

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS PZT POR TÉCNICA
DE RF MAGNETRON SPUTTERING Y
CARACTERIZACIÓN FERROELÉCTRICA Y
ESTRUCTURAL**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN FÍSICA

ELABORADA POR

BRAYAN CÁRDENAS ACHULLI

ASESOR:

Dr. ARTURO FERNANDO TALLEDO CORONADO

LIMA – PERÚ

2022

AGRADECIMIENTO

El trabajo presentado se ha desarrollado bajo la supervisión del Dr. Arturo Fernando Talledo, en el Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, a quien expreso mi más sincero agradecimiento por permitirme trabajar en su grupo de investigación; además de apoyarme y guiarme en este arduo camino. Por otro lado, quiero agradecer al Lic. Henry Huanca, Dr. Junior Ascencio, Lic. José Luis Ampuero y Dr. Carl Bendorf por sus pertinentes sugerencias y todo el apoyo que me brindaron a lo largo de la realización de la tesis. Finalmente, expreso mi agradecimiento a dos importantes instituciones: a CONCYTEC por la beca otorgada, mediante el Convenio N.ro. 167 FONDECYT-UNI, para la realización de este estudio, sin el cual no hubiese sido posible su realización; y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por permitirme el uso de sus laboratorios para el desarrollo de esta investigación.

ABSTRACT

Thin films of Lead Zirconate Titanate, commonly known as PZT, were deposited on a TiN/Ti/Si and Si substrate. The TiN/Ti substrate was first deposited on a silicon Si substrate; Ti was used between TiN and Si for greater adherence. The first step was to deposit PZT thin films on the Si and TiN/Ti/Si substrate and then heat treat them. In order to promote the perovskite phase, a temperature range was swept in the deposition phase between 100 and 500 °C, this process was monitored through X-ray diffraction spectra of the studied sample. It was observed that for temperatures in the range of 300 and 500 °C there is only the pyrochloro phase; this phase is characterized by oxygen deficiency and excess lead. To achieve the PZT lead titan zirconate phase, a post-deposition heat treatment at temperatures greater than 600 °C was required; This treatment was carried out in a resistive furnace at ambient temperature, which allowed obtaining the PZT phase. The experiments showed that the optimum heat treatment temperature for synthesizing PZT thin films was 600°C for three hours. Likewise, in order to optimize the PZT thin films, an analysis was made for different deposition conditions such as different discharge powers and working pressure; the optimal values of these two deposition parameters were found to be 80 W and 6 sccm, respectively. In addition, a ferroelectric analysis of the PZT films was made through a Sawyer-Tower type station in the range of frequencies and voltages of 3.2 Hz and 8 kHz, and 5-22.5 V, respectively. Ferroelectric analysis of PZT films shows characteristic hysteresis curves for PZT.

RESUMEN

Se depositaron películas delgadas de Titanato Circonato de Plomo, comúnmente conocido como PZT, sobre un sustrato de TiN/Ti/Si y Si. EL sustrato TiN/Ti fue depositado primero sobre sustrato de silicio Si; se utilizó el Ti entre el TiN y Si para mayor adherencia. El primer paso fue depositar películas delgadas de PZT sobre el sustrato de Si y TiN/Ti/si para luego llevarlas a un tratamiento térmico. Con el fin de promover la fase perovskita se barrió un rango de temperatura en la fase de deposición entre 100-500 °C, este proceso fue monitoreado a través de espectros de difracción de Rayos X de la muestra estudiada. Se observó que para temperaturas en el rango de 300-500°C se tiene únicamente la fase Pyrocloro; esta fase está caracterizada por la deficiencia de oxígeno y un exceso de plomo. Para conseguir la fase del titanato circonato de plomo PZT se requiere hacer un tratamiento térmico post deposición a temperaturas mayores a 600°C; este tratamiento fue llevado a cabo en un horno resistivo a medio ambiente el cual permitió obtener la fase PZT. Los experimentos mostraron que la temperatura de tratamiento térmico óptima para sintetizar películas delgadas de PZT fue de 600°C durante tres horas. Así mismo, con el fin de optimizar las películas delgadas de PZT se hizo un análisis para diferentes condiciones de deposición como: diferentes potencias de descarga y presión de trabajo; se encontró que los valores óptimos de estos dos parámetros de deposición son 80 W y 6 sccm, respectivamente. Además, se hizo un análisis ferroeléctrico de las películas de PZT a través de una estación de tipo Sawyer-Tower en el rango de frecuencias y voltajes de; 3.2 Hz-8 kHz y 5-22.5V, respectivamente. El análisis ferroeléctrico de las películas de PZT muestra curvas de histéresis características del PZT.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTO	ii
ABSTRACT	iii
RESUMEN.....	iv
TABLA DE CONTENIDO	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABLAS	xiii
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 OBJETIVO.....	2
1.2.1 Objetivos generales.....	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	2
CAPITULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1 PELÍCULAS DELGADAS.....	3
2.1.1 Crecimiento de películas delgadas	4
2.1.2 Diagrama de zona de crecimiento de una película delgada.....	6
2.1.3 Técnicas de deposición de películas delgadas.....	9
2.2 SPUTTERING	9
2.2.1 DC <i>sputtering</i>	12
2.2.2 RF <i>sputtering</i>	14
2.2.3 <i>Sputtering yield</i> (Y)	15
2.2.4 <i>Magnetron sputtering</i>	17
2.2.5 Parámetros que afectan al crecimiento de las películas delgadas.....	18
2.3 TITANO CIRCONATO DE PLOMO $Pb(Zr_xTi_{x-1})O_3$	21
2.3.1 Propiedades cristalinas del titanato circonato de plomo.....	21
2.3.2 Diagrama de fases del titanato circonato de plomo	22
2.3.3 Películas delgadas de titanato circonato de plomo	23
2.3.4 Piezoelectricidad.....	29

2.3.5	Ferroelectricidad	32
2.4	ESTRUCTURA PEROSKITA.....	38
CAPITULO III: MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN		41
3.1	RAYOS X	41
3.2	ANÁLISIS FERROELÉCTRICO.....	42
3.3	ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM	44
3.4	ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA.....	46
CAPITULO IV: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....		48
4.1	SISTEMA DE VACÍO: COMPONENTES Y OPERACIÓN	48
4.1.1	Componentes	48
4.1.2	Operación.....	52
4.2	TRATAMIENTO TÉRMICO	55
4.3	PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN.....	57
4.3.1	Condiciones de síntesis de películas delgadas de TiN/Ti sobre sustrato de silicio (Si)	58
4.3.2	Condiciones de deposición de películas de PZT sobre sustratos de nitruro de titanio (TiN/Ti/Si) para diferentes temperaturas	59
4.3.3	Condiciones de síntesis de películas de PZT sobre sustratos de nitruro de titanio (TiN/Ti/Si) y su subsecuente temperatura de tratamiento térmico	60
4.3.4	Condiciones de deposición de películas de PZT sobre sustratos de nitruro de titanio (TiN/Ti/Si) con variación de la potencia RF.....	61
4.3.5	Condiciones de deposición de películas de PZT sobre sustrato de silicio (Si) a diferentes presiones de trabajo.....	62
4.3.6	Condiciones de deposición de películas de PZT sobre sustrato de nitruro de titanio (TiN/Ti/Si) a diferentes condiciones de presión de trabajo	63
4.4	ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y COMPOSICIONAL	64
4.5	ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	65
4.6	ANÁLISIS FERROELÉCTRICO	66

CAPITULO V: RESULTADOS Y ANÁLISIS	70
5.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	70
5.1.1 Análisis estructural en función de la temperatura.....	70
5.1.2 Análisis estructural en función de la potencia	77
5.1.3 Análisis estructural en función de la presión de trabajo	80
5.2 ANÁLISIS EDS	86
5.3 ANÁLISIS SEM	88
5.4 ANÁLISIS FERROELÉCTRICO.....	89
5.4.1 Análisis ferroeléctrico para diferentes temperaturas de tratamiento térmico ...	89
5.4.2 Análisis ferroeléctrico para diferentes condiciones de presión de trabajo	94
CONCLUSIONES.....	104
REFERENCIAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Ilustración gráfica de un proceso típico de deposición de una película delgada en un sistema de vacío.....	3
Figura 2.	Representación esquemática del proceso de crecimiento de películas delgadas.	5
Figura 3.	De la Figura se tiene una representación esquemática de la estructura de zona de Movchan y Demchishin.....	7
Figura 4.	Diagrama de estructura de Thornton que muestra la dependencia de la microestructura de la película delgada como una función de la presión de argón vs. la temperatura de homologación.....	8
Figura 5.	Ilustración de diagrama de los tipos de procesos de síntesis de películas delgadas	9
Figura 6.	Ilustración gráfica de un proceso de sputtering.....	10
Figura 7.	Configuración de cámara de vacío para un proceso de sputtering	11
Figura 8.	Ilustración gráfica del proceso de sputtering en una configuración de voltaje DC	13
Figura 9.	Ilustración gráfica del proceso de sputtering en una configuración de voltaje RF. Esta configuración generalmente se utiliza para materiales no conductores	14
Figura 10.	Variación de la eficiencia iónica con la energía del ion incidente,	17
Figura 11.	Ilustración gráfica de un sistema de magnetron sputtering	18
Figura 12.	Ilustración gráfica de la razón de deposición versus la presión de trabajo del argón (Ar).....	20
Figura 13.	Ilustración de la estructura de celda del PZT: Al lado izquierdo(a) encima de la T_c se muestra una fase cubica y la derecha(b) debajo de la temperatura de curie esta la fase tetragonal. Este último muestra un desplazamiento de los iones Ti y Zr	22
Figura 14.	Diagrama de fase de titanio circonato de plomo	23
Figura 15.	Representación esquemática del efecto piezoeléctrico directo	30
Figura 16.	Representación esquemática del efecto piezoeléctrico inverso.....	30
Figura 17.	Ilustración mediante el diagrama de HEckamn, mostrando la relación entre las propiedades eléctricas y mecánicas de un sólido	31

Figura 18. La Figura muestra la tabla de distribución de los cristales de acuerdo con su centro de simetría	32
Figura 19. Celda unitaria de un cristal ferroeléctrico PZT en su fase tetragonal.....	33
Figura 20. Ilustración del PZT como un subgrupo de los cristales piroeléctrico, el cual a su vez este último es un subgrupo de los materiales piezoeléctricos,	34
Figura 21. Ilustración de un arreglo de dominios con paredes de 90 grados y 180 grados en los cristales ferroeléctrico.....	36
Figura 22. Representación gráfica de la respuesta a un campo eléctrico a) dieléctrico lineal, b) paraeléctrica y c) material ferroeléctrico (dieléctrico no lineal),	36
Figura 23. Ilustración gráfica de una curva de histéresis y sus elementos como la: Polarización de saturación, polarización remanente y el campo coercitivo.....	38
Figura 24. Ilustración de la estructura de perovskita cúbica del PZT encima de la temperatura de Curie(T_c)	40
Figura 25. Representación gráfica de un cristal según el modelo de Bragg.....	42
Figura 26. Configuración de una estación de tipo Sawyer Tower para medir curvas de histéresis	43
Figura 27. Representación esquemática para el proceso de obtención de imágenes mediante la técnica de SEM.....	45
Figura 28. En la Figura se observa gráficamente los fenómenos involucrados cuando un haz de electrones incide sobre una muestra.....	46
Figura 29. Ilustración simplificada de las transiciones electrónicas por la remoción de los electrones Core por una radiación electromagnética energética externa incidente	47
Figura 30. Visualización de la bomba turbo molecular en el lado derecho (a) y al lado (b) su sistema de control.	49
Figura 31. De lado izquierdo (a) se observa el vacuómetro PTR90 de la marca Leybol. En lado derecho (b) se muestra el display para visualizar la presión del vacío.....	50
Figura 32. Sistema de válvulas modelo 28341 de la marca Leybol	50
Figura 33. En lado izquierdo (b) se visualiza el auto-tuner modelo AIT-600. Y en lado derecho (b) se tiene la fuente de poder modelo 0613 para la generación de corriente RF.....	51
Figura 34. La imagen visualiza la configuración del sistema de magnetrón.....	51
Figura 35. Sistema de magnetrón sputtering de manera gráfica.....	54

