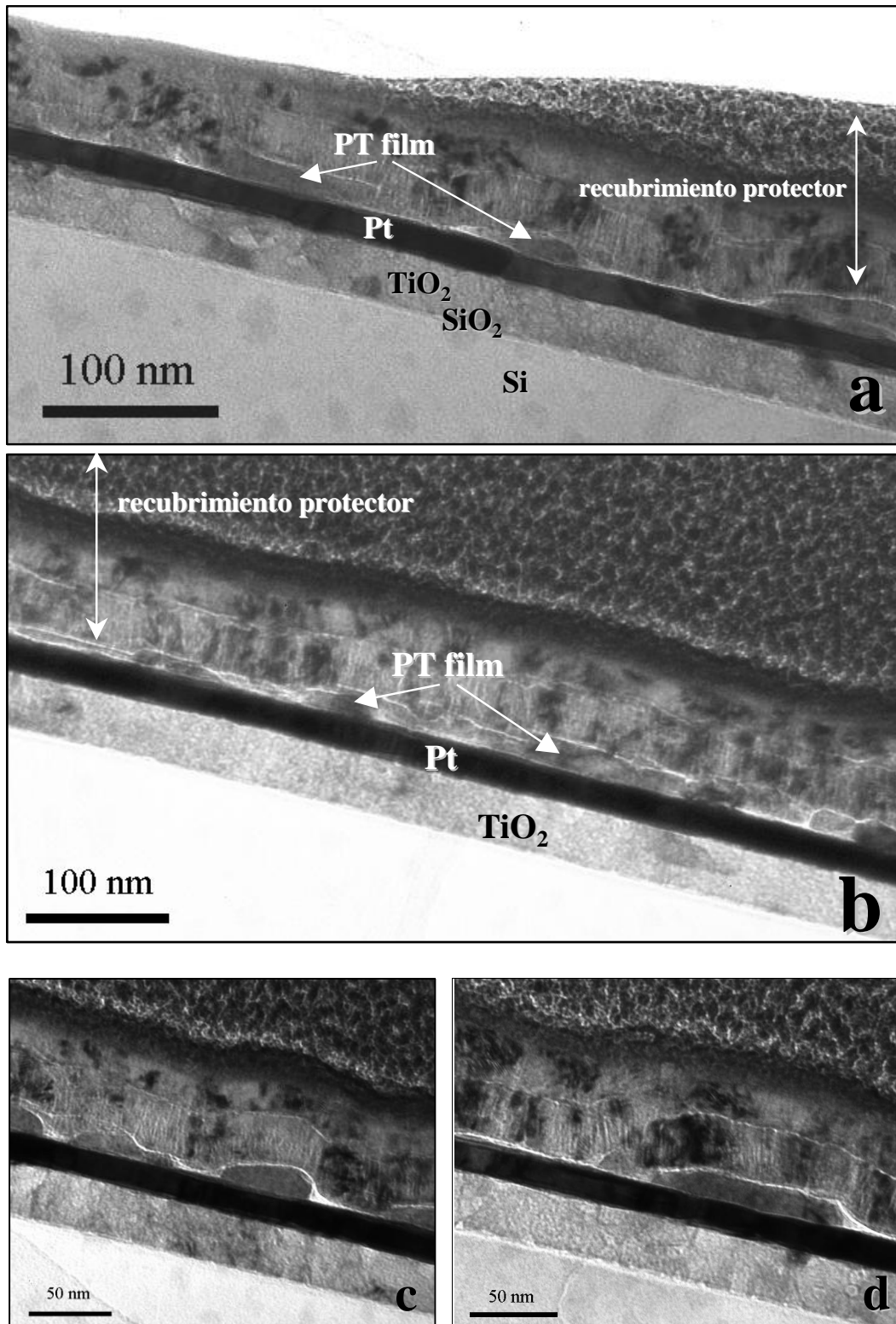


Figura 3.13. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de secciones transversales de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución diluida en agua con concentración 0.05 M

3. Espesor crítico de las láminas ultradelgadas continuas

Como ya hemos mencionado, basado en observaciones anteriores en láminas con espesores reducidos, se ha propuesto un modelo que predice que por encima de un determinado cociente entre el tamaño de grano y el espesor se desarrolla una inestabilidad microestructural que lleva a la pérdida de la continuidad de las láminas depositadas [6]. Por tanto, para una serie de láminas con espesores decrecientes podemos definir el espesor crítico por debajo del cuál no conseguimos un recubrimiento completo del sustrato. De los resultados obtenidos en la sección anterior podemos deducir dichos espesores críticos para las series de láminas estudiadas, y las representamos en la figura 3.14.

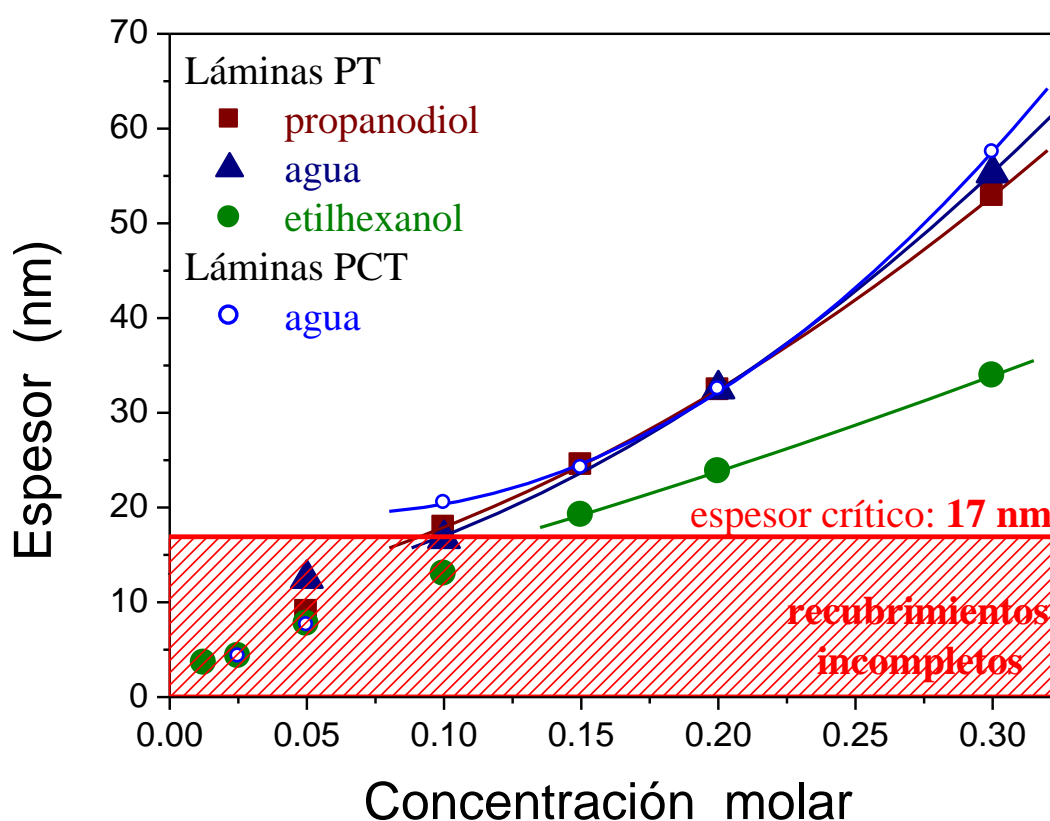


Figura 3.14. Evolución del espesor de las láminas de PT y PCT en función de la concentración de la disolución precursora cuando se usan diferentes diluyentes.

La figura indica los depósitos que resultan en recubrimientos incompletos

Como se puede observar en todos los casos, la evolución del espesor de la lámina con la concentración de la disolución precursora sigue una tendencia que se rompe al alcanzar el espesor crítico. La pérdida de continuidad hace que los valores calculados para el espesor sean en realidad un promedio entre zonas recubiertas y no recubiertas con lámina. En todos los casos estudiados hasta ahora, parece que el espesor crítico se sitúa alrededor de los 17 nm. Como ya se ha discutido en el apartado anterior, hay que notar que el uso del etilhexanol como diluyente da lugar a láminas de menor espesor para una concentración de la disolución precursora dada, lo que hace de este disolvente una excelente opción para preparar láminas ultradelgadas del menor espesor posible y será el diluyente elegido para la preparación de láminas en la mayoría de los estudios presentados en esta memoria.

Para poder preparar láminas continuas más delgadas, debemos buscar la forma de reducir el espesor crítico. La reducción del espesor conlleva en muchos casos llegar a la situación en la que los granos alcanzan fácilmente dimensiones parecidas al espesor de la lámina durante el proceso de cristalización. El crecimiento de estos granos estará restringido al plano de la lámina, dando lugar a una configuración de granos con dimensiones laterales (G) mucho mayores que su espesor (e) (Figura 3.15.a). Pero conforme el espesor se reduce respecto al tamaño de grano, el proceso de crecimiento del grano queda estancado, y la energía del sistema se reduce entonces gracias al redondeado de los bordes de las fronteras de grano, aumentando su superficie libre (Figura 3.15.b). Este proceso se puede describir con el ángulo ψ , que va disminuyendo desde su valor inicial π . Esto se refleja en un aumento de la rugosidad de la lámina. Para espesores aún menores, esta tendencia hace que en la frontera entre dos granos el espesor caiga casi hasta cero (Figura 3.15.c). Esto da lugar a una disminución de la homogeneidad del espesor en la lámina. Para describir esta nueva situación se usa el ángulo θ , que cumple la relación: $\theta + \psi/2 = \pi/2$. Cuando el cociente entre el tamaño de grano y el espesor superan un valor crítico, los granos se separan y forman estructuras aisladas (Figura 3.15.d). Este modelo se ha confirmado con observaciones de láminas de óxidos con espesores por debajo de esos valores críticos y que pierden su continuidad al ser sometidos a un proceso de crecimiento de grano a temperaturas de cristalización mayores [8-12]. En conclusión, para que esta pérdida de la continuidad de la lámina se produzca para espesores críticos menores, es necesario entonces reducir el tamaño de grano.

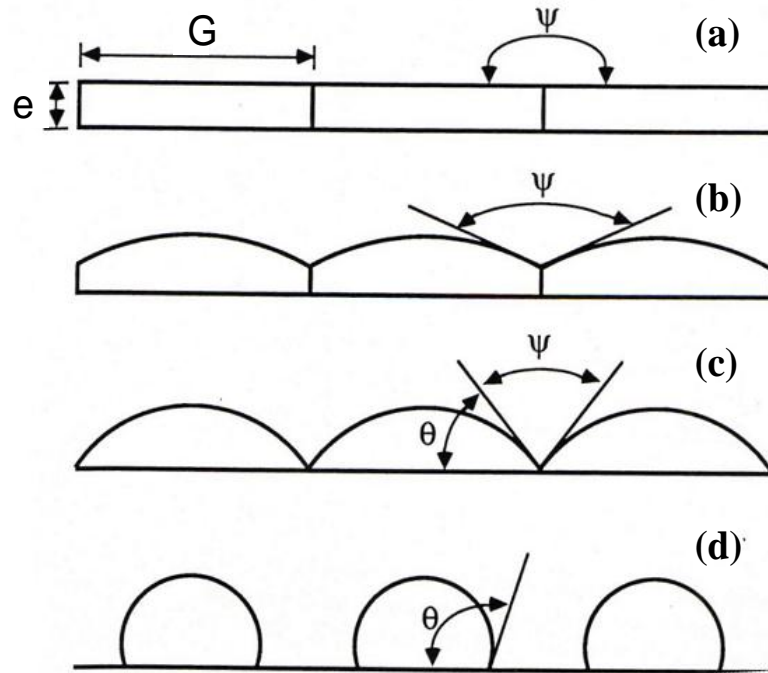


Figura 3.15. Proceso del paso de una lámina continua (a) a un recubrimiento incompleto (d), pasando por estadios intermedios de redondeado progresivo de los granos (c) y (d) para aumentar su superficie. Reproducido de [6]

3.1. Efecto de las condiciones de cristalización de las láminas

El control del tamaño de grano en un material policristalino se suele llevar a cabo a través de la variación de los parámetros de preparación de las láminas. Una disminución de la temperatura de cristalización debe conducir a una disminución del tamaño de grano, y, según nuestra hipótesis, a un menor espesor crítico por debajo del cual la lámina se hace discontinua. En los apartados anteriores hemos demostrado que las láminas obtenidas a partir de disoluciones con concentraciones 0.1 M son continuas, pero siempre y cuando la temperatura de cristalización sea 650°C , porque si ésta se aumenta a 800°C , además de obtener un tamaño de grano mayor, el recubrimiento deja de ser continuo como demuestra la figura 3.16 en la que se comparan ambas láminas. La imagen de topografía de la superficie obtenida por microscopía de fuerzas (Figura 3.16.a. y d.) no nos permite discernir si el recubrimiento es completo o no, debido al carácter policristalino del electrodo de Pt sobre el que se deposita la lámina. Pero el

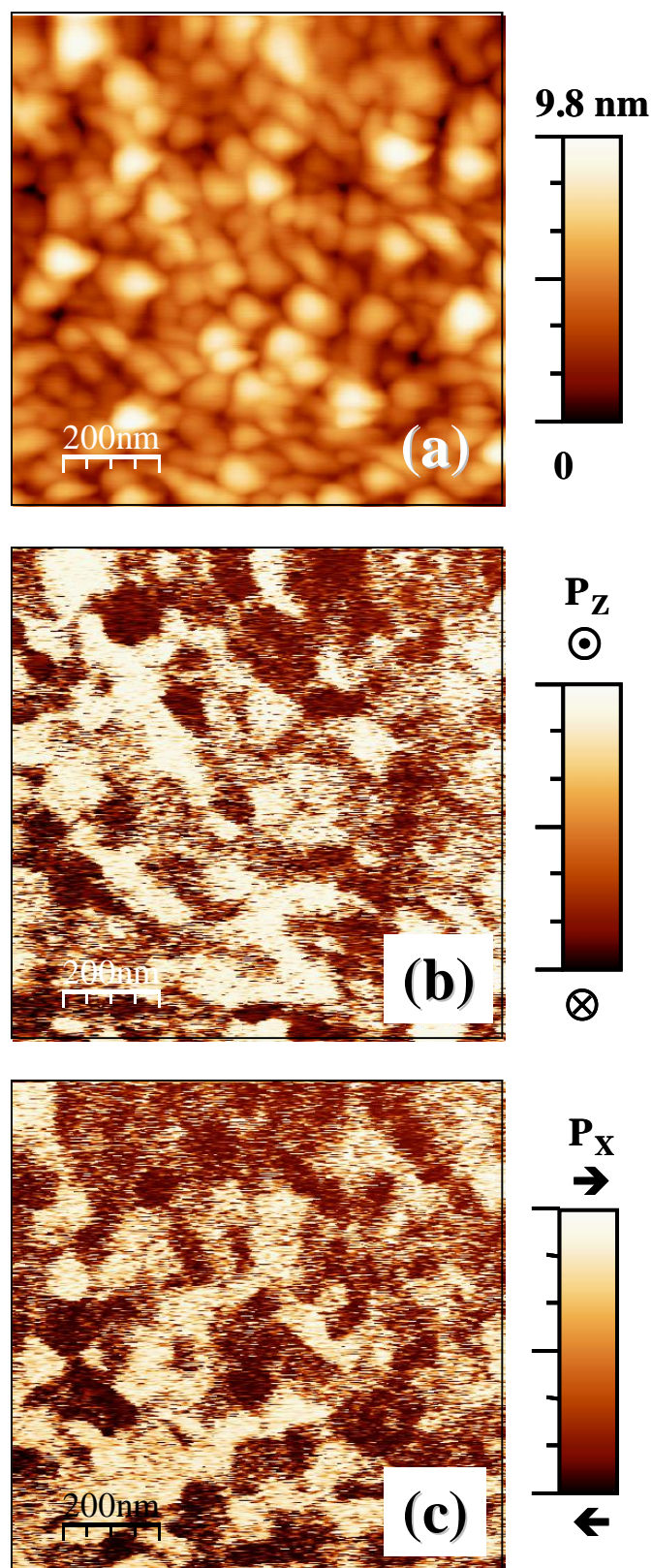


Figura 3.16. Imágenes de una lámina obtenida a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M cristalizada a 650°C : (a) Imagen de topografía; (b) de fase de piezorespuesta fuera del plano y (c) en el plano de la lámina.

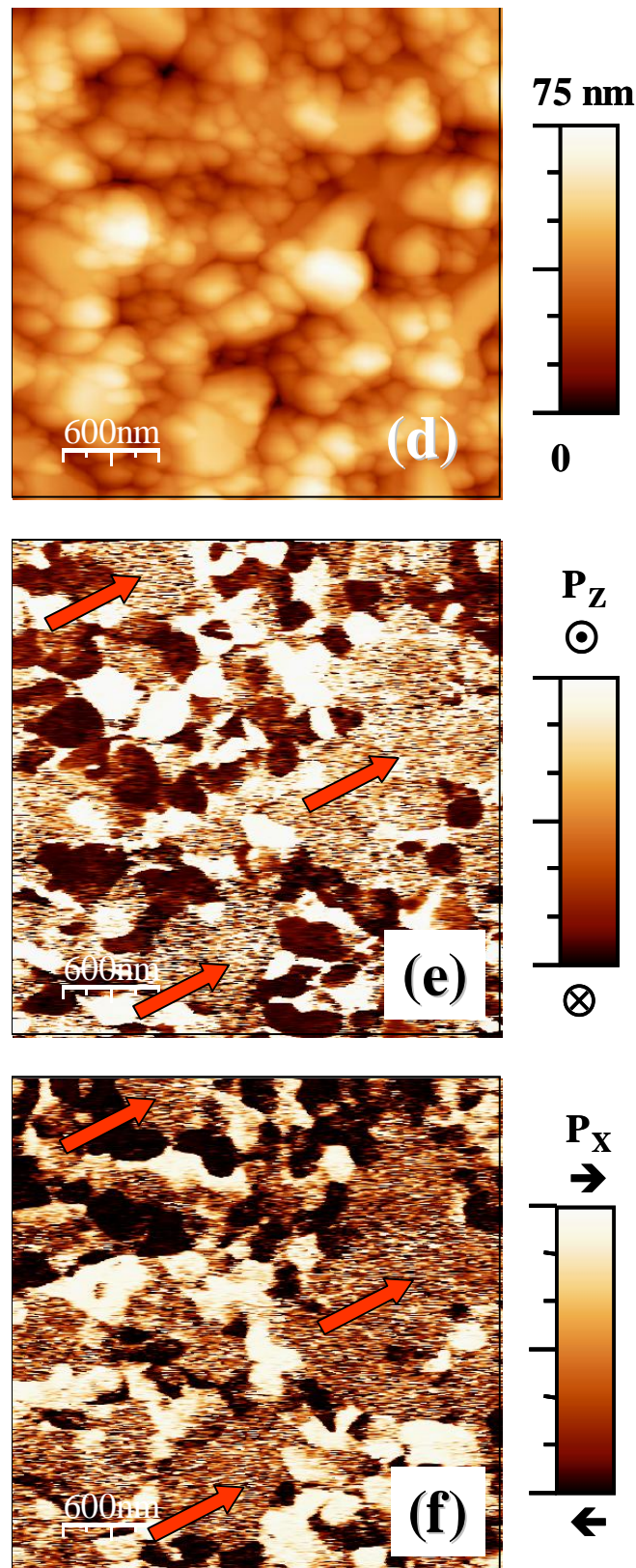


Figura 3.16. Imágenes de una lámina obtenida a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M cristalizada a 800°C : (d) Imagen de topografía; (e) de fase de piezorespuesta fuera del plano y (f) en el plano de la lámina.

modo piezorespuesta revela las zonas que presentan polarización dentro o fuera del plano (Figuras 3.16.b y c, respectivamente). Cuando hay zonas que no presentan ninguna respuesta piezoeléctrica a la aplicación del campo eléctrico se identifican como zonas sin lámina (regiones marcadas con flechas en las figuras 3.16.e. y f.).

Para estudiar el efecto de la temperatura de cristalización, se prepararon una serie de láminas a partir de una disolución de concentración 0.1 M, cristalizadas a 650°C, 550°C y 450°C. Los diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de las láminas resultantes se pueden ver en la figura 3.17. Todas las reflexiones de la fase perovskita del PbTiO_3 han sido marcadas en la figura, además de las 111 y 200 del electrodo inferior de Pt. Se observa que mientras la lámina cristalizada a 650°C sólo muestra reflexiones de la fase perovskita, la obtenida a 550°C contiene un pico que se relaciona con la reflexión principal de la fase pirocloro no ferroeléctrica del PbTiO_3 .

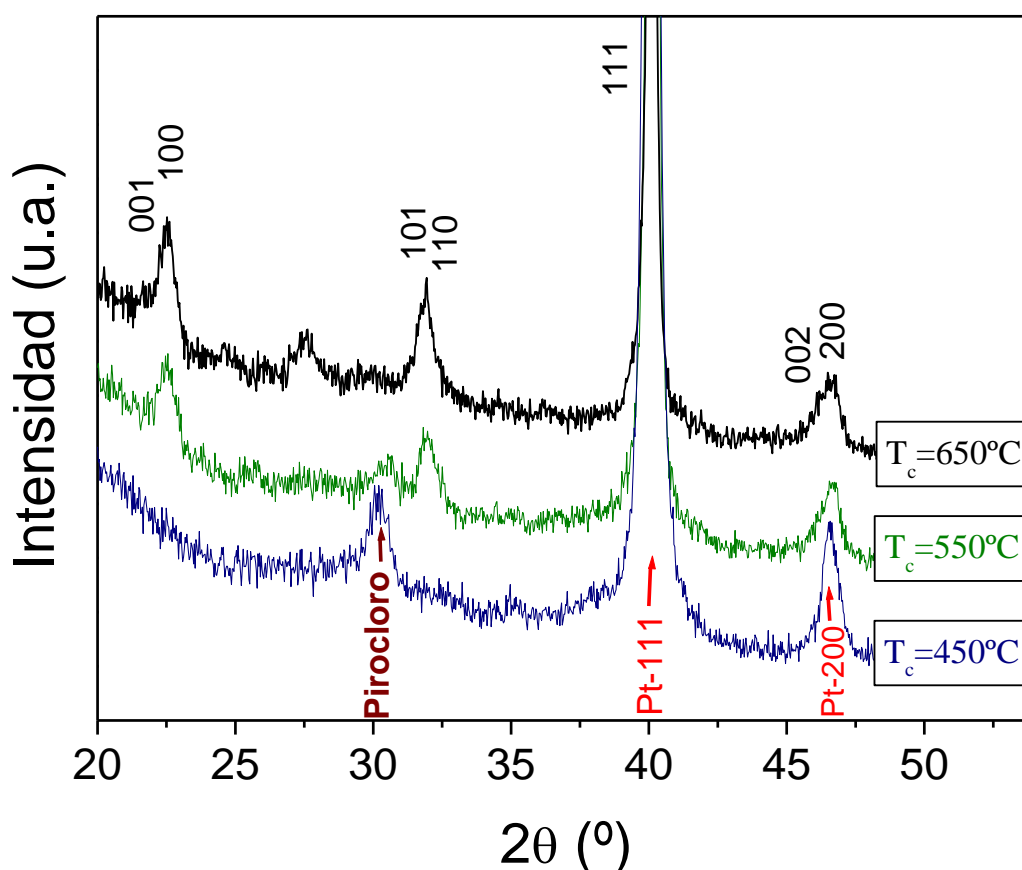


Figura 3.17. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de láminas obtenidas a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M, y cristalizadas a diferentes temperaturas (T_c)

La reducción de la temperatura de cristalización a 450°C hace que en la lámina obtenida sólo se obtengan reflexiones del electrodo de Pt y de esta fase pirocloro. Al analizar por microscopía de fuerzas la superficie de la lámina cristalizada a 550°C (Figura 3.18) encontramos que está formada por grandes rosetas, rodeadas de una fase de grano muy fino. Esta microestructura es típica de láminas con composiciones derivadas del PbTiO_3 que contienen una cierta cantidad de fase pirocloro. Las fases tipo pirocloro son estables a menor temperatura que las perovskitas, y suelen ser nanocrystalinas. En estudios previos de láminas que contienen ambas fases por microscopía electrónica de transmisión, se ha identificado como perovskita las estructuras tipo roseta y como pirocloro la fase de pequeño tamaño de grano que las rodea [7].

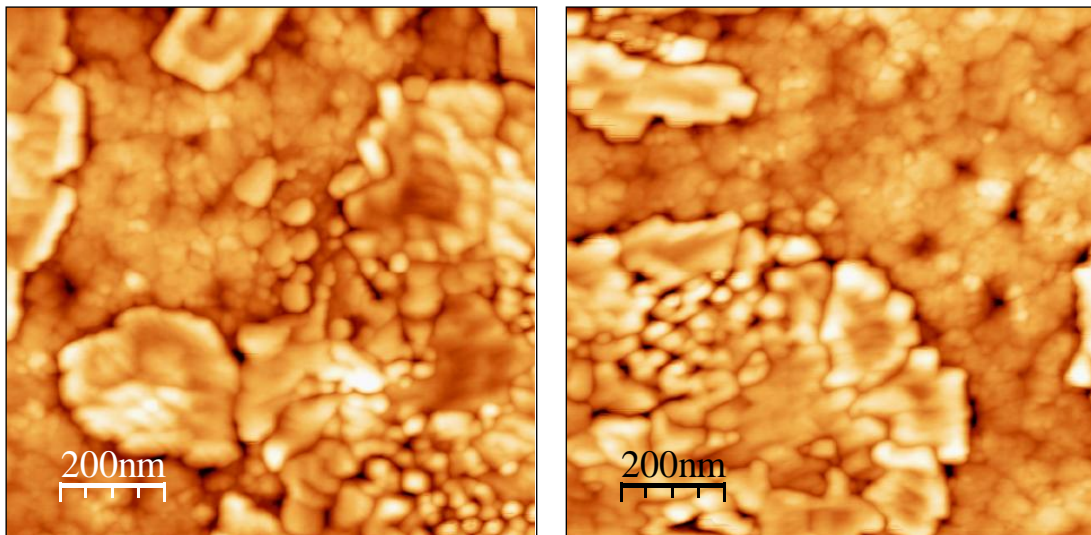


Figura 3.18. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de una lámina obtenida a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M y cristalizada a 550°C

En consecuencia, la reducción de la temperatura de cristalización por debajo de 650°C produce en nuestro caso un efecto no deseado: la aparición de segundas fases no ferroeléctricas que deterioran las propiedades de la lámina. Por tanto, para conseguir disminuir el tamaño de grano de las láminas tenemos que buscar otras alternativas. En este trabajo planteamos la manipulación de la química de los disolventes utilizados en la preparación de las láminas y que se analiza en el siguiente apartado.

3.2. Efectos del uso de dioles con diferente longitud de cadena de C en el proceso de síntesis

Estudios anteriores sobre láminas delgadas obtenidas a partir de disoluciones obtenidas por la ruta de los dioles sugieren que la variación de la longitud de la cadena de carbono del diol usado como disolvente en el proceso de síntesis tiene efectos significativos en el espesor [13] y el tamaño de grano de las láminas [14]. En concreto, la reducción del número de carbonos del diol utilizado conlleva una disminución del tamaño de grano. De acuerdo con nuestra hipótesis, esto nos permitiría controlar el espesor crítico por debajo del cual estas láminas se hacen discontinuas.

Para evaluar este efecto se prepararon láminas a partir de disoluciones de PbTiO_3 en las que se utilizaron dioles con cadenas de C de diferente longitud: 1,2 etanodiol y 1,5 pentanodiol, para compararlas con las preparadas con las láminas en las que se usó 1,3 propanodiol, y cuyos resultados se discuten en la sección 2.2. Al igual que éstas, las láminas obtenidas a partir de disoluciones sintetizadas con etanodiol y pentanodiol son monofásicas, como se deduce de los diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante mostrados en la figura 3.19. Las diferentes reflexiones están identificadas en la figura, incluyendo las que provienen del substrato. En este caso se observan el 111 de la capa de Pt, que tiene una contribución más importante para las láminas de menor espesor. En éstas últimas, la pequeña cantidad de material hace difícil la observación de reflexiones de la lámina. Además, y como en las otras series de láminas estudiadas, las reflexiones 001 y 002 de la fase perovskita no se observan, lo que se puede deber a la presencia de una orientación cristalográfica preferente en la lámina de PT. De nuevo, los pequeños espesores de las láminas hacen que todos los granos estén en contacto directo con el substrato. Este hecho puede explicar la aparición de una cierta orientación cristalográfica preferente.

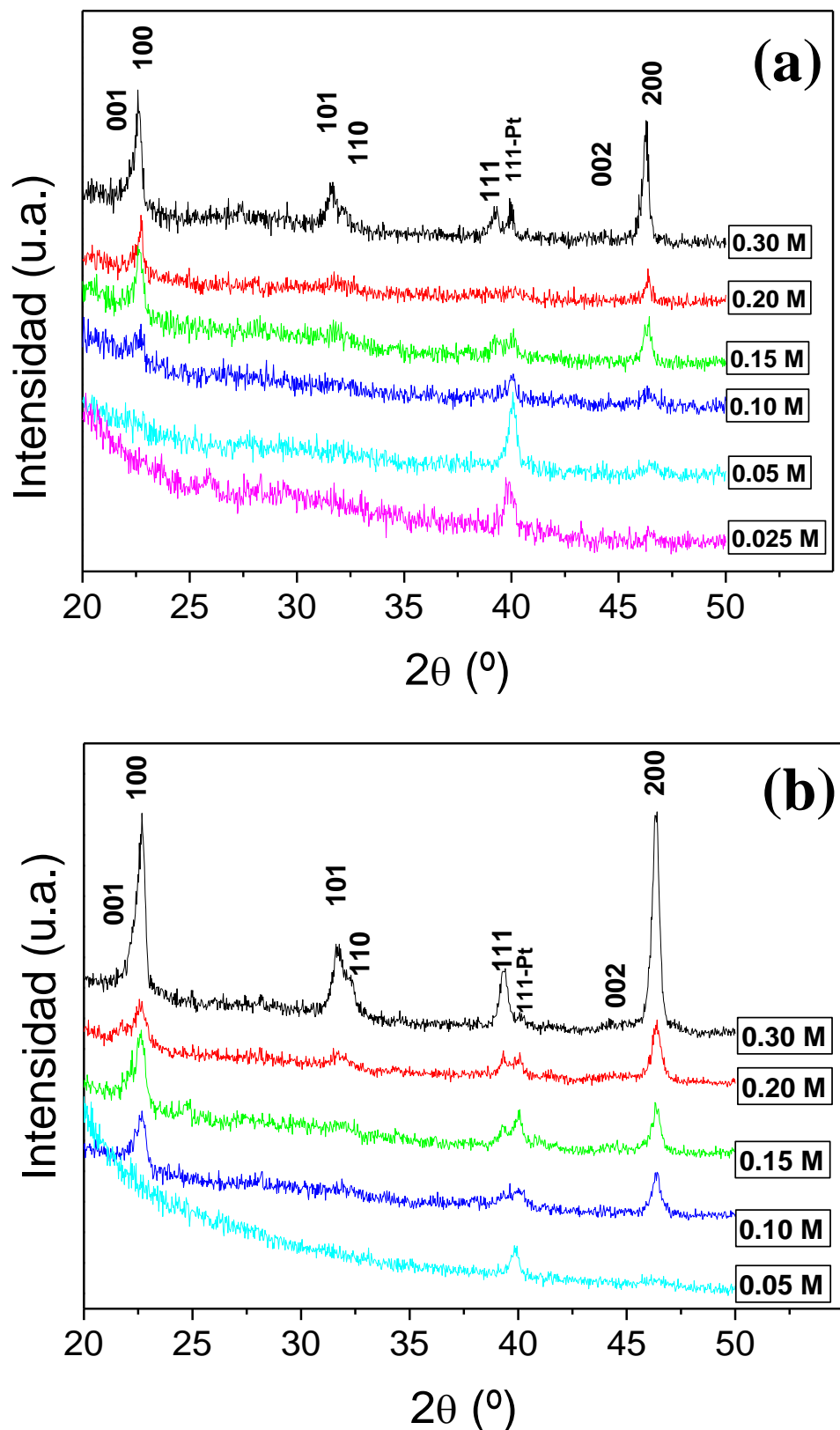


Figura 3.19. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de láminas obtenidas a partir de disoluciones de PbTiO_3 con diferentes concentraciones para cuya síntesis se utilizo (a) 1,2 etanodiol y (b) 1,5 pentanodiol.

3.2.1. Correlación entre el espesor de las láminas y la concentración de las disoluciones precursoras

Los espesores de las láminas, medidos por elipsometría espectroscópica, se recogen en las tablas 3.5 y 3.6. De manera similar a resultados anteriores, se observa una disminución del espesor con la concentración de la disolución. Los valores calculados de la densidad por debajo del 100% para las láminas obtenidas con pentanodiol se puede relaciona con una inhomogeneidad y pérdida de continuidad de estas láminas, que se estudiará en detalle con técnicas de microscopía.

