Viabilidad de películas delgadas de (Pb, Ca) TiO₃ depositadas sobre Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) en aplicaciones de conmutación

R. JIMENEZ¹, M.L. CALZADA¹, C. ALEMANY¹, P. RAMOS² Y J. MENDIOLA¹

¹Inst. Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Cantoblanco. 28049- Madrid

²Univ. de Alcalá. Alcalá de Henares. 28871 - Madrid

Se han depositado láminas delgadas de (Pb,Ca)TiO₃ sobre sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) por centrifugación, partiendo de soluciones sintetizadas por sol-gel. La concentración de las soluciones y el contenido de PbO se seleccionaron para minimizar las tensiones de las láminas cristalizadas y obtener la adecuada estequiometría. La cristalización mediante un calentamiento rápido (RTP), conduce a láminas con orientaciones preferentes [001]/[001], reducida capa interfacial ferroeléctrico-Pt y composición deseada. Los parámetros ferroeléctricos obtenidos muestran una mejora de las propiedades. Estas láminas presentan una fatiga y envejecimiento mucho más moderados que otros materiales alternativos depositados sobre sustratos iguales, lo que permite considerar al método descrito como muy valioso para conseguir materiales susceptibles de emplear en aplicaciones de conmutación.

Palabras clave: láminas delgadas ferroeléctricas, sol-gel, conmutación

Feasibility of (Pb, Ca)TiO₃ thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) for switching applications

(Pb,Ca)TiO₃ ferroelectric thin films have been spin-coated on Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) substrates from sol-gel synthesized solutions. Selecting the solution concentrations and the excess of PbO content, stoichiometric composition with reduced strains are obtained. Crystallization process by rapid thermal treatment (RTP) promote preferred orientations [001]/[001] resulting a thinner ferroelectric-platinum interface layer, which causes the improvement of fatigue and retain behaviour, despite the use of platinum electrodes. These experimental finds let to consider the described method of processing very convenient to prepare thin films of this composition to use on switching applications such as non volatile RAM memories.

Key words: ferroelectric thin films, sol-gel, switching

1. INTRODUCCIÓN

Las principales aplicaciones de las láminas ferroeléctricas se basan en la remanencia de su polarización eléctrica y en su reversibilidad mediante la aplicación de un campo eléctrico, tales como memorias (FERAM) no volátiles, detectores piroeléctricos, microactuadores y generadores de ondas acústicas superficiales (en inglés SAW). Sus limitaciones se deben a la aparición de fenómenos que reducen la polarización conmutable, P_r , como la fatiga (pérdida de P_r debido a la conmutación) y el envejecimiento (pérdida de P_r en el tiempo) (1-3).

El titanato-circonato de plomo, PZT, que es el material más empleado en la preparación de FERAM no volátiles, sufre un fuerte proceso de fatiga cuando se deposita sobre sustratos de silicio con electrodo de platino (1). Una manera de resolver tal inconveniente, es reemplazar el platino por óxidos como RuO₄ e IrO₃ (4), que debido a sus propiedades de oxidación-reducción reversible (5) (ver referencias 12 y 13 de este trabajo), evitan la acumulación de carga en la intercara ferroeléctrico - electrodo (F/E). Otro material muy interesante es el titanato de plomo (PT), debido a sus sobresalientes propiedades ferroeléctricas, aunque con pobres propiedades mecánicas debido a su elevada tetragonalidad. La sustitución parcial del Pb por cationes isovalentes como el Ca e incluso por otros como el La (6,7), genera un encogimiento de la red cristalina, reduciendo su tetragonalidad (c/a) y mejorando la estabilidad

mecánica. Además, se reducen la temperatura de transición, T_c , y el campo coercitivo, E_c , manteniendo suficientemente altos los valores de polarización espontánea, P_s , y del coeficiente piroeléctrico, γ (8). Recientemente se han ensayado películas de PT modificados con La para la fabricación de detectores piroeléctricos (9). Además, los elevados coeficientes piezoeléctricos medidos y las altas respuestas en deformación con campos aplicados, sugieren su uso en dispositivos micromecánicos (10). A su vez, los valores de polarización conmutable a campos eléctricos moderados, permitirá su empleo en la fabricación de memorias no volátiles FERAM, una vez superados los efectos de fatiga y envejecimiento.