Figura 36. Representación gráfica de la máquina de sputtering con todos sus componentes. El mismo se encuentra en la Facultad de Ciencias de la UNI que se utilizó para la síntesis de películas delgadas	55
Figura 37. a) Horno para el tratamiento térmico de las películas amorfas de PZT, b) diseño del tratamiento térmico. El horno se encuentra en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la UNI, Área de Fotónica	57
Figura 38. Equipo Regulus 8230 de la marca HITACHI en las instalaciones de la Universidad Nacional de Ingeniería	65
Figura 39. Equipo de rayos X de la marca D8 ADVANCED BRUCKER en las instalaciones de la Universidad Nacional de Ingeniería.....	66
Figura 40. a) Muestra de sustrato de silicio, b) película delgada de TiN sobre Si.	67
Figura 41. a) película de PZT sobre sustrato de NiT/Ti/Si, con electrodo de plata. En la parte b) se muestra el capacitor METAL/PZT/METAL	67
Figura 42. Diagrama de una estación Sawyer-Tower para medir curvas ferroeléctricas. ...	69
Figura 43. Medidas in situ para la obtención de curvas de histéresis en las película delgadas de PZT	69
Figura 44. El Difractogramas de la película a 100 °C, donde se observa que esta muestra únicamente los picos del sustrato	71
Figura 45. Difractograma del PZT a 350 °C donde se observa la fase pyrocloro en $2\theta =$ 29.15°	71
Figura 46. El Difractograma de la película de PZT a 400 °C.....	72
Figura 47. El Difractograma de la película de PZT, a 500°C, muestra solo picos característicos de la fase pyrocloro.....	73
Figura 48. El Difractograma de la Película de PZT con tratamiento térmico a 600°C/1h ..	74
Figura 49. El Difractogramas de la Película de PZT con tratamiento térmico a 650°C/3h.	75
Figura 50. El Difractogramas de la Película de PZT con tratamiento térmico a 650°C/6h.	75
Figura 51. El Difractogramas de la Película de PZT con tratamiento térmico a 700°C/3h.	76
Figura 52. Difractogramas de la película de PZT con potencia de descarga de 50 W	77
Figura 53. Difractograma de la película de PZT con potencia de descarga de 60 W.....	78
Figura 54. Difractograma de la película de PZT con potencia de descarga de 70 W.....	79
Figura 55. Difractograma de la película de PZT con potencia de descarga de 80 W.....	79
Figura 56. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 5 sccm.....	80
Figura 57. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 8 sccm.....	81

Figura 58. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 10 sccm.	82
Figura 59. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 12 sccm.	82
Figura 60. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 16 sccm.....	83
Figura 61. Difractograma de la película de PZT sobre sustrato de TiN a un flujo de argón de 6 sccm	84
Figura 62. Difractograma de la película de PZT sobre sustrato de TiN a un flujo de argón de 7 sccm	84
Figura 63. Difractograma de la película de PZT sobre sustrato de TiN a un flujo de argón de 9 sccm	85
Figura 64. Difractograma de la película de PZT sobre sustrato de TiN a un flujo de argón de 13 sccm	85
Figura 65. Espectro de EDS para la película de PZT donde se muestran solo los elementos característicos	87
Figura 66. Concentración química del Zr, Ti, O y Pb para diferentes flujo de argón: a) Pb- O(%), b) Pb/Zr-Pb/Ti	88
Figura 67. Micrografías SEM de la película de PZT: a) morfología superficial, b) cross- section.....	89
Figura 68. Comportamiento de la polarización remanente y el campo coercitivo del PZT a una temperatura de tratamiento térmico de 600°C/3h a un voltaje constante de 21.5 V y diferentes frecuencias: a) 3,2-30 Hz b) 50-350 Hz.....	90
Figura 69. Comportamiento de la polarización remanente y el campo coercitivo del PZT a una temperatura de tratamiento térmico de 600°C/6h a un voltaje constante de 21.5 V y diferentes frecuencias: a) 100 -500 Hz b) 800-5 kHz.....	91
Figura 70. Comportamiento de la polarización remanente y el campo coercitivo del PZT a una temperatura de tratamiento térmico de 700°C/3h a un voltaje constante de 21.5 V y diferentes frecuencias: a) 100 -500 Hz b) 800-5 kHz.....	92
Figura 71. Comportamiento de la Polarización para diferentes voltajes de polarización aplicados entre 5 y 21.5 V para muestras con diferentes tratamientos térmicos: a) M6- 650°C/3 horas, b) M7- 650°C/6 horas, c) M8- 700°C/3 horas	93
Figura 72. Curva de histéresis P-E a un voltaje de polarización constante de 21.5 V con variación de frecuencia a un flujo de 6sccm: a) 3.2-30Hz, b) 50-350 Hz.....	94
Figura 73. Curva de histéresis P-E a un voltaje de polarización constante de 21.5 V con variación de frecuencia a un flujo de 7sccm: a) 3.2-30Hz, b) 50-350 Hz.....	95

Figura 74. Curva de histéresis P-E a un voltaje de polarización constante de 21.5 V con variación de frecuencia a un flujo de 9 sccm: a) 3.2-30Hz, b) 50-350 Hz.....	96
Figura 75. Curva de histéresis P-E a un voltaje de polarización constante de 21.5 V con variación de frecuencia a un flujo de 14 sccm: a) 3.2-30 Hz, b) 50-350 Hz....	97
Figura 76. Curvas de la película de PZT para diferentes flujos de argón: a) Pr vs Frecuencia, b) Ps vs. frecuencia, c) Ex vs. frecuencia	99
Figura 77. Curva de Histeris para diferentes voltajes de polarización a una frecuencia constante de 30 Hz: a) 6 sccm, b) 7 sccm, c) 9 sccm, y d) 14 sccm.....	100
Figura 78. Curvas de la película de PZT para diferentes flujos de argón a una frecuencia constante de 30 Hz: a) Pr vs. voltaje de polarización, b) Ps vs. f voltaje de polarización, c) Ex vs. voltaje de polarización.....	102

LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Sputtering yield experimental del Zr, Ti y Pb como función de la energía del ion de argón	16
Tabla 2	Parámetros de deposición para la síntesis de películas delgadas de PZT	58
Tabla 3	Valores de deposición para síntesis de películas delgadas de TiN/Ti sobre sustrato de silicio (Si)	59
Tabla 4	Parámetros de deposición para la síntesis de películas de PZT con variación de temperatura de sustrato.	60
Tabla 5.	Parámetros de deposición para la síntesis de películas de PZT a diferentes temperaturas y tiempo de tratamiento térmico post deposición. Todas las muestras fueron sintetizadas a 350 °C.....	61
Tabla 6	Parámetros de deposición a diferentes potencias RF a la temperatura de deposición 350°C y la temperatura de tratamiento térmico 650 °C/270 minutos.	62
Tabla 7	Parámetros de deposición a diferentes presiones de trabajo sobre sustrato de silicio cristalino con orientación (111)	63
Tabla 8	Parámetros de deposición a diferentes presiones de trabajo sobre sustrato de nitruro de titanio (TiN), el cual sirve como electrodo base para el análisis ferroeléctrico	64
Tabla 9	Valores de las concentraciones químicas para diferentes flujos de argón de la película de PZT.....	88
Tabla 10	Valores de polarización remanente, polarización de saturación Ps y campo coercitivo Ec de la película de PZT para diferentes frecuencias de polarización a un voltaje de polarización constante de 21.5 V: a) 6 sccm, b) 7 sccm, c) 9 sccm y d) 14 sccm.....	98
Tabla 11	Valores de polarización remanente, polarización de saturación Ps y campo coercitivo Ec de la película de PZT para diferentes voltajes de polarización a una frecuencia constante de 30 Hz: a) 6 sccm, b) 7 sccm, c) 9 sccm y d) 14 sccm.....	101

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

El progreso de la tecnología en películas delgadas dio lugar a un intenso desarrollo en la preparación de películas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo (PZT) (Okuyama & Ishibashi, 2005). El PZT está caracterizado como un material inteligente (Uchino, 2000) con aplicaciones en dispositivos electrónicos debido a sus propiedades únicas, entre ellas su alta constante dieléctrica y su piezoelectricidad alta (Bose, Maity, Bysakh, Seal, & Sen, 2010), (Iljinas, Marcinauskas, & Stankus, 2015), (Jaffe, Jr., & Jaffe, 1971). El rango de aplicaciones de los materiales PZT es variado, no obstante, la principal se encuentra en los sistemas microelectromecánico (Moheimani & Fleming, 2006), (Priya & Nahm, 2012), como transductores, sensores y posicionadores. La aplicación de materiales ferroeléctricos con más rápido crecimiento son los dispositivos de memoria no volátil, ya que permite solucionar problemas de escalabilidad y eficiencia (Coondoo, 2010). Otra ventaja del PZT es su estabilidad cuando se expone a condiciones extremas, incluso hasta los 495 grados de temperatura (Moulson & Herbert, 2003). Finalmente, el PZT presenta un volumen de negocio de billones de dólares ya que los materiales piezoeléctricos forman la columna vertebral de muchos componentes utilizados en la tecnología de la información, la automatización industrial, el diagnóstico médico, el almacenamiento de energía y la defensa militar (Priya & Nahm, 2012), (Heywang, Lubitz, & Wersing, 2008).

En esta tesis, se desarrolló la síntesis y caracterización de películas delgadas de PZT por RF-magnetron sputtering. Aunque la influencia de los parámetros de deposición se ha desarrollado extensamente, no parece muy clara la influencia de la presión de trabajo en la polarización del PZT cuando este es sometido a un campo eléctrico externo (Bose, Maity, Bysakh, Seal, & Sen, 2010), (Frunza, y otros, 2011), (Iljinas, Marcinauskas, & Stankus, 2015). Por lo tanto, este trabajo se enfocó en el estudio de la influencia de los parámetros de deposición en el crecimiento de películas delgadas sobre sustratos de Si y TiN, así también, se acentuó el estudio en la presión de trabajo (Pt) sobre la cristalización y el análisis de la curva de histéresis. Además, se estudió el carácter ferroeléctrico de las películas de PZT.

1.2 OBJETIVO

1.2.1 Objetivos generales

- Sintetizar películas piezoeléctricas de PZT por la técnica de RF *magnetron* sputtering.
- Obtener una caracterización ferroeléctrica.
- Caracterizar estructuralmente las películas de PZT obtenidas mediante DRX y SEM.

1.2.2 Objetivos específicos

- Optimizar los parámetros de síntesis de PZT, como la temperatura del sustrato, el flujo de argón y la potencia de radiofrecuencia para mejorar sus propiedades estructurales.
- Obtener la estructura de perovskita de PZT.
- Obtener las curvas de histéresis de películas de PZT para obtener las características ferroeléctricas de estos materiales.
- Analizar morfológica y composicionalmente las películas depositadas.

CAPITULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 PELÍCULAS DELGADAS

Las películas delgadas son materiales de baja dimensionalidad creadas por condensación (Wasa & Hayakawa, 1992). También se consideran una capa muy fina de material sólido, cuyo espesor típicamente está en el orden desde unos cuantos nanómetros hasta unos cien micrómetros (Venables, 2003), (Ohring, 2002).

Las películas delgadas suelen depositarse sobre una superficie por evaporación térmica desde una fuente de material, y todo el proceso se lleva a cabo en un sistema de vacío. La Figura 1 muestra el proceso de evaporación de un material para el crecimiento de las películas delgadas. Las propiedades de estas películas dependen de la naturaleza de las sustancias que llegan al sustrato y de las condiciones en las que crece (Westwood, 2003), (Wasa & Hayakawa, 1992).