La figura 3.20 muestra gráficamente la evolución de estos valores de espesor con la concentración de la disolución precursora utilizada, para las tres series de láminas preparadas con diferentes dioles. En contraste con los resultados publicados en [13], en los que se observa una disminución del espesor de la lámina con la reducción de la cadena de C del diol utilizado, en este trabajo no se observa una correlación clara entre ambos parámetros, con diferencias que se hacen insignificantes para las láminas más delgadas. Esto pone de relieve que en el caso de disoluciones muy diluidas, el parámetro que rige el espesor es principalmente la concentración de la disolución precursora.

| Concentración disolución precursora | espesor (nm) | densidad (%) |
|--|-----------------|-----------------|
| 0.30 M | 49 | 100 |
| 0.20 M | 30 | 100 |
| 0.15 M | 24 | 89 |
| 0.10 M | 15 | 86 |
| 0.05 M | 8.1 | 91 |
| 0.025 M | 3.7 | 79 |
| 0.0125 M | 3.0 | 92 |

Tabla 3.5. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir del depósito de disoluciones precursoras para cuya síntesis se ha utilizado 1,2 etanodiol

| Concentración disolución precursora | espesor (nm) | densidad (%) |
|-------------------------------------|--------------|--------------|
| 0.30 M | 43 | 89 |
| 0.20 M | 40 | 62 |
| 0.15 M | 25 | 65 |
| 0.10 M | 14 | 83 |
| 0.05 M | 8.0 | 92 |
| 0.025 M | 4.7 | 84 |
| 0.0125 M | 3.5 | 87 |

Tabla 3.6. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de PbTiO₃ obtenidas a partir del depósito de disoluciones precursoras para cuya síntesis se ha utilizado 1,5 pentanodiol

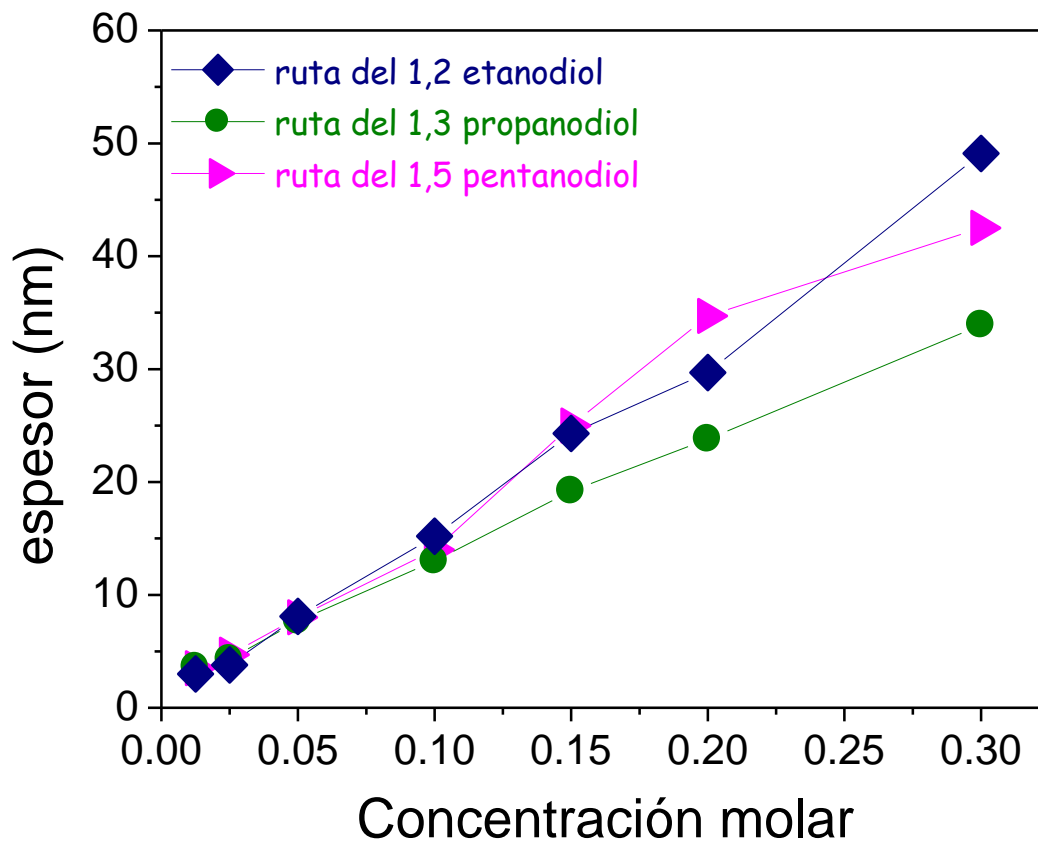


Figura 3.20. Evolución del espesor de las láminas PbTiO₃ con la concentración de la disolución precursora para cuya síntesis se han utilizado diferentes dioles: 1,2 etanodiol, 1,3 propanodiol y 1,5 pentanodiol

3.2.2. Evolución del tamaño de grano

Para mostrar el efecto del uso de diferentes tipos de diol sobre el tamaño de grano de las láminas, y, finalmente, sobre la continuidad de las mismas, se analizan las superficies de las láminas con microscopía de fuerzas. Las imágenes correspondientes a las láminas obtenidas usando propanodiol se encuentran en la figura 3.10. Las figuras 3.21 y 3.22 recogen las correspondientes a láminas preparadas a partir de disoluciones sintetizadas con etanodiol y propanodiol, respectivamente. Como en resultados anteriores, en todas ellas se observa una disminución inicial del tamaño de grano conforme el espesor de la lámina es menor, hasta que se empiezan a observar recubrimientos incompletos del substrato.

Los tamaños de grano de las láminas de la serie preparada con disoluciones sintetizadas con etanodiol (Figura 3.21) son en general menores que los de las otras dos series de muestras. Así, el tamaño de grano se reduce progresivamente desde los ≈ 80 -150 nm de diámetro en la lámina más gruesa (Figura 3.21.a) hasta los ≈ 40 -100 nm en la lámina de 15 nm de espesor (Figura 3.21.c). Una disminución mayor de la concentración de la disolución (0.05M) da lugar a láminas que empiezan a presentar un recubrimiento incompleto del substrato (Figura 3.21.d), hasta dar lugar a estructuras aisladas para la lámina obtenidas a partir de una disolución 0.025 M (Figura 3.21.e).

La aparición de recubrimientos incompletos del substrato ya se observa para láminas obtenidas a partir de disoluciones 0.15 M cuando se usa en la síntesis pentanodiol (Figura 3.22.b). El tamaño de grano es mayor en este serie: ≈ 125 -250 nm para la lámina con 40 nm de espesor (Figura 3.22.a). Progresivamente, conforme se disminuye la concentración de la disolución precursora, la regiones de Pt sin recubrimiento van siendo mayores. Un análisis más completo de la continuidad de las láminas, comparando las tres series obtenidas con diferentes dioles, se realizó a través de la observación de secciones transversales por microscopía electrónica de transmisión y que se presentará en la próxima sección.

De los resultados mostrados se puede deducir que el aumento de la longitud de la cadena de C del diol utilizado durante la síntesis de la disolución precursora conduce a láminas con mayor tamaño de grano, para las mismas condiciones de preparación, y que esto tiene un efecto importante sobre la aparición de discontinuidades en las mismas.

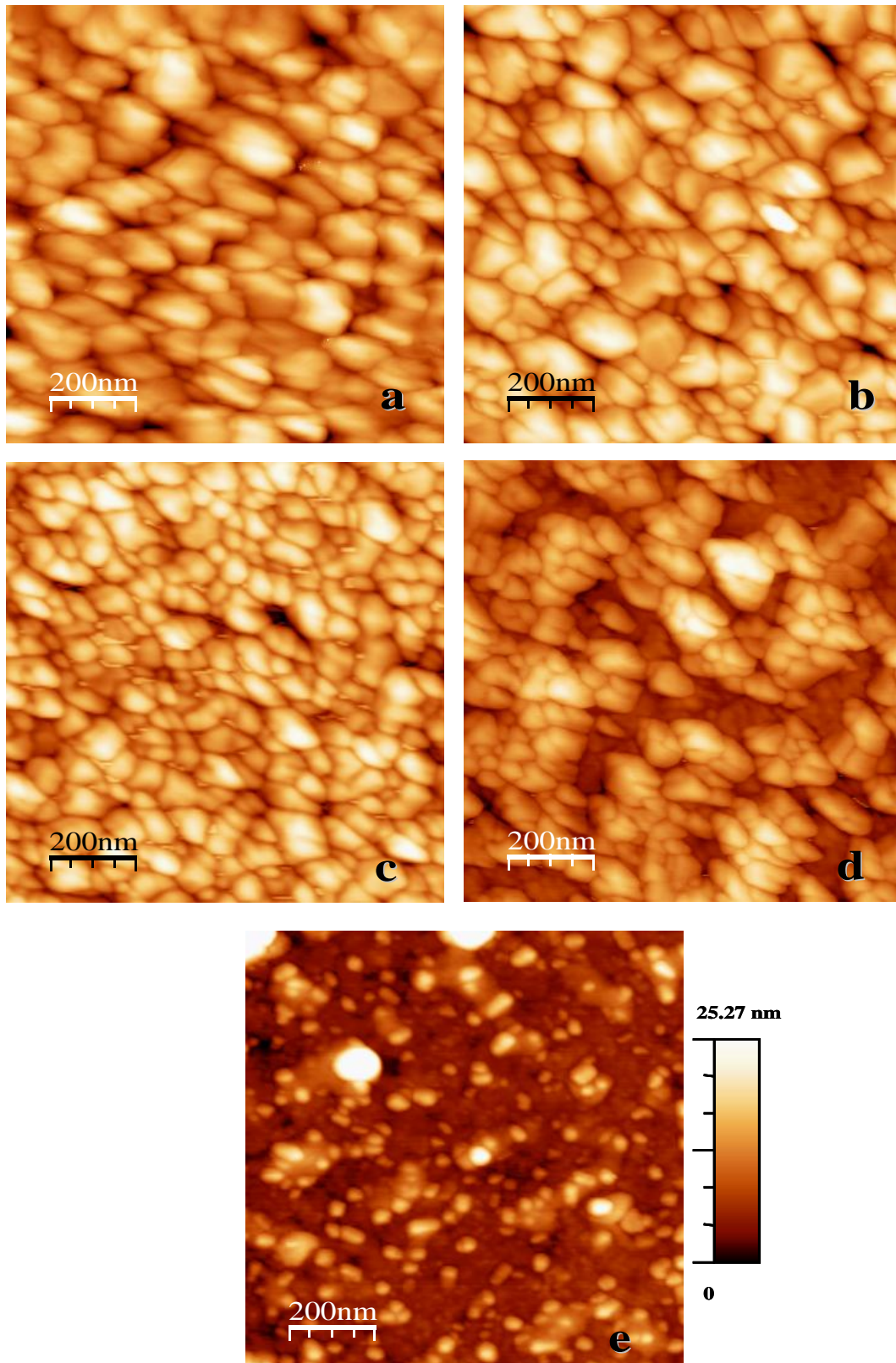


Figura 3.21. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir de disoluciones sintetizadas usando 1,2 etanodiol y diluidas en etilhexanol con concentraciones: a) 0.20 M; b) 0.15 M; c) 0.10 M; d) 0.05 M; e) 0.025 M

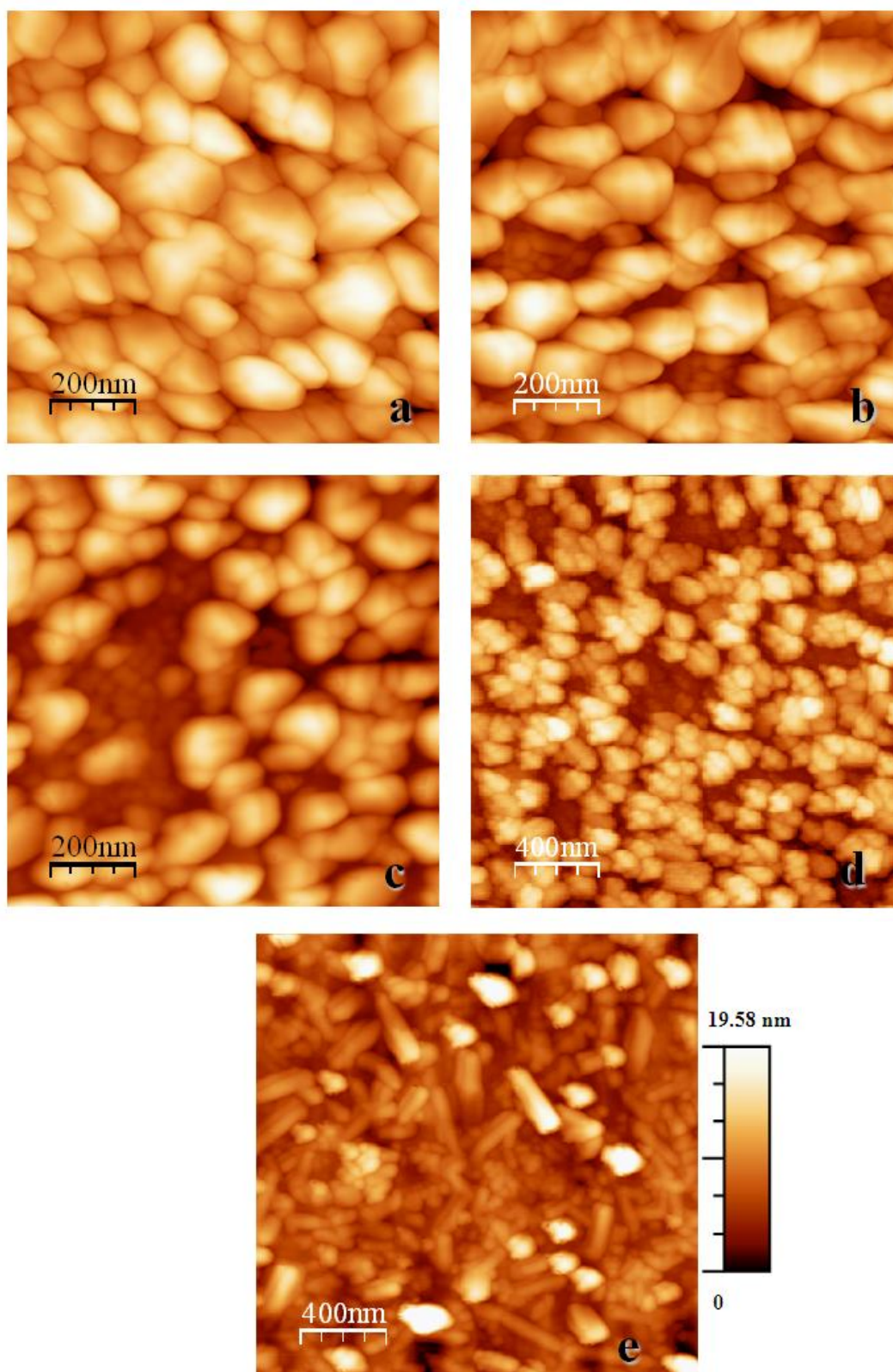


Figura 3.22. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PbTiO₃ obtenidas a partir de disoluciones sintetizadas usando 1,5 pentanodiol y n-hexanol con concentraciones: a) 0.20 M; b) 0.15 M; c) 0.10 M; d) 0.05 M; e) 0.025 M

3.2.3. Análisis del comportamiento de las disoluciones precursoras utilizadas y su relación con el tamaño de grano de las láminas

En los apartados anteriores se ha demostrado el efecto de la química de las disoluciones en el espesor y en el tamaño de grano de las láminas obtenidas a partir de ellas. Pero los mecanismos que gobiernan estos efectos no están claros. Por ello se ha realizado un estudio por la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS, del inglés Dynamic Light Scattering) de las disoluciones, comparando los tamaños de coloide para diferentes tiempos después de su preparación. La evolución con el tiempo de las disoluciones preparadas usando diferentes dioles puede proporcionar datos que sirvan para explicar las microestructuras de las láminas obtenidas a partir de ellas.

Para este estudio se seleccionan disoluciones diluidas en etilhexanol con concentraciones 0.1 M, y se caracteriza la evolución de sus características con el tiempo. La función de distribución de los radios hidrodinámicos de los coloides, obtenida a partir de la intensidad de luz dispersada en la disolución, nos permite estudiar los tamaños de coloide presentes en las distintas disoluciones. En este estudio se toman los valores medios de radio hidrodinámico de los picos que aparecen en la función de distribución. Hay que señalar que, dado que los coloides de mayor tamaño dispersan más la luz, no hay una correlación directa entre el número de coloides de un tamaño y la altura del pico analizado. Normalmente, a pesar de la alta intensidad observada para radios hidrodinámicos altos en la función de distribución, la proporción de estos coloides se estima que está por debajo del 1%. Dada la dificultad de cuantificar estos valores, las diferencias en las intensidades de los picos de la función de distribución sólo serán analizados cualitativamente.

La evolución temporal de las funciones de distribución de radios hidrodinámicos de la disolución preparada usando 1,2 etanodiol como disolvente durante la síntesis se muestran en la figura 3.23, y los valores medios obtenidos de los dos picos observados se recogen en la tabla 3.1. Se puede apreciar un incremento del tamaño de los coloides de mayor tamaño a partir de los 15 días, acompañados de un ensanchamiento del pico correspondiente. Esto indica que con el paso del tiempo los procesos de hidrólisis y condensación se activan, y empiezan a formar cadenas poliméricas cada vez más largas.

Este fenómeno es más efectivo en los coloides de mayor tamaño de acuerdo con los resultados. El final de este proceso es la transformación de este sol en gel. De hecho, hemos observado la gelación tras periodos prolongados de tiempo de las disoluciones preparadas usando 1,2 etanodiol. La ruta de los dioles es utilizada porque su uso da lugar a compuestos glicolados, por medio de un intercambio de los radicales alcohol con los precursores organometálicos utilizados. Los compuestos glicolados son más resistentes a la hidrólisis y permiten la manipulación de las disoluciones en aire, lo que no es posible usando otras rutas. Un segundo efecto de los dioles es el efecto de entrecruzamiento que se produce, que también protege contra la hidrólisis, y que, por ejemplo, posibilita generar láminas de mayor espesor con un solo depósito sin grietas. En el caso de dioles de cadena corta, este efecto es menos efectivo, y con el paso del tiempo es posible que la hidrólisis y condensación se favorezcan, y al final la gelación tiene lugar.

La evolución de los tamaños de coloide en las disoluciones obtenidas usando 1,5 pentanodiol, sin embargo, presenta una tendencia a disminuir en lo que respecta a los de mayor tamaño (Figura 3.23 y Tabla 3.2). Sólo el dato correspondiente a la evolución después de 4 meses presenta una función de distribución de radios distinta, con un valor elevado de radio para los coloides mayores. Hay que resaltar también el alto porcentaje de intensidad dispersada por los coloides de menor tamaño, que indica que en este caso la disolución tiende a contener una gran proporción de coloides de tamaños menores. Su tendencia con el tiempo no es a crecer, y en consecuencia estas disoluciones no gelan como las anteriores, sino que tienden a precipitar. En este caso hemos usado un diol de cadena larga, que parece facilitar el entrecruzamiento y la formación de coloides de menor tamaño. En el caso de las disoluciones para cuya preparación se ha usado un diol de cadena intermedia, 1,3 propanodiol, se observa una situación intermedia entre las dos descritas anteriormente (Figura 3.24 y Tabla 3.3). En promedio los tamaños de coloide no aumentan mucho con el tiempo, manteniéndose en valores intermedios a los observados para las dos disoluciones anteriores.

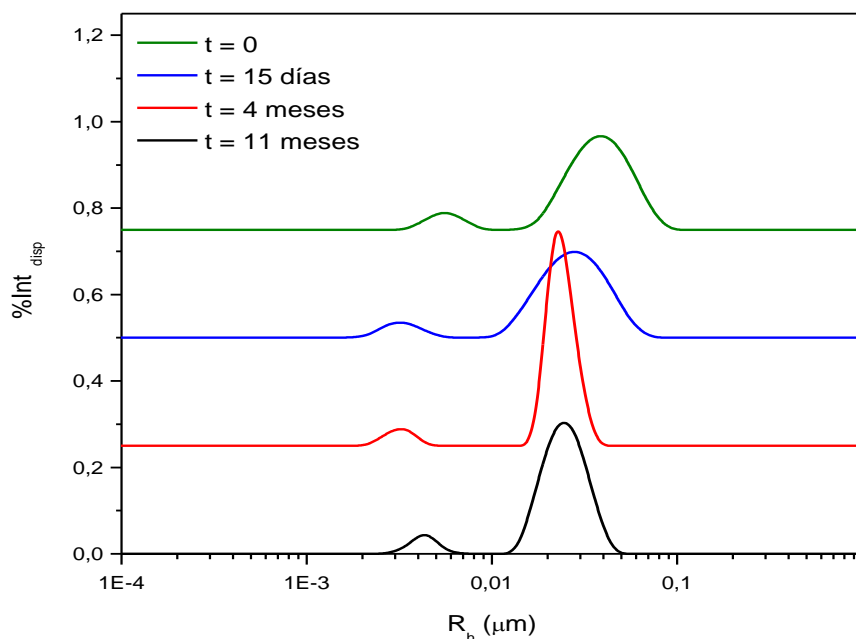


Figura 3.23. Función de distribución de radios hidrodinámicos (R_h) de una disolución de PbTiO₃ de concentración 0.1 M preparada usando 1,2 etanodiol.

| Tiempo | (R_h) ₁ (nm) | (R_h) ₂ (nm) |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 5 | 28 |
| 15 días | 4 | 27 |
| 4 meses | 4 | 33 |
| 11 meses | 6 | 45 |

Tabla 3.7. Evolución con el tiempo de los radios hidrodinámicos medios (R_h) obtenidos de las funciones de distribución para una disolución de PbTiO₃ de concentración 0.1 M preparada usando 1,2 etanodiol.

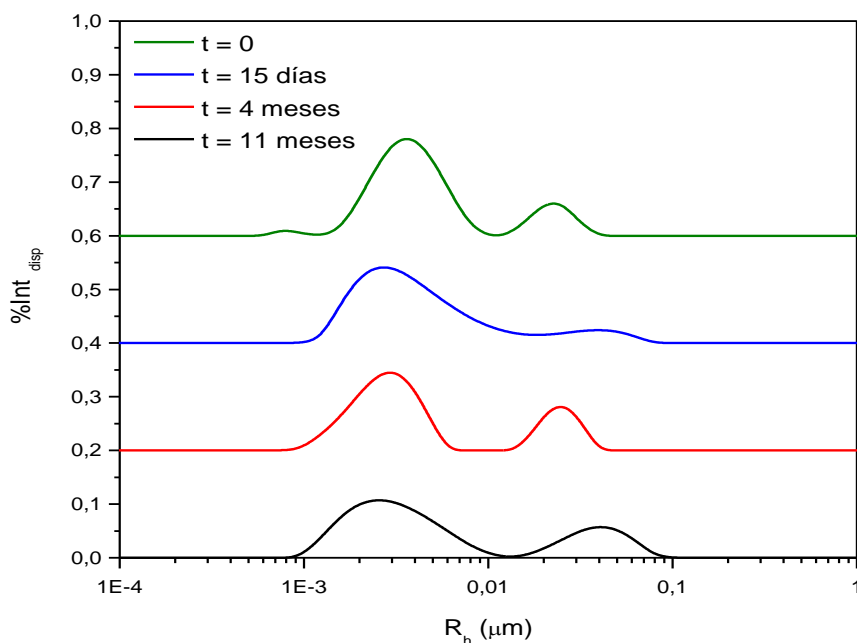


Figura 3.24. Función de distribución de radios hidrodinámicos (R_h) de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M preparada usando 1,5 pentanodiol.

| Tiempo | $(R_h)_1$ (nm) | $(R_h)_2$ (nm) |
|----------|-------------------|-------------------|
| 0 | 4 | 45 |
| 15 días | 3 | 28 |
| 4 meses | 5 | 43 |
| 11 meses | 4 | 26 |

Tabla 3.8. Evolución con el tiempo de los radios hidrodinámicos medios (R_h) obtenidos de las funciones de distribución para una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M preparada usando 1,5 pentanodiol.

La evolución con el tiempo parece corresponder con el aumento del número de coloides de mayor tamaño (> 20 nm), ya que pasamos de distribuciones con porcentajes de intensidad dispersada mayores para los coloides más pequeños (15 días) a distribuciones de radios con un pico cada vez más intenso para los coloides mayores (4

y 11 meses). Aunque esto puede ser el inicio de un proceso de gelación, las disoluciones son altamente estables, sin presentar tampoco procesos de precipitación con el tiempo.

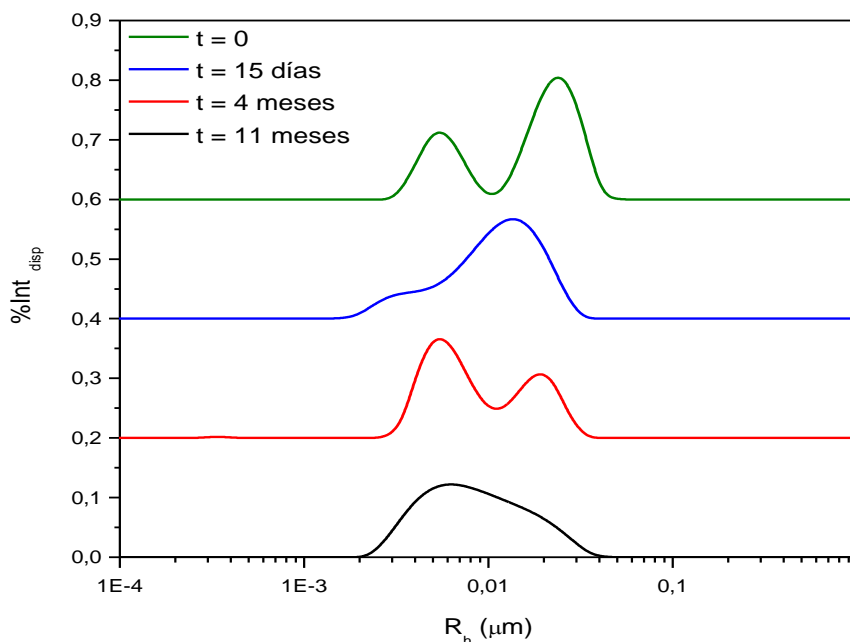


Figura 3.25 Función de distribución de radios hidrodinámicos (R_h) de una disolución de PbTiO₃ de concentración 0.1 M preparada usando 1,3 propanodiol.

| Tiempo | (R_h) ₁ (nm) | (R_h) ₂ (nm) | (R_h) _{medio} |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| 0 | 11 | -- | 11 |
| 15 días | 7 | 21 | 12 |
| 4 meses | -- | 13 | 13 |
| 11 meses | 6 | 27 | 20 |

Tabla 3.9. Evolución con el tiempo de los radios hidrodinámicos medios (R_h) obtenidos de las funciones de distribución para una disolución de PbTiO₃ de concentración 0.1 M preparada usando 1,3 propanodiol.

Se puede argumentar que los coloides con mayor entrecruzamiento, en este caso, los correspondientes a las disoluciones preparadas usando dioles de cadena más larga, forman “ovillos” más compactos que son semillas más efectivas para la cristalización de la lámina. En otras palabras, que para el mismo aporte energético (misma temperatura de cristalización) los cristales que se forman son de mayor tamaño. En consecuencia, el tamaño de grano de las láminas obtenidas a partir de disoluciones preparadas con dioles de cadena larga serían mayores, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en las secciones anteriores.

3.2.4. Evolución del recubrimiento del sustrato

Para analizar con detalle la evolución de la continuidad de los recubrimientos se analizan por microscopía electrónica de transmisión secciones transversales de las láminas obtenidas con diferentes dioles. Probablemente debido al espesor de estas secciones preparadas por cortes realizados con un haz de iones focalizado, normalmente mayor que el obtenido con técnicas de adelgazamiento de zonas más localizadas, no se pueden distinguir fácilmente las fronteras de grano en las micrografías. Sin embargo, las amplias zonas de observación que se consiguen permiten el estudio de los recubrimientos en áreas más o menos amplias. Por ese motivo, mostramos micrografías de varias zonas distintas para cada lámina. En todos los casos, las imágenes nos permiten estudiar el estado de recubrimiento del sustrato obtenido a partir del depósito de disoluciones con diferente concentración.

3.2.4.1. Láminas obtenidas a partir de disoluciones sintetizadas usando 1,2 etanodiol

El depósito de una disolución con concentración 0.2 M obtenida con etanodiol da lugar a láminas continuas de espesor 30 nm, de acuerdo con el estudio de sus secciones transversales (Figura 3.26). Las fronteras de grano no tienen un contraste claro en estas micrografías, pero se puede deducir que las dimensiones laterales de los granos está alrededor de 100 nm. Estos resultados corroboran los obtenidos por elipsometría y microscopía de fuerzas, respectivamente.

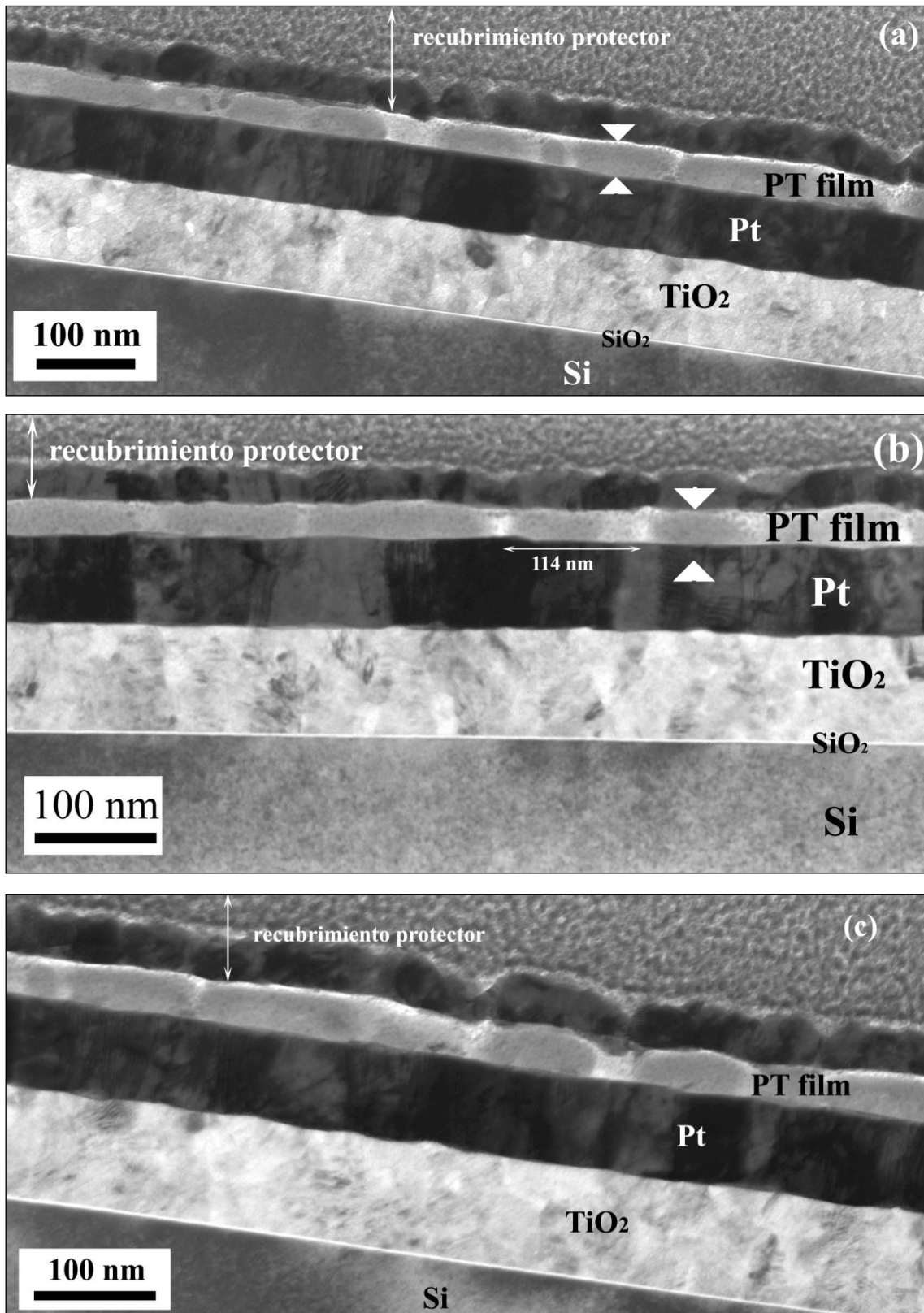


Figura 3.26. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina obtenidas a partir de una disolución de PbTiO_3 con concentración 0.20 M y sintetizada usando 1,2 etanodiol.