Se sabe que cuando se depositan las láminas a partir de disoluciones, sus propiedades dependen de la química de las disoluciones (11), de las condiciones de recubrimiento (12), de la orientación del sustrato (13), de la naturaleza del electrodo y del tratamiento térmico de cristalización (14). Recientemente, los autores (15) han publicado resultados preliminares de láminas de (Ca,Pb)TiO₃ (PTC) obtenidas mediante un método sol-gel y depositadas sobre silicio recubierto de platino, que ponen de manifiesto una fatiga moderada y una buena retención de la polarización.

Puesto que según Colla y col. (16) aún no se ha conseguido establecer un modelo general que explique satisfactoriamente

la fatiga (ver citas (1-7) del trabajo mencionado), ni un procesamiento de láminas de PZT depositado sobre Pt, que reduzca sensiblemente la fatiga, en el presente trabajo se pretende mostrar un método de procesamiento de películas de PTC depositadas sobre sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) que permite reducir la fatiga, tratando de explicar las causas que originan dicho comportamiento.

2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Se han preparado, mediante sol-gel, soluciones precursoras de (Pb_{0.76}Ca_{0.24})TiO₃ con una concentración ~ 0.7 molar con 10% de PbO en exceso [17]. Las películas se forman por centrifugación de tales soluciones a 2000 rpm durante 45 segundos sobre los sustratos de Pt/TiO₂/(100)Si. Seguidamente, la capa se seca a 350 °C durante 60 segundos y a continuación se somete a un proceso de calentamiento rápido (del inglés, RTP) a una temperatura de 650 °C durante 50 segundos, empleando una velocidad de calentamiento de 30 °C/s. Posteriormente las muestras cristalizadas se recocieron a 650 °C durante 60 minutos, empleando una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10°C/min. Sobre la superficie se depositan por pulverización catódica, electrodos de Pt de ~ 0.5 mm de diámetro y ~ 100 nm de espesor.

Las medidas de espesor y rugosidad de las películas se hicieron por perfilometría. La microestructura de la superficie se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés). El control de la cristalización y la aparición de fases se realizó mediante difracción de rayos X empleando una geometría de haz de incidencia rasante de $\alpha = 2^\circ$, con anticátodo de Cu y una velocidad de registro de 0.15°/min. Como patrón de líneas de difracción se empleó un recubrimiento de Au, comparándolas con la ficha 4-784 de la base de datos JCPDS-ICDD, siendo el error estimado de las medidas de los parámetros de red de la muestra, de ± 0.005 Å. La permitividad y pérdidas dieléctricas a varias frecuencias en función de la temperatura se han medido empleando el puente de impedancias HP-4284 A. Los ciclos de histéresis de carga fueron registrados, mediante un circuito Sawyer-Tower modificado, empleando campos eléctricos sinusoidales de amplitudes 200 y 333 kV/cm a frecuencias de 10 Hz, 100 Hz and 1000 Hz, corrigiéndose la contribución óhmica y capacitiva lineal (18). Los ciclos de densidad de corriente fueron registrados en las mismas condiciones. Las corrientes de conmutación se midieron empleando una secuencia de pulsos cuadrados siguiendo la técnica descrita en (19) con pulsos de anchura 100 μ s, a intervalos de 50 μ s. Los dos pulsos de lectura de igual signo y opuestos al de polarización son igualmente de 100 μ s, separados por 50 μ s. De este modo se puede calcular la polarización, $P_{sw'}$ y los tiempos del máximo de densidad de corriente de conmutación t_m . El campo coercitivo aparente, E_c , se obtiene de los máximos de las curvas de densidad de corriente, j -E, de acuerdo con la expresión $E_c \approx (|E_c^+| + |E_c^-|)/2$. Las corrientes de fuga, se midieron en función del tiempo para diferentes valores del voltaje aplicado, empleando el electrómetro Keithley 6512 y el generador de funciones HP3325B. El coeficiente piroeléctrico, γ , se dedujo a partir de las medidas de las corrientes piroeléctricas, obtenidas aplicando una onda térmica triangular de 1.5 °C y 5.10⁻³ Hz, con el que se consigue un gradiente efectivo de 1,7°C/min, antes y después de polarizar la muestra con ± 8 V. Las medidas de retención y fatiga de P se obtuvieron empleando los programas comerciales del sistema de análisis ferroeléctrico Radiant Technology RTA66A. Para las medidas

Figura 1.- Micrografía SEM de la superficie de la película de (Pb,Ca)TiO₃.

Figura 2.- Difractograma obtenido por el método ángulo de incidencia rasante de una lámina de (Pb,Ca)TiO₃ cristalizada con RTP. En el recuadro interior se muestra el resultado de la deconvolución de las tres parejas de líneas de difracción, 001/100, 101/110, y 111/Pt111.