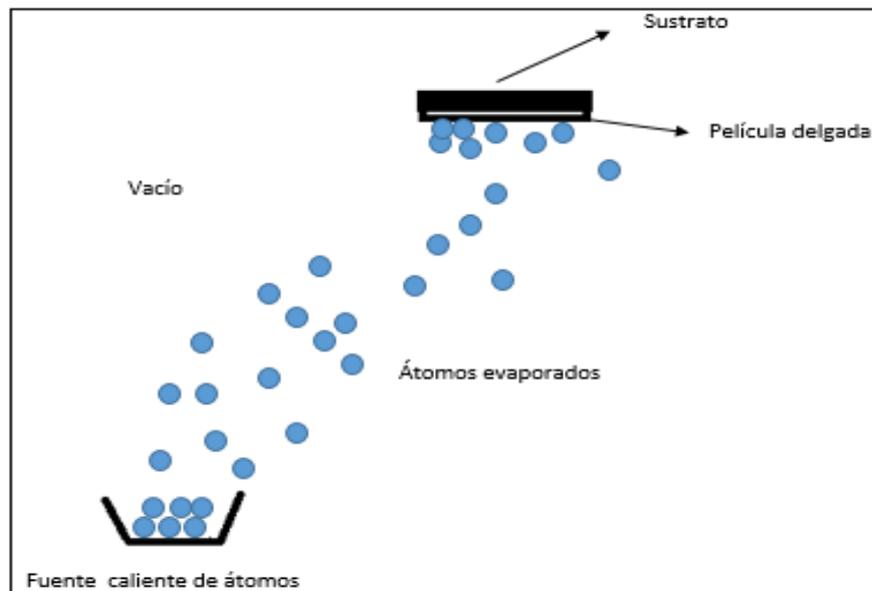


Figura 1. Ilustración gráfica de un proceso típico de deposición de una película delgada en un sistema de vacío

Las películas delgadas se usan en el recubrimiento de elementos electrónicos, ópticos e instrumentos, así como en la decoración (Abdel Salam).

2.1.1 Crecimiento de películas delgadas

El proceso de deposición de películas delgadas (o crecimiento de películas delgadas) involucra la deposición de especies atómicas, iónicas o moleculares sobre una superficie (Ohring, 2002), y se realiza principalmente en tres etapas (Wasa & Hayakawa, 1992):

- producción apropiada de especies atómicas, moleculares o iónicas,
- transporte de estas sustancias sobre el sustrato a través de un medio y
- condensación de estas especies sobre el sustrato para formar películas sólidas.

Cada paso implica mecanismos complejos que se resumen del siguiente modo (Wasa & Hayakawa, 1992), (Venables, 2003), (Ohring, 2002):

1. Las especies que arriban al sustrato (adátomos) pierden el componente normal de su velocidad y son absorbidos por el sustrato.
2. Inicialmente, los adátomos no se encuentran en equilibrio termodinámico con el sustrato; por lo tanto, tienden a moverse sobre el sustrato e interactuar entre ellos para formar grandes *clusters*.
3. Los *clusters* inicialmente son termodinámicamente muy inestables. Después de alcanzar un tamaño crítico, obtienen estabilidad en sus núcleos en la etapa llamada nucleación.
4. En esta etapa crítica, los núcleos crecen en tamaño y número hasta alcanzar una densidad de nucleación. La densidad de la nucleación y el tamaño dependen de parámetros tales como la energía de impacto, la razón de impacto, la difusión térmica y la naturaleza del sustrato. El crecimiento puede ser paralelo a la superficie producto de la difusión superficial de las especies incidentes o perpendicular a la superficie por impacto directo. Estos núcleos se denominan islas.
5. En esta etapa (*the coalescence stage*), las pequeñas islas se juntan para reducir el área de la superficie. Dado que la temperatura de la superficie se relaciona directamente con la movilidad superficial de las especies absorbidas, si se aumenta la temperatura, puede mejorarse la formación de islas grandes (aglomeración).
6. Finalmente, la formación de islas grandes deja canales y espacios sin depósitos de sustrato, por lo que queda una estructura como una red de tipo poroso. Al llenar los canales y espacio no depositados se puede formar una película continua.

El crecimiento de películas es un proceso estocástico de nucleación y crecimiento controlado a través de la difusión superficial con la subsecuente formación de estructuras

porosas que se podrían llenar para formar películas continuas. La Figura 2 ilustra —a través de modelos simplificados— el inicio de la nucleación y el crecimiento de las películas: (a) película de tipo isla (llamado Volmer-Weber), (b) película de tipo capa (llamado Frank- Van der Merwetype) y película de tipo mixto (c) llamado Stranski-Krastanov. En la mayoría de casos prácticos, el crecimiento surge por la formación de islas (Wasa & Hayakawa, 1992).

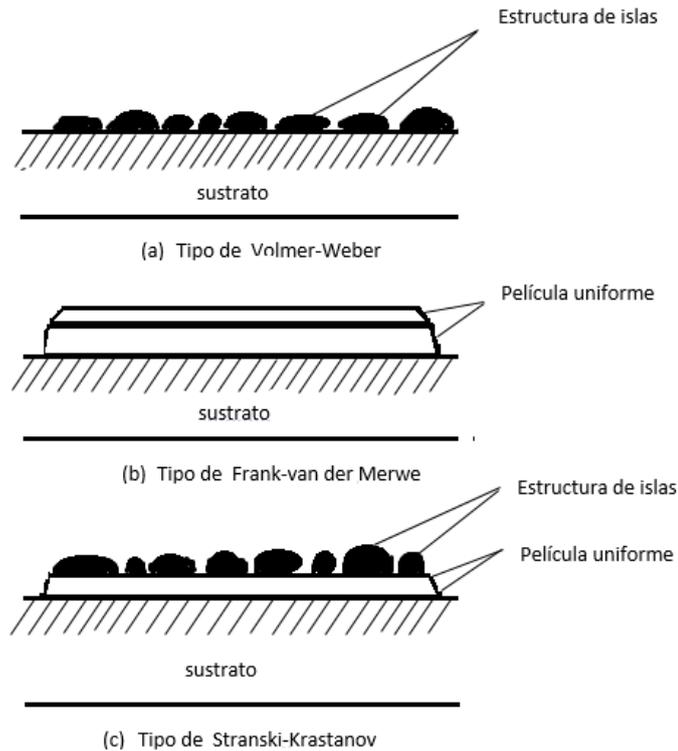


Figura 2. Representación esquemática del proceso de crecimiento de películas delgadas. Redibujado de (Wasa, 2004)

Una característica fundamental en el modelo de Volmer-Weber observadas en la Figura 2-a es la nucleación en núcleos discretos tridimensionales sobre la superficie del sustrato. A medida que crecen los núcleos, estos pasan eventualmente un límite en el cual se entremezclan y dan lugar a una película continua.

Por otro lado, en la Figura 2-b se observa el modelo de Frank-Vander Merwe en el cual la película delgada ocurre en la forma de islas de una sola capa. Con el tiempo, las islas de una capa crecen y forman una isla continua sobre el sustrato. En esta configuración, la interacción entre la capa de átomos y el sustrato es más fuerte que la interacción de los átomos entre capas. El proceso de formación de capas de átomos se repite y crecen capas sobre capas.

Finalmente, en el modelo de Stransky-Krastanov, la principal característica es la mezcla del crecimiento tridimensional discreto con el crecimiento capas por capas. Sus condiciones se basan generalmente en la termodinámica y en la energía superficial. En este modelo, se da primero la nucleación y el crecimiento —como ocurre en el modelo de Frank-Vander Merwe—, con la subsecuente formación de películas de tipo núcleos discretos. Otra característica importante de este modelo es que el *mismatch* entre la red del sustrato y la película no puede ser arreglado en la medida que se incrementa el espesor de la película; por lo tanto, el crecimiento tridimensional discreto de la película ocurre después del crecimiento por capas (Greene, 1987).

2.1.2 Diagrama de zona de crecimiento de una película delgada

Las propiedades y características microestructurales de las películas están fuertemente determinadas por las condiciones de deposición de las películas, las sustancias que arriban al sustrato y la naturaleza amorfa o cristalina del sustrato; este último tiene un efecto directo en el crecimiento epitaxial o textura de la película (Westwood, 2003), (Wasa & Hayakawa, 1992). Como se evidencia en el apartado 2.1.1., todos los parámetros involucrados en el proceso de crecimiento de películas delgadas se relacionan directamente con la movilidad y difusión de los adátomos sobre la superficie del sustrato.

La discusión siguiente —acerca de la influencia de los parámetros de deposición sobre la microestructura de la película— es ampliamente descriptiva, y se extenderá en el apartado de *sputtering*. Para un tratamiento más riguroso del tema ver Ohring (2002), Venables (2003) y Anders (2009).

Con el fin de entender las relaciones entre los parámetros de deposición y el crecimiento microestructural de una película, se desarrolló representaciones simples (diagramas o modelos físicos de estructura de zona) de la tendencia de la microestructura de una película versus algunos parámetros importantes de deposición.

Un diagrama de estructura de zona ilustra características comunes de películas policristalinas (relativamente gruesas, de espesor >100 nm) por reducción de muchos parámetros a unos cuantos parámetros de deposición, para luego analizar la evolución microestructural de las películas a través de la variación de estos pocos parámetros. Los parámetros más importantes son temperatura y presión de depositación (Pagh, 2006) (Anders, 2009).

El primer modelo de estructura de zona fue propuesto por Movchan y Demchishin en 1969 (Movchan & Demchishin, 1969) para películas gruesas de óxido y metales sintetizados por

evaporación. En este modelo simple, se considera solo un parámetro llamado *temperatura de homologación* (T_h), definido como la temperatura de crecimiento de una película normalizada a la temperatura de *melting* del *target*. Matemáticamente este se define como sigue:

$$T_h = \frac{T}{T_m} \quad (1)$$

Después de muchos estudios, Movchan y Demchishin concluyeron que las características microestructurales de una película pueden ser sistemáticamente caracterizadas en tres zonas.

En la zona 1 (a $T_h < 0.3$) o zona de temperatura baja, la movilidad y la difusión de los adátomos es baja; además, presenta granos pequeños y elongados que forman una estructura columnar con morfología porosa.

A temperaturas alta respecto de la zona 1, se encuentra la zona 2, cuya temperatura de homologación está en el rango de $0.3 < T_h < 0.5$. En esta zona, la temperatura aumenta homogéneamente, lo que propicia mayor difusión y movilidad de los adátomos. Las características principales de esta zona son el crecimiento de grano columnar uniforme y el alto grado de unión de las columnas.

Por último, en la zona 3 (a $T_h > 0.5$), se difunde el *bulk* —que influye en la morfología de la película— y los granos —que conlleva al incremento del tamaño de grano— y se observa una recristalización. Esta zona presenta una estructura cristalina muy densa. En la Figura 3, se observa el diagrama de Movchan y Demchishin con las tres zonas.

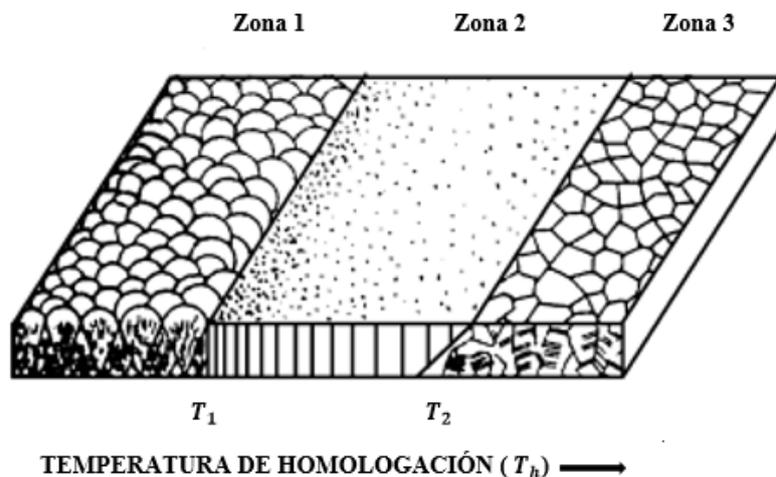


Figura 3. De la Figura se tiene una representación esquemática de la estructura de zona de Movchan y Demchishin. Imagen redibujada de (Pascoali, 2017)

Luego de este modelo —y con el advenimiento del amplio uso del magnetrón *sputtering* (Behrisch, 1981), (Wasa & Hayakawa, 1992), (Ikeda, 1990), (Kim & Baik, Deposition and characterization of PBTiO3 thin films grown by radio frequency sputtering on MgO(100), 1995)—, Thornton (1974) desarrolló un modelo de estructura de zona, en el que agrega a la temperatura de homologación (T_h), otro parámetro importante: la presión de trabajo P_T (en el modelo de Thornton, este es la presión de argón). En la Figura 4 se grafica el modelo de estructura de zona de Thornton. La presión de trabajo (P_T) se relaciona directamente con la energía cinética de las partículas arribando al sustrato; por lo tanto, la presión de trabajo afecta la microestructura de la película (Westwood, 2003).