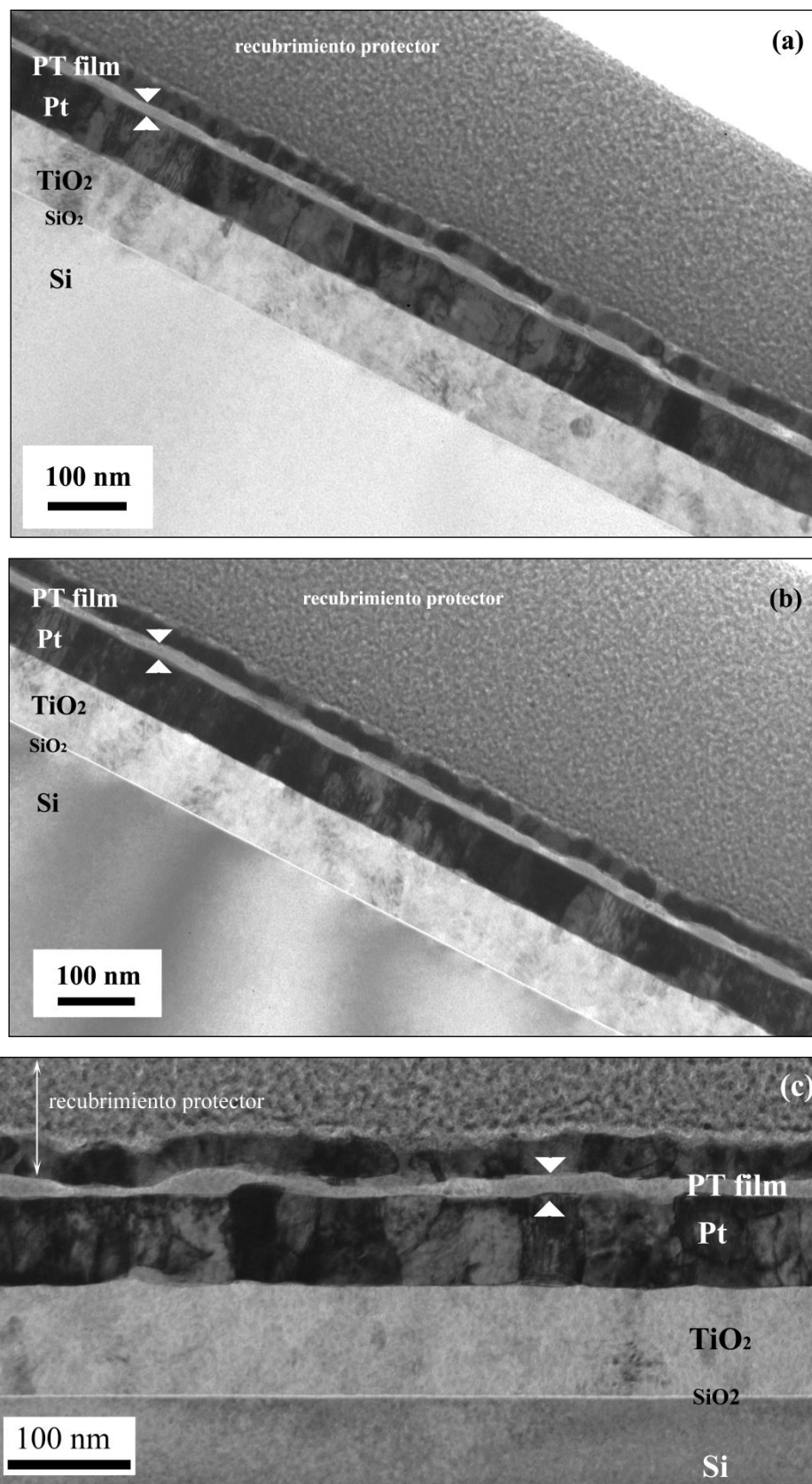


Figura 3.27. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO₃ obtenida a partir de una disolución con concentración 0.10 M y sintetizada usando 1,2 etanodiol

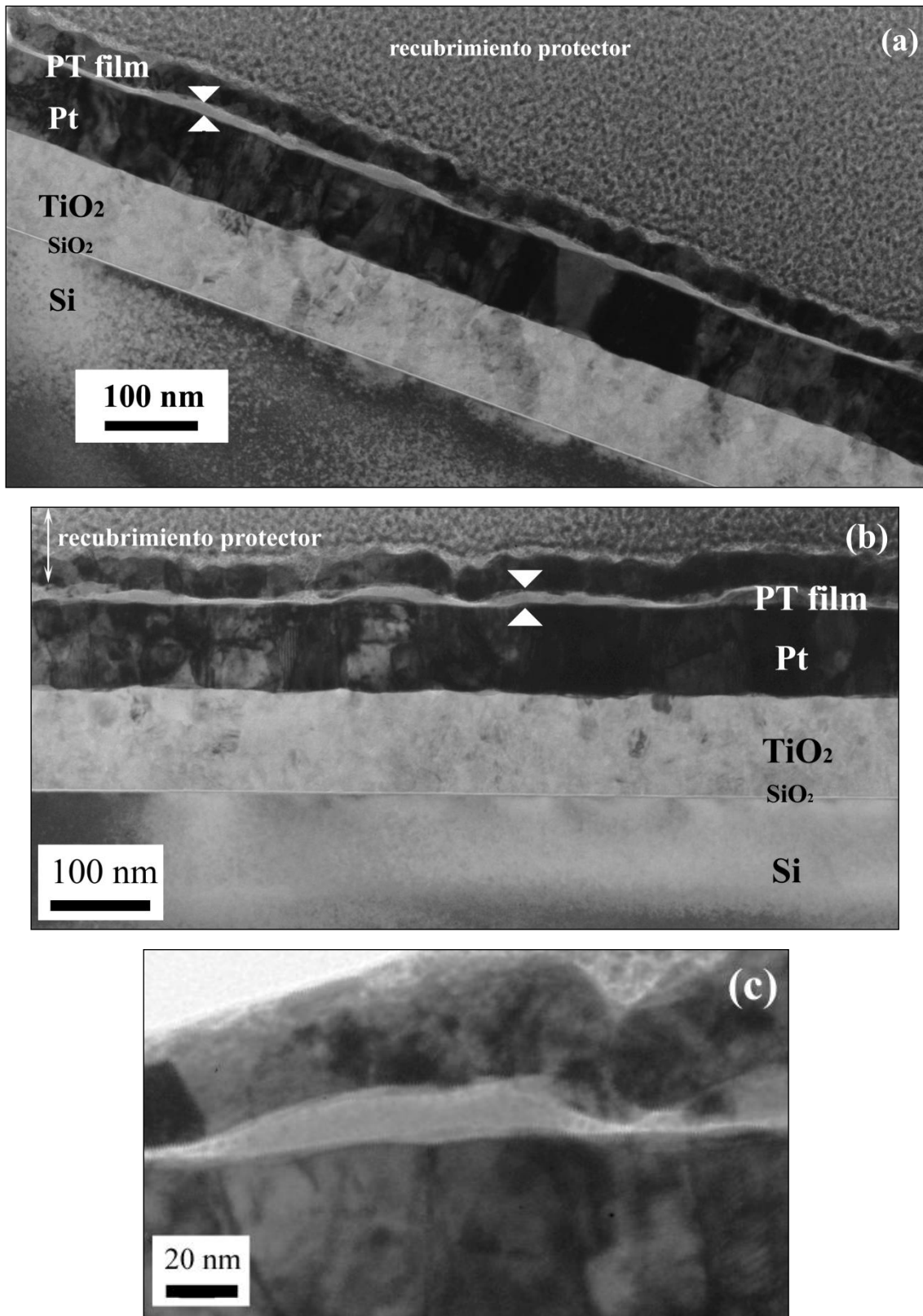


Figura 3.28. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.05 M y sintetizada usando 1,2 etanodiol

Una disminución de la concentración de la disolución hasta 0.1 M, da lugar a láminas con un espesor más irregular (Figure 3.27). Dicho espesor está alrededor de los 15 nm, el valor obtenido por elipsometría, pero como podemos ver no presenta un aspecto tan homogéneo como en la lámina de mayor espesor de la figura 3.26. De hecho, se encuentran variaciones entre 6 y 23 nm en diferentes zonas de la lámina. Esto es especialmente evidente en la figura 3.27.c, en la que se muestra el detalle de una zona. Las irregularidades del espesor aumentan al disminuir la concentración de la disolución precursora, como se puede ver en el análisis de las secciones transversales de una lámina obtenida a partir de una disolución 0.05 M (Figura 3.28). Aunque el recubrimiento del sustrato parece casi completo, al observarlo en detalle se puede observar que hay zonas en las que los granos de la lámina aparecen separados de sus vecinos, lo que puede corresponder con las zonas sin recubrimiento observadas al estudiar su superficie por microscopía de fuerzas (Figura 3.21.d). Es de notar también el aspecto cóncavo de los granos (Figura 3.28.c), que corresponde con el aumento de la superficie de los granos predicho para los espesores cercanos al valor crítico en el que se da la inestabilidad microestructural que rompe la continuidad de la lámina. La altura de los granos (~16 nm) no corresponde con el valor obtenido por elipsometría (8 nm), ya que de esta medida se obtiene un promedio entre este valor y el de las zonas sin recubrimiento.

Podemos concluir que en el caso de las láminas derivadas del uso de etanodiol, para las condiciones de cristalización fijadas, el espesor crítico por debajo del cual las láminas son discontinuas está alrededor de los 15 nm, obtenidos con una disolución precursora de 0.1 M (Figura 3.27). El recubrimiento es continuo para esta lámina, a pesar de las irregularidades, perdiéndose parcialmente cuando se intenta disminuir aún más el espesor.

3.2.4.2. Láminas obtenidas a partir de disoluciones sintetizadas usando 1,3 propanodiol

En el caso de las láminas preparadas usando propanodiol en el proceso de síntesis de la disolución precursora, el análisis de las secciones transversales de las láminas de mayor espesor revela espesores homogéneos (Figura 3.29 y 3.30).

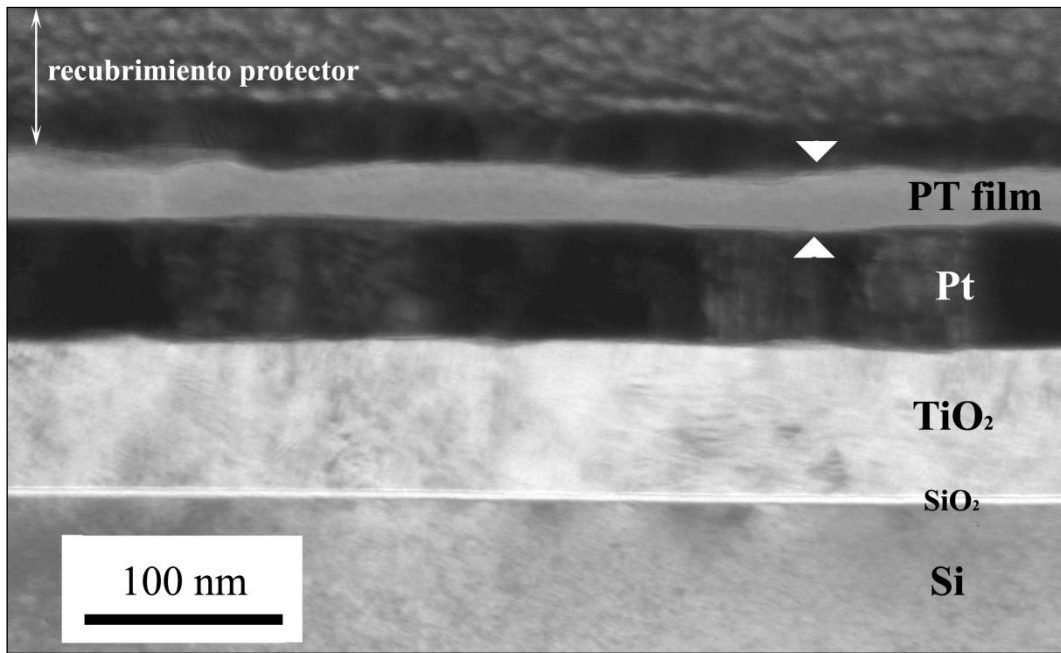


Figura 3.29. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.20 M y sintetizada usando 1,3 propanodiol

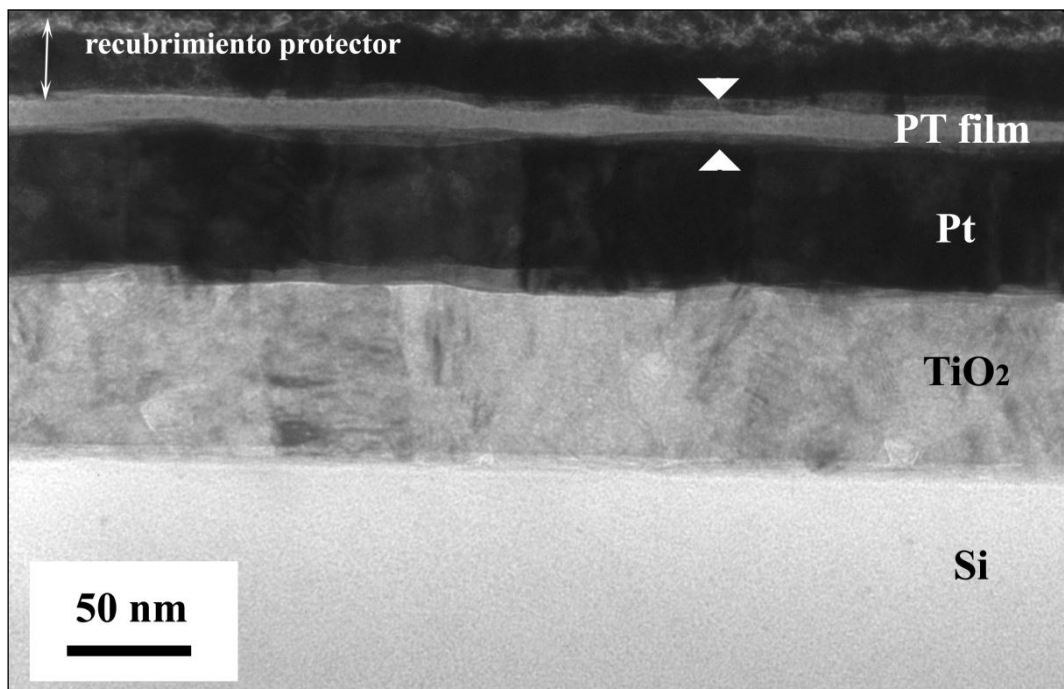


Figura 3.30. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.15 M y sintetizada usando 1,3 propanodiol

Del estudio de la lámina obtenida a partir de una disolución 0.10 M (Figura 3.31) se deduce que la disminución del espesor ha conducido a una mayor inhomogeneidad del espesor, que llega en alguna región a romper la continuidad de la lámina. Este resultado corrobora la observación por microscopía de fuerzas de la superficie de pequeñas zonas de sustrato sin recubrimiento (Figura 3.10.c). Una reducción aún mayor de la concentración de la disolución precursora hasta 0.05 M da lugar a la separación de la lámina en estructuras aisladas (Figura 3.32), marcadas con las flechas en la micrografía de su sección transversal. Esto corrobora la tendencia observada en los estudios de las superficies por microscopía de fuerzas (Figura 3.10) que muestran como la disminución de la concentración de la disolución precursora conduce a la aparición de mayores áreas de sustrato sin recubrimiento.

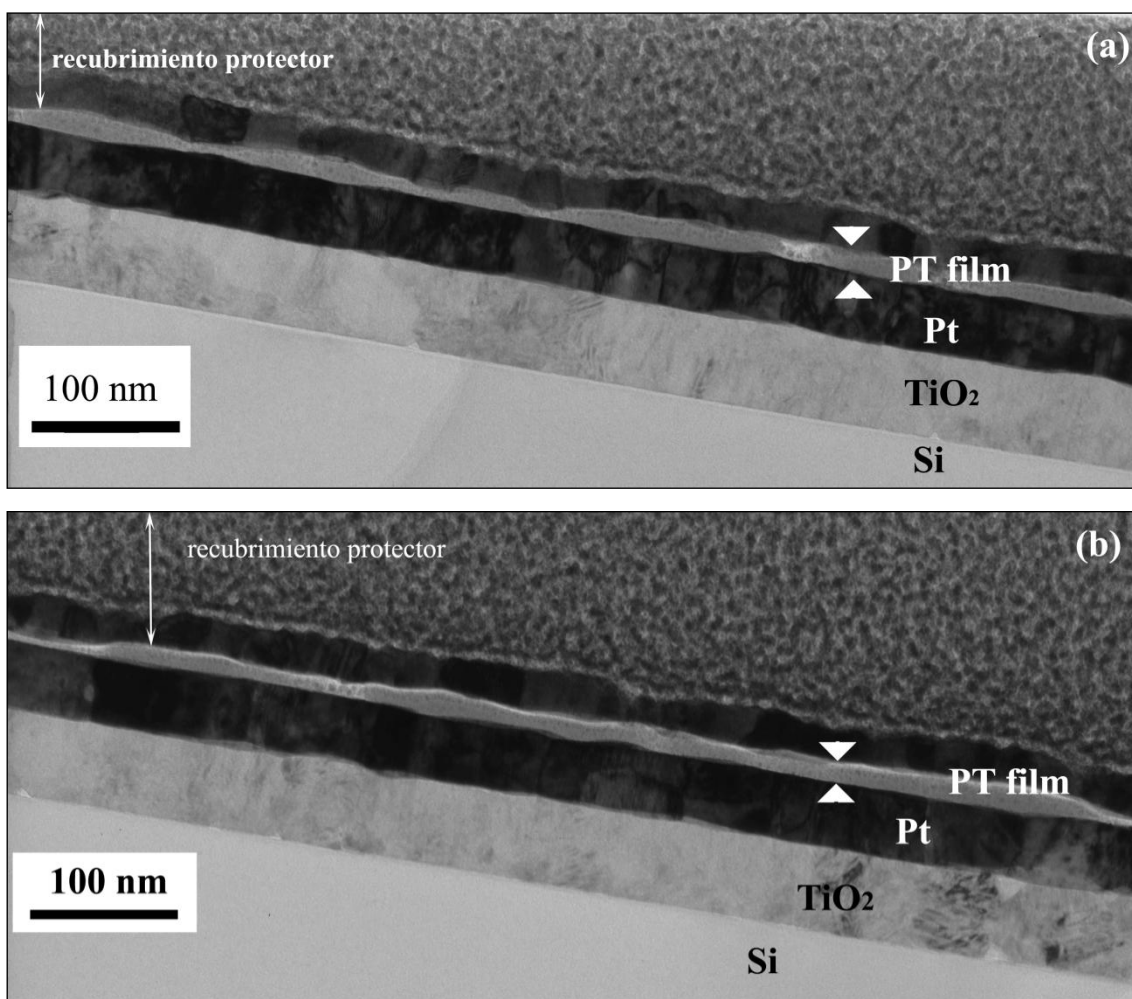


Figura 3.31. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO₃ obtenida a partir de una disolución con concentración 0.10 M y sintetizada usando 1,3 propanodiol

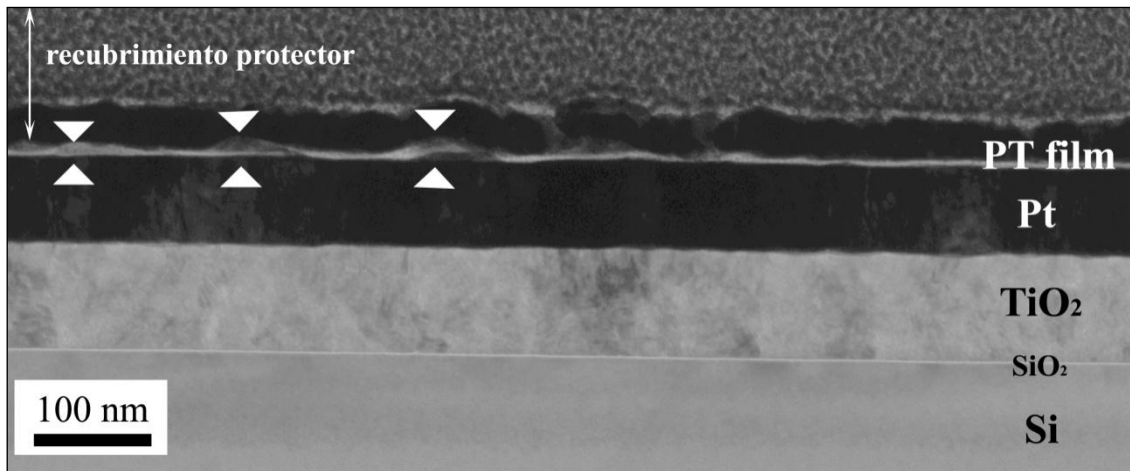


Figura 3.32. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.05 M y sintetizada usando 1,3 propanodiol

Como conclusión, podemos afirmar que para las láminas preparadas a partir de disoluciones sintetizadas con el uso de propanodiol, diluidas en etilhexanol, y en las condiciones de cristalización fijadas, el espesor crítico por debajo del cual las láminas son discontinuas está alrededor de los 19 nm, ya que por debajo de ese espesor las láminas no son continuas. Es de notar que este espesor es mayor que el identificado para las láminas que se derivan de disoluciones obtenidas con etanodiol.

3.2.4.3. Láminas obtenidas a partir de disoluciones sintetizadas usando 1,5 pentanodiol

En este caso el depósito de una disolución con concentración 0.20 M nos da una lámina continua en la que se identifican con facilidad en las correspondientes secciones transversales los granos, de mayor tamaño que en las otras series de láminas estudiadas, (Figura 3.33). También se observa una cierta inhomogeneidad del espesor, que da lugar a una superficie bastante irregular. Se observan granos con dimensiones laterales entre 60 y 200 nm. La alturas de estos granos (25-45 nm) está de acuerdo con el espesor promedio obtenido por elipsometría, 40 nm (Tabla 3.6).

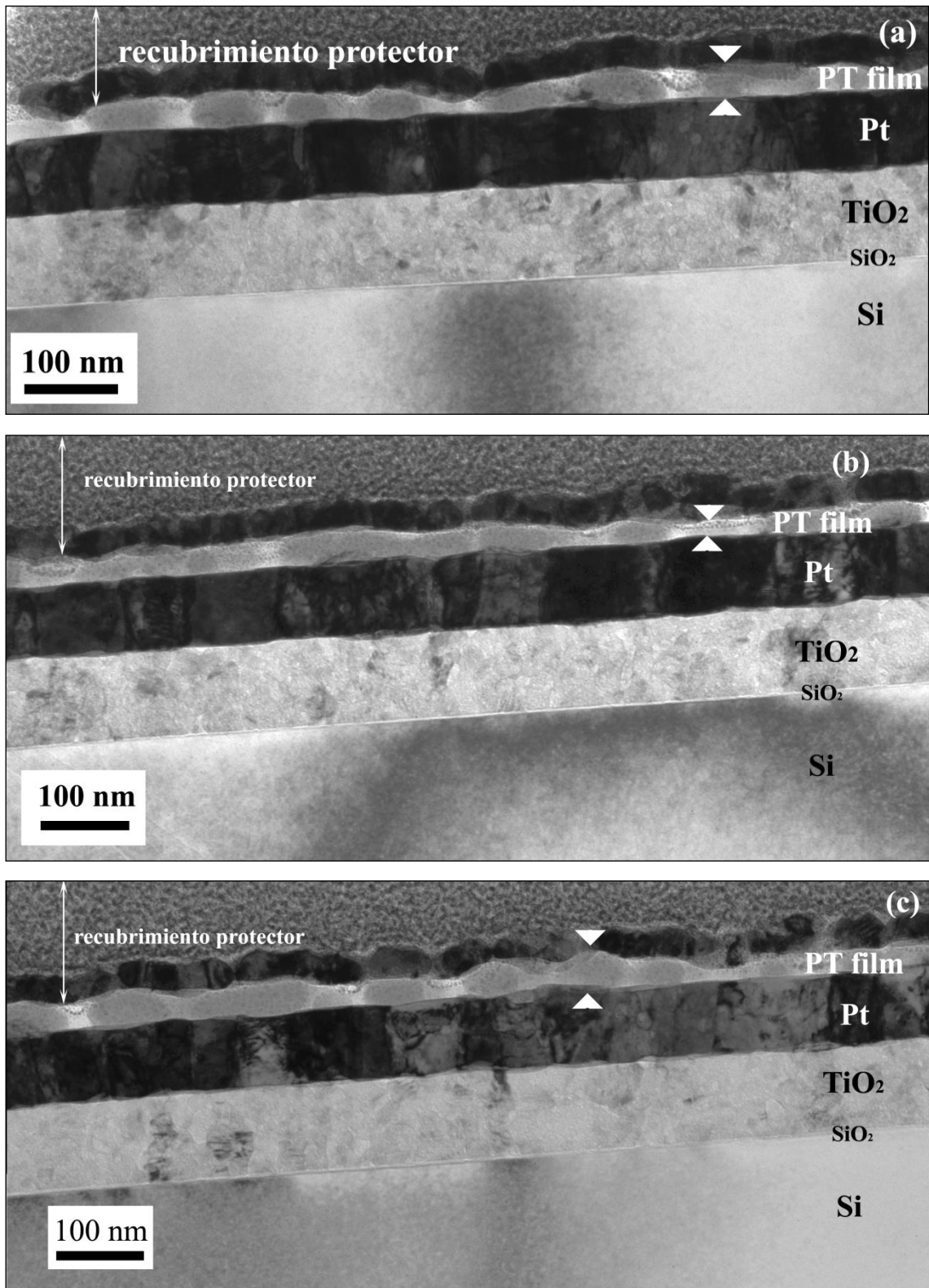


Figura 3.33 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO₃ obtenida a partir de una disolución con concentración 0.20 M y sintetizada usando 1,5 pentanodiol

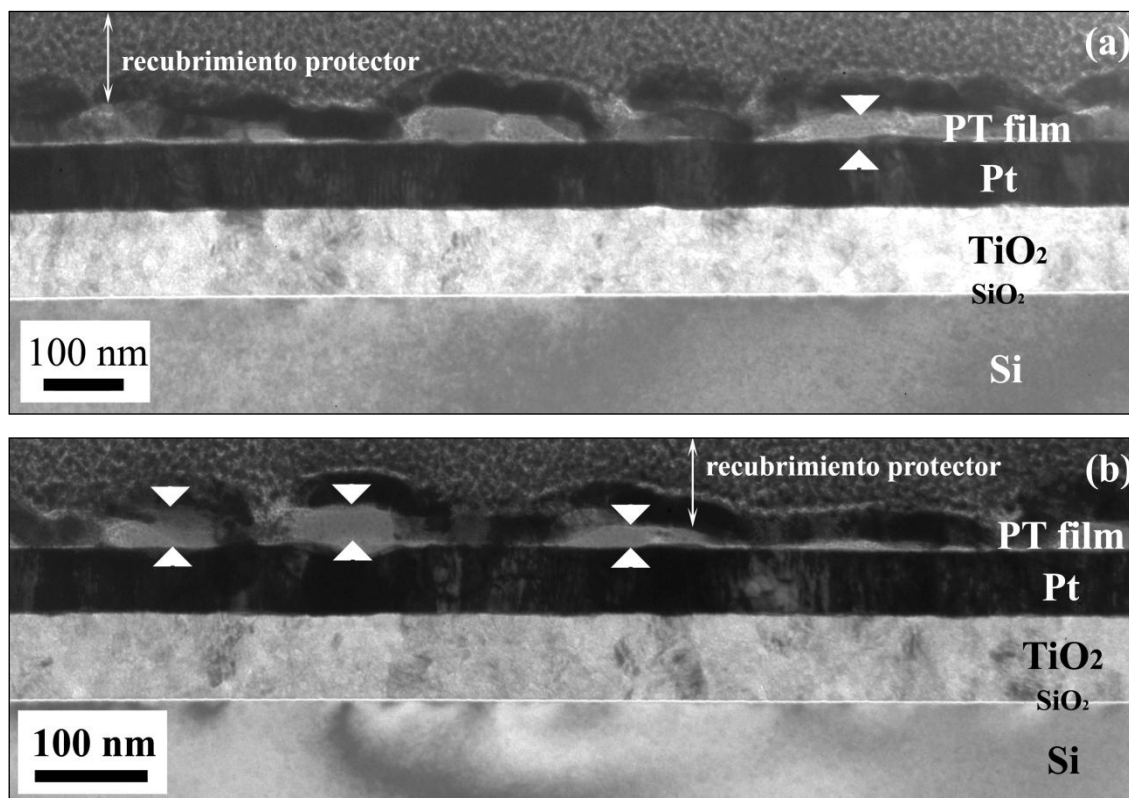


Figura 3.34 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.15 M y sintetizada usando 1,5 pentanodiol

Una disminución de la concentración de la disolución precursora a un valor de 0.15 M da lugar a láminas discontinuas, como se puede observar en la figura 3.34. Los granos aislados tienen tamaños laterales entre ~70 y 125 nm, que se corresponden aproximadamente con los observados por microscopía de fuerzas en la figura 3.22.b. Resultados similares se obtienen en la lámina obtenidas a partir de una disolución precursora 0.10 M (Figura 3.35). Los granos aislados que se observan en las micrografías de las secciones transversales tienen tamaños laterales similares al caso anterior, aunque sus alturas son un poco menores (20-30 nm frente a 30-50 nm) como corresponde a la menor concentración de la disolución precursora.

De estos resultados podemos concluir que para las láminas obtenidas a partir de disoluciones en las que se usa pentanodiol en la síntesis, y para las condiciones de preparación fijadas, el espesor crítico por debajo del cual la lámina se hace discontinua está alrededor de los 40 nm. Este valor es mucho mayor que los de las láminas en cuya preparación se usa etanodiol o propanodiol, demostrando la importancia del tipo de diol usado en la evolución del recubrimiento del sustrato.

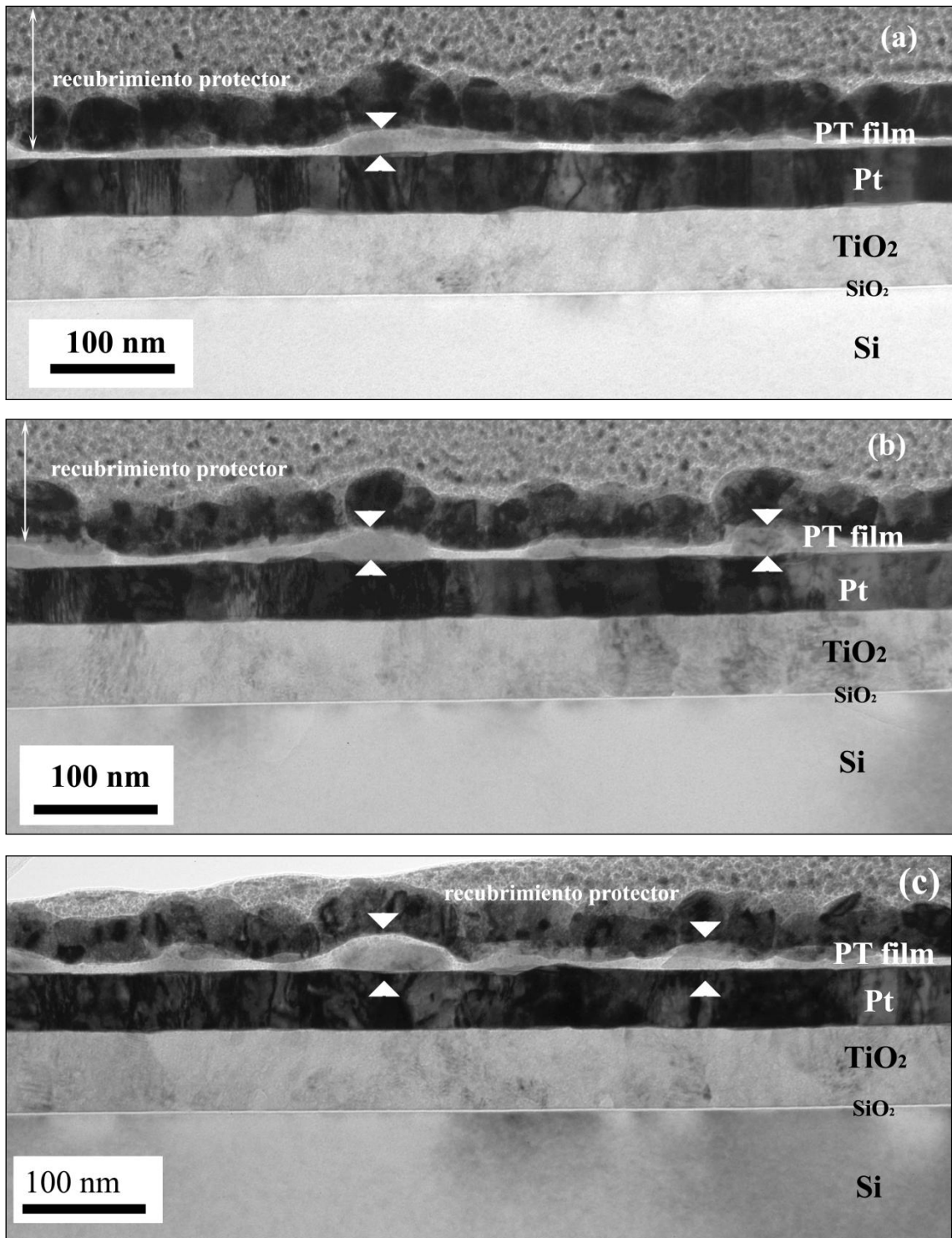


Figura 3.35 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.10 M y sintetizada usando 1,5 pentanodiol

3.2.5. Espesores críticos para láminas obtenidas usando diferentes dioles

Hemos demostrado que el uso de dioles con diferente longitud de la cadena de C en la síntesis de la disolución precursora influye en el tamaño de grano de las láminas, y, en consecuencia, en el espesor crítico por debajo del cual la lámina se hace discontinua. Si comparamos tres láminas preparadas en las mismas condiciones a partir de disoluciones con la misma concentración (0.10 M), pero en las que se han usado diferentes dioles (Figura 3.36) podemos ver claramente este efecto. El tamaño de grano pasa de los ≈ 50 -110 nm de la lámina obtenida usando etanodiol a los ≈ 80 -150 nm de la correspondiente de pentanodiol. Como consecuencia, el aspecto continuo, sin faltas de recubrimiento del substrato de la primera (Figura 3.36.a), se pierde gradualmente al aumentar la longitud de la cadena de C del diol utilizado en la disolución precursora (Figura 3.36.b), hasta que se observa un recubrimiento claramente incompleto para las láminas derivadas de la disolución en la que se ha usado pentanodiol (Figura 3.36.c). Podemos concluir que la utilización de dioles de menor cadena favorece la continuidad de las láminas para la misma concentración de disolución precursora.

Si se analiza la evolución de la microestructura y del recubrimiento de estas láminas con la concentración de la disolución (Figura 3.37) podemos observar como el proceso de incremento de la superficie de los granos (redondeamiento), que resulta en una mayor inhomogeneidad del espesor, y que finalmente da lugar a la ruptura de la continuidad de las láminas, se produce para concentraciones menores en aquellas en las que se usa el diol de menor cadena (etanodiol). En la figura se han agrupado las láminas de acuerdo con el estadio en el que se encuentran de la evolución de la lámina continua a la formada por estructuras aisladas (Figura 3.15). La clasificación se basa en las observaciones descritas para estas láminas en los apartados anteriores. El espesor crítico que marca el paso a los recubrimientos incompletos pasa de 40 nm a 15 nm sólo con el uso de un diol de cadena de C más corta en la síntesis de la disolución precursora.

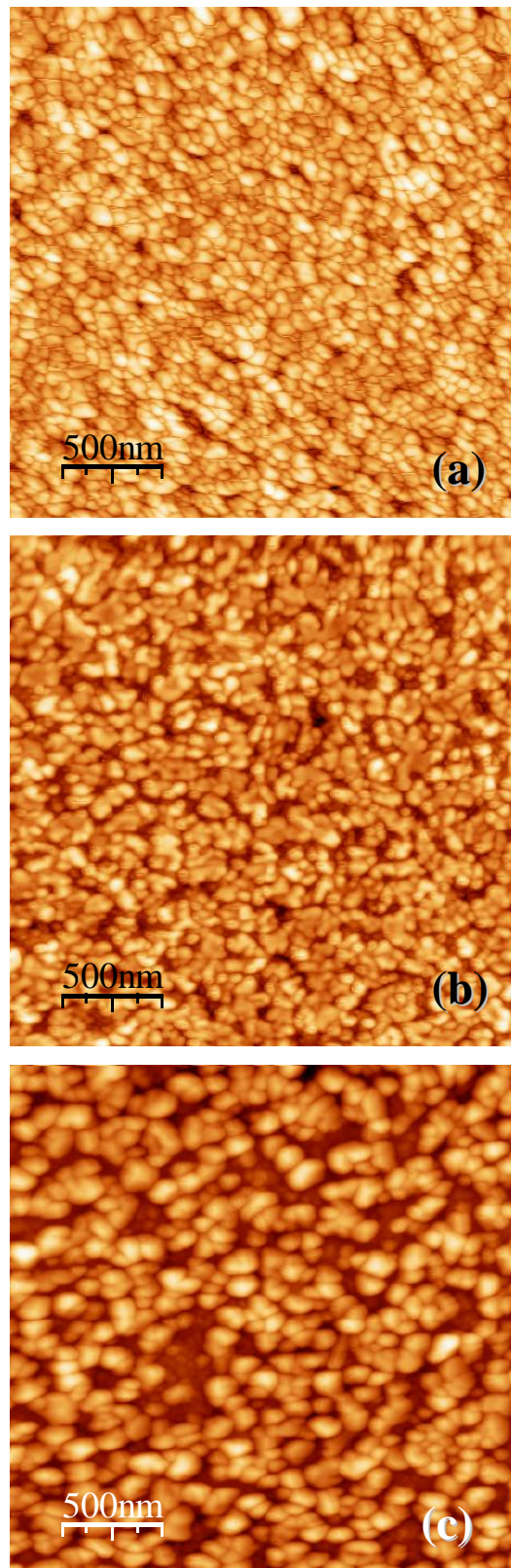


Figura 3.36. Imágenes de microscopía de fuerzas de las superficies de láminas obtenidas a partir de disoluciones de PbTiO_3 con una concentración de 0.1 M y sintetizadas usando (a) 1,2 etanodiol; (b) 1,3 propanodiol; y (c) 1,5 pentanodiol.