Figura 3.- Ciclo de histéresis, P-E, trazado a 1 kHz / 10 V, de una película de (Pb,Ca)TiO₃ cristalizada mediante RTP y posteriormente recocida.

de retención se emplearon pulsos de 5 V de amplitud y 2 ms. Para las medidas de fatiga se emplearon pulsos alternativos de 6V de amplitud y 86.10^{-5} s de anchura con una frecuencia de 333.3 kHz.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las láminas obtenidas, de fase única de perovskita, presentan un espesor de ~ 300 nm y una microestructura de baja porosidad, un tamaño de grano en el rango de 100 y 500 nm, (figura 1), con un recubrimiento homogéneo y una composición próxima a la nominal (15). La deconvolución del difractograma, (figura 2), muestra una textura con las orientaciones preferentes $\langle 100 \rangle$ y $\langle 001 \rangle$.

La Figura 3 muestra un ciclo de histéresis, trazado a 1kHz, en el que se aprecia una importante contribución de las corrientes de fuga. Las corrientes de conmutación medidas con voltajes comprendidos entre 6-10 V se muestran en la Figura 4a, mientras que en la Figura 4b se han representado los valores de la polarización remanente, $2P_{\text{sw}}$, calculados a partir de dichas curvas, empleando la expresión, $P_{\text{sw}} = (Q_s - Q_{\text{ns}})/A$, que al no

presentar aportaciones de corriente de fuga son más próximos al valor real. Los valores de t_m en el rango de voltajes estudiado son del orden del μs . También se observa cierta asimetría en las corrientes de conmutación con relación al signo del campo de polarización aplicado.

En la figura 5a se ha representado la retención o evolución temporal del valor de $\delta P = P_r^* - P_r^\wedge$ (ver el significado de esos parámetro en (20), que se mantiene por encima de $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ tras de $\sim 10^{12}$ s (valor extrapolado). El comportamiento de la fatiga se muestra en la figura 5b; se aprecia cómo $|\delta P|$ decrece hasta el 50% de su valor inicial, después de la aplicación de 7.10^{10} ciclos (valor extrapolado). Esta muestra fatigada se recuperó parcialmente mediante la aplicación de un campo eléctrico de 8 V; las nuevas medidas de fatiga se han representado en la figura 5b. En este caso $|\delta P|$ baja hasta el 50% de su valor inicial después de la aplicación de 3.10^9 ciclos. Por otro lado, la dependencia térmica de la permitividad eléctrica de la película, $\epsilon' - T$, para varias frecuencias muestran la temperatura de la transición de fase, $T_{\text{max}} \approx 305^\circ\text{C}$ y el coeficiente piroeléctrico medido resulta ser de $\approx 2.10^{-8} \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Por último, en la figura 6 se presenta el comportamiento de la densidad de corriente de fuga j_d , en función de $E^{1/2}$.

Figura 4.- Medidas de corrientes de conmutación de láminas de (Pb,Ca) TiO_3 film. a) Densidades de corriente en función de la amplitud de los pulsos de lectura. b) Valores de la polarización remanente obtenido de las curvas de densidad de corriente de conmutación en función de la amplitud.

Figura 5.- a) Retención de la polarización: dependencia temporal de $\delta P = P_r^* - P_r^\wedge$, obtenida con 6V de amplitud de pulso y 2 ms de anchura. b) Variación de la polarización conmutada, δP , con N , el número de inversiones de polarización, medidos con una amplitud de pulso de 6V, una anchura de 86.10^{-4} s y 333.3 kHz. c) nuevos valores de fatiga tras de polarizar de nuevo con 8V (refresco).

4. DISCUSION

En contra de lo que es habitual en películas delgadas de PZT y ferroeléctricos tipo perovskita depositados sobre Si con electrodos de Pt (21), el comportamiento de la fatiga y de la retención de las películas de PTC resulta aceptable, a pesar de utilizar igualmente electrodo de Pt sobre sustrato de Si (100). Otra diferencia experimental es la textura deducida por difracción de rayos X, que aunque incompleta, indica el crecimiento moderadamente preferente de las orientaciones [100] y [001]. El contraste es notorio frente a la orientación preferente según [100] del PZT o de la orientación aleatoria de muestras de PTC obtenidas previamente en condiciones diferentes (15).