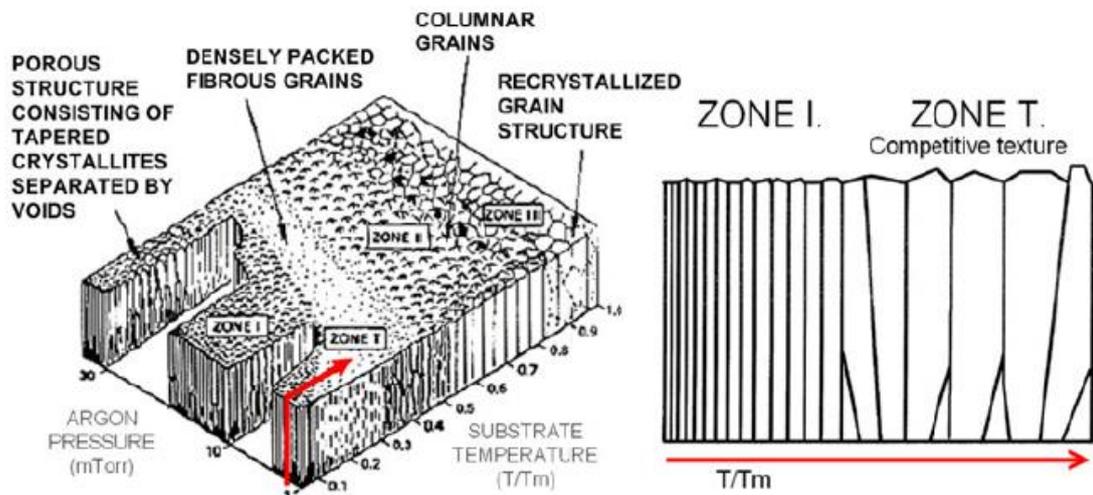


Figura 4. Diagrama de estructura de Thornton que muestra la dependencia de la microestructura de la película delgada como una función de la presión de argón vs. la temperatura de homologación (Pagh, 2006)

A medida que se incrementa la presión de trabajo (P_T), la energía de las especies que arriban al sustrato disminuye; en consecuencia, la presión de trabajo (P_T) es inversamente proporcional al camino libre medio de las partículas eyectadas del *target*. Eso ocasiona baja movilidad de los adátomos, que a su vez baja la cristalinidad de la película (Westwood, 2003). En el diagrama de zona de Thornton (figura4), se observa la zona T entre las zonas 1 y 2. Esta zona es el.

En el modelo de Thornton (Figura 4), la zona T es una zona de transición entre la zona uno y la zona dos, y resulta de la introducción de la presión de trabajo como parámetro adicional. Su morfología comprende granos columnares con fronteras de granos densos y una gran densidad de deslocalización. Otra característica de la zona T es que los granos se definen por límites de baja porosidad (Pascoali) (Anders, 2009) . Por otro lado, las zonas dos y tres son

afectadas levemente por la incorporación del parámetro de presión de trabajo (P_T), ya que la temperatura de homologación (T_h) es suficientemente alta como para activar la difusión superficial de los adátomos.

2.1.3 Técnicas de deposición de películas delgadas

Idealmente, una técnica sintetizar películas debe tener las siguientes características (Wasa & Hayakawa, 1992) (Ramos J. , 2013), (Ohring, 2002):

1. capacidad de producir películas altamente orientadas, de una manera reproducible a bajas temperaturas de deposición, si es posible;
2. capacidad de producir películas estequiométricas de composiciones complejas;
3. compatibilidad con un circuito integrado respecto a la temperatura de deposición;
4. reproducción uniforme de películas;
5. bajo a costo e impacto ambiental amigable.

Casi todas las técnicas de deposición pueden incluirse en dos categorías (Figura 5): proceso de deposición físico de vapor (PVD) y técnicas de deposición químicas de vapor (CVD).

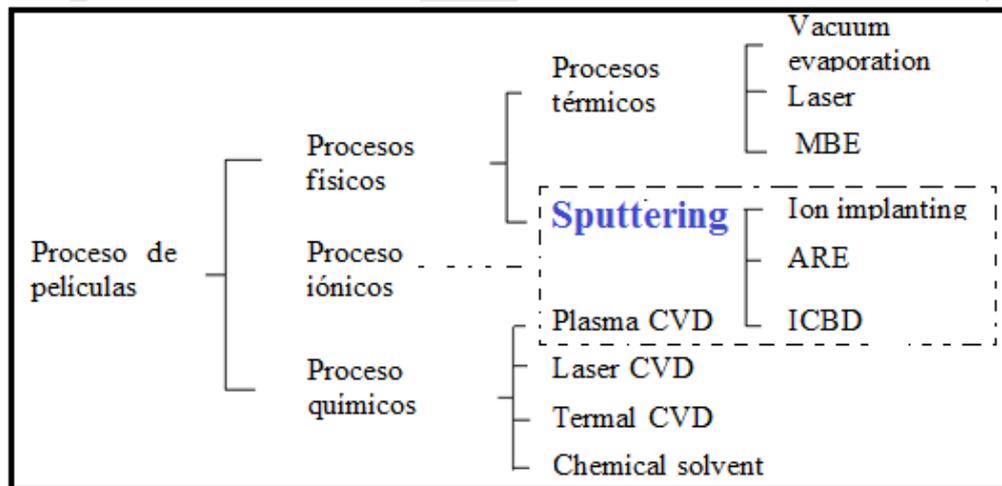


Figura 5. Ilustración de diagrama de los tipos de procesos de síntesis de películas delgadas

2.2 SPUTTERING

Sputtering es el mecanismo mediante el cual se remueven o eyectan átomos de una superficie (target) a través de un intercambio de momento con una partícula incidente ionizada (generalmente son iones de gases nobles como el Ar^+) ($E_{ion} \approx 3-10 \text{ keV}$) con el subsecuente transporte de los átomos eyectados a través un medio plasmático hasta arribar a una superficie (sustrato), lo que conduce a la formación de una película delgada (Wasa &

Hayakawa, 1992). En la Figura 6, se ilustra simplíficadamente el mecanismo de un proceso de sputtering. Este proceso ocurre en un ambiente de alto vacío ($\sim 10^{-3}$ mbar) (ver Figura 7).

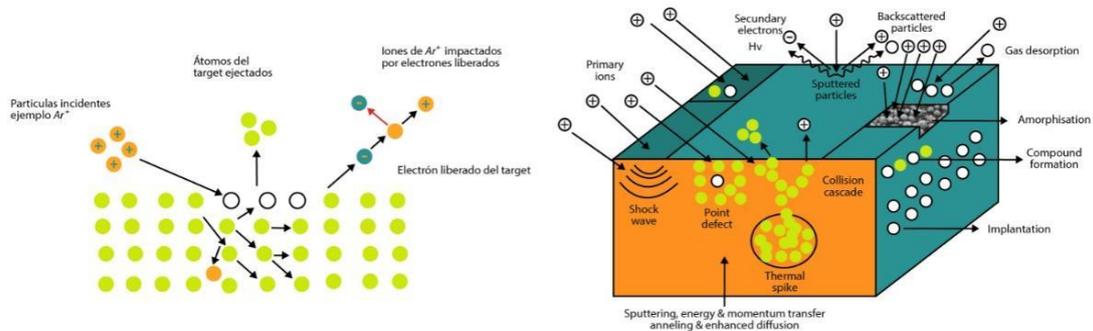


Figura 6. Ilustración gráfica de un proceso de sputtering

El principal mecanismo físico en un proceso de sputtering es la transferencia de momentum, durante la cual se realizan colisiones elásticas e inelásticas que dependen de la energía del ion incidente (E_{ion}). En las colisiones elásticas, principalmente se encuentran partículas reflejadas (átomos neutros, iones del target y el gas), mientras que, en el caso de una colisión inelástica se tendrá electrones secundarios, partículas implantadas en el target, rayos x, UV/visible photons, backscattering, reemisión de partículas incidentes, emisión de fotones, etc. Por lo tanto, la naturaleza de los fenómenos producidos durante la interacción ion (Ar^+)-superficie (target) dependerá de la energía del ion (E_{ion}) y de la naturaleza del target. Así, para $E_{ion} < 5$ eV se tiene absorción y reflexión; en $E_{ion} \approx 5-10$ eV hay migración y daño superficial; en $E_{ion} \approx 3-10$ keV se presenta el proceso de sputtering; en $E_{ion} > 10$ eV aparece el fenómeno de implantación del ion (Ohring, 2002), (Wasa & Hayakawa, 1992).

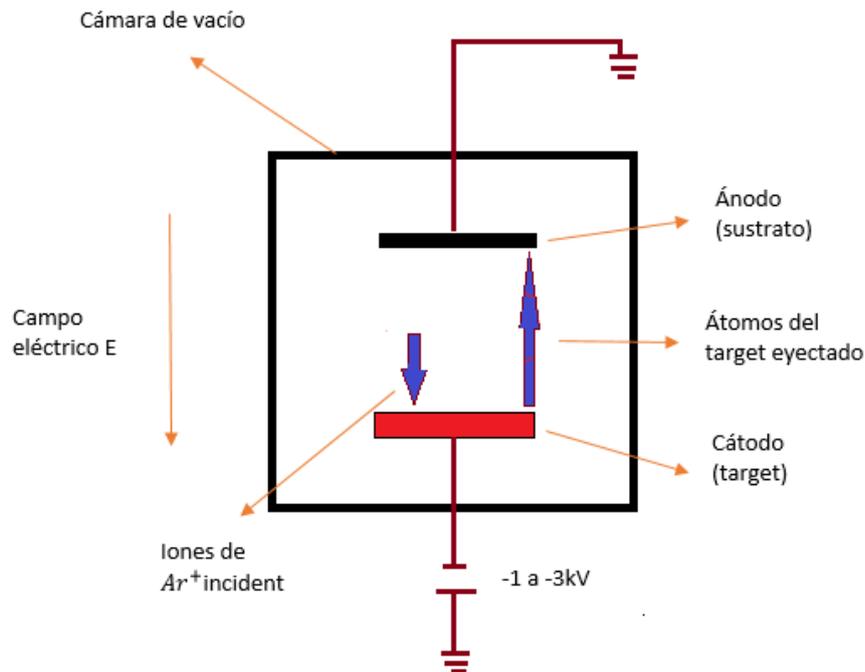
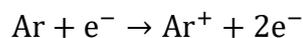


Figura 7. Configuración de cámara de vacío para un proceso de sputtering

Lo siguiente es una descripción cualitativa del proceso de sputtering. El proceso comienza cuando se introduce un gas inerte (típicamente argón Ar) en una cámara de vacío después de alcanzar presiones $> 10^{-5}$ mbar. Luego de la introducción del gas inerte de Ar, la presión de la cámara de vacío llega a valores de $\approx 10^{-3} - 10^{-2}$ mbar. A continuación, se establece un campo eléctrico entre el cátodo (blanco) y el ánodo (sustrato), el cual acelera un electrón (electrón aleatorio causado por rayos cósmicos) contra los átomos neutros de Ar, y se produce la ionización de los átomos de Ar (Westwood, 2003). La ecuación siguiente muestra el mecanismo de interacción entre el electrón y el gas inerte de Ar, del que resulta un electrón adicional.