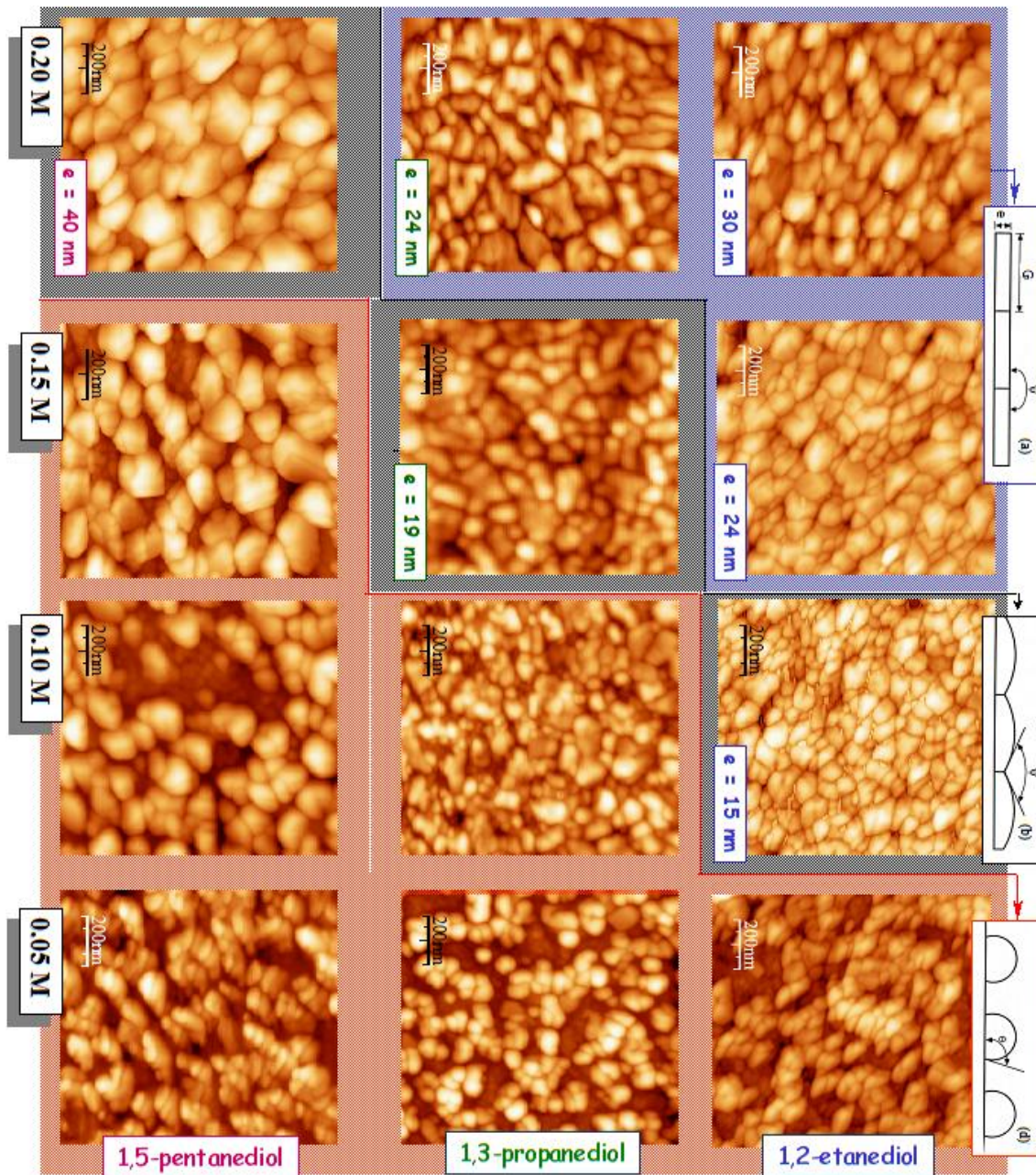


Figura 3.37. Comparación del aspecto de la superficie por microscopía de fuerzas de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir disoluciones con diferentes concentraciones y en las que se han usado diferentes tipos de dioles.

Se agrupan las láminas que presentan un aspecto continuo (a), las que tiene un espesor más inhomogéneo debido al aumento de la superficie de los granos (b), y las que son recubrimientos incompletos, y que están formadas por granos aislados (d).

| Láminas PT | 0.30M | 0.20M | 0.15M | 0.10M | 0.05M |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| dilución diol | 2.8 | 3.9 | 4.0 | 4.4 | 8.9* |
| dilución agua | 2.7 | 2.9 | -- | 4.4 | 6.2* |
| dilución etilhexanol | | | | | |
| <i>ruta etanodiol</i> | -- | 3.7 | 4.6 | 4.7 | 8.6* |
| <i>ruta propanodiol</i> | -- | 4.2 | 4.7 | 6.2* | 10.4* |
| <i>ruta pentanodiol</i> | -- | 4.4 | 6.0* | 8.9* | 16.0* |

Tabla 3.10. Valores de G/e para láminas de PbTiO₃ obtenidas a partir de disoluciones precursoras con diferentes concentraciones, y usando varios diluyentes y dioles en su preparación. (* Lámina discontinua).

En realidad el valor que marca la transición a una lámina discontinua es el cociente entre el tamaño de grano y el espesor: G/e. La estimación de los valores de este cociente para todas las láminas estudiadas se recogen en la tabla 3.10. En todos los casos se usan los espesores obtenidos por elipsometría, incluso para las láminas discontinuas, que se toma como valor promedio. Para el tamaño de grano se usa una estimación del promedio de las dimensiones laterales de un conjunto de granos, a partir de las imágenes de microscopía de fuerzas de las superficies de las láminas. Se puede observar como, en general, por encima de un cociente $G/e \geq 5.0$ las láminas se hacen discontinuas. Cálculos basados en consideraciones energéticas [6] muestran que las láminas con un $G/e < 8/\pi$ siempre permanecen continuas, incluso cuando el ángulo ψ (Figura 3.15) tiende a cero. En nuestro caso los cocientes G/e tienen siempre valores por encima de ese valor, por lo que un aumento del redondeo de las superficies de los granos puede llevar a un recubrimiento incompleto del sustrato. El valor crítico del ángulo ψ (ψ_{crit}), por debajo del cuál se pierde la continuidad de la lámina, se relaciona con G/e a través de la relación [6]:

$$\frac{G}{e} = \frac{4 \cdot (1 + \cos \psi_{crit})}{(\pi - \psi_{crit} - \sin \psi_{crit})} \quad [3.1]$$

El grado de redondeo de las superficies, es decir, el valor del ángulo ψ , viene marcado por consideraciones de la energía libre de las superficies de la lámina,

substrato y fronteras de grano y de la intercara substrato-lámina. Por tanto, cambios en estas energías superficiales e interfaciales (procesado en distintas atmósferas, depósito sobre diferentes substratos) pueden alterar la estabilidad microestructural y el proceso de separación de la lámina. En este trabajo se han mantenido los mismos parámetros de procesado de las láminas, por lo que podemos concluir que para láminas de PbTiO_3 obtenidas por depósito de disoluciones, un cociente entre el tamaño de grano y el espesor de menos de 5.0 es necesario para obtener una lámina ultradelgada continua.

4. Conclusiones sobre el papel de la química de los disolventes en las características de las láminas

Este capítulo demuestra la importancia de la química de los disolventes utilizados en la preparación de láminas ultradelgadas continuas por medio de depósito de disoluciones. El uso para la dilución de disolventes que se descomponen a temperaturas más bajas, como el etilhexanol, da lugar a láminas más delgadas que las obtenidas con disolventes más tradicionales. Esto es especialmente importante en el caso de las láminas ultradelgadas ya que se usan disoluciones altamente diluidas para prepararlas. También se explora en este capítulo el papel de los dioles usados como disolventes durante la síntesis de la disolución precursora, y los resultados muestran que podemos conseguir controlar el tamaño de grano de las láminas, que es una buena alternativa a las fórmulas convencionales basadas en las variaciones de los parámetros de cristalización. Disminuyendo el tamaño de grano a partir de la elección de un diol con una de cadena de C más corta (1,2 ethanediol), lleva a la preparación de láminas continuas con espesores menores. En otras palabras, se consigue disminuir el espesor crítico por debajo del cual las láminas se separan en estructuras aisladas. De esta manera se ha conseguido reducir este espesor crítico a un valor cercano a 15 nm, que corresponde a un valor del cociente entre el tamaño de grano y el espesor, G/e , menor que 5.0.

Referencias del capítulo III

- [1] D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning". *J. Appl. Phys.* 47, 3993-3997 (1978)
- [2] C.B. Walsh, E.I. Franses, "Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions". *Thin Solid Films* 429, 71-76 (2003)
- [3] M.L. Calzada, B. Malic, R. Sirera, M. Kosec, "Thermal decomposition chemistry of modified lead titanate aquo-diol gels used for the preparation of thin films". *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 23, 221-230 (2002)
- [4] U. Hasenkox, S. Hoffmann, R. Waser, "Influence of precursor chemistry on the formation of MTiO_3 (M=Ba, Sr) ceramic thin films". *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 12, 67-79 (1998)
- [5] I. Bretos, J. Ricote, R. Jiménez, J. Mendiola, R.J. Jiménez Riobóo, M.L. Calzada, "Crystallisation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric thin films as a function of the Ca^{2+} content" *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2325-2329 (2005)
- [6] K.T. Miller, F.F. Lange, D.B. Marshall, "The instability of polycrystalline thin films: Experiment and theory". *J. Mater. Res.* 5, 151-160 (1990)
- [7] J. Ricote, E. Snoeck, R. Coratger, "Microstructural studies of sol-gel processed Sm modified lead titanate thin films". *J. Phys. Chem. Solids* 59, 151-157 (1998)
- [8] A. Seifert, A. Vojta, J.S. Speck, F.F. Lange, "Microstructural instability in single-crystal thin films". *J. Mater. Res.* 11, 1470-1482 (1996)
- [9] L. Zhao, A.T. Chien, F.F. Lange, J.S. Speck, "Microstructural development of BaTiO_3 powders synthesized by aqueous methods". *J. Mater. Res.* 11, 1325-1328 (1996)
- [10] W.T. Lee, E.K.H. Salje, M.T. Dove, "Effect of surface relaxations on the equilibrium growth morphology of crystals: platelet formation". *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 7385-7410 (1999)
- [11] P.A. Langjahr, T. Wagner, M. Rühle, F.F. Lange, "Thermally induced structural changes in epitaxial SrZrO_3 films on SrTiO_3 ". *J. Mater. Res.* 14, 2945-2951 (1999)
- [12] M. Dawber, I. Szafraniak, M. Alexe, J.F. Scott, "Self-patterning of arrays of ferroelectric capacitors: description by theory of substrate mediated strain interactions". *J. Phys.: Condens. Matter* 15, L667-L671 (2003)

[13] Y.L. Tu, M.L. Calzada, N.J. Phillips, S.J. Milne, "Synthesis and electrical characterization of thin films of PT and PZT made from a diol-based sol-gel route". *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 441 (1996)

[14] M.L. Calzada, R. Sirera. "Chemically derived ferroelectric calcium modified lead titanate thin films deposited from aquo-dio-solvent solutions". *J. Mater. Sci.* 7, 39-45 (1996)

**IV. CONDENSADORES ULTRADELGADOS
BASADOS EN LÁMINAS
POLICRISTALINAS**

1. Preparación de condensadores funcionales con espesores mínimos.

Para la integración de las láminas ultradelgadas en dispositivos es necesario que sus propiedades sean accesibles macroscópicamente, es decir, a través de medidas sobre electrodos extensos depositados sobre la lámina. Sin embargo, la reducción del espesor en estos condensadores por debajo de un valor crítico puede dar lugar a la aparición de cortos, que hacen imposible su utilización. Este es el principal problema de la preparación de condensadores ultradelgados funcionales, y está relacionado directamente con la calidad de la lámina depositada. En la literatura no se encuentran muchos trabajos que muestren la caracterización de las propiedades de láminas ultradelgadas con electrodos extensos, y, en cualquier caso, no se dan muchos detalles que nos permitan hacer comparaciones precisas. Los espesores más pequeños en los que hemos encontrado referenciado un ciclo de histéresis ferroeléctrico P-E medido sobre un electrodo extenso son 15 nm para una lámina epitaxial de $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ [1], 25 nm para una lámina policristalina de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [2] y 13 nm para una lámina policristalina de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en solución sólida con Bi_2SiO_5 [3]. El tamaño de electrodo usado en este último trabajo es de 0.1 mm de diámetro, mostrando que el área efectiva del condensador tiene que ser reducida al máximo para realizar estas medidas. En el único trabajo sistemático sobre la fabricación de condensadores ultradelgados con láminas policristalinas de zirconato titanato de plomo (PZT) modificado con La y obtenidas por depósito de disoluciones [4], se consigue medir la respuesta ferroeléctrica en condensadores con un espesor de 50 nm, pero ya con áreas efectivas de 1 mm^2 . Pero en ninguno se estudian en detalle los mecanismos que dan lugar a estas limitaciones en la fabricación de condensadores ultradelgados. En este capítulo se analiza el caso de las láminas policristalinas de PbTiO_3 obtenidas por depósito de disoluciones.

Para la preparación de condensadores ultradelgados de PbTiO_3 se depositan las láminas de espesores reducidos sobre un sustrato conductor, en nuestro caso una capa de Pt, que sirve de electrodo inferior, y a continuación se deposita un electrodo superior. Los electrodos utilizados en este trabajo son de Pt, y se depositan por pulverización catódica como se explica en el capítulo 2. Para que los condensadores resultantes sean funcionales, es decir, se pueda aplicar un campo eléctrico sin la aparición de cortos, no es suficiente con que la lámina ferroeléctrica sea continua, es decir que haya un

recubrimiento completo del electrodo inferior, sino que no aparezcan caminos de conducción eléctrica entre los electrodos. La capa de daño que produce en la lámina la pulverización catódica del Pt es suficiente extensa para dar lugar a condensadores en corto para las láminas más delgadas. Por ello el depósito de los electrodos superiores se realiza en las condiciones menos agresivas posibles. Las áreas de los electrodos utilizados están entre ~ 0.03 y ~ 0.4 mm^2 . Para demostrar la funcionalidad de los condensadores se realiza primero una medida de resistencia eléctrica, para, a continuación, medir ciclos de histéresis P-E. En los ciclos de histéresis de láminas con espesores tan bajos, las contribuciones de las corrientes de pérdidas lineales y de fugas son muy importantes [5], por lo que es necesario usar un método de corrección que permita estudiar en detalle el comportamiento ferroeléctrico de estos condensadores. En este capítulo se utiliza el procedimiento explicado en el apartado 5.2 del capítulo II para eliminar las contribuciones no ferroeléctricas de los ciclos experimentales.

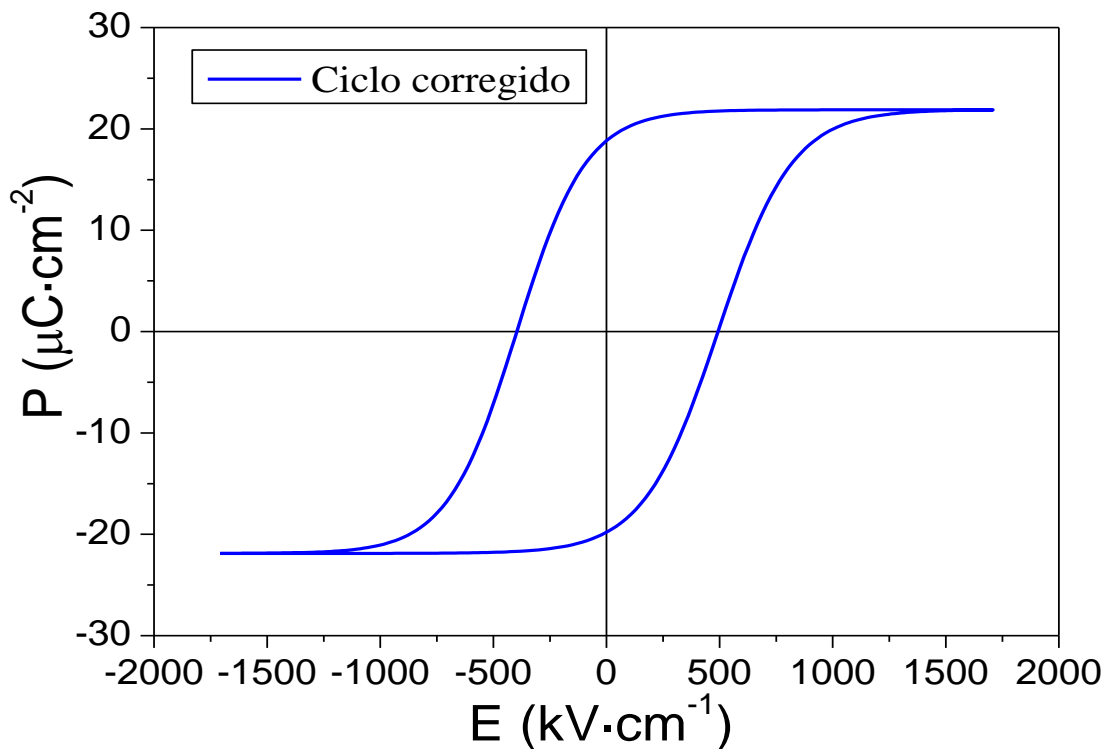


Figura 4.1. Ciclo de histéresis P-E corregido de un condensador ultradelgado de PbTiO_3 de 40 nm de espesor y ~ 0.2 mm de diámetro

Los resultados determinan que para láminas de PbTiO_3 obtenidas de un solo depósito de disoluciones basadas en propanodiol, diluidas con etilhexanol, cristalizadas a 650°C , y con espesores por debajo de ~ 40 nm los condensadores formados, de cualquier área, están en corto. Para una lámina de 40 nm se observa que hay un porcentaje de los condensadores con áreas de $\sim 0.03 \text{ mm}^2$ (0.2 mm de diámetro) que son funcionales. El ciclo de histéresis P-E corregido correspondiente a uno de ellos se muestra en la figura 4.1. Los condensadores de mayor área están en corto. Además se observa que hay una fuerte reducción del porcentaje de condensadores activos en la lámina de 40 nm hasta sólo 20%, en comparación con las láminas de mayor espesor, como se puede ver en la tabla 4.1, cuyos condensadores son casi en su totalidad funcionales (90%).

| Espesor del condensador | Porcentaje de condensadores activos de $\sim 0.03 \text{ mm}^2$ |
|--------------------------------|---|
| 160 nm | 90 % |
| 84 nm | 90 % |
| 40 nm | 20 % |

Tabla 4.1. Comparación de los porcentajes de condensadores activos en láminas de PbTiO_3 con distintos espesores

Por tanto, de estos estudios podemos deducir que el espesor crítico de condensador por debajo del cuál no son funcionales en nuestro caso es de 40 nm, para áreas efectivas de ~ 0.2 mm de diámetro. Este resultado es similar al espesor mínimo para el que se reportan propiedades en condensadores con composiciones similares, 50 nm para láminas de PZT, preparadas también por depósito de disoluciones [4].

Para intentar entender las razones que están detrás de la formación de estos cortos se estudian las superficies de láminas con diferentes espesores, obtenidas a partir de disoluciones equivalentes pero con diferentes concentraciones. La figura 4.2 muestra las imágenes obtenidas por microscopía de fuerzas de estas láminas.

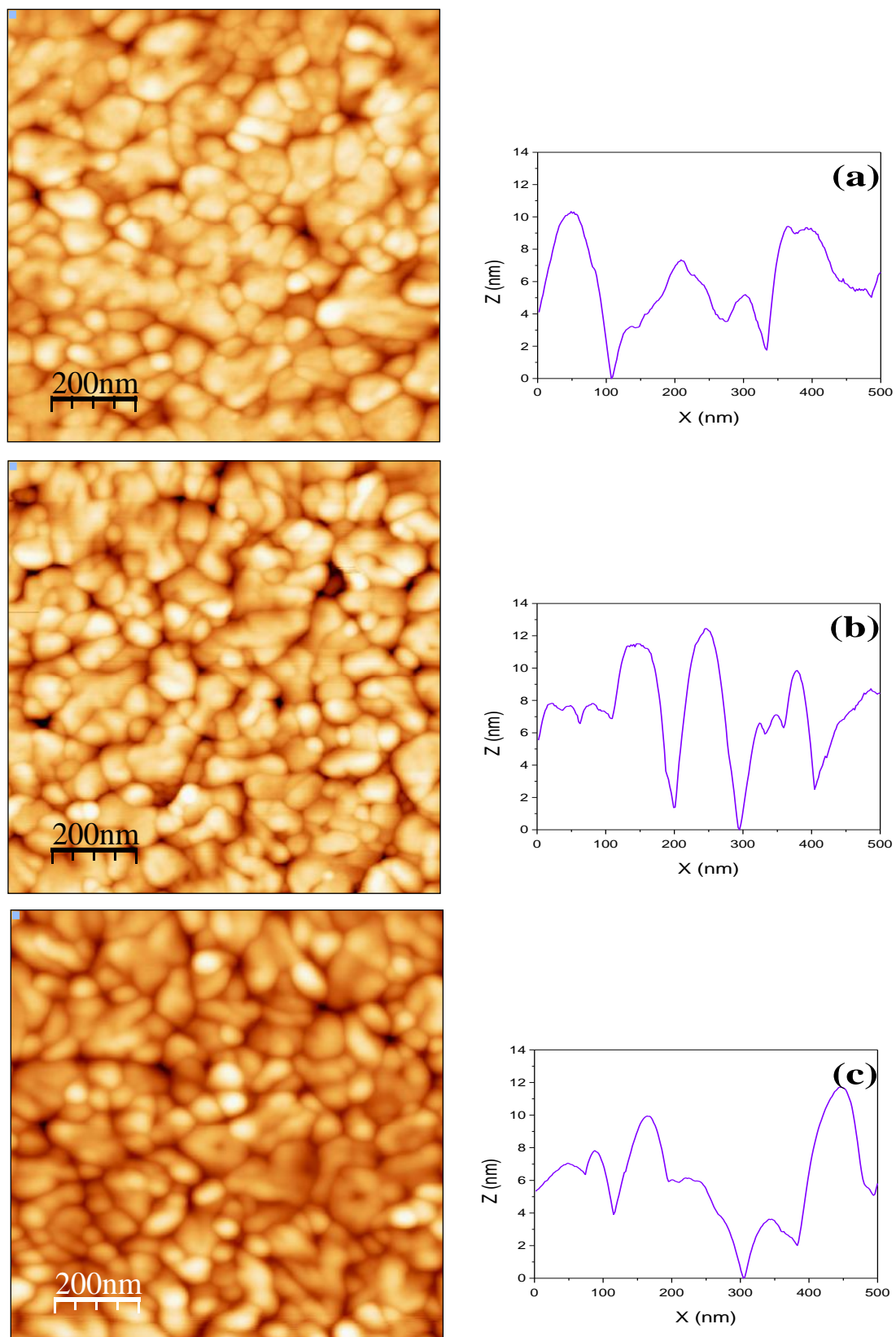


Figura 4.2. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas con diferentes espesores: (a) 49 nm; (b) 40 nm; (c) 32 nm. Se incluyen perfiles de alturas representativos para cada una de ellas

Como se puede ver en los perfiles de alturas que acompañan las imágenes, las irregularidades de ≈ 12 nm que corresponden con los bordes de los granos, se hacen gradualmente comparables con el espesor a medida que éste disminuye, lo que aumenta la probabilidad de la aparición de caminos de conducción entre los electrodos superior e inferior. Esto podría explicar que los condensadores formados sobre la lámina de 32 nm estén todos en corto, independientemente de su área, mientras que en los de espesores mayores (49 y 40 nm) encontremos un porcentaje de ellos que son funcionales.

Parece, por tanto, que el tamaño de grano juega un papel importante en la aparición de cortos en los condensadores, ya que es entre ellos donde se localizan las zonas de menor espesor. Ya hemos mencionado que para espesores reducidos los granos tienden a aumentar su área, con formas semiesféricas. Este proceso es tanto más importante cuando la relación entre el tamaño de grano y el espesor (G/e) es mayor. Se deduce entonces, que cuanto mayor es el tamaño de grano respecto al espesor de la lámina, más irregular será la superficie de la misma, y más fácil será que aparezcan caminos de conducción entre los electrodos superior e inferior. Por tanto, si queremos aumentar el área efectiva de los condensadores ultradelgados, sin el riesgo de la aparición de cortos, una opción a explorar es el control del tamaño de grano, con el objetivo de obtener los condensadores funcionales más delgados posibles.

2. Efectos del tamaño de grano en los condensadores ultradelgados

2.1. Tamaño de grano y espesor crítico de los condensadores

Para poder estudiar los efectos de la reducción del tamaño de grano, se preparan una serie de láminas de PbTiO_3 a partir de una disolución 0.4 M, cristalizadas a diferentes temperaturas, entre 650°C y 400°C , durante 30 min.. El aumento del tiempo de cristalización hasta 30 min. se hace necesario para evitar la aparición de fases secundarias tipo pirocloro al cristalizar a 400°C .

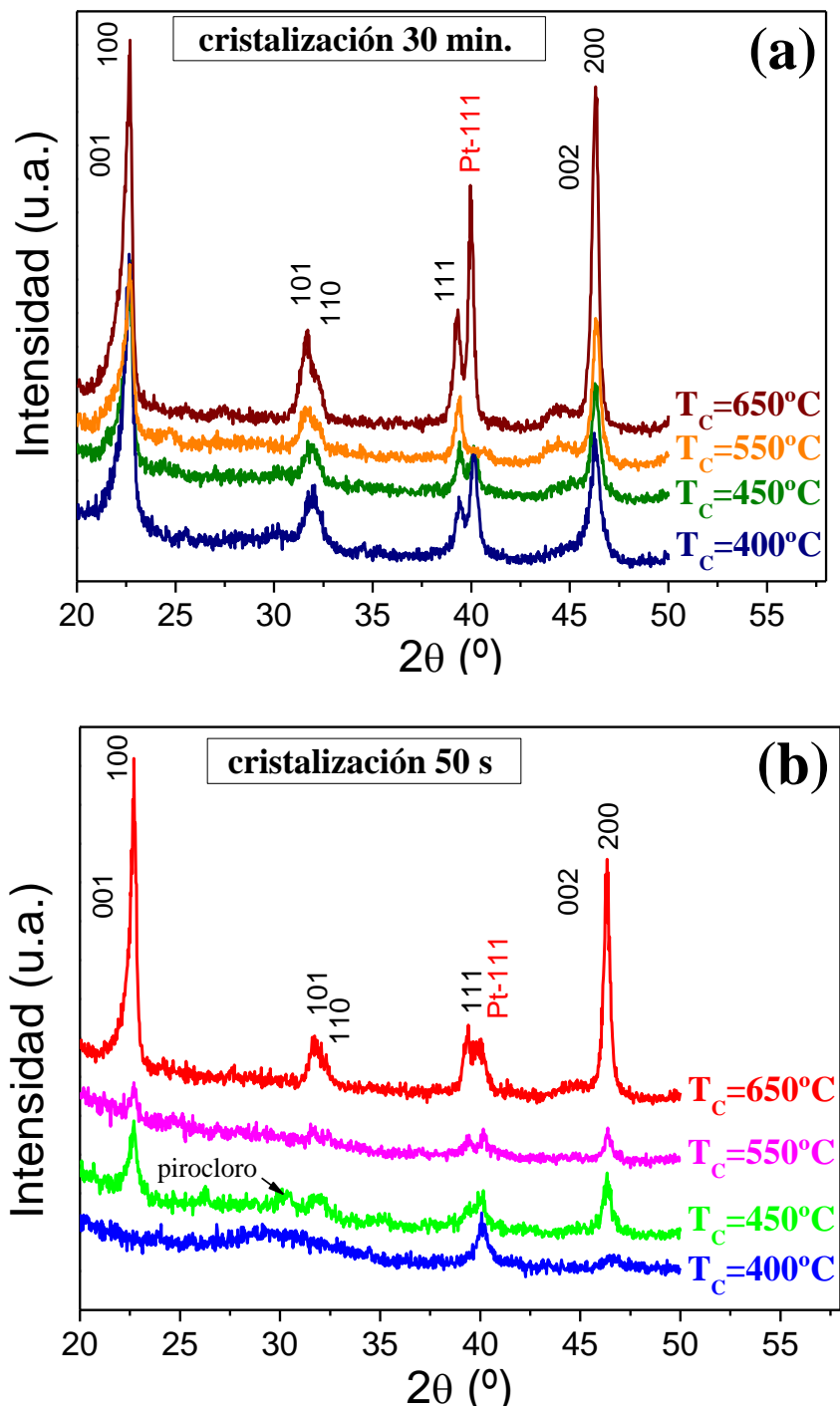


Figura 4.3. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de láminas obtenidas a partir de una disolución de PbTiO₃ de concentración 0.4 M, y cristalizadas a diferentes temperaturas (T_c) durante a) 30 min. y b) 50 s

Los diagramas de difracción de rayos X (Figura 4.3.a) corroboran que las láminas obtenidas con tiempos de cristalización de 30 min. sólo contienen la fase perovskita, mientras que la serie de láminas en las que se usan sólo 60 s presentan indicios de fases secundarias y de un menor grado de cristalización para las temperaturas más bajas. Con este resultado se puede ver como la disminución de la temperatura para conseguir tamaños de grano cada vez menores tiene un límite que marca la aparición de fases secundarias o falta de cristalinidad de la lámina, que se pueden compensar con un incremento del tiempo de cristalización.

Los espesores de la serie de láminas preparadas con un tiempo de cristalización de 30 min se recogen en la tabla 4.2. Como se espera al usar la misma disolución diluida, todas ellas tienen espesores similares, entre 70 y 80 nm. La disminución de la temperatura de cristalización parece dar lugar a un pequeño incremento del espesor, pero que no es significativo para el propósito de nuestra comparación.

| Temperatura de cristalización | espesor (nm) | densidad (%) |
|-------------------------------|--------------|--------------|
| 650°C/30 min. | 72 | 100 |
| 550°C/30 min. | 76 | 100 |
| 450°C/30 min. | 74 | 100 |
| 400°C/30 min. | 78 | 100 |

Tabla 4.2. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir de una disolución 0.4M y cristalizadas a diferentes temperaturas

Las diferencias más significativas entre las láminas se encuentran en el estudio de sus superficies por microscopía de fuerzas (Figura 4.4). El tamaño de grano se reduce drásticamente desde ≈ 150 nm diámetro hasta ≈ 30 nm cuando la temperatura de cristalización es 450°C. Los perfiles de alturas mostrados en la figura para cada una de ellas muestran la reducción de las variaciones en altura conforme se reduce el tamaño de grano. Se pasa de diferencias de ≈ 25 nm para la lámina cristalizada a la mayor temperatura (650°C) hasta los 12 nm máximo que se observan en la que se obtiene a 450°C. Por tanto se confirma que la disminución del tamaño de grano, para un espesor de lámina similar, da lugar a una superficie mucho más regular.

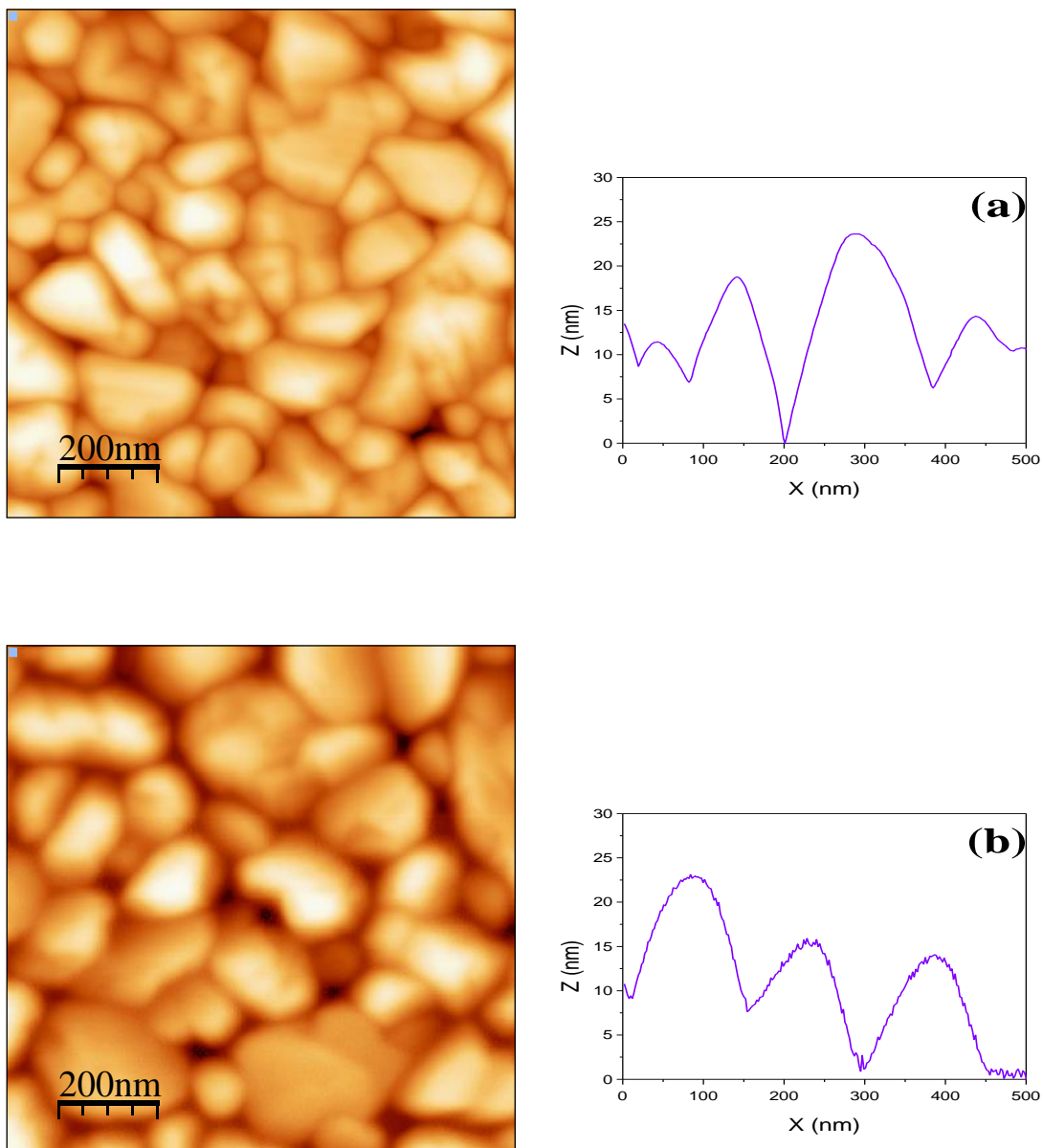


Figura 4.4. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir de una disolución 0.4M y cristalizadas a diferentes temperaturas durante 30 min.: a) 650 °C., b) 550 °C, Se incluyen perfiles de alturas representativos para cada una de ellas

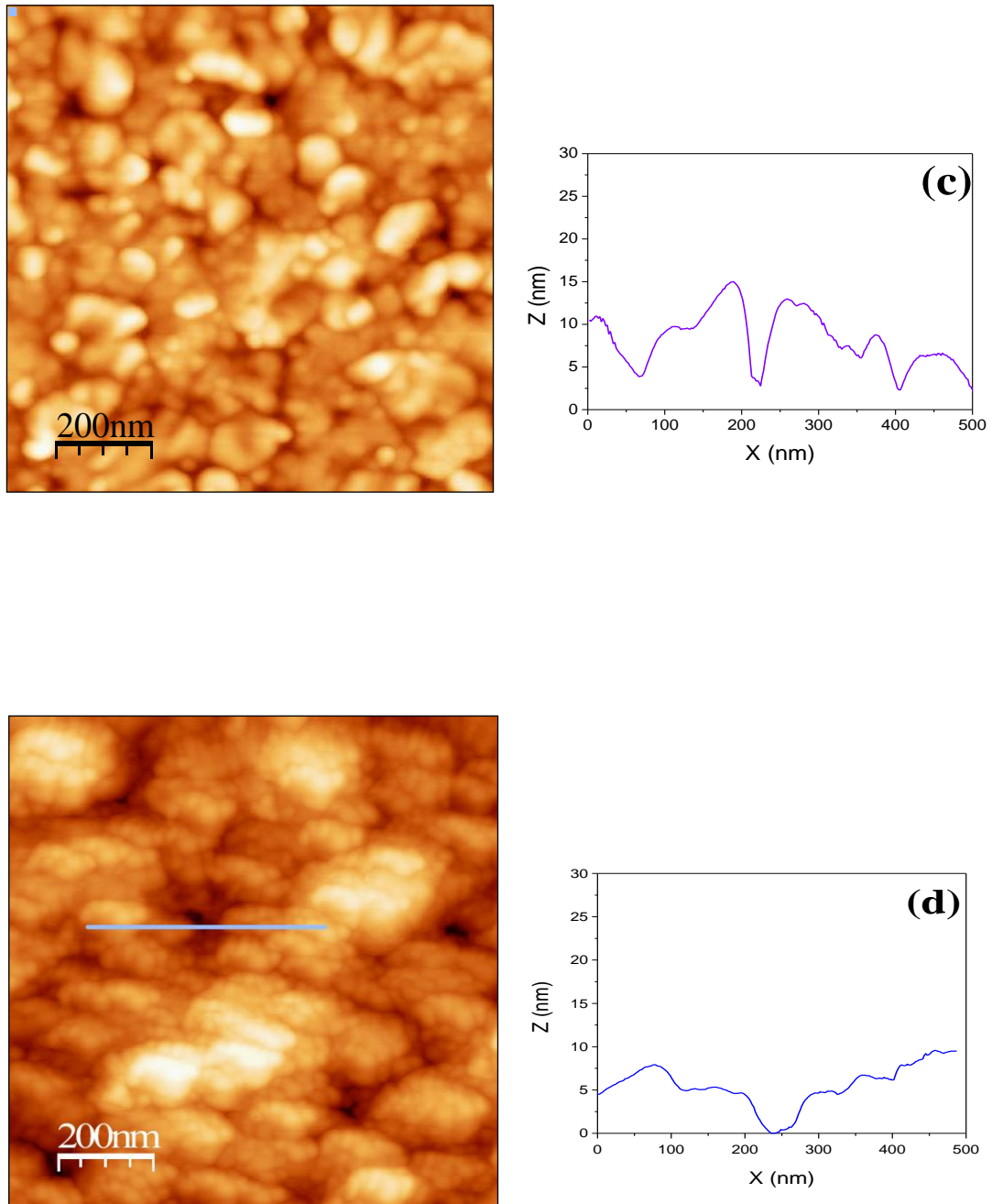


Figura 4.4. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir de una disolución 0.4M y cristalizadas a diferentes temperaturas durante 30 min.: c) 450 °C; d) 400°C.