Para explicar las mejoras descritas, se deben considerar varios hechos experimentales relacionados con el procesado de las películas y tratamientos posteriores. El uso de disoluciones de concentración moderada (0.7 M) de los precursores permite la preparación de depósitos con reducidas tensiones en tracción, lo que evita el desarrollo de la orientación $\langle 100 \rangle$ perpendicular a la lámina, según observaron los autores con anterioridad (22). El moderado aumento de la temperatura del máximo en la variación térmica de la permitividad, apoyaría esta disminución de tensiones en tracción. Por otro lado, el empleo del tratamiento térmico rápido para provocar la cristalización (30 °C/s), favorece el adelgazamiento de la intercara lámina F / E inferior, reduciéndose los campos coercitivos aparentes, según se puso de manifiesto en un trabajo anterior (15). La existencia de orientación parcial preferente según [001] debe favorecer la conmutación de los dos tipos de dominios, 90° y 180°, dando lugar a un valor de polarización remanente mayor. Por otro lado, los tratamientos de recocido de las láminas, según se comprobó con anterioridad (23), contribuyen también a estabilizar el movimiento de los defectos cargados, causando un acondicionamiento, que reduce los mecanismos de degradación, tales como la fatiga y el envejecimiento. Además, la reducción de los defectos cargados debido a una alta aproximación a la composición estequiométrica, motivada por el exceso de PbO y al proceso rápido de cristalización, junto con la reducción de las deformaciones mecánicas, pueden contribuir también a la disminución del efecto de sujeción de los dominios en las intercargas (bordes de grano e intercargas F / E), permitiendo la nucleación de los mismos en ambos sentidos, de acuerdo con el modelo descrito por Colla y col (16). Los efectos asimétricos observados en el ciclo de histéresis y en las curvas de corrientes de conmutación, para los dos signos del campo aplicado, podrían asociarse con la diferente naturaleza de las intercargas de los dos electrodos, debido al distinto proceso de su formación.

Un hecho experimental relevante es el carácter no permanente de la fatiga, según se recoge en la figura 5, al aplicar un campo más elevado. En primer lugar, se aprecia que la recuperación es completa aunque el posterior test de fatiga es algo más severo. Esto indica que el mecanismo de fatiga no produce una sujeción permanente de las paredes de dominio, ni una inhibición completa de la nucleación de dominios en sentido opuesto. Es decir, suponiendo un atrapamiento de las cargas móviles en las intercargas F / E durante el proceso de fatiga, sus barreras de energía no son altas, y pueden ser vencidas tras la aplicación de campos eléctricos posteriores que movilizan de nuevo la carga. Las altas corrientes de fuga medidas a voltajes de conmutación indican la existencia de portadores de carga electrónicos que contribuyen a estas corrientes y que no se atrapan en las intercargas, reduciéndose el efecto de fatiga. Estas corrientes pueden asociarse a la emisión Schottky en las

intercaras con el electrodo (obsérvese su asimetría) figura 6, aunque esta afirmación necesita de medidas adicionales de corriente de fuga (distintas temperaturas y electrodos). Este comportamiento viene a confirmar lo que suele ser habitual en las láminas ferroeléctricas, que la fatiga y las corrientes de fuga se presentan como efectos cruzados (19).

5. CONCLUSIONES

La adecuada selección de los parámetros que intervienen en la preparación de láminas delgadas de $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_3$ sobre sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100), tales como la concentración de las soluciones precursoras, el exceso de PbO, la velocidad de calentamiento en el proceso de cristalización y el recocido térmico posterior de la lámina permiten obtener láminas con prestaciones en cuanto a fatiga y retención suficientemente válidas para su utilización en aplicaciones de conmutación. Es necesario continuar el estudio para conseguir establecer el modo de desacoplar el efecto de moderada fatiga y las elevadas corrientes de fuga.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la CICYT mediante el proyecto MAT98-1068 y considerado de interés dentro de la EU COST 514 Action On Ferroelectric Ceramic Thin Films.