Los electrones que se encuentran en el campo eléctrico son acelerados de nuevo, y se reinicia el mecanismo de interacción con los átomos inertes de Ar. De este modo se crea en esta etapa 2 electrones extras, que sumados a lo anterior serían 4 electrones. El fenómeno se repite sucesivamente hasta crear una avalancha de electrones y de iones de Ar⁺. Luego, los iones de Ar (Ar⁺) son acelerados hacia el target, que se encuentra a un potencial negativo.

Es preciso recordar que el proceso de descarga o avalancha es mantenido por electrones eyectados del target, el cual es iniciado por un electrón aleatorio causado por rayos cósmicos o emisión de campo (Westwood, 2003).

Por otro lado, de acuerdo con la ley de Paschen, la descarga eléctrica (electrones e^- e iones de Ar^+) es permanente si se utiliza una presión adecuada; esto es, si la presión del gas es demasiado baja, la probabilidad de colisión es pequeña debido a un gran recorrido libre medio de electrones, lo que provoca pérdidas de electrones en las paredes de la cámara, y el número de átomos de iones de Ar se verá disminuido. Por el contrario, mucha presión impide las colisiones permanentes de electrones con el fin de adquirir energía suficiente para ionizar los átomos del gas, lo que eventualmente apagará la descarga (Ohring, 2002), (Wasa & Hayakawa, 1992), (Westwood, 2003).

En resumen, los principales mecanismos del proceso de *sputtering* son

- interacción ion-blanco (*sputtering*),
- transporte de las partículas removidas a través del plasma y
- deposición o crecimiento de la película sobre el sustrato.

El método de *sputtering* tiene dos medios de operación: DC *sputtering* (diodo o triodo) y RF (radio frecuencia) *sputtering*. A su vez, ambos funcionan en dos configuraciones: DC magnetrón *sputtering* (balanceado y no balanceado) y RF magnetrón *sputtering* (balanceado y no balanceado), respectivamente.

2.2.1 DC *sputtering*

Un sistema dc *sputtering* surge cuando la fuente de campo que mantiene la descarga eléctrica para el proceso es una fuente de corriente directa (*dc*). En esta configuración, el *target* debe de ser un conductor eléctrico. En la Figura 8, se ilustra de manera simplificada este proceso.

La ecuación para la razón de crecimiento de la película (\dot{G}) en un proceso de dc *sputtering* (Ohring, 2002) es la siguiente:

$$\dot{G} \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right) = \frac{P_d}{g\rho(1 + \gamma_e)E} < X_{th} >$$

Donde

$\underline{P_d}$ = Densidad de potencia de descarga del plasma $\left(\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right)$

g =distancia catodo-anodo

ρ = densidad atómica $\frac{\text{atomos}}{\text{cm}^3}$

γ_e = constante de Townsend

E = Energía *sputtering* promedio

$\langle X_{th} \rangle$ = Distancia media de viaje de los átomos que dejan el *target* antes de ser termalizados

Se observa de la ecuación que la razón de deposición es directamente proporcional a la potencia de descarga del plasma, por lo tanto, al cuadrado de la corriente.

En un sistema de *sputtering* dc, la energía de los átomos que dejan el *target* son aproximadamente de 5 eV (Ohring, 2002).

Una fuente de DC es generalmente usada cuando se tiene materiales (*target*) eléctricamente conductivos. Su control es fácil y de bajo costo.

El uso del DC *sputtering* se limita en materiales eléctricamente no conductivos como *target*: cuando se activa el campo eléctrico entre el cátodo (*target*) y ánodo, el *target* se polariza positivamente e impide que los iones de argón Ar^+ colisionen contra el blanco; es decir, se bloquea la conducción.

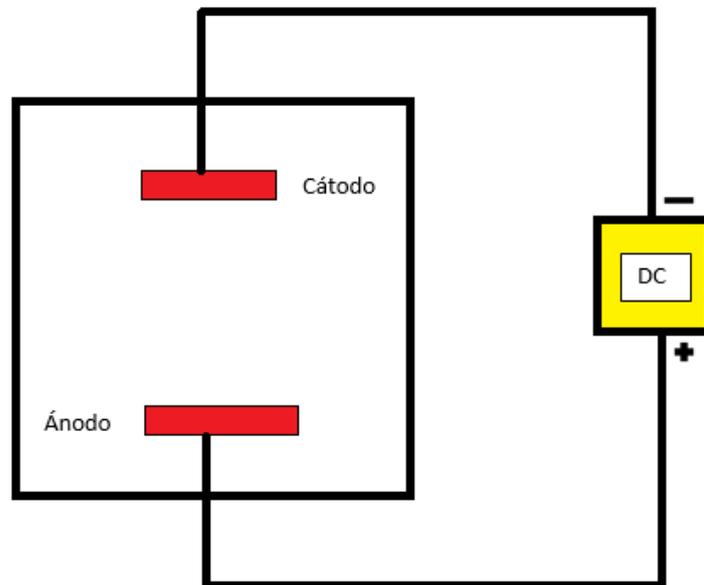


Figura 8. Ilustración gráfica del proceso de *sputtering* en una configuración de voltaje DC

2.2.2 RF sputtering

Ocurre cuando se coloca un target de naturaleza dieléctrica en una configuración (dc) sputtering. El *sputtering glow charge* no puede mantenerse debido a la inmediata formación de carga en superficie del dieléctrico o aislante. Para mantener un *glow discharg* con *target* aislante, la fuente de voltaje (dc) es remplazado por una fuente (rf). En la Figura 9 se ilustra el proceso de sputtering bajo una fuente RF.

Las configuraciones RF o dc *sputtering* son visualmente idénticas, solo se diferencian en que, para un sistema RF *sputtering*, la fuente que mantiene la descarga luminicente o plasma es una corriente alterna. La frecuencia más común de operación es 13.56 MHz, pero los experimentos también trabajan en el rango de 60 Hz a 80 Hz o más (krishan sesha)

Durante la mitad del ciclo, el potencial es tal que los iones de argón Ar^+ son acelerados con suficiente energía contra el *target*, lo que produce el *sputtering*. Durante la otra mitad, los electrones alcanzan el *target*, lo cual previene la acumulación de carga positiva sobre el sustrato.

Las desventajas de un sistema RF *sputtering* son 1) la razón de *sputtering* es muy baja, 2) la mayoría de los materiales dieléctricos tiene baja conductividad térmica y alto coeficiente de expansión térmico; por lo tanto, cuando se aumenta la potencia RF, el *target* se calienta y aumenta el gradiente térmico en el material, lo que podría resultar en una fractura del *target* (Bose, Maity, Bysakh, Seal, & Sen, 2010).

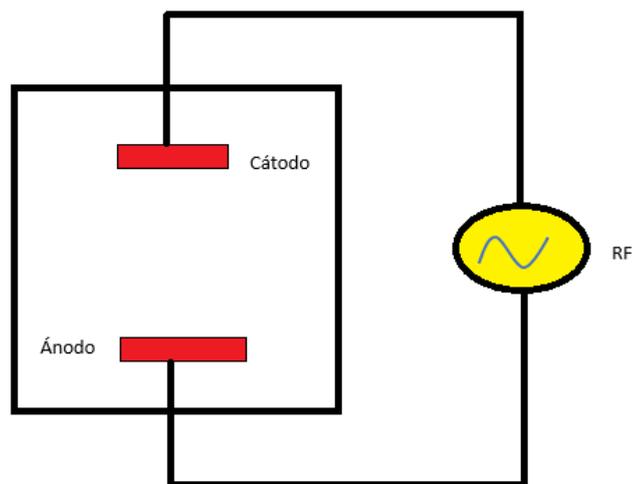


Figura 9. Ilustración gráfica del proceso de sputtering en una configuración de voltaje RF. Esta configuración generalmente se utiliza para materiales no conductores

2.2.3 Sputtering yield (Y)

El desgaste o erosión del *target* (fuente de material) en un proceso de *sputtering* está cuantificado a través del *sputtering yield* o eficiencia iónica. El *sputtering yield* (Kiyotabawa, 1989) se define para un *target* de un solo compuesto como el número de átomos removidos de la superficie del *target* por ion energético de incidencia normal. Las partículas pueden ser iones, átomos neutros, neutrones, o fotones irradiados (R Behrisch).

$$Y = \frac{\text{átomos removidos}}{\text{iones incidentes}}$$

De manera general, la eficiencia iónica está influenciada por los siguientes factores (Wasa & Hayakawa, 1992):

1. energía de los iones incidentes,
2. naturaleza del *target*,
3. ángulo de incidencia de los iones,
4. estructura cristalina de la superficie del *target*, etc.

De todos estos factores, la energía del ion incidente es el más influyente (Wasa & Hayakawa, 1992). Entonces, *el sputtering yield* es generalmente una función de la energía de ion energético incidente (Figura 10). El *sputtering yield*, de acuerdo con la energía del ion energético incidente, puede ser separado en tres regímenes:

a) Cuando la energía del ion incidente es >50 eV, los iones generalmente solo pueden eyectar átomos débilmente ligados a la superficie del *target* o especies atómicas absorbidas en el *target*. El *sputtering yield* en este régimen está en el orden de una magnitud menor que la unidad 10^{-2} — 10^{-5} .

b) Cuando la energía de los iones energéticos incidentes está entre ~ 10 eV-1 keV, la energía de iones incidentes es mayor que la energía de ligadura de los átomos superficiales del *target*; por tanto, energéticamente es posible eyectar átomos superficiales y cerca de la superficie de su posición de equilibrio. En este régimen de energía, el *sputtering yield* es linealmente dependiente de la energía de los iones energéticos incidentes. Este régimen también es conocido como el régimen de la cascada lineal, que es de interés en aplicaciones industriales y académicas (este el régimen de *sputtering*). El *sputtering yield* en este régimen está en el rango de 0.1-3.0.

c) Cuando la energía de los iones incidentes es >1 keV, aparece un régimen de cascada no lineal. Los iones incidentes tienen la capacidad de eyectar múltiples átomos de la superficie del *target*. En este régimen, se requieren altas energías, por lo que resulta poco práctico para aplicaciones industriales y académicas. El *sputtering yield* en este régimen está en el rango de 5 a 50. Para energías de ion incidente mayor a 50keV, resulta en una implantación del ion en el *target*, con la subsecuente disminución del *sputtering yield*. En la Figura 10 se grafica la variación del *sputterin yield* como una función de la energía del ion incidente (Wasa & Hayakawa, 1992).

Para el régimen de *sputtering* (energías del ion incidente entre ~ 10 eV-1 keV), en 1969, Sigmund Peter (Sigmund, 1969), (Pagh, 2006) desarrolló una expresión teórica del *sputtering yield* (Y) para un *target* policristalino y amorfo, con la siguiente expresión matemática:

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_{\text{ion}}M_{\text{target}}}{(M_{\text{ion}} + M_{\text{target}})^2} \frac{E_{\text{ion}}}{U_{\text{sub}}}$$

Donde $\alpha\left(\frac{M_{\text{target}}}{M_{\text{ion}}}\right)$ es una medida de la eficiencia de la transferencia de momentum, el cual asume valores entre (0.2 - 1.4) según la razón de la masa del ion y del *target*; U_{sub} es la energía de sublimación de la fuente de material (*target*). Entonces, el *sputtering yield* es directamente proporcional a la energía del ion incidente e inversamente proporcional a la energía de sublimación de los átomos superficiales del *target*. La tabla 1 contiene algunos valores del *sputtering yield* determinados experimentalmente:

Tabla 1
Sputtering yield experimental del Zr, Ti y Pb como función de la energía del ion de argón, extraído de (Wasa & Hayakawa, 1992)

MATERIA L	Eficiencia iónica como función de la energía del ion de Ar^+			
	100 eV	200 eV	300 eV	600 eV
Zr	0.12	0.28	0.41	0.75
Ti	0.081	0.22	0.33	0.58
	300 eV		500 eV	1000 eV
Pb	2.5		3.2	4

2.2.3.1 Características del *sputtering yield* para targets compuestos

- Para *targets* compuestos, las características de los átomos compuestos eyectados son similares a los de *targets* de un solo elemento. A bajas energías de los incidentes, la mayoría de los átomos eyectados con compuestos únicos de la muestra. Por lo otro lado la predominancia de los *clusters* se da para energías mayores de 10keV (Wasa & Hayakawa, 1992).
- El *sputtering yield* en compuestos muestra que la composición química de películas delgadas tiene casi la misma composición del *target* compuesto. Por otro lado, Patterson y Slum observaron que hay una variación significativa en la composición superficial del *target* y la película delgada, el cual es el resultado de las condiciones de deposición (Wasa & Hayakawa, 1992), (Ohring, 2002).