Se incluyen perfiles de alturas representativos para cada una de ellas

Según la hipótesis de partida, la aparición de una superficie más regular debe hacer disminuir la probabilidad de que aparezcan caminos de conducción entre los electrodos superior e inferior del condensador. Esto se puede comprobar estudiando el porcentaje de condensadores funcionales en las distintas láminas: Los resultados muestran que la aplicación de un campo eléctrico en los condensadores de las láminas cristalizadas a mayor temperatura (650°C y 550°C) da lugar a cortos en todos ellos, no permitiendo ninguna medida. Sin embargo, las láminas cristalizadas a menores temperaturas dan respuesta ferroeléctrica, como se puede observar en los ciclos P-E obtenidos para las láminas cristalizadas a 450°C y a 400°C (Figura 4.5). Es de notar que la polarización remanente disminuye significativamente en la lámina obtenida a 400°C, así como la forma del ciclo corregido, que es notablemente diferente. Estos efectos se pueden atribuir, por un lado, a una disminución en la cantidad de material cristalizado en la fase perovskita para temperaturas tan bajas de procesado. La forma del ciclo en la que la polarización de saturación es mayor que la de remanencia, es un efecto del pequeño tamaño de grano de la lámina cristalizada a 400°C y que se discutirá más detenidamente en el capítulo V.

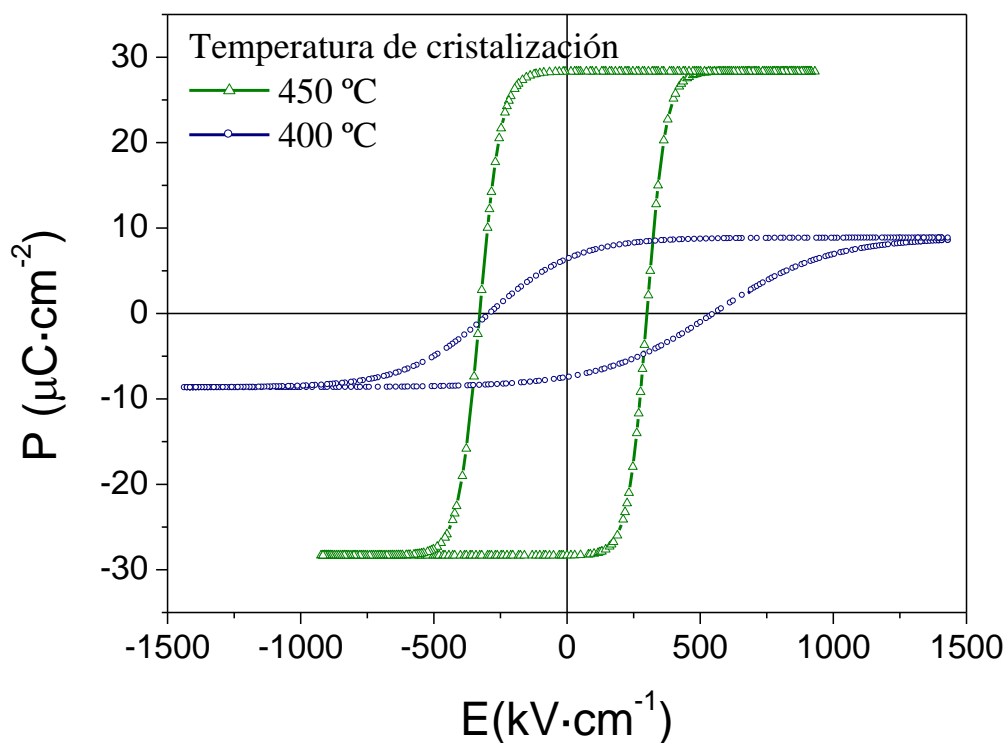


Figura 4.5. Ciclos de histéresis P-E corregidos de láminas de PbTiO_3 con espesores similares y cristalizadas a distintas temperaturas: 450°C y 400°C

Otro resultado interesante derivado de la disminución de la temperatura de cristalización es el alto porcentaje de electrodos funcionales que se consiguen (Tabla 4.3). Esto indica el aumento de la calidad de la lámina, que nos permite fabricar condensadores ultradelgados de mayor área efectiva con éxito, hasta 0.40 mm^2 , cuando con otras láminas ultradelgadas no se consiguen superar los 0.08 mm^2 de área efectiva. Como ya se ha dicho anteriormente, esto se debe a la disminución de la probabilidad de aparición de cortos con la reducción del tamaño de grano.

| Área condensador (mm^2) | 0.03 | 0.08 | 0.20 | 0.40 |
|---|------|------|------|------|
| Porcentaje de condensadores activos (%) | 90 | 40 | 25 | 20 |

Tabla 4.3. Porcentaje de electrodos funcionales activos en función del área para una lámina de PbTiO_3 de 74 nm de espesor cristalizada a 450°C

En conclusión, podemos afirmar que la disminución del tamaño de grano conduce a una reducción del espesor crítico por debajo del cual los condensadores no son funcionales.

2.2. Efectos del procesado de la lámina en las propiedades de los condensadores ultradelgados

Para analizar los efectos de los parámetros de procesado en las propiedades de los condensadores ultradelgados de láminas de PbTiO_3 , se preparan una serie con el mismo espesor ($\approx 40 \text{ nm}$) pero siguiendo diferentes estrategias. Se depositan monocapas que se cristalizan a 650°C durante 50 s y a 450°C durante 30 min. Para compensar el aumento del espesor asociado a la disminución de la temperatura de cristalización observado anteriormente, y obtener láminas de espesores similares en ambos casos, se utilizaron una disolución 0.3 M para la lámina cristalizada a temperatura mayor (650°C) y 0.25 M para la menor (450°C). También se prepara un depósito múltiple de una disolución muy diluida (7 capas de una disolución 0.05M) que se cristaliza en un paso a

450°C durante 30 min. Los espesores obtenidos mediante elipsometría para las tres láminas preparadas son similares, entre 40-42 nm. La figura 4.6 muestra sus diagramas de difracción de rayos X, que confirma que todas son láminas monofásicas, y que el procedimiento usado no altera la calidad de las láminas. Como ya se ha mencionado, el aumento del tiempo de cristalización de 50 s a 30 min. evita la formación de fases secundarias cuando se disminuye la temperatura de cristalización, como confirman los resultados. Esto da lugar a láminas que no muestran una gran reducción del tamaño de grano en relación con las cristalizadas a 650°C, como se puede observar en la figura 4.7 que incluye imágenes de microscopía de fuerzas de sus superficies, pero que gracias al mayor tiempo de cristalización presentan una porosidad mucho menor, como muestran las imágenes de microscopía óptica mostradas en la figura 4.8.

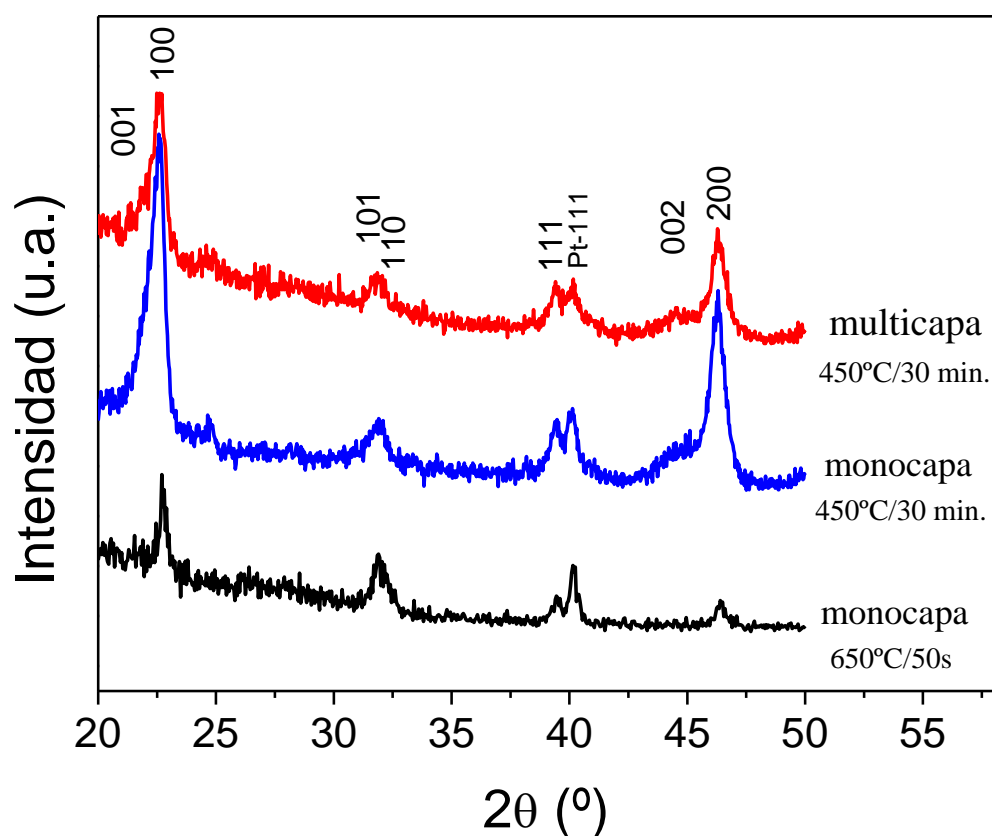


Figura 4.6. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de láminas de PbTiO₃ de \approx 40 nm de espesor obtenidas con diferentes condiciones de procesado

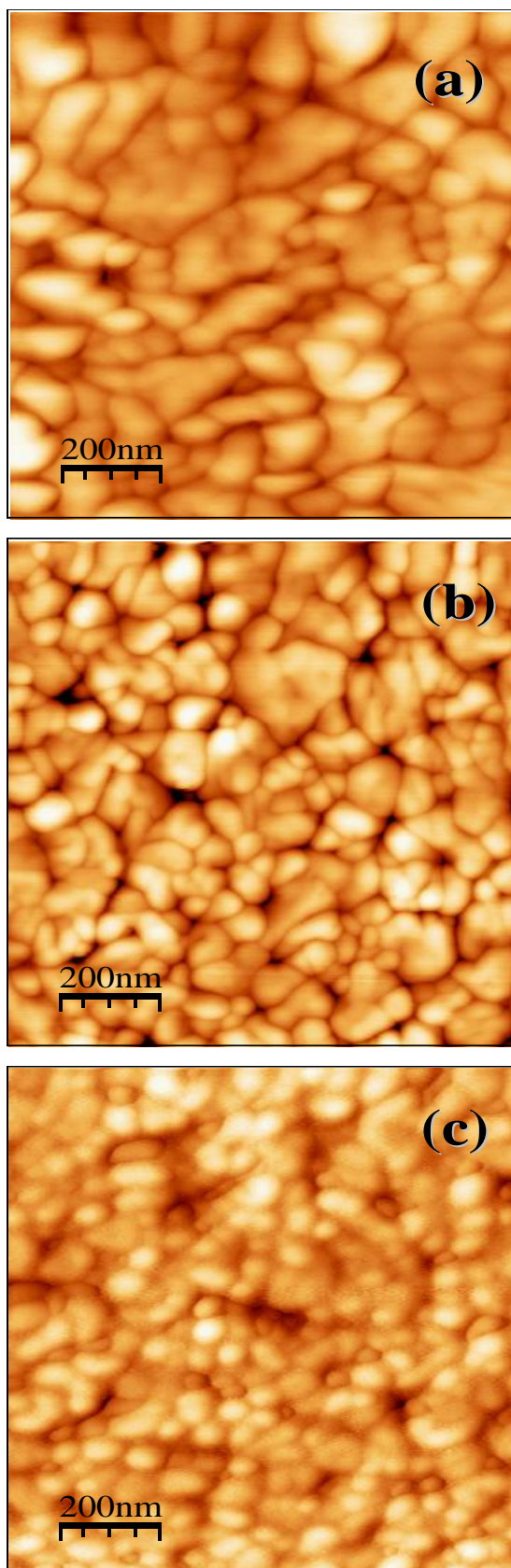


Figura 4.7. Imágenes de microscopía de fuerzas de las superficies de láminas monocapa de 40 nm cristalizadas a a) 650°C durante 50 s y b) 450°C durante 30 min.; c) multicapa de 40 nm, cristalizada a 450°C durante 30 min.

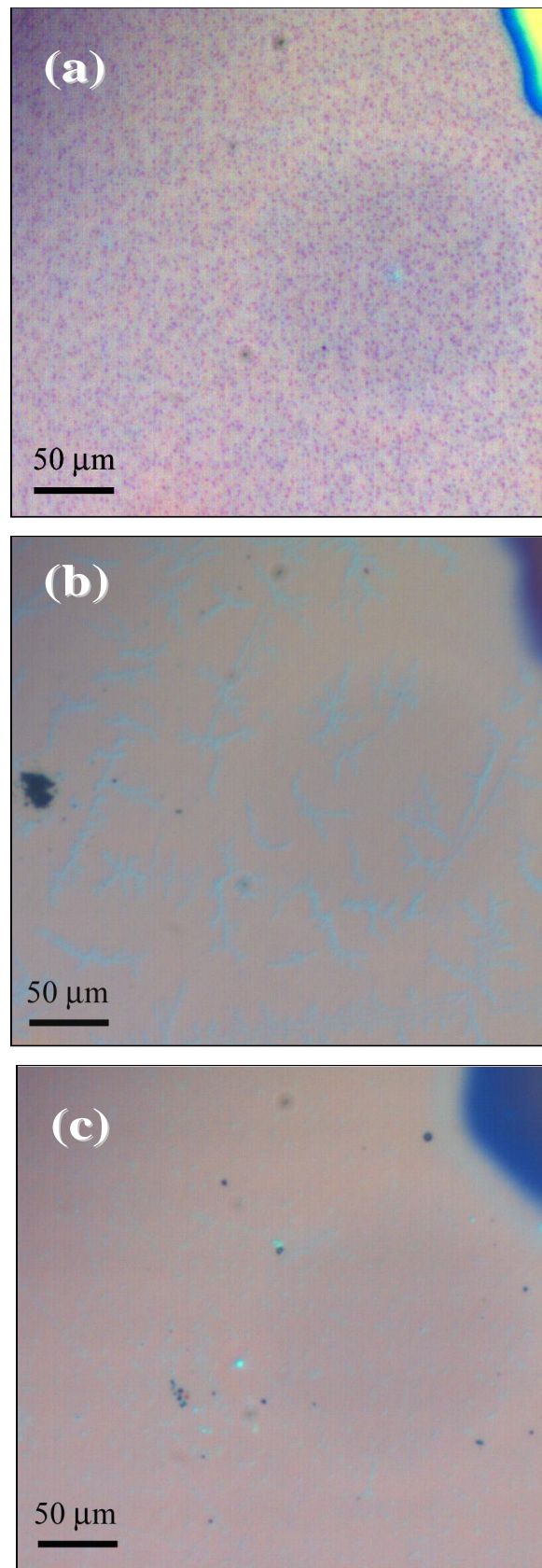


Figura 4.8. Imágenes de microscopía óptica de las superficies de láminas monocapa de 40 nm cristalizadas a a) 650°C durante 50 s y b) 450°C durante 30 minutos; c) multicapa de 40 nm, cristalizada a 450°C durante 30 min

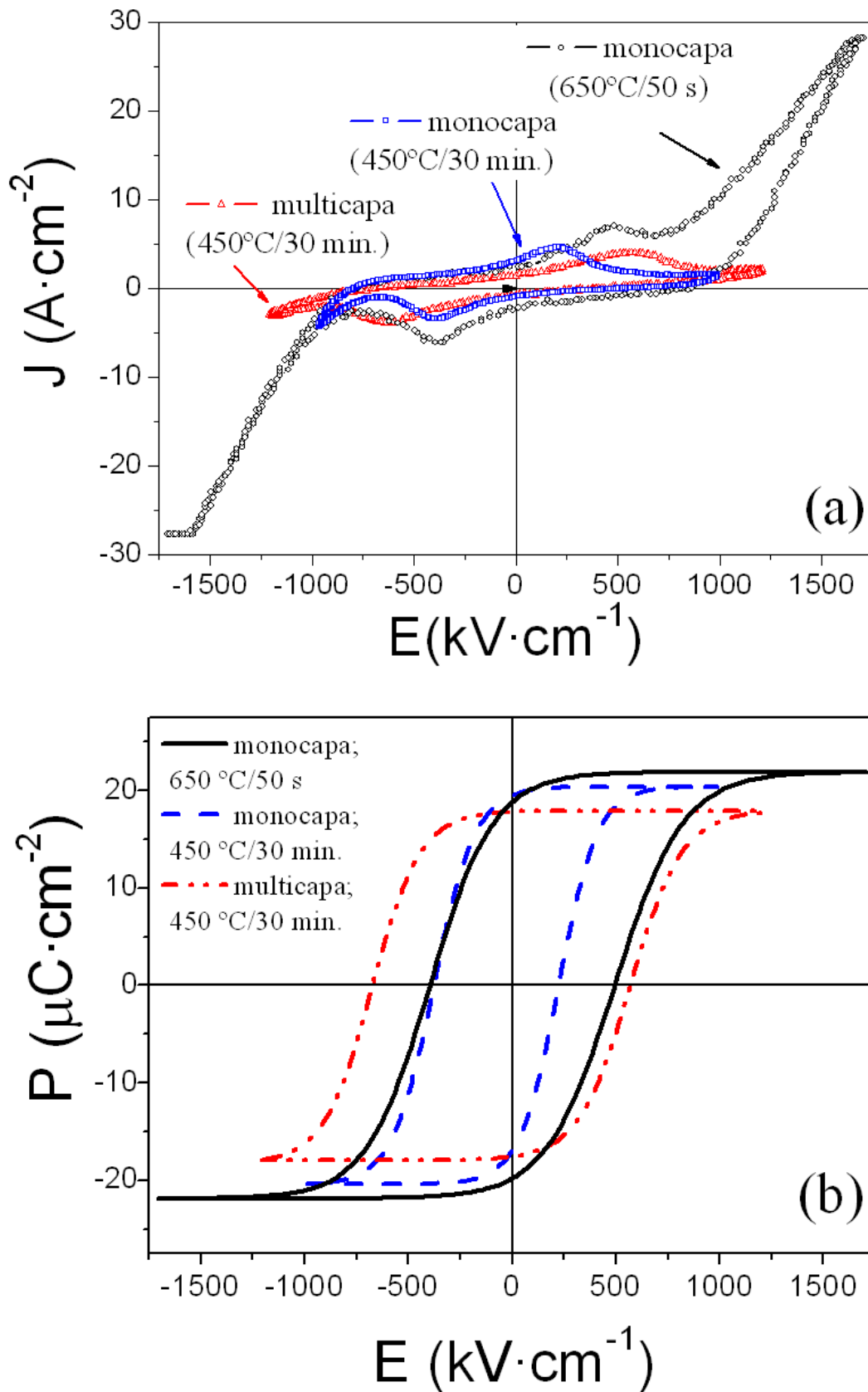


Figura 4.9. a) Ciclos de corriente experimentales de láminas de PbTiO_3 de ≈ 40 nm de espesor obtenidas con diferentes condiciones de procesado. b) Ciclos de histéresis P-E corregidos obtenidos a partir de los anteriores

La figura 4.9.a. muestra los ciclos de densidad de corriente obtenidos para las tres láminas. En el ciclo correspondiente a la lámina obtenida a partir del depósito de una monocapa cristalizada a 650°C se observa un gran aumento de la densidad de corriente para campos eléctricos intensos. Esto se atribuye a la presencia de corrientes de pérdidas, que deben ser eliminadas, o al menos minimizadas, para conseguir un condensador competitivo para aplicaciones. La presencia de estas corrientes parece reducirse considerablemente en las otras dos láminas, que contienen un menor número de poros. Estos pueden ser los canales que favorecen la aparición de caminos de conducción entre los electrodos superior e inferior.

La figura 4.9.b. muestra los ciclos ferroeléctricos en los que se han eliminado todas estas contribuciones no ferroeléctricas. La polarización remanente en todos los casos se encuentra entre 17 y 20 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, con una tendencia a mostrar valores más altos para las láminas obtenidas mediante el depósito de una sola monocapa. El campo coercitivo en cambio es relativamente menor en el caso de las láminas monocapas, con valores de 304 y 450 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, correspondientes a la cristalizada a 450°C y a 650°C respectivamente, frente a los 620 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ correspondientes a la multicapa. Estas diferencias se pueden atribuir a la posible existencia de intercaras no ferroeléctricas entre capa y capa.

Podemos concluir que para obtener condensadores funcionales de calidad basados en láminas policristalinas es importante que los granos sean lo más pequeños posible, aunque el uso de bajas temperaturas de cristalización tiene limitaciones, como la aparición de porosidad que puede favorecer la aparición de corrientes de pérdidas, o la aparición de fases secundarias no ferroeléctricas. Otra manera de controlar el tamaño de grano, y, por tanto, la uniformidad del recubrimiento, sin recurrir a modificaciones de los parámetros de cristalización, es la utilización de un diol de cadena corta como disolvente en el proceso de síntesis de la disolución precursora, como se explica en el capítulo III, y cuyos resultados se muestran en el siguiente apartado.

2.3. Espesor crítico mínimo de condensador usando etanodiol en la preparación de la disolución precursora

Se preparan láminas a partir de disoluciones en las que se usa etanodiol en el proceso de síntesis, y se determina el espesor crítico por debajo del cual los condensadores no son funcionales. Las condiciones de cristalización son 450°C durante 30 min. En este caso el espesor crítico mínimo obtenido es de 34 nm, en lugar de los 40 nm obtenidos en la serie de láminas preparadas con disoluciones para las que se había utilizado propanodiol, presentadas en la sección 1 de este capítulo. La figura 4.10. muestra los ciclos de histéresis P-E corregidos para las láminas con espesores de 34 y 40 nm obtenidas a partir de disoluciones con concentraciones 0.20 y 0.25 M, respectivamente.

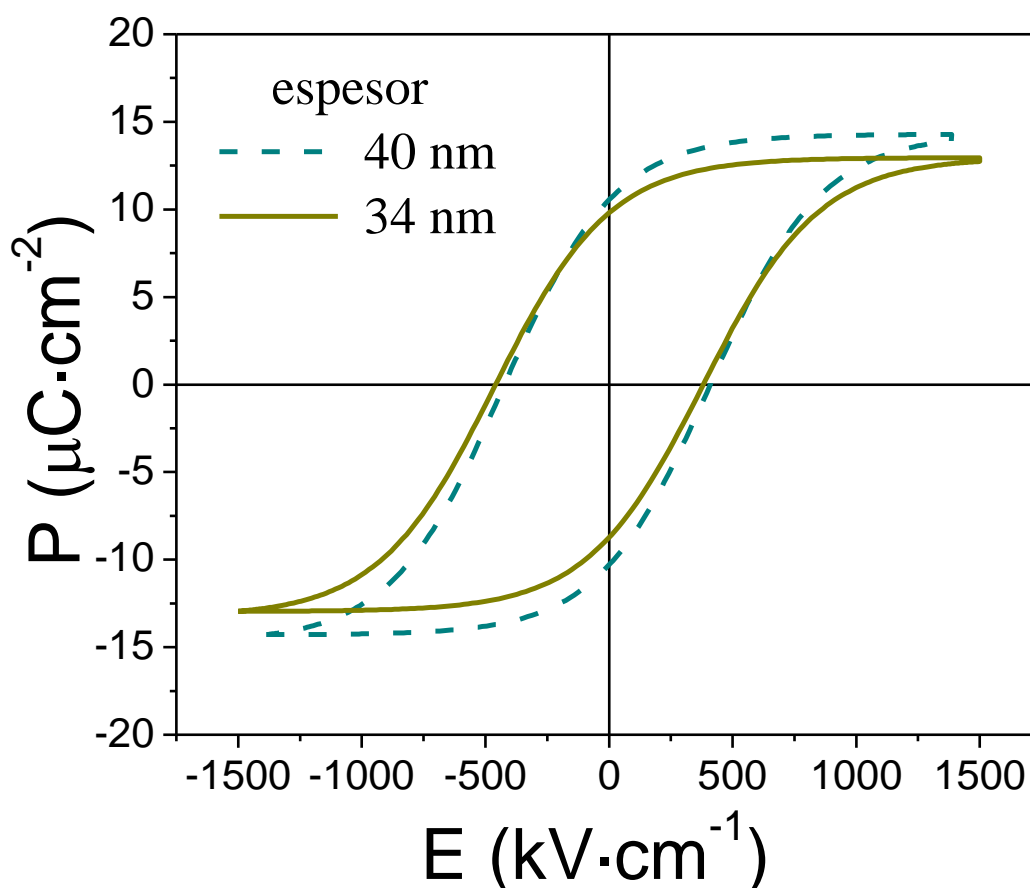


Figura 4.10. Ciclos de histéresis P-E corregidos de láminas obtenidas a partir de disoluciones para cuya preparación se ha usado etanodiol de 40 y 34 nm de espesor

La figura 4.11. muestra las imágenes de las superficies de estas dos láminas obtenidas por microscopía de fuerzas. Los granos que se observan son mucho menores que los de láminas similares preparadas a partir de disoluciones de propanodiol (Figura 4.2), que presentan tamaños entre $\approx 100\text{-}150$ nm de diámetro. En el caso de las láminas de espesores similares obtenidas a partir de disoluciones en las que se ha usado etanodiol, el tamaño de grano es de $\approx 30\text{-}60$ nm de diámetro.

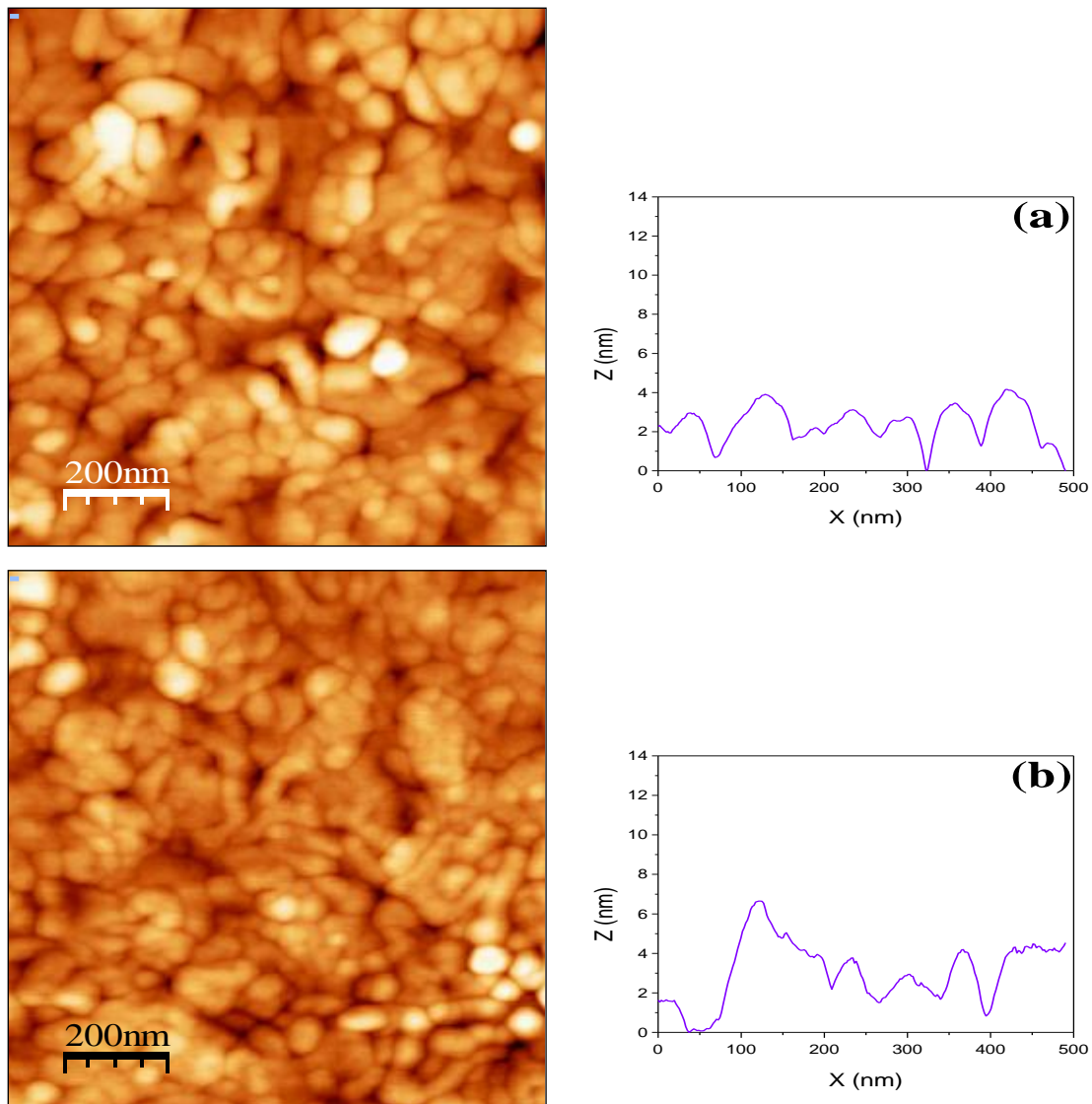


Figura 4.11. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas de PbTiO_3 preparadas a partir de disoluciones, para las que se ha usado etanodiol, con diferentes espesores: a) 40 nm y b) 34 nm

Se incluyen perfiles de alturas representativos para cada una de ellas

Además los perfiles de alturas representativos nos muestran que las irregularidades del espesor en estas láminas se ha logrado reducir hasta ≈ 4 nm (6 nm como máximo). Esto es una consecuencia de la reducción del cociente entre el tamaño de grano y el espesor (G/e) como ya habíamos mencionado anteriormente. Esta reducción de las variaciones del espesor de las láminas, que son mucho menores que el espesor medio, da lugar a una disminución del riesgo de formación de canales de conducción entre los electrodos superior e inferior, comparado con las láminas obtenidas a partir de disoluciones derivadas de propanodiol, y permite la reducción del espesor crítico de los condensadores ultradelgados preparados con estas láminas policristalinas hasta 34 nm.

Si comparamos los ciclos de histéresis P-E corregidos de estas láminas obtenidas a partir de disoluciones basadas en etanodiol (Figura 4.10) con el ciclo de la lámina de 40 nm de espesor obtenida con una disolución de propanodiol (Figura 4.1) observamos variaciones de la polarización remanente (P_R). Mientras que la lámina de 40 nm obtenida a partir de una disolución de propanodiol tiene una $P_R = 19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, las dos láminas de 34 y 41 nm de espesor preparadas con disoluciones basadas en etanodiol presentan valores de 9 y $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectivamente. Esta reducción de la polarización se relaciona con la disminución del tamaño de grano en estas láminas asociada al uso de dioles de cadena de C más corta, que es precisamente lo que permite reducir el espesor crítico de los condensadores funcionales. Aunque sean un factor a tener en cuenta y se pueda considerar esta pérdida de P_R como una desventaja de las láminas derivadas de disoluciones con etanodiol, estos efectos de tamaño, reportados para materiales ferroeléctricos con tamaño de grano pequeño [6], parecen inevitables cuando se busca la integración de ferroeléctricos en nanodispositivos, ya que dicha integración viene acompañada normalmente por una disminución del tamaño de grano. Una discusión más amplia de estos efectos se hará en el capítulo V.

3. Conclusiones sobre la preparación de condensadores ultradelgados funcionales de láminas policristalinas

Se puede concluir que el cociente entre el tamaño de grano y el espesor (G/e) es un factor determinante para preparar condensadores funcionales de espesores reducidos a partir de láminas policristalinas. Estos espesores siempre son superiores a los que se observan para láminas epitaxiales, que, por ejemplo, pueden llegar a los 15 nm de espesor con un área de condensador de 0.16 mm^2 [1]. Estas láminas requieren para su preparación condiciones especiales de preparación, y electrodos que permitan el crecimiento de la lámina monocristalina, en substratos que no están basados en Si y que dificulta su integración real en dispositivos.

