Láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo modificado con un 20% de lantano

M. ALGUERÓ, M.L. CALZADA Y L. PARDO

Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC. Madrid 28049. España

Se han preparado láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de Pb modificado con un 20% de La, $\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$, por una técnica sol-gel basada en la ruta de los dioles. Se ha variado el contenido inicial de PbO, del nominal a un exceso del 20% molar; y la velocidad de calentamiento en el tratamiento térmico de cristalización a 650°C, de 10°C min⁻¹ a más de 500°C min⁻¹, y estudiado su efecto en la microestructura, estructura y composición de las láminas. No es posible obtener láminas monofásicas con el tratamiento con 10°C min⁻¹, aun compensando la volatilización de PbO con un exceso inicial del 20% molar. Sí lo es con tratamiento rápido manteniendo dicho exceso de PbO. Estas últimas láminas presentan una permitividad dieléctrica a temperatura ambiente de $\epsilon=700$, y una variación entre ambiente y 100°C de $\Delta\epsilon=75$, parámetros muy interesantes para memorias DRAMs.

Palabras clave: láminas ferroeléctricas, $\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$, memorias DRAM

Lead titanate ferroelectric thin films modified with 20% lanthanum

Lanthanum modified lead titanate ferroelectric thin films with a composition $\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ have been prepared by a diol based sol-gel technique. The effect on the film structure, microstructure and composition of the initial PbO content, from the nominal value to an excess of 20 mole%, and of the heating rate of the thermal treatment of crystallisation at 650°C, from 10°C min⁻¹ to more than 500°C min⁻¹, has been studied. It is not possible to obtain single phase films with the treatment at 10°C min⁻¹, even when PbO volatilisation is compensated with an initial excess of PbO of 20 mole%. It is possible with the treatment at more than 500°C min⁻¹ and the latter excess of PbO. These films present a relative dielectric permittivity at room temperature of $\epsilon=700$, and a variation between room temperature and 100°C of $\Delta\epsilon=75$, being both parameters very interesting for DRAMs.

Key words: ferroelectric films, $\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$, DRAMs

1. INTRODUCCIÓN

En las memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAMs) el elemento activo es un condensador, y los dos estados de la memoria se definen como los estados cargado y descargado del condensador. La demanda de memorias de capacidad creciente manteniendo, o incluso reduciendo, las dimensiones, exige el uso de materiales de permitividad dieléctrica creciente. Los óxidos ferroeléctricos, con permitividades dos órdenes de magnitud mayores que los compuestos $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ actualmente utilizados, son los principales candidatos (1). Las composiciones idóneas son aquellas que presentan la transición ferro-paraeléctrica a temperatura ambiente, ya que la anomalía dieléctrica lleva asociada valores altos de la permitividad, y desorden en la ocupación de uno de los sitios de la estructura, lo que se traduce en una transición difusa y, por tanto, en que los valores de permitividad altos se mantengan en un intervalo de temperaturas apreciable. El material más investigado es el titanato de bario modificado con estroncio (BST), alrededor de la composición $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (2). Sin embargo, existen otros candidatos. La temperatura de la transición ferro-paraeléctrica en el titanato de plomo modificado con La (PTL) disminuye al aumentar la cantidad de La (3). La composición con un 28% es paraeléctrica a temperatura ambiente.

Esta comunicación recoge la ampliación de nuestro trabajo en láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de Pb modificado con un 8% de La (4,5) a un 20% de La. Se discuten los problemas que aparecen en la preparación al aumentar la cantidad de modificador, y su potencial para DRAMs.

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Las soluciones precursoras de titanato de Pb modificado con un 20% de La, $\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ (PTL20) se sintetizaron por una técnica sol-gel que consta de dos etapas: la síntesis de un sol de Pb y Ti por la llamada ruta de los dioles (6), y la adición posterior del modificador en forma de sal disuelta en agua (7). Es básicamente el mismo procedimiento que se empleó con éxito en la preparación de láminas de PTL con un 8% de La (PTL8), cuyos detalles se pueden encontrar en (4,5). El uso de cantidades mayores de acetato de La hace necesaria la adición en la segunda etapa de ácido acético hasta reducir el pH a 4.5 con el fin de lograr la disolución de la sal. Se prepararon soluciones con tres composiciones; la nominal, $\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$, y con excesos de PbO del 10 y del 20% molar. Las soluciones se depositaron sobre sustratos de Pt/TiO₂/Si por goteo y centrifugación. Los depósitos húmedos así obtenidos se calentaron en una placa calefactora a 350°C durante 1 minuto para su secado. Esta etapa del proceso se repitió tres veces con el fin de alcanzar espesores mayores. Finalmente, los depósitos secos se calentaron en un horno a 650°C durante 12 minutos para su cristalización. Se emplearon dos velocidades de calentamiento, 10°C min⁻¹ o más de 500°C min⁻¹. La velocidad más alta se consigue mediante la introducción de la lámina en el horno precalentado, procedimiento al que nos referiremos como calentamiento rápido a partir de ahora.