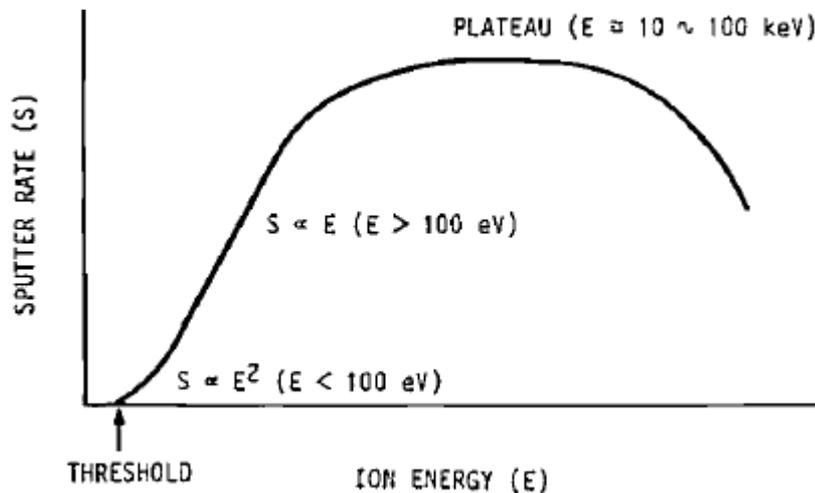


Figura 10. Variación de la eficiencia iónica con la energía del ion incidente, imagen extraída de (Wasa & Hayakawa, 1992)

2.2.4 Magnetron *sputtering*

La razón de crecimiento de las películas delgadas en un sistema de *sputtering* convencional normalmente es muy bajo y requiere alto voltaje de polarización y presión de trabajo para mantener el plasma. Con el fin de superar estos problemas, se usa un sistema de magnetron *sputtering*. El magnetron es un arreglo de imanes (generalmente de neodimio) que se coloca detrás del *target*. Los imanes se arreglan de forma que uno de los polos se ubique en la parte central del *target*, y el otro polo al alrededor del *target*, a manera de anillo. Esta configuración usa un campo magnético detrás del *target* para confinar electrones en su vecindad.

En la figura 11 se grafica el sistema de magnetrón *sputtering*: la concentración del plasma es más intensa alrededor del *target* comparado con un sistema de *sputtering* simple.

Una ventaja del sistema de magnetrón *sputtering* es el incremento de la ionización del gas inerte, de modo que aumenta la eficiencia de deposición o eyección de átomos del *target* por intercambio de momento con los iones de Ar^+ incidente.

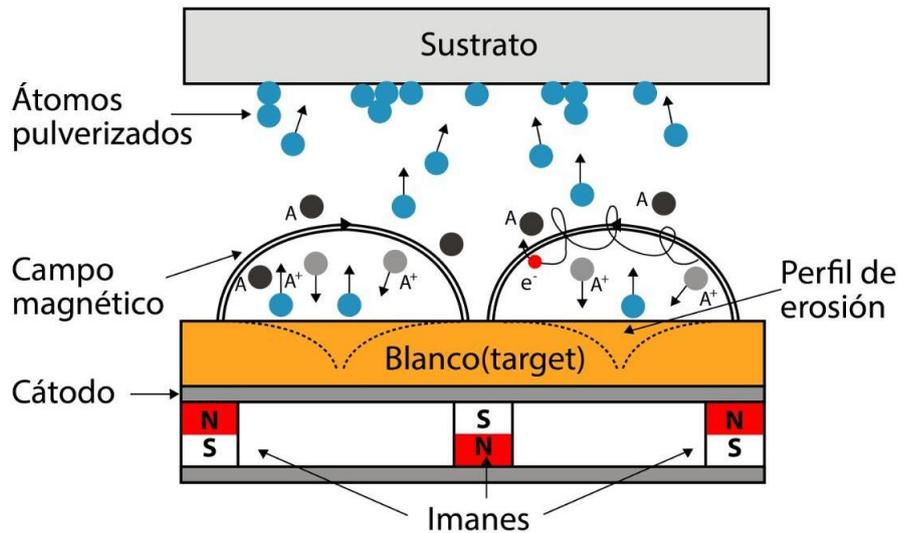


Figura 11. Ilustración gráfica de un sistema de magnetrón *sputtering*, fuente propia

Otra ventaja es que permite trabajar a presiones bajas (baja contaminación de las películas delgadas) durante el proceso de deposición, pues se obtiene corrientes iónicas mayores y mayores energías de las partículas extraídas, lo cual a su vez se traduce en mayor rapidez de deposición frente a un simple sistema de *sputtering*. El arreglo de imanes dependerá de la geometría del *target*, que puede ser rectangular, tubular, circular, etc. Para ver más detalles del magnetrón *sputtering* ver (Westwood, 2003), (Wasa & Hayakawa, 1992), (Pagh, 2006).

2.2.5 Parámetros que afectan al crecimiento de las películas delgadas

Como ya se explicó, el crecimiento de las películas delgadas es sensible a muchos parámetros de deposición.

El crecimiento de estas películas a través del proceso de *sputtering* involucra varios parámetros de deposición, los más influyentes son presión de trabajo (en este trabajo de investigación se utilizó el gas de argón inerte), presión de fondo, potencia del proceso de *sputtering*, *target* y temperatura del sustrato y geometría de deposición (orientación relativa del *target* y el sustrato). Aunque el manejo de todos estos parámetros es complejo, provee

un control sobre el crecimiento de las películas delgadas si es optimizado adecuadamente. En las siguientes líneas se presenta descriptivamente algunos parámetros de deposición.

2.2.5.1 Presión de fondo

La pureza de las películas delgadas en un sistema de vacío depende de la naturaleza y nivel inicial de impurezas en sistema de vacío sobre el target, y de otros contaminantes provenientes de los aparatos que ayudan al proceso de *sputtering*. También se puede considerar los gases residuales en el sistema de vacío. Por lo tanto, para obtener una película delgada con alta pureza, es muy importante lograr un buen vacío antes del proceso de *sputtering*.

2.2.5.2 Presión de trabajo

Es un parámetro muy importante en la síntesis de películas delgadas relacionado con la energía de los átomos que arriban al sustrato en consecuencia la microestructura de la película, ver el apartado teórico de las películas delgadas. También se puede analizar la influencia de este parámetro con el modelo de zonas de Thornton (Thornton, 1974).

Este parámetro es inversamente proporcional al recorrido libre medio de las partículas eyectadas del *target*; por lo tanto, su incremento conlleva a la disminución en la movilidad de los átomos sobre el sustrato y a una baja cristalinidad.

En la Figura 12 se explica de manera cualitativa el efecto de este parámetro en el crecimiento de las películas delgadas. Dentro de un rango, al aumentar la presión, aumenta la eficiencia iónica; sin embargo, si continúa el incremento por encima de una presión crítica, la razón de deposición disminuye debido a que, mientras se incrementa la presión, aumenta el número de colisiones de las partículas eyectadas del *target*.

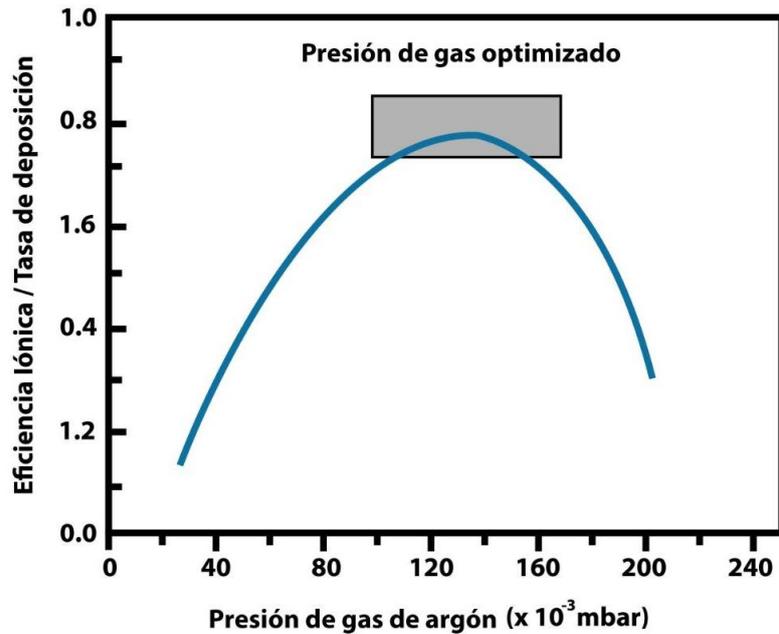


Figura 12. Ilustración gráfica de la razón de deposición versus la presión de trabajo del argón (Ar)

2.2.5.3 Configuración del sustrato- target

La configuración *target*-sustrato es muy importante, pues también determina la uniformidad de las películas delgadas. Se caracteriza por la orientación relativa entre el sustrato y el *target* y por la distancia de separación entre ellos. En el fenómeno de *sputtering*, los electrones eyectados del *target* son acelerados hacia afuera, y al colisionan con los átomos del gas de argón (Ar), ayudan a mantener el plasma. Por ejemplo, si la distancia del *target* y el sustrato es pequeña, los electores secundarios no sufren muchas colisiones con los átomos neutros de (Ar) antes de llegar al sustrato. Por otro lado, si la distancia entre el *target* y sustrato es grande, los átomos ionizados de (Ar) colisionan entre ellos y, al disminuir su energía, no podrán generar electrones secundarios.

En resumen, la rotación del sustrato mejora la depositación uniforme en una determinada área, y resulta importante la optimización de la configuración *target*-sustrato.

2.2.5.4 Temperatura del sustrato-target

Como ya se trató, un incremento de la temperatura en el sustrato conlleva una mayor difusión de los adátomos; por lo tanto, a una mayor cristalinidad.

En las tres zonas del modelo de diagrama de Movchan, a medida que se incrementa la temperatura —de la zona I a la zona II y, finalmente, a la a zona III— se incrementa la

difusión y movilidad de los adátomos, lo cual influye directamente en las características de las películas (Ver el apartado teórico 2.1).

2.2.5.5 Sustrato

En el proceso de crecimiento de las películas delgadas, el sustrato juega un papel vital. Si la estructura del sustrato es cristalina, tendrá un efecto importante en la orientación de crecimiento de las películas delgadas. Para que esta observación se cumpla, se espera que los átomos sobre el sustrato tengan suficiente movilidad para migrar a las columnas con orientación preferencial. Por otro lado, si el sustrato es de naturaleza amorfa, la orientación de los granos del cristal en el plano será aleatorio (Westwood, 2003).

Los sustratos más ampliamente usados son vidrio, cuarzo, silicio y pt.

2.3 TITANO CIRCONATO DE PLOMO $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{x-1})\text{O}_3$

El titanato de circonato de plomo es un compuesto inorgánico electrocerámico cristalino con fórmula química $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{x-1}\text{O}_3$ ($0 < x < 1$, conocido como PZT) de tipo peroskita distorsionado. Proviene de la combinación binaria de titanato de plomo (PbTiO_3) y circonato de plomo (PbZrO_3). Este cristal (PZT) se desarrolló en el instituto de Tokio por Yutaka Takagi, Gen Shirane y Etsuro Sawaguci en 1952 (Wu, 2011), (Bygrave, 2011).

El PZT es un material cerámico inteligente con diversas aplicaciones tecnológicas frecuentes, debido a que presenta propiedades especiales como piezoelectricidad, ferroelectricidad, piroelectricidad y alta permitividad relativa (Bose, Maity, Bysakh, Seal, & Sen, 2010), (Uchino, 2010), (Jaffe, Jr., & Jaffe, 1971). Estos conceptos serán desarrollados más adelante.