Cuando se publican resultados de condensadores funcionales basados en láminas policristalinas ferroeléctricas con espesores por debajo de 50 nm [2,3] son trabajos en los que se usan temperaturas reducidas de cristalización, y en composiciones no basadas en PbTiO_3 . La falta de datos concretos sobre la microestructura, los parámetros de procesado o el área de los condensadores en estos trabajos impide una comparación, pero parece que esa búsqueda de una temperatura baja de cristalización lleva a la preparación de láminas con tamaños de grano reducidos. Esto corroboraría que el tamaño de grano juega un papel crucial en la preparación de condensadores ultradelgados funcionales, como nuestras observaciones muestran.

Aunque la disminución de la temperatura de cristalización parece permitir obtener condensadores ultradelgados funcionales para las composiciones estudiadas en esos trabajos [2,3], hemos demostrado que esta estrategia puede tener limitaciones para otras composiciones, como las basadas en PbTiO_3 , relacionadas con la aparición de segundas fases no ferroeléctricas o de porosidad residual. Una estrategia alternativa, basada en la manipulación de la química de los disolventes y el uso de dioles de cadenas de C cortas (1,2 etanodiol) en la fase de síntesis de la disolución, resuelve estos problemas y permite obtener condensadores funcionales de hasta 34 nm de espesor. Este espesor se encuentra entre los más bajos reportados hasta el momento para láminas policristalinas ferroeléctricas. Por tanto, a través de la manipulación de los disolventes se abren nuevas posibilidades para el uso del depósito de disoluciones como método de obtención de condensadores ultradelgados para su integración en dispositivos.

Referencias del capítulo IV

- [1] V. Nagarajan, S. Prasertchoung, T. Zhao, H. Zheng, J. Ouyang, R. Ramesh, W. Tian X.Q. Pan, D.M. Kim, C.B. Eom, H. Kohlstedt, R. Waser, "Size effects in ultrathin epitaxial ferroelectric heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* 84, 5225-5227 (2004)
- [2] J. Celinska, V. Joshi, S. Narayan, L. McMillan, C. Paz de Araujo, "Effects of scaling the film thickness on the ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉ ultrathin films". *Appl. Phys. Lett.* 82, 3937 (2003)
- [3] T. Kijima, H. Ishiwara, "Si-substituted ultrathin ferroelectric films". *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, L716-L719 (2002)
- [4] G.L. Brennecka, B.A. Tuttle, "Fabrication of ultrathin film capacitors by chemical solution deposition". *J. Mater. Res.* 22, 2868-2874 (2007)
- [5] M. Lisca, L. Pintilie, M. Alexe, C.M. Teodorescu, "Thickness effect in Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ferroelectric thin films grown by pulsed laser deposition". *Appl. Surf. Sci.* 252, 4549-4552 (2006)
- [6] C.A. Randall, N. Kim, J.P. Kucera, W. Cao, T.R. ShROUT, "Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 677-688 (1998)

**V. EFECTOS DE TAMAÑO EN LAS
PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS
DE LÁMINAS ULTRADELGADAS
POLICRISTALINAS**

1. Láminas policristalinas con diferentes espesores

En el capítulo anterior se planteaba la disminución del espesor de láminas de PbTiO_3 preparadas por depósito de disoluciones, estableciendo los espesores críticos por debajo de los cuales no se pueden acceder a propiedades macroscópicas en condensadores extensos. Para completar dicho estudio hay que considerar también como afecta la disminución del espesor a las propiedades funcionales de las láminas. Cuando en láminas epitaxiales se habla de efectos de tamaño, estos se refieren únicamente al espesor, pero cuando éstas son policristalinas, como es nuestro caso, debemos tener en cuenta también los derivados del pequeño tamaño de grano presente. Las propiedades de láminas policristalinas ferroeléctricas con espesores reducidos no han sido muy estudiadas en la literatura, debido por un lado a las limitaciones para conseguir láminas de calidad por debajo de un determinado espesor y por otro por la dificultad añadida en el análisis de la presencia de las fronteras de grano.

Para establecer los efectos de la reducción del espesor en estas láminas se prepararon láminas con espesores entre 80 y 294 nm a partir de depósitos múltiples de disoluciones con concentraciones de 0.50 M y 0.40 M (Tabla 5.1). La preparación se realizó mediante cristalización capa a capa a 650°C. La figura 5.1 muestra, a través de las imágenes de topografía de las superficies de las láminas obtenidas por microscopía de fuerzas, como el tamaño de grano no difiere significativamente en las láminas con espesores por encima de 80 nm. Los diámetros de los granos oscila entre $\approx 150\text{-}600$ nm para todas ellas. Por tanto para esta serie de muestras podemos considerar sólo los efectos debidos a las variaciones del espesor.

| Concentración disolución precursora | n° capas depositadas | espesor (nm) |
|-------------------------------------|----------------------|--------------|
| 0.50 M | 4 | 294 |
| 0.50 M | 3 | 221 |
| 0.50 M | 2 | 160 |
| 0.40 M | 2 | 119 |
| 0.50 M | 1 | 86 |

Tabla 5.1. Espesores calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir del depósito múltiple de disoluciones precursoras con diferentes concentraciones

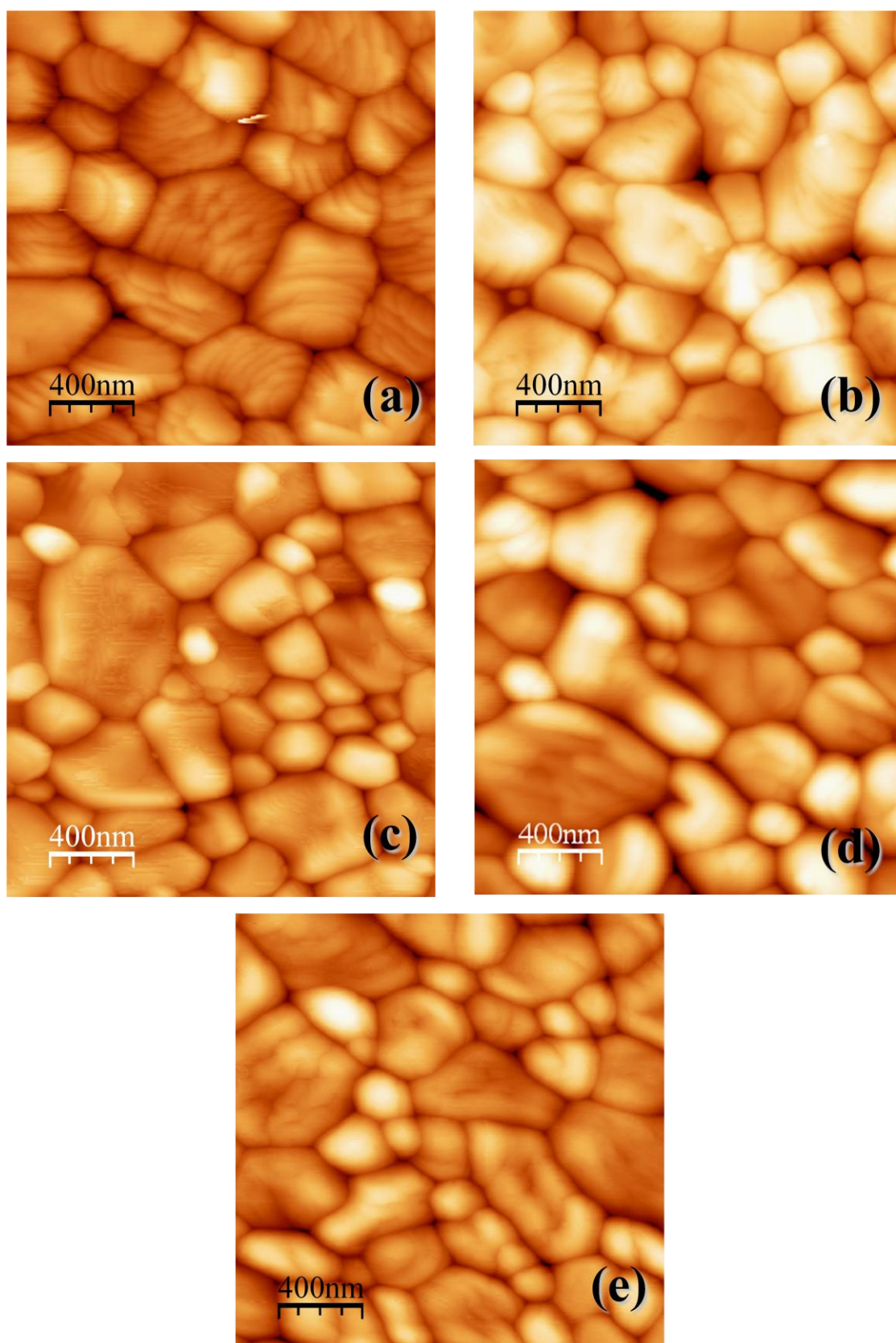


Figura 5.1. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas de PbTiO_3 con diferentes espesores (a) 294; (b) 221; (c) 160; (d) 119; y (e) 86 nm

2. Efectos de tamaño sobre la polarización y su conmutación

La evolución del comportamiento ferroeléctrico con la variación del espesor de las láminas se estudia a través de los ciclos de histéresis P-E (Figura 5.1). Se incluye también la lámina de 40 nm de espesor estudiada en el apartado 1 del capítulo IV.

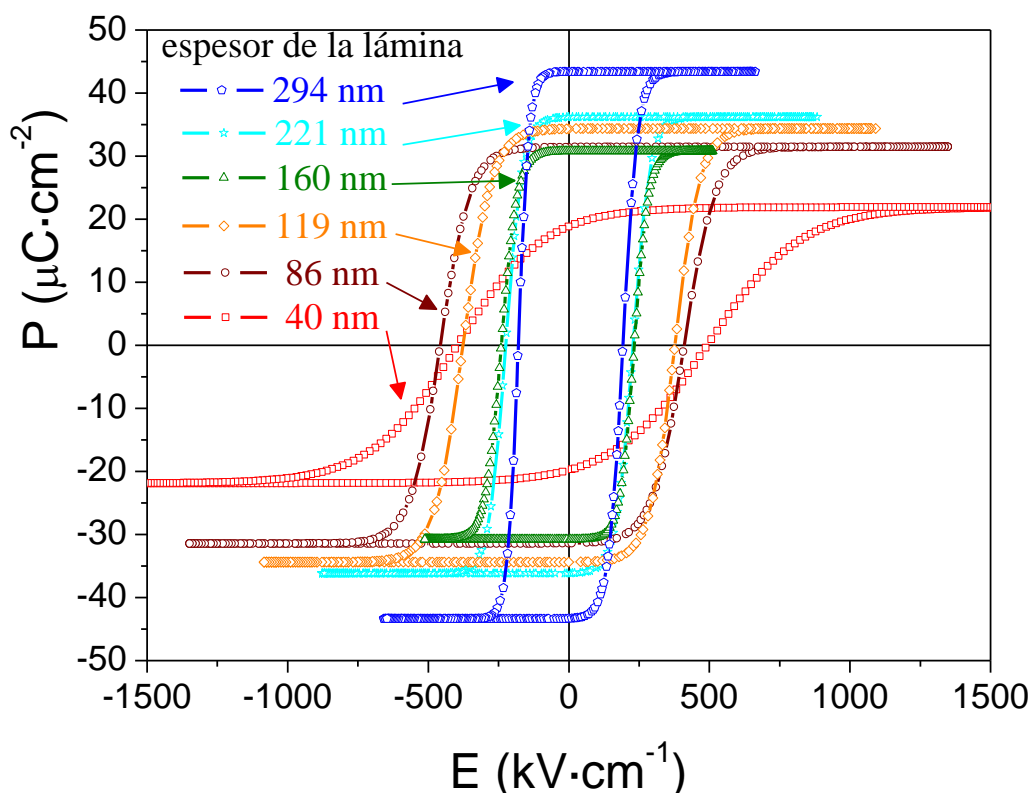


Figura 5.2. Ciclos de histéresis P-E corregidos para láminas de PbTiO_3 con distintos espesores

Los ciclos fueron corregidos de acuerdo con el método desarrollado en el capítulo II, para que sólo contengan información ferroeléctrica pura. Como se puede ver a modo de ejemplo en la figura 5.3., que muestra ciclos de densidad de corriente experimentales para láminas con espesores decrecientes, otras contribuciones hacen que estos aparezcan cada vez más deformados. Además de las contribuciones lineales asociadas a la capacidad y la resistencia eléctrica, se añaden aquellas que corresponden a las corrientes de fugas (J_{fugas}). Para campos eléctricos elevados se pueden producir canales de conducción localizados debidos a imperfecciones del cristal o del material

que permiten que los electrones superen la barrera de conducción. Estos fenómenos son siempre contribuciones no lineales. De acuerdo con el modelo utilizado para obtener la contribución de estas últimas, se obtiene un parámetro de proporcionalidad B ($J_{\text{fugas}} = B \cdot (V - V_{\text{inicial fugas}})^2$), que es una estimación de la presencia de estas corrientes en las láminas (Tabla 5.2). Dada la asimetría de estas corrientes respecto al campo eléctrico aplicado se presentan los valores de B obtenidos para voltajes positivos y negativos. Para espesores por encima de 160 nm las corrientes de fugas no son significativas, pero conforme disminuye el espesor de las láminas su contribución se va haciendo mayor como se puede ver en la figura 5.3. Este efecto del espesor es importante cuando se consideran las aplicaciones de láminas ferroeléctricas en las que es necesario aplicar campos elevados, que es cuando estas corrientes son más importantes. Por tanto el primer efecto del espesor observado en estas láminas es el incremento progresivo de las corrientes de fugas conforme éste disminuye, con un incremento notable para la lámina más delgada, evidenciando el incremento de la posibilidad de la aparición de caminos de conducción localizados para los espesores menores, que pueden incluso impedir la formación de un condensador funcional como se discute en el capítulo IV. Además, los valores obtenidos subrayan la importancia de separar estos efectos de conducción de los puramente ferroeléctricos, para que éstos no queden enmascarados y se puedan discutir los efectos reales de tamaño sobre la polarización de estas láminas.

| Espesor de la lámina (nm) | B ($10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) | |
|------------------------------|--|------|
| | V>0 | V<0 |
| 160 | 0.02 | 0.03 |
| 119 | 0.02 | 0.02 |
| 86 | 0.05 | 0.05 |
| 40 | 0.35 | 0.40 |

Tabla 5.2. Parámetro de proporcionalidad B obtenido en los ajustes de los ciclos de histéresis correspondiente al modelo usado para determinar las corrientes fugas de láminas de PbTiO_3 con diferentes espesores

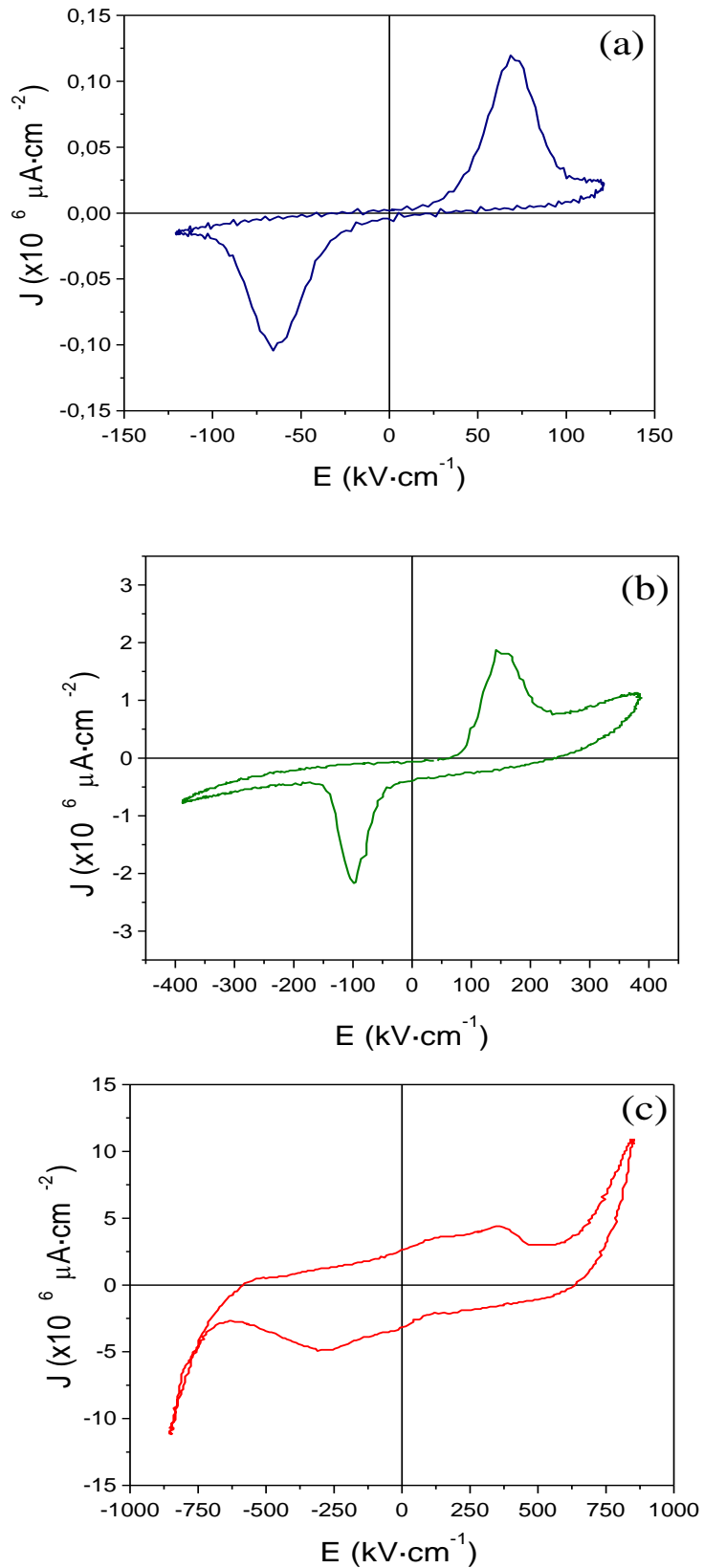


Figura 5.3. Ciclos de corriente experimentales para láminas con diferentes espesores: a) 377 nm, b) 160 nm; c) 40 nm

Diferentes modelos y resultados experimentales hacen esperar una disminución de la polarización para tamaños de cristal reducidos, ya sea cuando se disminuye el tamaño en una sola dimensión, como en las láminas ultradelgadas, o en volumen. Esto es el resultado de los cambios en la configuración de dominios ferroelásticos, la movilidad de sus paredes o la influencia de las fronteras de tamaño de grano y el aumento de la importancia de los fenómenos superficiales en el cristal, entre otros. Sin embargo, como ya hemos mencionado estos efectos pueden quedar enmascarados por la aparición de las corrientes de fugas en las láminas de menor espesor. Estudios previos de láminas ferroeléctricas epitaxiales de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ [1] muestran este efecto, que impide obtener resultados concluyentes sobre los efectos del espesor sobre la polarización remanente a partir de medidas directas en ciclos de histéresis.

Las correcciones propuestas en este trabajo de los ciclos de histéresis permiten separar estas contribuciones no ferroeléctricas y estudiar los efectos de la reducción del espesor sobre la polarización de las láminas. La figura 5.4. muestra la disminución de la polarización remanente (P_R) obtenida de los ciclos de histéresis P-E en función del espesor. El resultado obtenido coincide con la variación esperada. Los valores de P_R pasan de ≈ 40 a $\approx 30 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, lo que equivale a una pérdida de $\frac{1}{4}$ de la polarización.

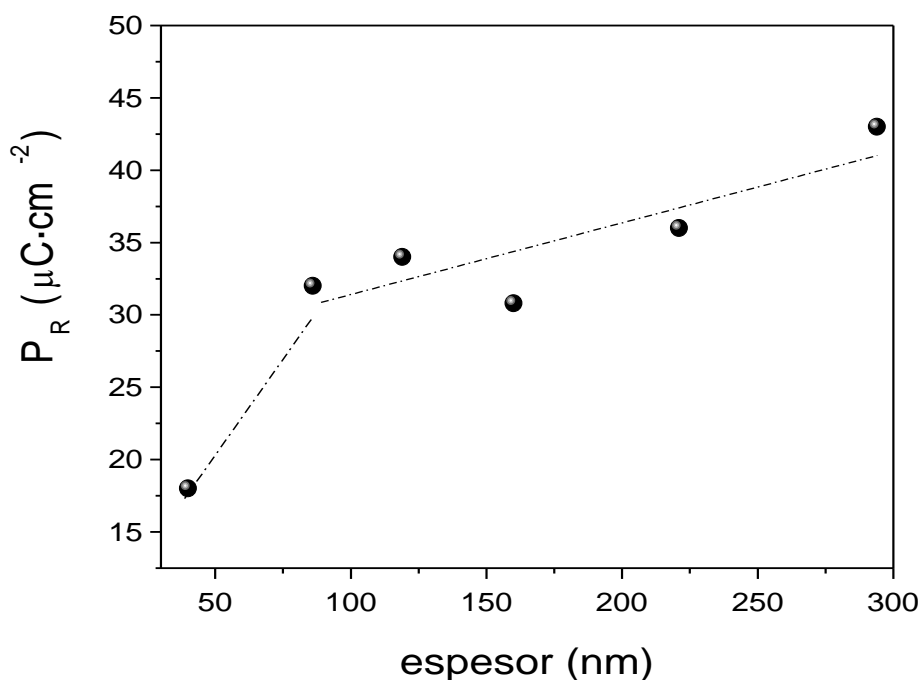


Figura 5.4. Variación de la polarización remanente con el espesor de las láminas

Pero esta pérdida de P_R se hace todavía más importante cuando la reducción del espesor se acompaña por una reducción importante del tamaño de grano, como ocurre para la lámina de 40 nm de espesor. En ésta el tamaño de grano es < 150 nm de diámetro (ver Figura 4.2.b) frente a los tamaños de ≈ 150 -600 nm del resto. Parece, por tanto, que al eliminar las contribuciones no ferroeléctricas, se puede concluir que es el tamaño de cristal el factor que determina de manera más importante la polarización de estas láminas.

Para explorar los mecanismos que dan lugar a esta disminución de la polarización en las láminas más delgadas, se miden las curvas de las corrientes de conmutación (I_{sw} , del inglés switching) (Figura 5.5). Los valores de las corrientes obtenidos están asociados al volumen de material cuya polarización cambia de sentido, y los tiempos de conmutación (τ) corresponden al intervalo de tiempo que transcurre después del pulso de polarización hasta que la corriente disminuye hasta $1/e$ del valor máximo obtenido. Los valores de τ obtenidos son algo mayores que los reportados para láminas de titanato de plomo modificado con Ca o La preparadas de manera similar, que oscilan entre ~ 0.5 -1.2 μs [2,3]. El valor del máximo de corriente aumenta con el campo máximo aplicado E , mientras que el tiempo de conmutación τ disminuye, como se puede observar en las curvas mostradas en las figuras 5.5.a y 5.5.b. En todos los casos se usan campos por encima del coercitivo, pero por debajo del de saturación, por lo que al incrementar el campo el volumen de material conmutado aumenta. Al mismo tiempo parece que se incrementa la cinética del movimiento de las paredes de dominios ferroeléctricos y la conmutación es más rápida. La disminución del espesor de la lámina produce por el contrario un aparente aumento de la movilidad de estas paredes, con una reducción de los tiempos de conmutación, que alcanza un valor mínimo de 1.4 μs para la lámina de 40 nm de espesor. Este efecto se podría deber a un menor anclaje de estas paredes o a la ausencia de dominios ferroelásticos de 90° , cuyas paredes son planos de macla en el cristal y, por tanto, más difíciles de mover que las que separan los dominios de inversión de 180° . El efecto de la disminución del tamaño de grano sobre la configuración de dominios ferroeléctricos ha sido estudiada extensamente en cerámicas [4,5], concluyendo que para tamaños muy reducidos los granos no contienen dominios de 90° . La disminución del tamaño de grano observada para la lámina de 40 nm de espesor puede dar lugar a la desaparición de este tipo de dominios, dando lugar a conmutaciones más rápidas de la polarización.

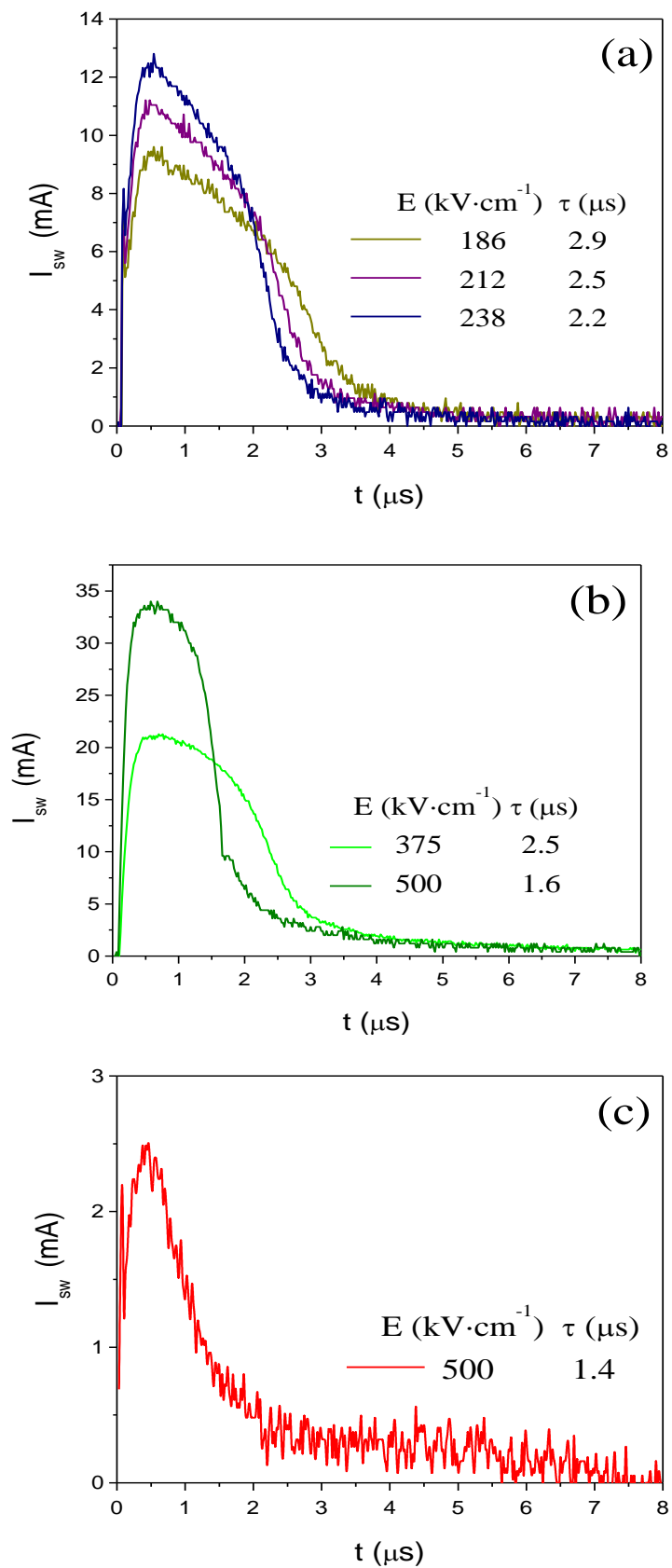


Figura 5.5. Curvas de las corrientes de conmutación para laminas de PbTiO_3 con diferentes espesores: a) 377 nm, b) 160 nm; c) 40 nm

Para comprobar este efecto sobre los dominios de las láminas, estudiamos la configuración de dominios ferroeléctricos mediante microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta (PFM). Las figuras 5.6 a 5.9 muestran los resultados obtenidos para láminas con diferentes espesores.

En la figura 5.6 se muestran las imágenes de amplitud y fase de piezorespuesta medida perpendicularmente a la superficie de una lámina de 160 nm de espesor. Se observa que presenta una configuración de dominios ferroeléctricos en forma de bandas. Estas bandas corresponden con los dominios ferroelásticos, que en este caso separan regiones con vectores de polarización a 90° . Sus paredes no tienen actividad piezoeléctrica y por tanto en la imagen de amplitud (Figura 5.6.b) aparecen como líneas oscuras y en la correspondiente de fase, que indica el sentido de la componente del vector polarización fuera del plano, P_z , muestran también un cierto contraste en algunos casos. Hay que notar que las fronteras de grano también son zonas inactivas piezoelectricamente y por tanto aparecen como líneas oscuras en las imágenes de amplitud. Para corroborar y analizar con más detalle la apariencia de esta configuración de dominios en las láminas de mayor espesor, se muestran en la figura 5.7 los resultados correspondientes a una lámina de 84 nm de espesor, con un tamaño de grano similar al anterior. En este caso analizamos tanto la componente de la respuesta piezoeléctrica perpendicular a la lámina como paralela al plano de la misma. La estructura de bandas se sigue observando claramente en las imágenes de amplitud piezoeléctrica, junto con una serie de paredes de forma irregular que al compararla con las imágenes de fase permiten identificarlas como dominios de inversión o de 180° , ya que las componentes de la polarización a ambos lados de estas fronteras tienen sentidos opuestos.

La figura 5.8 muestra como en la lámina de 40 nm, en la que el tamaño de grano se ha reducido considerablemente respecto a las anteriores, los granos aparecen como estructuras monodominio. En el interior de los mismos no se ven restos de bandas correspondientes a dominios de 90° . Por tanto, podemos deducir que, debido a la reducción del tamaño de grano, la contribución de los dominios ferroelásticos de 90° en estas láminas desaparece. Lo mismo ocurre en las láminas espesores menores, como se puede observar en las imágenes de piezorespuesta perpendicular y en el plano de las láminas mostradas en la figura 5.9. El tamaño de grano en las láminas más delgadas sigue siendo muy reducido y no es energéticamente favorable la formación de dominios ferroelásticos de 90° en ellos.