El espesor de las láminas se midió con un perfilómetro (Form Talysurf-50 Series 2 de Taylor Hobson). La distorsión tetragonal de la estructura perovskita y la posible presencia de

segundas fases se estudiaron por difracción de rayos X con ángulo rasante (Siemens D-500, radiación Cu K_{α}). La microestructura se estudió por microscopía electrónica de barrido (Hitachi S 800). La relación atómica Pb/Ti se midió en el mismo microscopio por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (Quantum Kevex). Detalles de las medidas se pueden encontrar en (5). La caracterización eléctrica de las láminas se realizó tras el depósito sobre su superficie de electrodos de Pt de 500 μm de diámetro. En primer lugar se midieron ciclos de densidad de corriente a.c. (amplificador de corriente Keithley 428) y ciclos de histéresis ferroeléctricos (circuito Sawyer-Tower). Sin embargo, los ciclos estaban fuertemente deformados por contribuciones de conducción. La polarización conmutable se evaluó mediante la integración de la corriente de conmutación de la polarización en experimentos con una secuencia de tres pulsos, en los que se pueden sustraer la carga de conducción. Detalles de estas medidas se pueden encontrar también en (5). A continuación, se midió la dependencia de la permitividad dieléctrica entre temperatura ambiente y 500°C (anализador de impedancias HP 4284A). En

estas medidas se calentó la muestra a 500°C y se midió durante el enfriamiento.

3. RESULTADOS

Los espesores de las distintas láminas preparadas se dan en la Tabla I. No se observa ninguna dependencia con el contenido inicial de PbO o la velocidad de calentamiento, siendo el valor medio de 365 nm.

Los diagramas de difracción de rayos X se muestran en la Figura 1. La estructura perovskita, cuyos picos están etiquetados en la figura con sus índices de Miller, es la única presente en las láminas tratadas con 10°C min⁻¹ (Fig.1(a)). El pico de poca intensidad en $\sim 25^{\circ}2\theta$ corresponde a la capa de TiO₂ del sustrato. En cambio, en el difractograma de la lámina tratada por calentamiento rápido (Fig.1(b)), y preparada a partir de la solución con la composición nominal, aparece un pico muy ancho alrededor de $30^{\circ}2\theta$ que podría estar relacionado con una segunda fase pobremente cristalizada. Este pico no aparece en

Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X con ángulo rasante (2θ) de las láminas de PTL20 preparadas con distintos contenidos iniciales de PbO, y tratadas (a) con 10°C min⁻¹, (b) con calentamiento rápido.

Figura 2. Micrografías de las láminas de PTL20 preparadas con un contenido inicial de PbO del (a, d) 0% molar, (b, e) 10% molar y (c, f) 20% molar, tratadas con (a-c) 10°C min⁻¹ y (d-f) calentamiento rápido.

los difractogramas de láminas preparadas a partir de soluciones con excesos de PbO. La perovskita no presenta textura apreciable en ninguno de los casos. Su distorsión tetragonal en las distintas láminas se da en la Tabla I. No muestra tendencias claras con la composición inicial, pero si es mayor en las tratadas con $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ~ 1.008 , que en las tratadas con calentamiento rápido, ~ 1.005 .

Las micrografías de las láminas se muestran en la Figura 2. Aquellas tratadas con $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ muestran una microestructura heterogénea. Comprende agrupaciones de granos con un tamaño de entre 70 y 100 nm en distintos estadios de sinterización, y una segunda fase menos emisora muy porosa. El porcentaje de superficie constituido por las agrupaciones de granos crece con el exceso inicial de PbO. Medidas de EDXS dirigiendo el haz de electrones sobre los dos tipos microestructurales muestran que la relación atómica Pb/Ti es mayor en las agrupaciones de granos, entre 0.77 y 0.81, que en la segunda fase menos emisora, ~ 0.3 . Medidas barriendo el haz en áreas de $100 \mu\text{m}^2$ muestran que la relación media aumenta con el contenido inicial de PbO alcanzando el valor nominal, 0.70, en la preparada con un 20% de exceso. La microestructura de las láminas tratadas por calentamiento rápido está formada por granos con un tamaño de entre 100 y 500 nm, cuyos bordes se definen progresivamente al aumentar el contenido inicial de PbO. El valor medio de la relación Pb/Ti en estas últimas láminas aumenta igualmente con el contenido inicial

de PbO, alcanzándose el valor de 0.7 en la del 20% molar. Los resultados para las 6 láminas se dan en la Tabla I.