2.3.1 Propiedades cristalinas del titanato circonato de plomo

En la región de alta concentración de titanio Ti, el PZT tiene una estructura peroskita cubica por encima de la temperatura de Curie, pero debajo de esta temperatura tiene una cristalinidad tetragonal. La Figura 13 muestra una representación esquemática de la celda unitaria de PZT.

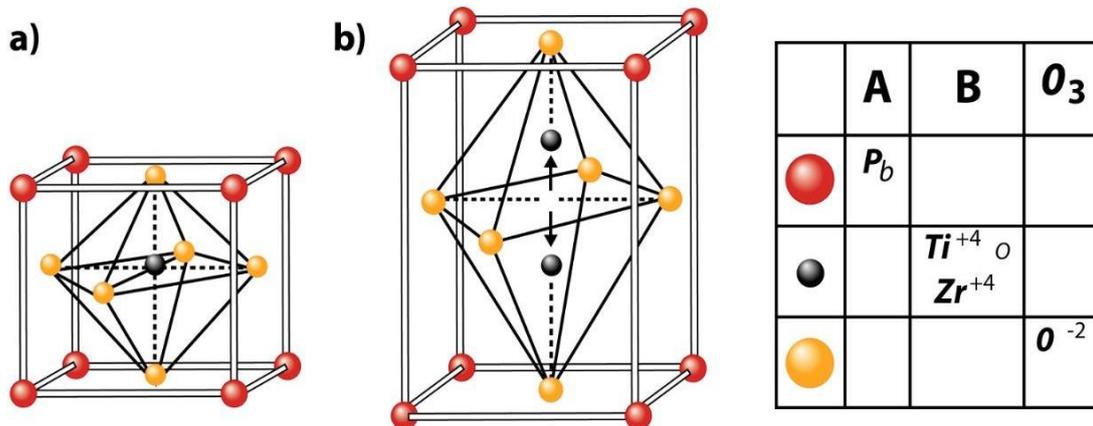


Figura 13. Ilustración de la estructura de celda del PZT: Al lado izquierdo(a) encima de la T_c se muestra una fase cúbica y la derecha(b) debajo de la temperatura de curie esta la fase tetragonal. Este último muestra un desplazamiento de los iones Ti y Zr

2.3.2 Diagrama de fases del titanato zirconato de plomo

La Figura 14 presenta el diagrama de fase del PZT. La formación de diferentes fases cristalinas depende fuertemente de la composición y de la temperatura. Para una composición con exceso de PbTiO_3 , la fase presenta una estructura cúbica de tipo perovskita si $T > T_c$ (T_c temperatura de curie o temperatura de cambio de fase), y si $T < T_c$, la estructura cristalina es tetragonal de tipo perovskita distorsionada. Si la composición predominante es PbZrO_3 , la estructura cristalina para una $T > T_c$ es cúbica de tipo perovskita; si la $T < T_c$, la estructura presente es romboédrica. Además, si la composición es 95% de PbZrO_3 , la estructura es ortorrómbica antiferroeléctrica. Recientemente, se ha encontrado una estructura monoclinica entre la fase tetragonal y romboédrica (Okuyama & Ishibashi, 2005).

En la frontera de fase, cuando la composición de PbTiO_3 y PbZrO_3 es casi igual, hay una región entre los dos estados ferroeléctricos que permanece casi constante con el incremento de la temperatura (Heywang, Lubitz, & Wersing, 2008). Esta zona, llamada *frontera morfotrópica* (MPB) (Jaffe, Jr., & Jaffe, 1971) (Coondoo, 2010) se caracteriza por un incremento de las propiedades piezoeléctricas del PZT, como la constante dieléctrica alta y la constante de acoplamiento electromecánico alto (Okuyama & Ishibashi, 2005), (Heywang, Lubitz, & Wersing, 2008). Este incremento de las propiedades puede ser explicado a través del potencial de tipo Landau-Devonshire (Okuyama & Ishibashi, 2005). Otra forma de entender el incremento de las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas del PZT es a través de todas las posibles direcciones de polarización en la estructura cristalina del PZT.

En la zona morfotrópica conviven la fase estructura tetragonal y la romboédrica. La fase tetragonal levemente distorsionada presenta seis direcciones equivalentes de polarización a lo largo de la familia de plano (100). Por otro lado, la fase romboédrica tiene ocho direcciones de polarización a lo largo del eje del cubo $\langle 111 \rangle$. Esta configuración permite catorce posibles direcciones de polarización, lo cual incrementa las propiedades piezoferroeléctricas en la zona morfotrópica (MPB) (Moulson & Herbert, 2003), (Uchino, 2010), (Gonzalo, 2006), (Jaynes, 1953), (Priya & Nahm, 2012), (Tichy, Erhart, Kittinger, & Privratska, 2010) y (Uchino, 2000).

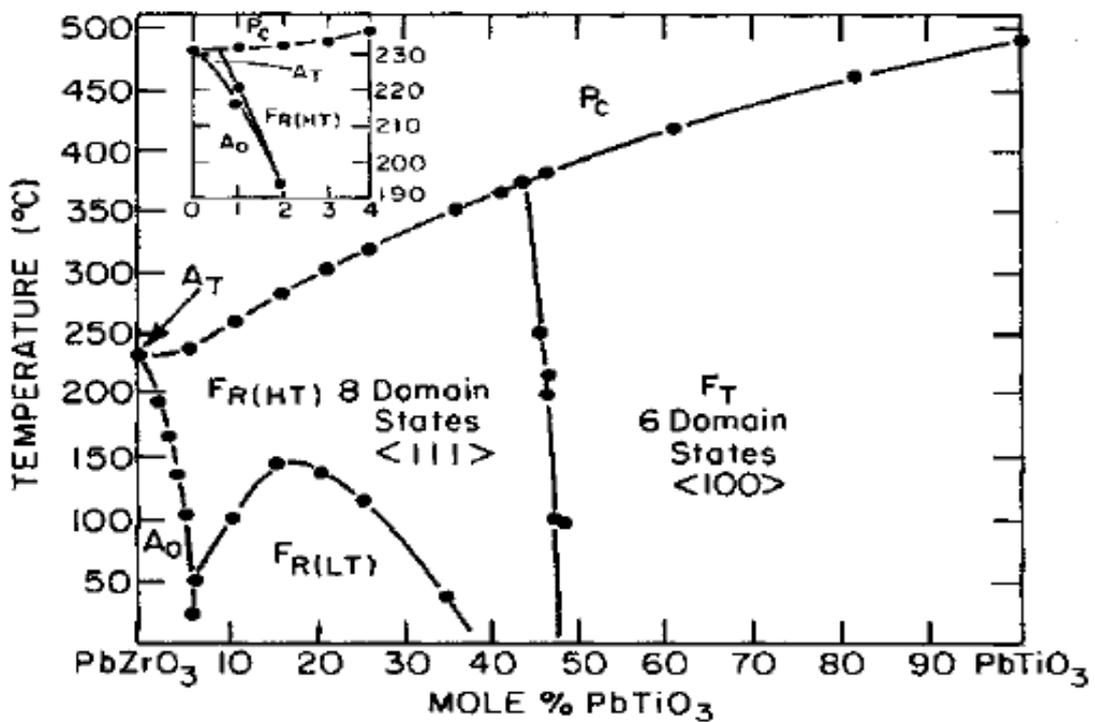


Figura 14. Diagrama de fase de titanato circonato de plomo, imagen extraída de (Priya & Nahm, 2012)

2.3.3 Películas delgadas de titanato zirconato de plomo

En las últimas décadas, las películas de PZT se sintetizaron por métodos como sol-gel (Okuyama & Ishibashi, 2005) y el de magnetron *sputtering* (Jaffe, Jr., & Jaffe, 1971), (Wasa & Hayakawa, 1992), (Pagh, 2006), (Kushida & Takeuchi, 1991). En estos procesos de síntesis de películas delgadas, la estructura cristalina de las películas de PZT son susceptibles a los parámetros de deposición (Anders, 2009), (Pagh, 2006), (Wasa & Hayakawa, 1992), (Ramos J. , 2013).

Las películas delgadas de PZT pueden ser de crecimiento epitaxial o policristalino. Para el crecimiento de las películas delgadas de PZT de estructura policristalina se utilizan sustratos de silicio cristalino (Si), Pt/Ti/SiO₂, etc.

La deposición de películas delgadas ferroeléctricas debe cumplir los siguientes criterios (Wasa & Hayakawa, 1992), (Ramos J. , 2013):

- compatibilidad de un dispositivo con películas policristalinas o monocristalinas altamente orientadas,
- alta densidad,
- resistencia a la fatiga,
- espesor uniforme,
- alta reproductibilidad y
- el proceso debe ser simple, no costoso y ambientalmente amistoso.

Actualmente, hay una amplia variedad de técnicas para preparar películas delgadas de PZT. Las películas pueden ser depositadas por técnicas físicas o químicas. Dentro de los métodos físicos tenemos las siguientes: técnica de *ion-beam sputtering* (Castellano & Feinstein, 1979), deposición por láser pulsado (*pulsed laser deposition*) (Verardi, Dinescu, & Cracium, 2000), (Zhu, Lu, & Lai, 2005), (Wang, Kokawa, & Maeda, 2006), (Cracium, Dinescu, Verardi, & Galassi, 1999), *Rf magnetron sputtering* (TODO), o *dc magnetron sputtering*. Por otro lado, entre los métodos químicos se encuentran los siguientes: *metal-organic chemical vapor deposition* (MOCVD) (Okada, Tominaga, Araki, Katayama, & Sakashita, 1990), deposición de solución química (CSD), (Ten Elshof, 2015), sol-gel (Ramos J. , 2013), (Sinhai, Tiwari, & Sreenivas, 2004), o *metal organic- decomposition* (MOD), (Yi-Nein, Cheng-Hsiung, Hsiu-Fung, & I-Nan, 2001), (Zhu, Lu, & Lai, 2005).

En esta tesis, se usa la técnica de RF magnetron *sputtering* planar, el cual cumple con los criterios de crecimiento de películas ya mencionados.

La síntesis de películas delgadas por el método de *sputtering* Rf tiene una larga historia dentro del mundo de la síntesis de película delgadas. Uno de los primeros trabajos llevados a cabo por este método fue el de Ansary y Safari (Ansari & Safari, 1994), quienes se centraron en el efecto del sustrato sobre el crecimiento de las películas. En este trabajo se utilizaron los siguientes sustratos: Si/SiO₂Ti/Pt, vidrio/ITO, SrTiO₃/YBCO y MgO/YBCO. El crecimiento del PZT sobre el sustrato de Si/SiO₂Ti/Pt fue dado a 600°C. El patrón de

difracción sobre este sustrato muestra únicamente la fase de la estructura perovskita. Los picos de orientación son (100), (101), (111), (200), (201), donde el pico (101) es el más intenso. Por otro lado, en cuanto al crecimiento de PZT sobre el sustrato de vidrio/ITO, las condiciones de temperatura de deposición están en el rango 500 – 650°C. El espectro de rayos X mostró que, a 500°C, la película muestra solo la fase pyrocloro. Recién a 600°C empezó aparecer la fase perovskita, no obstante, cuando se incrementó a 650°C, la fase perovskita fue de 97%. También mostró que, sobre sustrato de vidrio, la transparencia incrementó con el aumento de temperatura. En cuanto al crecimiento sobre los sustratos de SrTiO₃/YBCO y MgO/YBCO, se verificó que las películas delgadas de PZT tuvieron un crecimiento epitaxial en la dirección (001) y (002). En cuanto a las propiedades de microestructura, las películas evidenciaron generalmente *crack* con algunas características de superficie lisa. Las propiedades ferroeléctricas se llevaron a cabo en una estación de tipo Sawyer-Tower sobre los capacitores con electrodo top de Pt. El trabajo concluyó que hay un efecto apreciable para la síntesis de películas delgadas en diferentes sustratos.