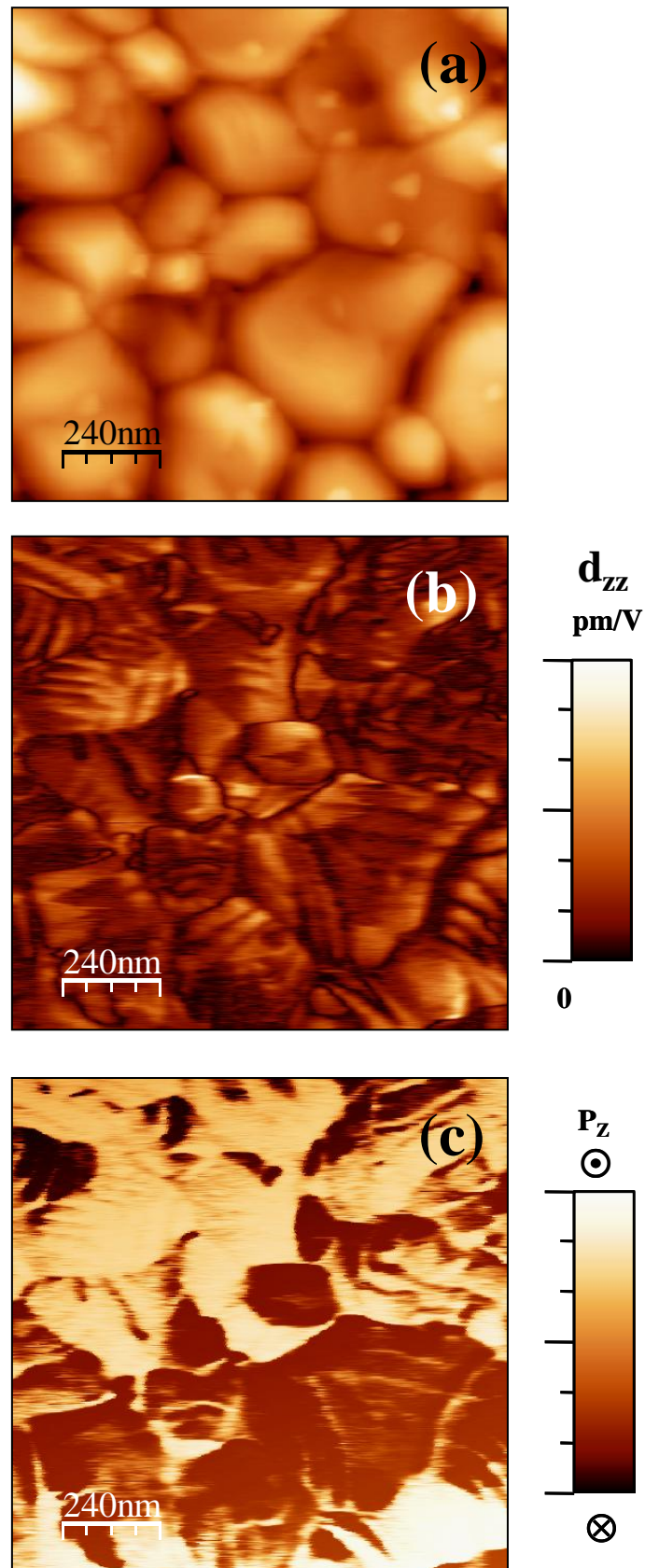


Figura 5.6. Imágenes de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta perpendicular al plano de una lámina de 160 nm de espesor:
a) topografía, b) amplitud y c) fase de piezorespuesta

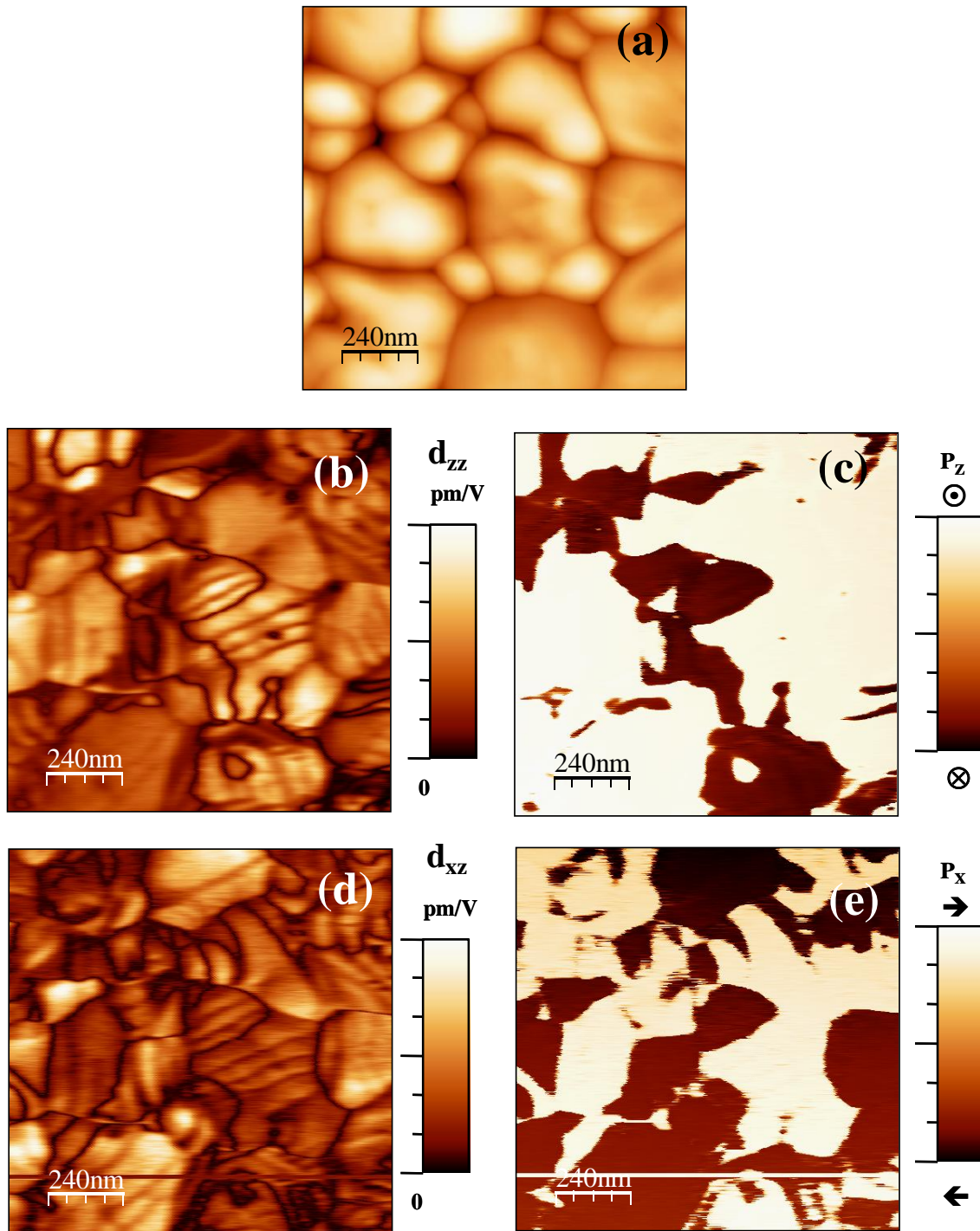


Figura 5.7. Imágenes de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta de una lámina de 86 nm de espesor: a) topografía; b) amplitud y c) fase de piezorespuesta perpendicular al plano de la muestra; d) amplitud y e) fase de piezorespuesta en el plano de la muestra

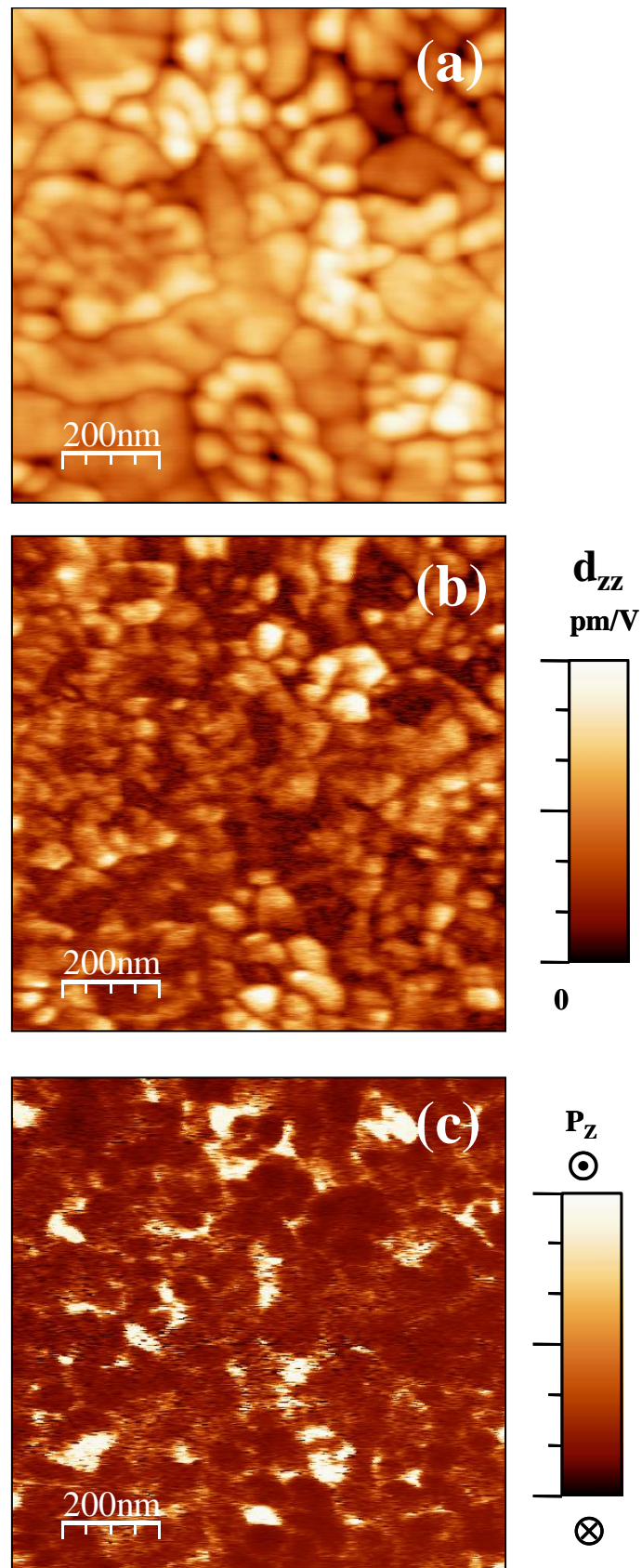


Figura 5.8. Imágenes de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta perpendicular al plano de la muestra de una lámina de 40 nm de espesor: a) topografía; b) amplitud y c) fase de piezorespuesta.

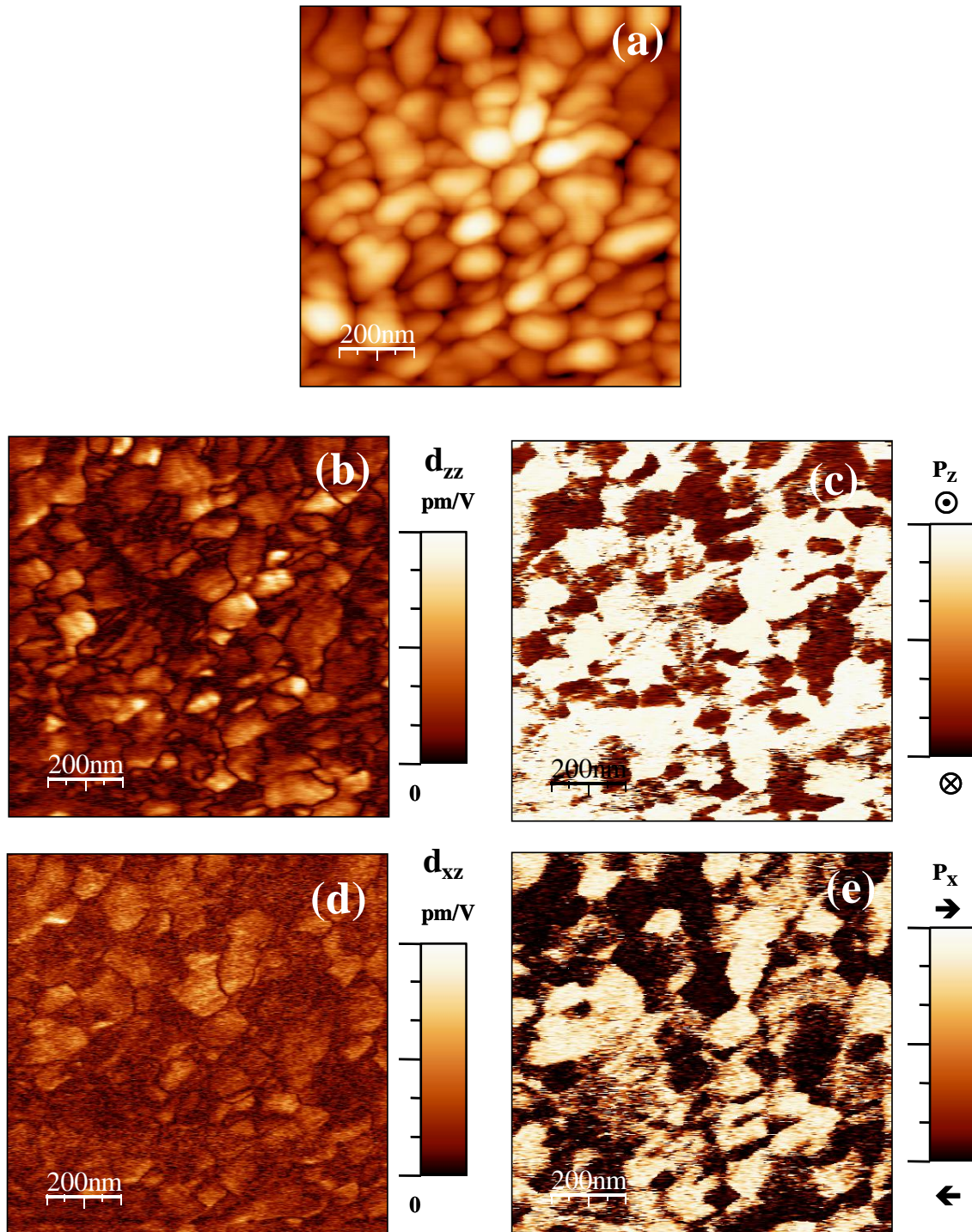


Figura 5.9. Imágenes de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta de una lámina de 25 nm de espesor: a) topografía; b) amplitud y c) fase de piezorespuesta perpendicular al plano de la muestra; d) amplitud y e) fase de piezorespuesta en el plano de la muestra.

De los resultados anteriores podemos deducir que el factor más importante que influye en la disminución de la polarización neta de las láminas policristalinas al reducir el espesor no son los derivados directamente de esta reducción, tales como el papel de las intercaras, tensiones residuales u otros factores. Estos dan lugar a una progresiva pérdida de la polarización, observada en las láminas con mayores espesores pero tamaños de grano parecidos. Es precisamente la reducción del tamaño de grano por debajo de un valor lo que hace desaparecer la contribución de los dominios ferroelásticos de 90° . Hay que tener en cuenta que el comportamiento ferroeléctrico es el resultado de la respuesta intrínseca del cristal y de la influencia de una serie de contribuciones extrínsecas, principalmente relacionadas con la configuración de dominios ferroeléctricos y la movilidad de sus paredes. Estas contribuciones pueden llegar a ser responsable del 60-70% de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de materiales ferroeléctricos tales como BaTiO_3 o PZT. Por tanto la desaparición de un tipo de dominios en las láminas con tamaño de grano menor puede ser la principal causa de la disminución de polarización remanente, acompañada de una conmutación más rápida, de las láminas policristalinas de menor espesor estudiadas en este trabajo.

Esta reducción del tamaño de grano acompaña normalmente a la reducción del espesor, sobre todo en las láminas ultradelgadas. Por tanto en el estudio de las propiedades de este tipo de láminas policristalinas se debe tener en cuenta como factor determinante el tamaño de grano. Esto puede complicar mucho el estudio de estos materiales, ya que los efectos de tamaño directamente debidos a la disminución del espesor, y que son los únicos presentes en láminas epitaxiales, siguen siendo relevantes y provocan efectos claros, por ejemplo, sobre el campo coercitivo, como se analiza en la siguiente sección.

3. Efectos de tamaño sobre el campo coercitivo

Si hasta ahora los efectos de tamaño sobre las propiedades estudiadas se pueden atribuir principalmente al tamaño de grano, hay otros parámetros en los que el valor del espesor es determinante. Así el incremento del campo coercitivo con la reducción del espesor observado en los ciclos de histéresis, y representado en la figura 5.10, no acusa la disminución del tamaño de grano en la muestra más delgada de 40 nm. La tendencia

observada parece principalmente dependiente del valor del espesor y no parece ajustarse al modelo propuesto en la literatura: $E_c(d) \propto d^{-2/3}$. Esto se puede explicar como una consecuencia de la importancia que adquieren por debajo de un determinado espesor otros factores que no se tienen en cuenta en el modelo anteriormente citado, tales como la aparición de capas no activas en las intercaras electrodo-lámina [6] y que se hacen más importantes conforme la lámina es más delgada. Además, las tensiones a las que están sujetas las láminas por estar depositadas sobre un sustrato, son mayores en las láminas más finas, ya que éstas se relajan al aumentar el espesor [7]. Este tipo de tensiones se asocian en las láminas epitaxiales al desacoplo de las redes cristalinas de sustrato y la lámina crecida sobre él. En policristales dichas tensiones tienen otro origen: las diferencias de los coeficientes de dilatación de lámina y sustrato, lo que hace que sean más difíciles de estimar. Otras explicaciones están relacionadas con el anclaje superficial del crecimiento de dominios, cuya influencia es mayor conforme el espesor disminuye [8]. Pero, independientemente de la justificación, el efecto de tamaño dominante en el caso del campo coercitivo se debe directamente a la reducción del espesor de la lámina ferroeléctrica, independientemente de si esta es policristalina o no.

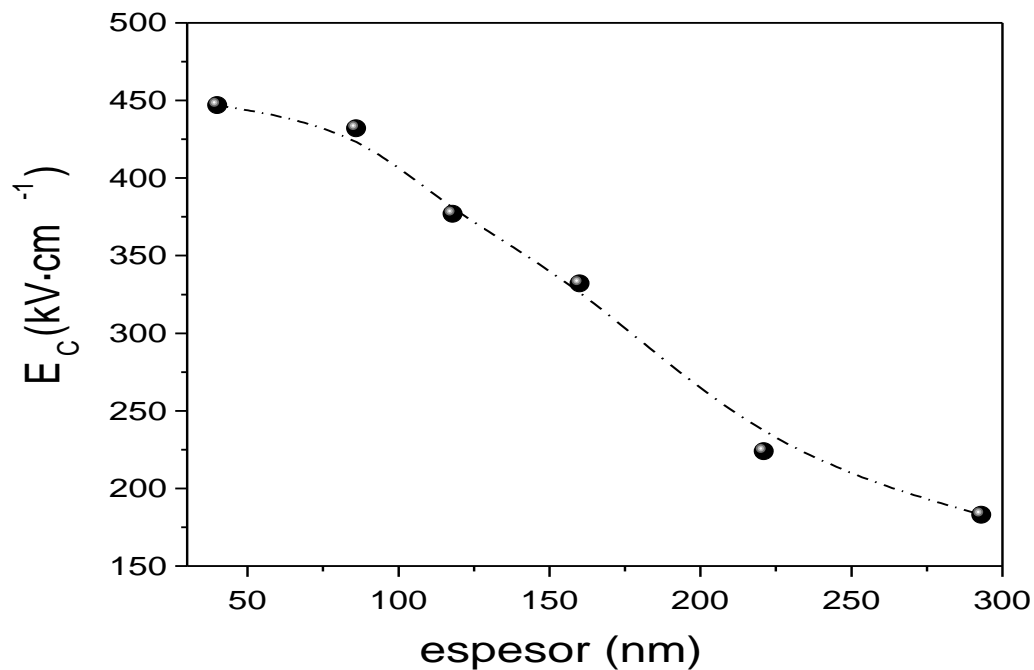


Figura 5.10. Variación del campo coercitivo con el espesor de la lámina

4. Efectos de tamaño sobre la transición de fase ferro-paraeléctrica

Una forma de estimar los efectos de tamaño sobre la respuesta intrínseca de los materiales ferroeléctricos es estudiar la influencia de la reducción de las dimensiones en la aparición de la ferroelectricidad, esto es, sobre la transición ferro-paraeléctrica. La comparación de las curvas de la permitividad dieléctrica frente a la temperatura de varias láminas con diferentes espesores (Figura 5.11) muestra una disminución de la temperatura del máximo, con un ensanchamiento progresivo del mismo, conforme se disminuye el espesor de la lámina. Esto indica una disminución de la temperatura de la transición ferro-paraeléctrica (en este caso tetragonal-cúbica) y un aparente incremento del carácter difuso de la misma. Esto supone, como se discute en trabajos previos realizados sobre ferroeléctricos nanocristalinos [9-11], un descenso de la tetragonalidad efectiva a temperatura ambiente de los cristales al reducir su tamaño, lo que se acompaña con transiciones a la fase cúbica a temperaturas menores.

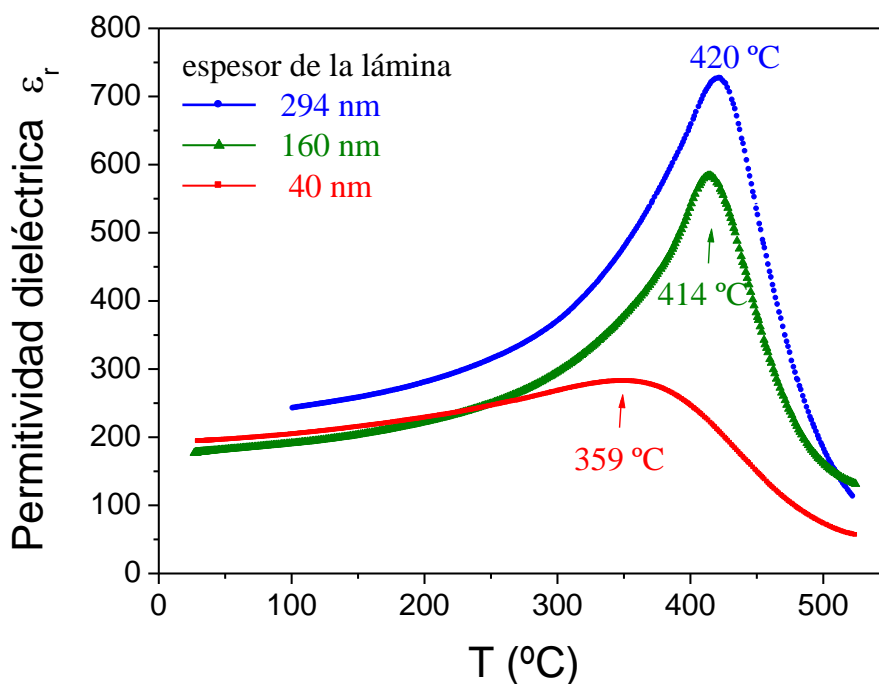


Figura 5.11. Evolución de la permitividad dieléctrica con la temperatura de láminas de PbTiO_3 con distintos espesores

Además de las variaciones del comportamiento intrínseco de estos cristales de tamaño reducido, hay que considerar que estamos estudiando láminas delgadas. En éstas las transiciones presentan un carácter difuso que es varios órdenes de magnitud mayor que en los correspondientes materiales en volumen [12,13]. Este comportamiento se puede atribuir a la influencia de las tensiones a las que están sometidas las láminas debido al substrato, o a efectos de la superficie [14], ambos cada vez más importantes conforme el espesor disminuye. Otras hipótesis consideradas en la literatura, y relacionadas con efectos de tamaño puros debidos a la reducción de las dimensiones del material en forma de lámina delgada, quedan descartadas de acuerdo con un reciente estudio [15].

Aunque los resultados obtenidos muestran de nuevo una diferencia más acusada en el comportamiento de la lámina de 40 nm de espesor, que es la que tiene el tamaño de grano menor, no parece fácil separar los efectos debidos a esta reducción del tamaño de grano y los debidos a la influencia del substrato o la superficie de la lámina. En cualquier caso podemos observar que conjuntamente con los cambios observados en las contribuciones extrínsecas (configuración de dominios ferroeléctricos), también se observa una variación del comportamiento ferroeléctrico intrínseco (transición de fases) con la disminución del espesor en estas láminas ferroeléctricas policristalinas. Mientras que los efectos de tamaño sobre las contribuciones extrínsecas parecen ser principalmente una consecuencia de la disminución del tamaño de grano, los que determinan las intrínsecas son un conjunto de éste y la disminución del espesor de la lámina.

5. Efectos de tamaño sobre la actividad piezoeléctrica de las láminas ultradelgadas

Como se menciona en el capítulo introductorio de esta memoria, las láminas ultradelgadas ferroeléctricas pueden ayudar a resolver el problema de la transducción en los sistemas nanoelectromecánicos. Por tanto es importante evaluar la evolución de su actividad piezoeléctrica hasta los espesores mínimos conseguidos. Para ello se han estudiado los coeficientes piezoeléctricos locales por medio de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta (PFM). Tras realizar una imagen de amplitud de piezorespuesta

de una región, se seleccionan aquellos granos que presentan los coeficientes más elevados y se realiza un ciclo de histéresis piezoeléctrico, como los mostrados en la figura 5.12. Dado que los coeficientes piezoeléctricos están ligados de manera directa con la polarización, observamos una dependencia muy similar con el espesor de las láminas en los coeficientes piezoeléctrico locales efectivos (d_{33}^{eff} , Figura 5.12) y la polarización (Figura 5.2). Hay que señalar que en el caso de los ciclos piezoeléctricos locales estudiamos la naturaleza local de este parámetro (las medidas están asociadas principalmente al comportamiento piezoeléctrico de un solo grano). Este hecho, junto con los problemas para cuantificar asociados a las medidas con un microscopio de fuerzas en modo piezorespuesta, [16] no permite establecer más que comparaciones cualitativas entre varias láminas. Aún así corrobora la conclusión obtenida anteriormente en la que se establece que es el efecto del tamaño de grano, y por tanto el comportamiento individual de los mismos, el que determina de manera más importante el comportamiento ferroeléctrico de estas láminas, ya que se reproducen localmente las tendencias macroscópicas obtenidas sobre electrodos extensos.

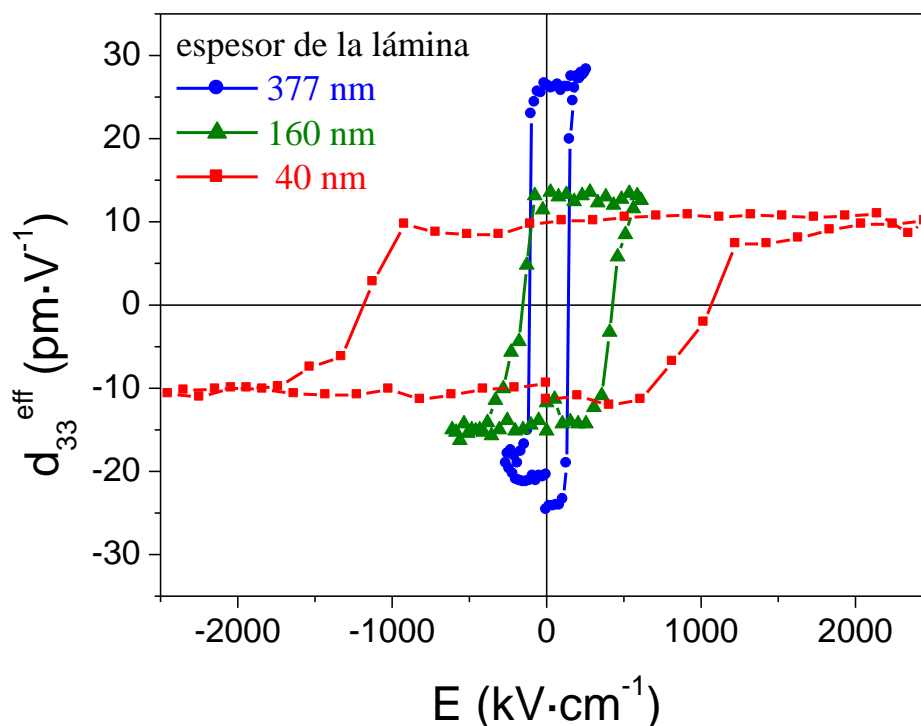


Figura 5.12. Ciclos piezoeléctricos locales de láminas de PbTiO_3 con diferentes espesores. Se muestra un ciclo representativo para cada lámina de los obtenidos sobre varios granos

La microscopía de fuerzas nos permite analizar la funcionalidad de estas láminas para espesores aún menores, sin necesidad de obtener condensadores con electrodos extensos. Los resultados de estos estudios para láminas obtenidas a partir de varios tipos de disoluciones usados en este trabajo se muestran en las figuras 5.13 - 5.15. Los ciclos piezoeléctricos se miden para cada serie con la misma punta y con los mismos parámetros experimentales para conseguir que los coeficientes obtenidos sean comparables para cada grupo de láminas. Se muestran ciclos medidos en dos o tres granos distintos, seleccionados en una imagen de amplitud de piezorespuesta previa por tener valores del coeficiente piezoeléctrico altos respecto al resto. En cualquier caso, y a pesar de estas precauciones, los valores absolutos de los coeficientes deben ser analizados con cuidado debido a las características de este tipo de medidas, que hacen muy difícil la cuantificación, como ya se ha mencionado [16]. Diversos factores, tales como la no despreciable interacción electrostática entre punta y muestra, o el carácter inhomogéneo del campo eléctrico aplicado, son difíciles de tener en cuenta durante la medida, aunque se procura minimizar experimentalmente sus efectos, por ejemplo aumentando la presión de la punta sobre la muestra para trabajar en el denominado régimen de contacto fuerte [17].

De los resultados mostrados en las figuras 5.13 y 5.15 podemos deducir que parece que la disminución del espesor desde el rango de los 50 nm al de los 20 nm no conlleva una pérdida apreciable de la actividad piezoeléctrica de las láminas. Dicha actividad se mantiene incluso cuando las láminas están en realidad conformadas por una serie de estructuras aisladas. Y esto, independientemente del tipo de dilución utilizada para la preparación de la lámina ultradelgada. Estos resultados son alentadores para la futura integración de estos materiales como elementos transductores en sistemas electromecánicos.

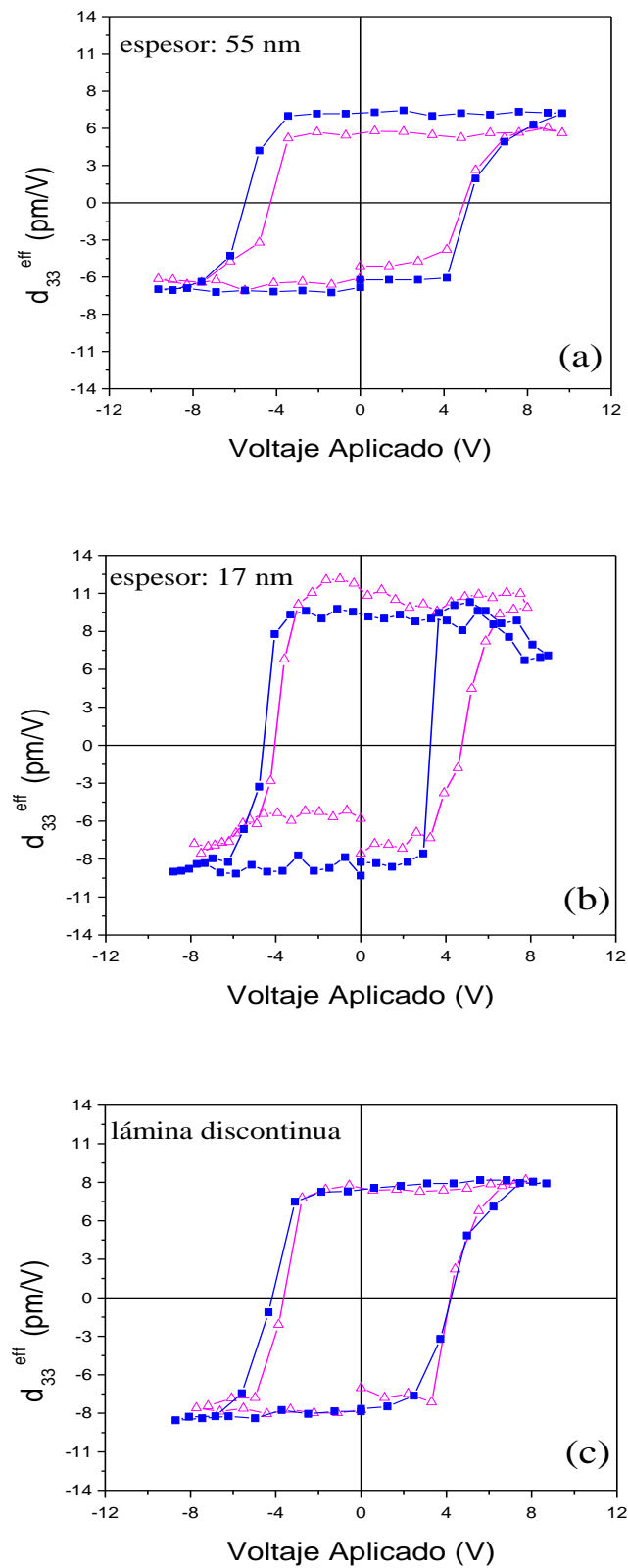


Figura 5.13. Ciclos piezoeléctricos locales de láminas ultradelgadas de $PbTiO_3$ obtenidas a partir de disoluciones diluidas en agua con diferentes espesores: a) 55 nm; b) 17 nm; c) lámina discontinua

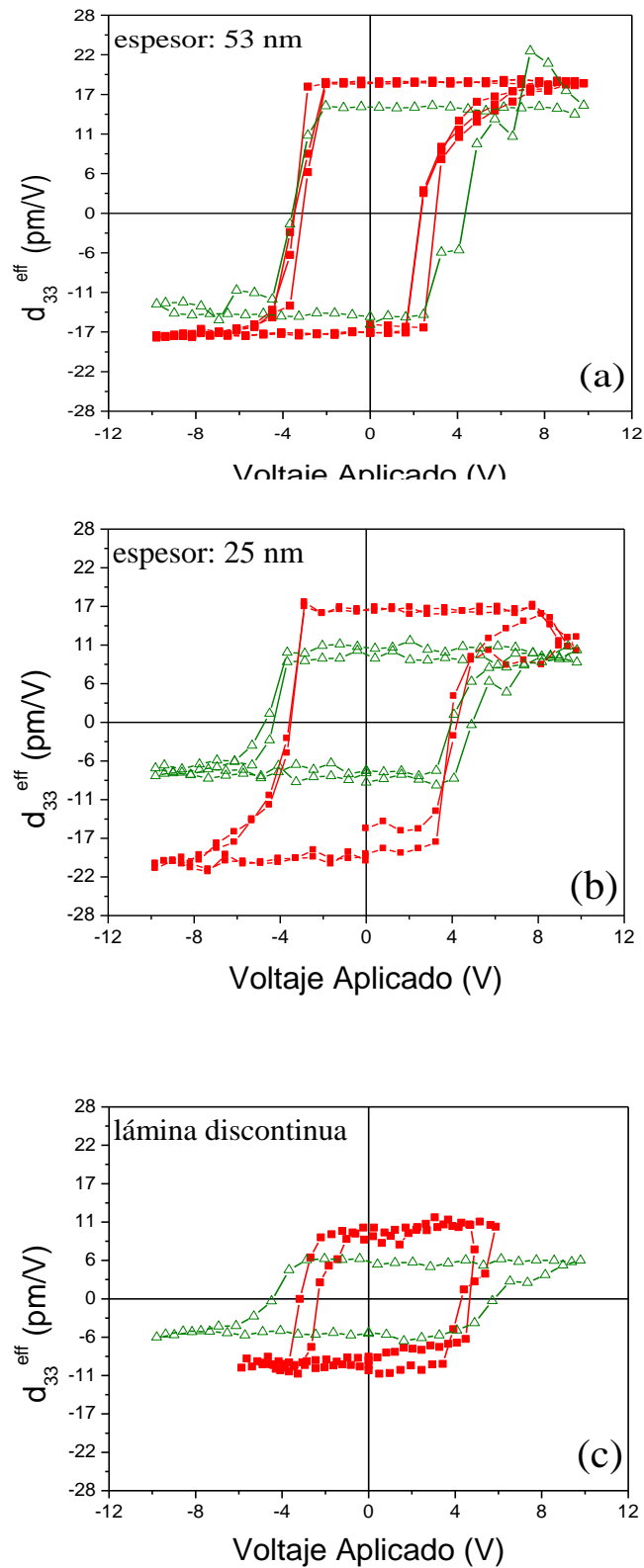


Figura 5.14. Ciclos piezoeléctricos locales de láminas ultradelgadas de $PbTiO_3$ obtenidas a partir de disoluciones diluidas en propanodiol con diferentes espesores: a) 53 nm; b) 25 nm; c) lámina discontinua

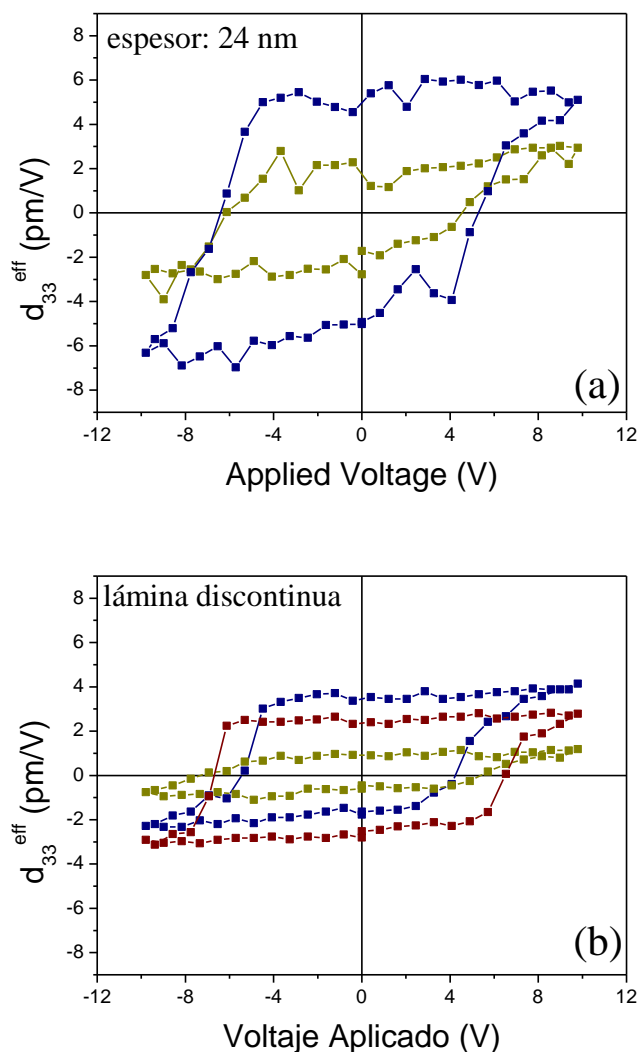


Figura 5.15. Ciclos piezoeléctricos locales de láminas ultradelgadas de PbTiO_3 obtenidas a partir de disoluciones diluidas en etilhexanol con diferentes espesores: a) 24 nm; b) lámina discontinua

6. Efectos de tamaño dominantes en láminas delgadas policristalinas ferroeléctricas con espesores reducidos

El comportamiento ferroeléctrico de estos materiales depende de las propiedades intrínsecas de los cristales sumadas a una serie de contribuciones extrínsecas principalmente determinadas por la configuración de dominios ferroeléctricos. La preparación de láminas ultradelgadas policristalinas ferroeléctricas conlleva la

reducción del espesor y de las dimensiones de los granos que las forman, lo que da lugar a variaciones en las propiedades funcionales que se pretenden usar en su integración en dispositivos.