Los experimentos de conmutación de la polarización pusieron de manifiesto el carácter ferroeléctrico de las láminas, pero también la presencia de fenómenos de conducción significativos. Los valores de polarización conmutada, P_{sw} , con 300 kV cm^{-1} se dan en la Tabla I. La dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura se muestra en la Figura 3. En todas las láminas, excepto en la tratada por calentamiento rápido sin exceso de PbO inicial, se observa un máximo muy ancho correspondiente a la transición ferro-paraeléctrica. Los valores de la permitividad dieléctrica y la tangente de pérdidas a temperatura ambiente antes del experimento, así como la temperatura de la transición, se dan en la Tabla I.

4. DISCUSIÓN

Aunque los resultados de difracción de rayos X en las láminas tratadas con $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ parecen indicar que no contienen segundas fases, la microscopía electrónica combinada con EDXS pone de manifiesto que sí existe una fase muy deficiente en Pb. Una fase similar ya se había observado en las láminas con un 8% de La preparadas sin exceso de PbO inicial (5). Sin embargo, mientras que en estas últimas la segunda fase desaparecía cuando se añadía un 10% molar de exceso de PbO, en las láminas con un 20% de La un 20% molar de exceso no es suficiente para su desaparición. Nótese que esta última lámina contiene segunda fase a pesar de presentar una relación atómica media Pb/Ti igual a la nominal. La relación atómica de las agrupaciones de granos de perovskita es de ~ 0.78 . Considerando que el La sustituye al Pb en las posiciones A de la estructura, dicho valor de la relación Pb/Ti corresponde a una relación La/Ti de ~ 0.15 . Por otro lado, los valores de la temperatura de transición obtenidos en estas láminas, $\sim 239^{\circ}\text{C}$, son significativamente mayores que los que presentan materiales cerámicos con la misma composición nominal, 180°C (3). Como ya se dijo, la temperatura de la transición disminuye en el sistema PTL al aumentar el contenido de La en solución sólida (3). Entonces, el mayor valor de la temperatura en las láminas indica también que no todo el La se incorpora en la estructura. Estos resultados parecen indicar que en algún momento del tratamiento térmico de cristalización con $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ se produce una separación de fases que impide la formación de una

Figura 3. Dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura de las láminas de PTL20 preparadas con distintos contenidos iniciales de PbO, y tratadas (a) con $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (b) con calentamiento rápido.

Figura 4. Comparación de las dependencias con la temperatura de la permitividad dieléctrica de distintas láminas de PTL.

lámina homogénea. Fenómenos de este tipo se han observado en zirconato titanato de plomo (PZT) (8).

Los resultados de difracción de rayos X indican que sí existe una segunda fase pobremente cristalizada en las láminas sin exceso de PbO inicial tratadas por calentamiento rápido. Una fase similar en láminas con un 8% de La resultó ser una fase intermedia en transformación en la estructura perovskita, que se estabilizaba por deficiencia de Pb (9). Excesos de PbO aceleraban la transformación. En las láminas con un 20% de La, la relación Pb/Ti aumenta con el contenido inicial de PbO hasta el valor nominal con un exceso del 20% molar, lo que podría deberse a la presencia de cantidades decrecientes de segunda fase. Esto quiere decir que las láminas preparadas con un exceso del 20% son probablemente monofásicas, siempre que no se hayan producido fenómenos de separación de fase como los observados con $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ durante el tratamiento. Sus microestructuras parecen indicar que no ocurren. Estas láminas presentan propiedades interesantes para DRAMs, a pesar de sus pérdidas dieléctricas altas. En la Figura 4 se muestra la dependencia de su permitividad dieléctrica con la temperatura, comparada con la dependencia de láminas análogas con un 8% de La, y con la de láminas con un 20% de La preparadas por pulverización catódica que en un estudio reciente (10) se han considerado adecuadas para su uso en DRAMs. Se observa que el aumento de la cantidad de La en las láminas sol-gel desplaza la transición hacia ambiente y aumenta su carácter difuso. Por lo tanto, aumentan los valores de permitividad a temperatura ambiente y disminuye la pendiente con la temperatura. En relación con la lámina estudiada en (10), la permitividad es menor pero, en cambio, la pendiente es también menor. En la lámina sol-gel la permitividad aumenta en $\Delta\epsilon=75$ entre ambiente y 100°C mientras que en la lámina por pulverización catódica aumenta en 200 en el mismo intervalo de temperatura.