Figura 6.- Corrientes de fuga en una lámina de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, en función del voltaje, para ambos signos.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.B. Desu and I.K. Yoo. "Electromechanical models of failure in oxide perovskites". *Integrated Ferroelectrics*, **3**, 365 (1993)
2. D.P. Polla and L.F. Francis. "Ferroelectric thin films in micro-electromechanical system applications". *Mat. Res. Soc. Bull.*, **21(7)** 59 (1996).
3. W. L. Warren, D. Dimos and R.M. Wasser. "Degradation mechanisms in ferroelectric and high-permittivity perovskites". *Mat. Res. Soc. Bull.*, **21(7)** 40 (1996).
4. H.N. Al-Shareef, K.D. Gifford, S.H. Ron, P.D. Hren, O. Auciello and A.I. Kingon. "Electrodes for ferroelectric thin films". *Integrated Ferroelectrics*, **3**, 321 (1993).
5. C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. Mac Millan, M.C. Scott and J.F. Scott. "Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes". *Nature*, **374** 627 (1995)
6. E. Yamaka, H. Watanabe, H. Kimura, H. Kanaya and H. Ohkuma, "Structural, ferroelectric, and pyroelectric properties of highly c-axis oriented Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ thin film grown by radio-frequency magnetron sputtering". *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 6(5)** 2921-2928 (1988).
7. J. Ho, I. Lin, K. Liu, "Characterization of (Pb,Lu)TiO₃ thin films prepared by sol-gel method". *J. Mater. Sci.* **29** 1884-1894 (1994).
8. J. Mendiola, B. Jimenez, C. Alemany, L. Pardo and L. del Olmo. "Influence of calcium on the ferroelectricity of modified lead titanate ceramics". *Ferroelectrics*, **94** 183-188 (1989).
9. M. Okuyama and Y. Hamakawa. "PbTiO₃ ferroelectric thin films and their pyroelectric application". *Ferroelectrics*, **118**, 261 (1991).
10. A.L.Kholkin, M.L.Calzada, P.Ramos, J.Mendiola and N.Setter. "Piezoelectric properties of Ca-modified PbTiO₃ thin films". *Appl.Phys.Lett.*, **69(23)** 3602 (1996).
11. M.L.Calzada, J.Mendiola, F.Carmona, P.Ramos and R.Sirera. "Processing parameters affecting the properties of sol-gel-derived modified lead titanate thin films". *Mater.Res.Bull.*, **31(4)** 413 (1996).
12. K.Kushida, K.R.Udayakumar, S.B.Krupanidhi and L.E.Cross. "Origin of orientation on sol-gel derived lead titanate films". *J.Amer.Ceram.Soc.*, **76** 1345 (1993).
13. C.J.Brinker and G.W.Scherer. "In Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing". Ed. By C.J.Brinker and G.W.Scherer. Academic Press Inc., San Diego CA (1990) p. 818.
14. K.Nashimoto, D.K.Fox and G.B.Anderson. "Solid phase epitaxial growth of sol-gel derived Pb(Zr,Ti)O₃ thin films on SrTiO₃ and MgO". *Appl.Phys.Lett.*, **66(7)** 822 (1995).
15. M.L. Calzada, R. Jimenez, P. Ramos, M.J. Martin and J. Mendiola "Ferroelectric improvements of (Pb,Ca)TiO₃ thin films". *J. de Physique IV*, **8**, 53-56 (1998) EMIF2, Paris.
16. E.L. Colla, A.K. Tagantsev, D.V. Taylor and A.L. Kholkin, "Fatigue state of the Pt-PZT-Pt system. *Integrated Ferroelectrics*", **18**, 19-28 (1997).
17. R. Sirera, M.L. Calzada, F. Carmona, B. Jimenez. "Ferroelectric thin films of calcium modified lead titanate by sol-gel processing". *J. Mat. Sci. Lett.*, **13** 1804 (1994).
18. L. Pardo, J. Mendiola, and C. Alemany. "Theoretical treatment on ferroelectric composites using Monte Carlo calculations". *J. Appl. Phys.*, **64** 5092 (1988).
19. P. Ramos, J. Mendiola, F. Carmona, M.L. Calzada and C. Alemany. "Effect of electrical treatment on the polarization of modified PbTiO₃ thin films". *Phys. Stat. Sol.(a)* **156**, 119-127 (1996).
20. J. Mendiola, P. Ramos and M.L. Calzada. "Effect of pretreatments on the ferroelectricity of (Pb,Ca)TiO₃ thin films". *J. Phys. Chem. Solids* **59** [9] 1571-1578 (1998).
21. G.A.C.M. Spierings, G.J.M.Dormans, W.G.J. Moors, M.J.E. Ulenaers and P.K. Larsen. "Stresses in Pt/Pb(Zr,Ti)O₃/Pt thin-film stacks for integrated ferroelectric capacitors". *J. Appl. Phys.*, **78** 1926 (1995).
22. J. Mendiola, M.L. Calzada, P. Ramos, M.J. Martin y F. Agulló-Rueda. "On the effects of the stresses in ferroelectric (Pb,Ca)TiO₃ thin films". *Thin Sol. Films* **315**, 195-201 (1998).
23. R. Jimenez, M.L. Calzada y J. Mendiola. "Conditioning effects on RTP (Pb,Ca)TiO₃ thin films". *Thin Sol. Films* **335**, 292-298 (1998).