La reducción del espesor de las láminas parece que tiene un efecto importante en propiedades intrínsecas del material tales como las características de su transición ferro-paraeléctrica, aunque es difícil discernir la influencia de la reducción del tamaño de grano. En cualquier caso las transiciones tienen lugar a más bajas temperaturas con un carácter más difuso conforme disminuimos el espesor de estas láminas, lo que puede estar relacionado con la pérdida de polarización remanente observada para éstas.

Esta disminución de la polarización con el espesor, se hace más importante cuando el tamaño de grano se hace tan pequeño que desaparecen los dominios ferroelásticos de 90° , y por tanto su contribución a las propiedades de la lámina ferroeléctrica. Sin embargo, se comprueba que a pesar de esta reducción de las propiedades relacionadas con la polarización neta de la lámina, como las piezoeléctricas, estas no desaparecen y se mantienen para las láminas más delgadas elaboradas en este trabajo, incluso cuando no se han logrado preparar recubrimientos continuos, y tenemos estructuras aisladas.

Es fundamental considerar el tamaño de grano para entender el comportamiento de estas láminas, aunque algunos parámetros, también importantes para la utilización de estos materiales en aplicaciones, como por ejemplo el campo coercitivo están regidos principalmente por el espesor de la lámina. Esta combinación de efectos de tamaño complica el estudio de las propiedades de estas láminas con espesores reducidos. Se puede decir que mientras la configuración de dominios y las contribuciones extrínsecas están determinadas por el tamaño de grano, la reducción del espesor hace más importante la influencia de las intercaras, superficies o las tensiones producidas por el sustrato sobre el material.

Referencias del capítulo V

- [1] M. Lisca, L. Pintilie, M. Alexe, C.M. Teodorescu, "Thickness effect in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ferroelectric thin films grown by pulsed laser deposition". *Appl. Surf. Science* 252, 4549-4552 (2006)
- [2] P. Ramos. "Estudio de la ferroelectricidad en láminas delgadas de titanato de plomo modificados, obtenidas por sol-gel". Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (1996)
- [3] R. Poyato. "Materiales multifuncionales: láminas y heteroestructuras ferroeléctricas de composiciones basadas en PbTiO_3 ". Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2003)
- [4] C.A. Randall, N. Kim, J.P. Kucera, W. Cao, T.R. ShROUT, "Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 677-688 (1998)
- [5] G.Arlt, "Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief". *J. Mater. Sci.* 25, 2655-2666 (1990)
- [6] A.K. Tagantsev, M. Landivar, E. Colla, N. Setter, "Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters". *J. Appl. Phys.* 78, 2623-2630 (1995)
- [7] N.A. Pertsev, J. Rodríguez Contreras, V.G. Kukhar, B. Hermanns, H. Kohlstedt, R. Waser, "Coercive field of ultrathin $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ epitaxial films". *Appl. Phys. Lett.* 83, 3356-3358 (2003)
- [8] J.Y. Jo, Y.S. Kim, T.W. Noh, J.G. Yoon, T.K. Song, "Coercive fields in ultrathin BaTiO_3 capacitors" *Appl. Phys. Lett.* 89, 232909 (2006)
- [9] W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami, "Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate". *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 33-36 (1966)
- [10] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, B.D. Qu, "Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles". *Phys. Rev. B* 50, 698-703 (1994)
- [11] S. Chattopadhyay, P. Ayyuv, V.R. Palkar, M. Multani, "Size induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric PbTiO_3 ". *Phys. Rev. B* 52, 13177-13183 (1995)

-
- [12] C.B. Parker, J.P. Maria, A.I. Kingon, “Temperature and thickness dependent permittivity of (Ba,Sr)TiO₃ thin films”. *Appl. Phys. Lett.* 81, 340-342 (2002)
- [13] A. Lookman, R.M. Bowman, J.M. Gregg, J. Kut, S. Rios, M. Dawber, A. Ruediger, J.F. Scott, “Thickness independence of true phase transition temperatures in barium strontium titanate films”. *J. Appl. Phys.* 96, 555-562 (2004)
- [14] A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk, “Smearing of phase transition due to a surface effect or a bulk inhomogeneity in ferroelectric nanostructures”. *Phys. Rev. Lett.* 94, 107601 (2005)
- [15] M.M. Saad, P. Baxter, R.M. Bowman, J. M. Gregg, F.D. Morrison, J.F. Scott, “Intrinsic dielectric response in ferroelectric nano-capacitors”. *J. Phys.: Condens. Matter.* 16, L451-L456 (2004)
- [16] S.V. Kalinin, “Nanoelectromechanics of piezoresponse force microscopy”. *Phys. Rev. B* 70, 184101 (2004)
- [17] S.V. Kalinin, D.A. Bonnell. “Capítulo 1: Nanoscale characterisation of ferroelectric materials; Scanning probe microscopy approach” en “*Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials: Scanning Probe Microscopy Approach*” (Ed. A. Gruverman, M. Alexe, Springer - Verlag, 2004)

VI. CONCLUSIONES

En esta tesis se demuestra la viabilidad de preparar láminas ultradelgadas ferroeléctricas de calidad por medio del depósito de disoluciones. Su comportamiento ferroeléctrico y piezoeléctrico es prometedor para sus posibles aplicaciones en nanodispositivos. Debido a su carácter policristalino, el tamaño de grano juega un papel esencial a la hora de determinar los efectos de la reducción del tamaño sobre sus propiedades.

El estudio presentado en esta memoria permite obtener una serie de conclusiones en diferentes aspectos relacionados con las láminas ultradelgadas policristalinas de PbTiO_3

- Preparación de las láminas ultradelgadas por medio del depósito de disoluciones

1. El espesor de las laminas de titanato de plomo puro y modificado preparadas mediante depósito de disoluciones se puede controlar por medio de la concentración molar de las soluciones. Esta dependencia entre espesor y concentración molar se ajusta a un polinomio de grado 2.

2. El uso de etilhexanol como diluyente permite conseguir espesores menores y una calidad de depósito notablemente mayor que con otros diluyentes tradicionalmente usados como agua o el diol utilizado como disolvente en la etapa de síntesis previa.

La descomposición del etilhexanol a temperaturas menores que la de estos otros disolventes parece ser la razón que explica que se pueda reducir el espesor de las láminas preparadas a partir de propanodiol hasta 19 nm. (valor comparable a los mejores resultados obtenidos por estos métodos de depósito para óxidos ferroeléctricos)

3. Un menor tamaño de grano es un elemento clave para que los depósitos den lugar a láminas continuas de menor espesor en lugar de estructuras aisladas en recubrimientos incompletos del sustrato.

4. Un estudio de la influencia del tipo de diol utilizado como disolvente en la etapa de síntesis en el recubrimiento del sustrato consiguió determinar una correlación entre el tamaño de la cadena de C del diol y el tamaño de grano final de la Lámina.

El análisis de las disoluciones precursoras basadas en dioles con diferente longitud de cadena mediante DLS (Dynamic light scattering) muestra cómo usar un diol de cadena larga parece facilitar el entrecruzamiento y la formación de coloides de menor tamaño formando “ovillos” más compactos que son semillas más efectivas para la cristalización de la lamina. En consecuencia, el tamaño de grano de las láminas obtenidas a partir de disoluciones preparadas con dioles de cadena larga son mayores. El uso de etanodiol, con una cadena de sólo dos carbonos, da lugar a láminas con menor tamaño de grano, que se hacen discontinuas para espesores menores, de alrededor de 15 nm como mínimo, mientras que el uso de pentanodiol en las disoluciones precursoras hace que este espesor crítico suba por encima de 40 nm.

5. Para láminas de PbTiO_3 obtenidas por depósito de disoluciones, un cociente entre el tamaño de grano y el espesor de menos de 5.0 es necesario para obtener una lámina ultradelgada continua.

- Preparación de condensadores ultradelgados funcionales basados en láminas policristalinas

1. La disminución del tamaño de grano, mediante la disminución de la temperatura de cristalización o el uso de dioles de cadena corta, conduce a una reducción de la rugosidad de la lámina que hace menos probable la aparición de cortos entre los electrodos superior e inferior reduciéndose el espesor crítico por debajo del cual los condensadores no son funcionales.

2. La disminución de la temperatura de cristalización reduce relativamente la rugosidad de la lámina y disminuye la contribución de las corrientes de fugas en los ciclos de histéresis, sin embargo requiere mayores tiempos de cristalización para evitar formación de fases cristalinas no ferroeléctricas.

3. La contribución de las corrientes de fugas a los ciclos experimentales de histéresis se pueden eliminar mediante un proceso de ajuste original basado en el cálculo de dichas corrientes, de la forma $J \propto V^e$ (e entre 2 y 3), junto con otras

contribuciones de no conmutación lineales dependientes de la resistencia y la capacidad de la lamina.

4. Mediante el uso del diol de cadena más corta, el etanodiol, se han obtenido condensadores activos de láminas de PbTiO_3 , con espesores mínimos de 34 nm, que se encuentran entre los menores reportados en la literatura. No obstante los valores de polarización remanente en estos condensadores son menores que los obtenidos en los condensadores activos preparados a partir de propanodiol posiblemente debido a que el tamaño de grano es relativamente menor de acuerdo con los resultados obtenidos.

- Efectos de tamaño en las propiedades ferroeléctricas de láminas ultradelgadas policristalinas

1. La polarización tiende a decrecer con el espesor, de manera más acentuada cuando el tamaño de grano disminuye hasta el punto en el cual los dominios ferroelásticos de 90° desaparecen, y por tanto su contribución a las propiedades de la lámina ferroeléctrica.

2. La reducción del espesor hace más importante la influencia de las intercaras lámina-substrato, fenómenos superficiales o las tensiones producidas por el substrato sobre el material que determinan en gran medida el aumento del campo coercitivo.

3. Los efectos de tamaño en las contribuciones intrínsecas a las propiedades ferroeléctricas de las láminas, que se reflejan en las variaciones observadas en la transición ferro-paraeléctrica, son consecuencia conjuntamente de la disminución del tamaño de grano y del espesor de la lámina.

4. Las propiedades piezoeléctricas se mantienen para las láminas más delgadas elaboradas en este trabajo, incluso cuando se presentan estructuras aisladas, al romperse la continuidad de las láminas depositadas lo que hacen que sean prometedoras para su posible aplicación como elementos transductores en nanodispositivos.

Parte del trabajo descrito en esta memoria se ha publicado hasta el momento en:

- J. Ricote, S. Holgado, Z. Huang, P. Ramos, R. Fernández, M.L. Calzada, “Fabrication of continuous ultrathin ferroelectric films by chemical solution deposition methods”. *Journal of Materials Research* 23, 2787-2795 (2008)
- R. Fernández, R. Jiménez, S. Holgado, M.L. Calzada, J. Ricote, “Functional ultrathin capacitors obtained by Chemical Solution Deposition with tailored grain size”. *Ferroelectrics* (en prensa 2010)
- R. Fernández, M. L Calzada, R. Jiménez. J. Ricote, “Effects of the crystallization parameters on the fabrication of ultrathin capacitors of PbTiO_3 ”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 49, 75-80 2010)
- R. Fernández, S. Holgado, H. Zhaorong, M.L. Calzada, J. Ricote “Use of the solvent chemistry for the control of the critical thickness of PbTiO_3 ultrathin film”
Journal of Materials Research 25, DOI: 10.1557/JMR.2010.0127 (2010)

**Parte del trabajo descrito en esta memoria se ha
presentado hasta el momento en:**

· V Reunión del Grupo Especializado de Física del Estado Sólido (GEFES), Santiago de Compostela, 6-8 Febrero 2008. Charla invitada

“Size effects on the ferroelectric properties of polycrystalline ultrathin PbTiO₃ films”

J. Ricote, R. Fernández, M.L. Calzada, R. Jiménez

· VIII Spanish National Meeting Electrocerámica, Aveiro, Portugal, 24-26 June 2007. Charla invitada

“Ultrathin ferroelectric films prepared by chemical solution deposition methods. Size effects”

J. Ricote, R. Fernández, M.L. Calzada

· 12th International Meeting on Ferroelectricity, Xi'an, China, 23-27 August, 2009. Presentación oral

“Functional ultrathin capacitors obtained by chemical solution deposition with tailored grain size”

J. Ricote, R. Fernández, R. Jiménez, S. Holgado, M.L. Calzada

· IX Reunión Nacional de Electrocerámica, Leganés, 28-30 Junio 2009. Presentación en forma de póster.

“Efecto de la temperatura de cristalización en la fabricación de condensadores ultradelgados funcionales de PbTiO₃”

R. Fernández, M. L Calzada, R. Jiménez, J. Ricote

· PIEZO2009, Electroceramics for End Users IV, Zakopane, Poland, 1-4 March, 2009. Presentación en forma de póster.

“Leakage current compensation of ferroelectric hysteresis loops in ultrathin film capacitors”

R. Jiménez, R. Fernández, J. Ricote

· Trends in Nanotechnology 2008, Oviedo, Spain, 1-5 September 2008. Presentación en forma de póster.

“Ferroelectric behavior of polycrystalline ultrathin lead titanate films”

J. Ricote, R. Fernández, R. Jiménez, S. Holgado and M.L. Calzada

· International Symposium on Integrated Ferroelectrics (ISIF-2007), Bourdeaux, France, 8-12 May 2007. Presentación en forma de póster.

“Polycrystalline $PbTiO_3$ ultrathin films prepared by chemical solution deposition methods: thickness effects on piezoelectric properties”

J. Ricote, R. Fernández, S. Holgado, Z. Huang and M.L. Calzada

· Piezoceramics for end users III, Liberec, Czech Republic, 7-9 February, 2007. Presentación en forma de póster.

“Transmission electron studies of cross sections of ferroelectric ultrathin films”

R. Fernández, Z. Huang, M.L

Lista de figuras.

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Ilustración de los estados de polarización en PbTiO_3 | 2 |
| Figura 1.2. Esquema de la configuración de dominios ferroeléctricos en un cristal tetragonal: a) Detalle de las paredes de dominio respecto a las celdas unidad..... | 3 |
| b) Posible distribución de los dominios ferroeléctricos en un cristal | 3 |
| Figura 1.3. Ciclo de histéresis ferroeléctrico P-E..... | 4 |
| Figura 1.4. Aplicaciones de las láminas delgadas ferroeléctricas | 5 |
| Figura 1.5. Ejemplo de sistema microelectromecánico (MEMS) | 7 |
| Figura 1.6- Esquema de una micropalanca activa con un actuador que..... | 8 |
| consiste en una lámina ferroelectrica de $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ (PZT) | 8 |
| Figura 1.7. a) Imagen de microscopía electrónica de nanotubos ferroeléctricos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ y b) de condensadores 3D tipo zanja. Reproducidos de | 9 |
| Figura 1.8. Nanoestructuras ferroeléctricas ordenadas de $(\text{Pb,Zr})\text{TiO}_3$ | 9 |
| Figura 1.9. Ejemplo de NEMS basado en barras sujetas en sus dos extremos (“doubly clamped beams”) | 10 |
| Figura 1.10. Diagrama de flujo del proceso típico seguido en el depósito de disoluciones, con la representación de la evolución del estado estructural de los componentes metálicos durante el proceso | 14 |
| Figura 1.11. Diferentes técnicas de depósito de disoluciones | 14 |
| Figura 1.12. Dependencia de los coeficientes piezoeléctricos d_{33} y d_{31} | 19 |
| con el tamaño de grano para cerámicas de PZT dopado con niobio | 19 |
| Figura 1.13. Permitividad dieléctrica en función de la temperatura para una cerámica y una lámina delgada ferroeléctricas de la misma composición | 22 |
| Figura 2.1. Esquema del proceso de síntesis de las disoluciones precursoras | 36 |
| Figura 2.2. Proceso de depósito por “spin coating”: a) se ponen unas gotas sobre el substrato; b) el substrato gira a una alta velocidad, formando una capa fina y niforme; c) secado en una placa calefactora..... | 39 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 2.3. Ejemplo de relación entre el espesor y la concentración molar de la disolución precursora para una serie de láminas de una capa de titanato de plomo (usando 1,3 propanodiol y etilhexanol para la dilución)..... | 40 |
| Figura 2.4. Esquema del horno Jetstar 100T JIPELEC utilizado..... | 41 |
| Figura 2.5. Tratamiento térmico utilizado para la cristalización de las láminas.... | 42 |
| Figura 2.6. Imagen de los electrodos depositados de distintos tamaños sobre una lámina de PbTiO_3, mostrando también una zona descubierta del electrodo inferior | 42 |
| Figura 2.7. Esquema de la geometría convencional (θ-2θ) de difracción | 46 |
| de rayos X y de la correspondiente con incidencia rasante..... | 46 |
| Figura 2.8. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión | 49 |
| Figura 2.9. Interacción de un haz de iones focalizados con los iones de la muestra mostrando la producción de electrones e iones secundarios..... | 50 |
| Figura 2.10. Pasos del proceso de fabricación de una lamela mediante haces de iones focalizados..... | 51 |
| Figura 2.11 Ejemplo de aprehensión de una lamela con un micromanipulador (a) para su posterior colocación sobre una rejilla de TEM (b). Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una lamela típica de una sección transversal de una lámina delgada (c) | 52 |
| Figura 2.12. Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerzas en el modo de contacto..... | 53 |
| Figura 2.13. Curvas de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica (ϵ_r y ϵ_i) obtenidas a partir de medidas de elipsometría de láminas de PbTiO_3.... | 57 |
| Figura 2.14. Esquema del sistema óptico de un elipsómetro UVISEL de fase modulada | 58 |
| Figura 2.17. Ajustes de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica obtenidas por elipsometría de una lámina ultradelgada de PbTiO_3..... | 60 |
| Figura 2.18. (a) Ciclos de histéresis típicos polarización frente a campo eléctrico P-E y (b) de densidad de corriente frente a campo eléctrico, J-E | 61 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 2.19. Esquema del montaje experimental utilizado para la medida de ciclos de histéresis ferroeléctricos de densidad de corriente frente a campo eléctrico | 62 |
| Figura 2.20. a) Ciclo de histéresis J-E experimental con el ajuste al modelo propuesto, junto al ciclo corregido de las contribuciones de la capacidad y la resistencia de la lámina. b) Ciclos P-E correspondientes. Resultados de una lámina de PbTiO₃ con un espesor de 118 nm | 66 |
| Figura 2.21. a) Ciclos de histéresis J-E experimental con el ajuste al modelo propuesto, junto al ciclo corregido de las contribuciones de no-conmutación y de corrientes de fugas. b) Ciclo P-E corregido correspondiente. | 67 |
| Resultados de una lámina ultradelgada de PbTiO₃ con un espesor de 40 nm | 67 |
| Figura 2.22. Cálculo de la polarización remanente P_r para una lámina de PbTiO₃ de 294 nm de espesor, a partir a) del ciclo de histéresis corregido y b) de la curva de la corriente de conmutación I_{sw}. | 68 |
| Figura 2.23. a) Secuencia de pulsos de aplicación del campo eléctrico para la medida de corrientes de conmutación: P0- pulso de polarización, P1- primer pulso de lectura, P2- segundo pulso de lectura b) Ciclo de histéresis P-E en el que se indica las variaciones de la polarización correspondientes | 70 |
| Figura 2.24. Curvas experimentales de las corrientes obtenidas con los pulsos de polarización P1 (I_1) y P2 (I_2) y de la corriente de conmutación (I_{sw}) calculada a partir de ellas..... | 71 |
| Figura 2.25. Representación esquemática de la implementación del modo piezorespuesta (PFM) en un microscopio de fuerzas..... | 73 |
| Figura 2.26. Ilustración esquemática de las diferentes respuestas en amplitud y fase de piezorespuesta obtenidas de zonas con distintos vectores de polarización P | 74 |
| Figura 2.27. Esquema de la medida de ciclos piezoeléctricos locales a) con campo aplicado y b) remanentes. Ciclos experimentales sucesivos obtenidos sobre una lámina delgada ferroeléctrica c) con campo aplicado y d) remanentes | 75 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 3.1. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de las láminas ultradelgadas de PCT obtenidas a partir de disoluciones de titanato de plomo modificado con calcio con diferentes concentraciones..... | 82 |
| Figura 3.2. Evolución del espesor de las láminas de PCT en función de la concentración de la disolución precursora | 83 |
| Figura 3.3. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PCT obtenidas a partir de disoluciones con diferentes concentraciones:..... | 86 |
| Figura 3.4. Detalle de los tamaños de grano de las láminas de PCT obtenidas a partir de disoluciones con diferentes concentraciones: | |
| a) 0.30 M; b) 0.20 M; c) 0.15 M; d) 0.10 M; e) 0.05 M; f) 0.025 M..... | 87 |
| Figura 3.5. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de las láminas ultradelgadas de PT obtenidas a partir de disoluciones de titanato de plomo con diferentes concentraciones diluidas en a) propanodiol y b) agua | 89 |
| Figura 3.5.c. Láminas PT obtenidas a partir de disoluciones diluidas en etilhexanol..... | 90 |
| Figura 3.6. Evolución del espesor de las láminas de PT en función de la concentración de la disolución precursora cuando se usan diferentes diluyentes PbTiO₃ diluidas hasta 0.3 M en a) propanodiol y b) agua | 93 |
| Figura 3.7. DTA y TGA correspondientes a disoluciones de PbTiO₃ diluidas hasta 0.3 M en c) etilhexanol..... | 94 |
| Figura 3.8. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PbTiO₃ obtenidas a partir de disoluciones diluidas en propanodiol con concentraciones: | |
| a) 0.30 M; b) 0.20 M; c) 0.15 M; d) 0.10 M; e) 0.05 M..... | 96 |
| Figura 3.9. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PbTiO₃ obtenidas a partir de disoluciones diluidas en agua con concentraciones: | |
| a) 0.30 M; b) 0.20 M; c) 0.10 M; d) 0.05 M..... | 97 |
| Figura 3.10. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de PbTiO₃ obtenidas a partir de disoluciones diluidas en etilhexanol con concentraciones: | |
| a) 0.20 M; b) 0.15 M; c) 0.10 M; d) 0.05 M; e) 0.025 M..... | 98 |

- Figura 3.11. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución diluida en propanodiol con concentración 0.10 M..... 100**
- Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de secciones transversales de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución diluida en propanodiol con concentración 0.05 M..... 101**
- Figura 3.13. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de secciones transversales de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución diluida en agua con concentración 0.05 M..... 102**
- Figura 3.14. Evolución del espesor de las láminas de PT y PCT en función de la concentración de la disolución precursora cuando se usan diferentes diluyentes. La figura indica los depósitos que resultan en recubrimientos incompletos. La figura indica los depósitos que resultan en recubrimientos incompletos..... 103**
- Figura 3.15. Proceso del paso de una lámina continua (a) a un recubrimiento incompleto (d), pasando por estadios intermedios de redondeado progresivo de los granos (c) y (d) para aumentar su superficie Reproducido de [6] 105**
- Figura 3.16. Imágenes de una lámina obtenida a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M cristalizada a 650°C : (a) Imagen de topografía; (b) de fase de piezorespuesta fuera del plano y (c) en el plano de la lámina. 106**
- Figura 3.16. Imágenes de una lámina obtenida a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M cristalizada a 800°C : (d) Imagen de topografía; (e) de fase de piezorespuesta fuera del plano y (f) en el plano de la lámina. 107**
- Figura 3.17. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de láminas obtenidas a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M, y cristalizadas a diferentes temperaturas (T_c)..... 108**
- Figura 3.18. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de una lámina obtenida a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M y cristalizada a 550°C 109**
- Figura 3.19. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de láminas obtenidas a partir de disoluciones de PbTiO_3 con diferentes**

| | |
|---|------------|
| concentraciones para cuya síntesis se utilizo (a) 1,2 etanodiol y (b) 1,5 pentanodiol. | 111 |
| Figura 3.20. Evolución del espesor de las láminas $PbTiO_3$ con la concentración de la disolución precursora para cuya síntesis se han utilizado diferentes dioles: 1,2 etanodiol, 1,3 propanodiol y 1,5 pentanodiol..... | 113 |
| Figura 3.21. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de $PbTiO_3$ obtenidas a partir de disoluciones sintetizadas usando 1,2 etanodiol y diluidas en etilhexanol con concentraciones: a) 0.20 M; b) 0.15 M; c) 0.10 M; d) 0.05 M; e) 0.025 M..... | 115 |
| Figura 3.22. Imágenes de la topografía de las superficies de láminas de $PbTiO_3$ obtenidas a partir de disoluciones sintetizadas usando 1,5 pentanodiol y diluidas en etilhexanol con concentraciones: 0.20 M; b) 0.15 M; c) 0.10 M; d) 0.05 M; e) 0.025 M..... | 116 |
| Figura 3.23. Función de distribución de radios hidrodinámicos (R_h) de una disolución de $PbTiO_3$ de concentración 0.1 M preparada usando 1,2 etanodiol... | 119 |
| Figura 3.24. Función de distribución de radios hidrodinámicos (R_h) de una disolución de $PbTiO_3$ de concentración 0.1 M preparada usando 1,5 pentanodiol. | 120 |
| Figura 3.25 Función de distribución de radios hidrodinámicos (R_h) de una disolución de $PbTiO_3$ de concentración 0.1 M preparada usando 1,3 propanodiol..... | 121 |
| Figura 3.26. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina obtenidas a partir de una disolución de $PbTiO_3$ con concentración 0.20 M y sintetizada usando 1,2 etanodiol. | 123 |
| Figura 3.27. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de $PbTiO_3$ obtenida a partir de una disolución con concentración 0.10 M y sintetizada usando 1,2 etanodiol..... | 124 |
| Figura 3.28. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de $PbTiO_3$ obtenida a partir de una disolución con concentración 0.05 M y sintetizada usando 1,2 etanodiol..... | 125 |

-
- Figura 3.29. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.20 M y sintetizada usando 1,3 propanodiol..... 127**
- Figura 3.30. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.15 M y sintetizada usando 1,3 propanodiol..... 127**
- Figura 3.31. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.10 M y sintetizada usando 1,3 propanodiol..... 128**
- Figura 3.32. Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.05 M y sintetizada usando 1,3 propanodiol..... 129**
- Figura 3.33 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.20 M y sintetizada usando 1,5 pentanodiol 130**
- Figura 3.34 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.15 M y sintetizada usando 1,5 pentanodiol 131**
- Figura 3.35 Micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la sección transversal de una lámina de PbTiO_3 obtenida a partir de una disolución con concentración 0.10 M y sintetizada usando 1,5 pentanodiol 132**
- Figura 3.36. Imágenes de microscopía de fuerzas de las superficies de láminas obtenidas a partir de disoluciones de PbTiO_3 con una concentración de 0.1 M y sintetizadas usando (a) 1,2 etanodiol; (b) 1,3 propanodiol; y (c) 1,5 pentanodiol. 134**
- Figura 3.37. Comparación del aspecto de la superficie por microscopía de fuerzas de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir disoluciones con diferentes concentraciones y en las que se han usado diferentes tipos de dioles..... 135**
- Figura 4.1. Ciclo de histéresis P-E corregido de un condensador ultradelgado de PbTiO_3 de 40 nm de espesor y ~ 0.2 mm de diámetro 144**
- Figura 4.2. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas con diferentes espesores: (a) 49 nm; (b) 40 nm; (c) 32 nm. 146**

| | |
|---|------------|
| Figura 4.3. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de láminas obtenidas a partir de una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.4 M, y cristalizadas a diferentes temperaturas (T_c) durante a) 30 min. y b) 50 s..... | 148 |
| Figura 4.4. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir de una disolución 0.4M y cristalizadas a diferentes temperaturas durante 30 min.: a) 650 °C , b) 550 °C | 150 |
| Figura 4.4. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir de una disolución 0.4M y cristalizadas a diferentes temperaturas durante 30 min.: c) 450 °C; d) 400°C. | 151 |
| Figura 4.5. Ciclos de histéresis P-E corregidos de láminas de PbTiO_3 con espesores similares y cristalizadas a distintas temperaturas: 450°C y 400°C..... | 152 |
| Figura 4.6. Diagramas de difracción de rayos X en incidencia rasante de láminas de PbTiO_3 de ≈ 40 nm de espesor obtenidas con diferentes condiciones de procesado | 154 |
| Figura 4.7. Imágenes de microscopía de fuerzas de las superficies de láminas monocapa de 40 nm cristalizadas a a) 650°C durante 50 s y b) 450°C durante 30 min.; c) multicapa de 40 nm, cristalizada a 450°C durante 30 min..... | 155 |
| Figura 4.8. Imágenes de microscopía óptica de las superficies de láminas monocapa de 40 nm cristalizadas a a) 650°C durante 50 s y b) 450°C durante 30 minutos; c) multicapa de 40 nm, cristalizada a 450°C durante 30 min | 156 |
| Figura 4.9. a) Ciclos de corriente experimentales de láminas de PbTiO_3 de ≈ 40 nm de espesor obtenidas con diferentes condiciones de procesado. b) Ciclos de histéresis P-E corregidos obtenidos a partir de los anteriores..... | 157 |
| Figura 4.10. Ciclos de histéresis P-E corregidos de láminas obtenidas a partir de disoluciones para cuya preparación se ha usado etanodiol de 40 y 34 nm de espesor | 159 |
| Figura 4.11. Imágenes de microscopía de fuerzas de la superficie de láminas de PbTiO_3 preparadas a partir de disoluciones, para las que se ha usado etanodiol, con diferentes espesores: a) 40 nm y b) 34 nm. | 160 |
| Figura 5.2. Ciclos de histéresis P-E corregidos para láminas de PbTiO_3 con distintos espesores | 169 |

| | |
|---|---|
| Figura 5.3. Ciclos de corriente experimentales para láminas con diferentes espesores: a) 377 nm, b) 160 nm; c) 40 nm | 171 |
| Figura 5.4. Variación de la polarización remanente con el espesor de las láminas | 172 |
| Figura 5.5. Curvas de las corrientes de conmutación para laminas de PbTiO₃ con diferentes espesores: a) 377 nm, b) 160 nm; c) 40 nm | 174 |
| Figura 5.6. Imágenes de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta perpendicular al plano de una lámina de 160 nm de espesor: a) topografía, b) amplitud y c) fase de piezorespuesta..... | 176 |
| Figura 5.7. Imágenes de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta de una lámina de 86 nm de espesor: a) topografía;b) amplitud y c) fase de piezorespuesta perpendicular al plano de la muestra; d) amplitud y e) fase de piezorespuesta en el plano de la muestra | 177 |
| Figura 5.8. Imágenes de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta perpendicular al plano de la muestra de una lámina de 40 nm de espesor: a) topografía; b) amplitud y c) fase de piezorespuesta. | 178 |
| Figura 5.9. Imágenes de microscopía de fuerzas en modo piezorespuesta de una lámina de 25 nm de espesor: a) topografía; b) amplitud y c) fase de piezorespuesta perpendicular al plano de la muestra;d) amplitud y e) fase de piezorespuesta en el plano de la muestra. | 179 |
| Figura 5.10. Variación del campo coercitivo con el espesor de la lámina..... | 181 |
| Figura 5.11. Evolución de la permitividad dieléctrica con la temperatura de láminas de PbTiO₃ con distintos espesores..... | 182 |
| Figura 5.12. Ciclos piezoeléctricos locales de láminas de PbTiO₃ con diferentes espesores. Se muestra un ciclo representativo para cada lámina de los obtenidos sobre varios granos | ¡Error! Marcador no definido.184 |
| Figura 5.13. Ciclos piezoeléctricos locales de láminas ultradelgadas de PbTiO₃ obtenidas a partir de disoluciones diluidas en agua con diferentes espesores: a) 55 nm; b) 17 nm; c) lámina discontinua | ¡Error! Marcador no definido. |

Figura 5.14. Ciclos piezoeléctricos locales de láminas ultradelgadas de PbTiO_3 obtenidas a partir de disoluciones diluidas en propanodiol con diferentes espesores: a) 53 nm; b) 25 nm; c) lámina discontinua..... 187

Figura 5.15. Ciclos piezoeléctricos locales de láminas ultradelgadas de PbTiO_3 obtenidas a partir de disoluciones diluidas en etilhexanol con diferentes espesores: a) 24 nm; b) lámina discontinua 188

Lista de Tablas.

No se encontraron elementos de tabla de contenido.12

Tabla 2.1. Disoluciones a partir de las cuales se han preparado las láminas estudiadas en este trabajo 37

Tabla 3.1. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_3$ obtenidas a partir del depósito de disoluciones precursoras con diferentes concentraciones 82

Tabla 3.2. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir del depósito de disoluciones precursoras con diferentes concentraciones diluidas en 1,3 propanodiol..... 91

Tabla 3.3. Idem. con disoluciones precursoras diluidas en agua..... 91

Tabla 3.4. Idem. con disoluciones precursoras diluidas en 2 etilhexanol 91

Tabla 3.5. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir del depósito de disoluciones precursoras para cuya síntesis se ha utilizado 1,2 etanodiol..... 112

Tabla 3.6. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de PbTiO_3 obtenidas a partir del depósito de disoluciones precursoras para cuya síntesis se ha utilizado 1,5 pentanodiol 113

Tabla 3.7. Evolución con el tiempo de los radios hidrodinámicos medios (R_h) obtenidos de las funciones de distribución para una disolución de PbTiO_3 de concentración 0.1 M preparada usando 1,2 etanodiol..... 119

| | |
|---|------------|
| Tabla 3.8. Evolución con el tiempo de los radios hidrodinámicos medios (R_h) obtenidos de las funciones de distribución para una disolución de $PbTiO_3$ de concentración 0.1 M preparada usando 1,5 pentanodiol. | 120 |
| Tabla 3.9. Evolución con el tiempo de los radios hidrodinámicos medios (R_h) obtenidos de las funciones de distribución para una disolución de $PbTiO_3$ de concentración 0.1 M preparada usando 1,3 propanodiol..... | 121 |
| Tabla 3.10. Valores de G/e para láminas de $PbTiO_3$ obtenidas a partir de disoluciones precursoras con diferentes concentraciones, y usando varios diluyentes y dioles en su preparación. (* Lámina discontinua)..... | 136 |
| Tabla 4.1. Comparación de los porcentajes de condensadores activos en láminas de $PbTiO_3$ con distintos espesores | 145 |
| Tabla 4.2. Espesores y densidades calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de $PbTiO_3$ obtenidas a partir de una disolución 0.4M y cristalizadas a diferentes temperaturas | 149 |
| Tabla 4.3. Porcentaje de electrodos funcionales activos en función del área para una lámina de $PbTiO_3$ de 74 nm de espesor cristalizada a 450°C | 153 |
| Tabla 5.1. Espesores calculados a partir de medidas de elipsometría para láminas de $PbTiO_3$ obtenidas a partir del depósito múltiple de disoluciones precursoras con diferentes concentraciones | 167 |
| Tabla 5.2. Parámetro de proporcionalidad B obtenido en los ajustes de los ciclos de histéresis correspondiente al modelo usado para determinar las corrientes fugas de láminas de $PbTiO_3$ con diferentes espesores | 170 |