5. CONCLUSIONES

Es posible preparar láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de Pb modificado con un 20% de La por una técnica sol-gel. Tratamientos térmicos de cristalización a 650°C con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no permiten la obtención de láminas monofásicas, ni siquiera con un exceso de PbO inicial del 20% molar. La incorporación del La a la estructura perovskita es incompleta. Tratamientos térmicos de cristalización a la misma temperatura con calentamiento rápido

do sí permiten preparar láminas monofásicas con la relación Pb/Ti diseñada, cuando se emplea un exceso inicial de PbO del 20% molar. Presentan valores a temperatura ambiente de la permitividad dieléctrica de 700, de la tangente de pérdidas de 0.12, y de polarización conmutable de $4.4 \mu\text{C cm}^{-2}$. Presentan una temperatura de la transición de 230°C , y una variación de la permitividad de 75 entre temperatura ambiente y 100°C , lo que les hace especialmente interesantes para DRAMs.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias a la financiación de la Comisión Europea a través del proyecto Copernicus Ref. ERB-CIPACT940236. Los autores agradecen al Instituto de Microelectrónica de Madrid (CNM-CSIC) las facilidades dadas para usar su microscopio electrónico de barrido.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.E. Jones, P. Zurcher, P. Chu, D.J. Taylor, Y.T. Lii, B. Jiang, P.D. Maniar y S.J. Gillispie. "Memory applications based on ferroelectric and high-permittivity dielectric thin films". *Microelectronic Engineering* **29**, 3-10 (1995).
2. A.I. Kingon, S.K. Streiffer, C.C. Basceri y S.R. Summerfelt. "High permittivity perovskite thin films for dynamic random-access memories". *MRS Bull.* **21**:7, 46-52 (1996).
3. T. Yamamoto, H. Igarashi y K. Okazaki. "Dielectric, electromechanical, optical and mechanical properties of lanthanum modified lead titanate ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **66**:5 363-366 (1983).
4. M.L. Calzada, M. Alguero y L. Pardo. "Chemistry crystallization microstructure relations of sol-gel derived lanthanum modified lead titanate thin films". *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **13**, 837-841 (1998).
5. M. Alguero, M.L. Calzada, C. Quintana y L. Pardo. "Ferroelectricity of lanthanum modified lead titanate thin films obtained by a diol based sol-gel method". *Appl. Phys. A*. **68** (1999) 583-592.
6. N.J. Phillips, M.L. Calzada y S.J. Milne. "Sol-Gel derived lead titanate films". *J. Non-Crystalline Solids* **147&148**, 285-290 (1992).
7. R. Sireya y M.L. Calzada. "Multicomponent solution for the deposition of lead titanate films". *Mat. Res. Bull.* **30**:1, 11-18 (1995).
8. B.A. Tuttle, T.J. Headley, B.C. Bunker, R.W. Schwartz, T.J. Zender, C.L. Hernandez, D.C. Goodnow, R.J. Tissot y J. Michael. "Microstructural evolution of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films prepared by hybrid metallo-organic decomposition". *J. Mater. Res.* **10**:8 2042-2051 (1995).
9. M. Alguero, M.L. Calzada, C. Quintana y L. Pardo. "Nucleación y crecimiento de la fase perovskita en láminas delgadas de $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{TiO}_3$ ". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **37**:2-3 113-116 (1998).
10. H. Maiwa y N. Ichinose. "Dielectric properties of $(\text{Pb,Lu})\text{TiO}_3$ by multiple-cathode sputtering and its application to dynamic random access memory capacitors". *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 4976-4979 (1996).

TABLA I. ESPESOR, t , DISTORSIÓN TETRAGONAL, c/a , RELACIÓN ATÓMICA MEDIA, Pb/Ti, POLARIZACIÓN CONMUTADA CON 300 kV cm^{-1} , P_{sw} PERMITIVIDAD DIELECTRICA A 1 kHz, ϵ' , TANGENTE DE PÉRDIDAS DIELECTRICAS A 1 kHz, $\tan \delta$, Y TEMPERATURA DE LA TRANSICIÓN FERRO-PARAELECTRICA, T_t DE LAS LÁMINAS DE PTL20.

velocidad de calentamiento	exceso PbO	t (nm)	c/a	Pb/Ti	P_{sw} ($\mu\text{C cm}^{-2}$)	ϵ'	$\tan \delta$	T_t ($^{\circ}\text{C}$)
$10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	0%	340	1.011	0.51	3.7	150	0.4	233
	10%	350	1.004	0.63	7.4	220	0.3	236
	20%	430	1.010	0.71	5.8	300	0.6	247
calentamiento rápido	0%	380	1.004	0.57	0.6	350	0.25	-
	10%	330	1.004	0.63	2.8	900	0.15	195
	20%	370	1.006	0.72	4.4	700	0.12	230