El trabajo de Kanno et al (Kanno, Fujii, Kamada, & Takayama, 1997) utilizó el método de RF sputtering, con el que estabilizó películas delgadas sobre sustratos de Pt/MgO. Con este trabajo logró propiedades interesantes en el comportamiento ferroeléctrico y valores de la polarización remanente mayores a 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Las condiciones de síntesis de película delgadas fueron 500°C de temperatura del sustrato, target cerámico de PZT con composición y Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ + 20 mol%PbO con potencia de RF 200 W. Bajo estas condiciones, se sintetizó películas de PZT de entre 2 – 4 μm .

En el trabajo de Yamakawa et al (Yamakawa, Trolier-Mckinstry, & Dougherty, 1996) se presentó la síntesis de película delgadas de PZT a partir de múltiples *target* metálicos de Zr y Ti y Pb. El contenido de Pb fue controlado cambiando la corriente a través del *target*. El proceso de síntesis se llevó a partir de un tratamiento térmico postdeposición a temperaturas entre 500 y 700°C. Este trabajo mostró valores altos de polarización remanente y campo coercitivo. El objetivo principal de este trabajo fue el efecto del contenido de Pb en las películas delgadas y la razón estequiométrica de Zr/Ti sobre las propiedades de estructurales y eléctricas.

Otro factor importante en la síntesis de película delgadas es la naturaleza del sustrato, así como sus propiedades físicas, químicas y eléctricas. Ea-kim et al (Ea-Kim, *et al*, 1998) llevaron a cabo estudios del efecto del sustrato en el crecimiento del PZT. Primero estudiaron

la estabilización de un tipo de sustrato de Pt/TiN/Ti/SiO₂ antes de depositar el PZT. Las condiciones de temperatura del sustrato fueron de 200°C, que se mostraron óptimas para manipular la composición de la película. La fase peroskita surgió después de un tratamiento de annealing a temperaturas en el rango 600 – 800°C.

El espesor de la película es otro efecto importante. En el trabajo de Haccart (Haccart, Cattan, & Remiens, 2002) se experimentó con el efecto del *sickness* sobre la evolución de la estructura de la película delgada de PZT por RF magnetron. El proceso de síntesis de las películas fue llevado a cabo mediante un tratamiento térmico post-deposición. El sustrato sobre el cual se sintetizó el PZT fue Si/SiO₂/TiO_x/Pt. El trabajo demostró que, dentro del rango de espesor 0.07 – 3 μm, la orientación de la película se mantuvo, y que el tamaño del grano varía con el *sickness* de la película. La orientación preferencial de las películas de PZT estuvieron en las direcciones (110) y (111). Respecto a las propiedades eléctricas, se demostró que la constante dieléctrica incrementa con el *thickness*, mientras que las propiedades ferroeléctricas no parecen ser afectadas por la orientación de las películas; sin embargo, sí es dependiente del *thickness* de la película.

En el estudio de Zhenxing Bi (Bi, Zhang, & Fan, 2007) sobre la síntesis de película delgadas de PZT sobre sustrato de Si/SiO₂/Ti/Pt, la temperatura de deposición de las películas delgadas fue 250°C en un ambiente de Ar y O₂. A esta temperatura de deposición, la película de PZT está en una fase amorfa. Para la aparición de la fase PZT fue necesario un proceso de *annealing* en el rango de temperatura 600 – 700°C. A 600°C empezó la fase peroskita, no obstante, hubo una fuerte presencia de la fase pyrocloro en $2\theta = 29^\circ$. Se encontró que la temperatura de *annealing* óptima para la síntesis de película delgadas de PZT es 700°C con tiempo de tratamiento de 20min. En cuanto a las propiedades ferroeléctricas, los valores del campo coercitivo y la polarización remanente fueron 79.14 kV/cm y 37.78 μC/cm², respectivamente.

Por tanto, la tendencia natural para el proceso de síntesis de películas delgadas de PZT es sintetizar películas de PZT amorfo a temperaturas menores a 500°C y luego estabilizar la fase con un proceso de tratamiento térmico postdeposición a temperaturas mayores a 600°C.

Otro trabajo que comprobó esta tendencia es el trabajo de Sangsub Kim (Kim, Kang, & Baik, Sputter deposition of ferroelectric PBTiO₃ thin films, 1994) (Kim & Baik, 1995). En él se concluyó que, para sintetizar películas delgadas de PbTiO₃, es necesario trabajar a temperaturas mayores a 600°C. Por su parte, la investigación de Kazuyoshi & Yasutomo

(Tsuchiya, Kitagawa, Uetsuji, & Nakamachi, 2006) demostró que la fase peroskita empezó a aparecer a 500°C con fases espurias de pyrocloro. A temperaturas en el rango 530 – 630°C, apareció la fase pura de PZT con orientaciones en (110) y (111).

El trabajo de (Bose, Maity, Bysakh, Seal, & Sen, 2010) para la síntesis de películas delgadas de PZT sobre sustrato multicapas de Si/SiO₂/Ti/Pt investigó sistemáticamente la influencia de la presión de trabajo sobre las propiedades de la estructura cristalina, así como las propiedades eléctricas y ferroeléctricas. El *target* para el proceso de *sputtering* fue Pb_{1.1}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ + 10 mol%PbO. Durante el proceso de *sputtering*, el sustrato se mantuvo a una temperatura de 275°C, luego fue llevado a un proceso de *annealing* a 650°C de temperatura, con el fin de conseguir la fase peroskita de PZT. El trabajo evidenció que una presión alta de trabajo es crucial para lograr la evolución de la fase peroskita, y que la presión óptima para sintetizar películas delgadas de naturaleza PZT está alrededor de 4.0Pa. Bajo estas condiciones de presión de trabajo, la película de PZT mostró una gran texturización en la dirección de (111), con un crecimiento columnar y con un tamaño de grano de 40nm. En cuanto a las propiedades eléctricas y ferroeléctricas, el trabajo demostró claramente una diferencia drástica cuando las películas son depositadas a bajas presiones y altas presiones de trabajo. A bajas presiones de trabajo, el espectro de rayos X mostró una fase espuria de pyrocloro, en consecuencia, la curva de histéresis es redonda, una característica común en esta clase de películas con fases secundarias de pyrocloro. Por otra parte, en condiciones optimizadas de la presión de trabajo de 4.0 Pa, las películas mostraron valores de polarización remanente y campo coercitivo de 30 μC/cm² y 28 kV/cm, respectivamente.

Investigaciones adicionales sobre el uso del sustrato característico de Si/SiO₂/Ti/Pt son de (Lin, Chuang, & Shen, 2009), (Iljinas, Marcinauskas, & Stankus, 2015). En estos, la síntesis de las películas delgadas se llevó a cabo por DC magnetron *sputtering*, y mostraron lo que parece un patrón común en la síntesis de películas delgadas: para lograr la fase peroskita de PZT, se requiere tratamiento térmico postdeposición a temperaturas mayores a 600°C con temperatura de deposición debajo de 500°C. Además, se evidenció que las películas delgadas de PZT son altamente texturizadas en las direcciones de (001) y (100).

El trabajo de (Iljinas, Marcinauskas, & Stankus, 2015) trató sobre el efecto de la temperatura del sustrato sobre la morfología, la fase cristalina y las propiedades eléctricas de las películas de PZT. El rango de la temperatura de sustrato fue entre 450 – 600°C. El incremento de la

temperatura del sustrato disminuyó las fases pyrocloro, no obstante, cuando el sustrato fue llevado a temperaturas cercanas a 600°C, la evaporación de Pb fue intensa y se destruyó la estequiometría. Además, el incremento de la temperatura conllevó a una mayor densidad estructural y al incremento en el tamaño del grano. Así, a 550°C hay una completa formación de la fase PZT.

Para la síntesis de películas delgadas de PZT, (Suchanek, y otros, 2011) utilizaron simultáneamente tres *targets* de Zr, Ti y Pb en un ambiente de argón y oxígeno. Para el *target* de Zr utilizaron *high power pulse sputtering*; para el *target* de Pb, un sistema de RF magnetron *sputtering*; para el *target* de Ti, DC *pulse*. El sustrato en este trabajo fue cobre/kapton. Según el trabajo, para la síntesis de las películas delgadas de PZT se requirió un tratamiento térmico postdeposición mediante la técnica de pulso térmico a 800°C por el lapso de 8 a 10 segundos. El trabajo tuvo como resultado películas delgadas de PZT con composición cerca de fase morfotrópica con enriquecimiento de plomo sobre la superficie. El trabajo evidenció que, a temperaturas de deposición de 290°C, la película mostró fases de óxidos de circonio, plomo y titanio, que desaparecieron después del tratamiento térmico.

Otra investigación notable que desarrolló síntesis de películas delgadas por RF magnetron *sputtering* fue llevado a cabo por Raluca Frunza (Frunza, y otros, 2011). En este trabajo, se utilizó un *target* cerámico de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ y un sustrato de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La temperatura de deposición fue de 300°C. Con el fin de conseguir la fase perovskita, se requirió tratamiento térmico postdeposición en el rango 550 – 650°C. Se encontró que la fase perovskita empezó a estabilizarse a 600°C, y su completa cristalización se dio a 650°C. Se logró sintetizar películas delgadas de PZT con fuerte orientación cristalográfica en la dirección de (100), con tamaño de grano promedio 12 – 14 nm. En cuanto a la microestructura, las micrográficas registraron una superficie continua. El análisis de EDX reveló solo los elementos de Pb, Zr, Ti y O además de las trazas conductivas de carbono. En cuanto a las propiedades eléctricas, la curva de histéresis no estuvo bien formada, esto demuestra que hay *leaky current*, atribuido a que la película delgada de PZT es policristalina. Así también, se encontró valores de polarización remanente y campo coercitivo $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y $75 \text{ kV}/\text{cm}$, respectivamente.

En el 2001, el trabajo llevado a cabo por Yih-Rong Luo and Jenn-Ming Wu (Luo & Wu, 2001) para la síntesis de película delgas de PZT utilizó sustratos de BaPbO_3 . Su sustrato principal (BaPbO_3) fue diferente a los utilizados en otros trabajos. De acuerdo con los

resultados, el nuevo sustrato desarrolló películas de PZT a temperaturas de alrededor de 550°C. Si se compara esta temperatura con los trabajos ya vistos, resulta menor en promedio. La temperatura de síntesis de las películas delgadas de PZT se consiguió sin calentar el sustrato. La fase perovskita se formó después de un tratamiento térmico postdeposición a temperaturas en el rango 550 – 600°C. Otra característica que se mostró en este trabajo es que las películas de PZT se orientaron aleatoriamente sobre el sustrato de BaPbO₃/Pt/TiN/Ti/SiO₂. En cuanto a las propiedades eléctricas, la curva de histéresis se realizó con RT-66A (radiant technology) a temperatura de ambiente. La curva de histéresis fue más angosta en el electrodo de BaPbO₃/Pt/TiN/Ti/SiO₂ respecto del electrodo Pt/TiN/Ti/SiO₂; además, el sustrato de BaPbO₃/Pt/TiN/Ti/SiO₂ mejoró la resistencia a la fatiga y redujo el leakage current.

El reforzamiento del mecanismo para sintetizar películas delgadas por RF *magnetron sputtering* fue investigado por Shun-Fa Hwang y Wen-Bin Li (Hwang & Li, 2013). A una temperatura de *annealing* de 600°C, la fase perovskita empezó a aparecer, pero la temperatura óptima fue de 700°C. En cuanto a la morfología, el trabajo concluyó que, a medida que la temperatura de *annealing* incrementó, la superficie fue más lisa y presentó menos *crack* en los bordes de los granos. Además, el incremento del gas de oxígeno O₂ en el proceso de sputtering, llevó a un menor índice de crack en las películas. En cuanto a las propiedades ferroeléctricas, el incremento en el flujo de oxígeno aumentó notablemente las propiedades ferroeléctricas. Los valores óptimos encontrados fueron valores de polarización remanente y polarización de saturación de 60 μC/cm² y 27 μC/cm², respectivamente.

La investigación de Verardi (Verardi, Dinescu, & Craciun, 2000) utilizó sustrato de TiN para el crecimiento de las películas de PZT. El rango de temperatura en el proceso de deposición fue 300 – 400°C. Para la estabilización de películas de PZT, se requirió tratamiento térmico en el rango 550 – 700°C. La película de PZT evidenció cristalización en la dirección de (111) y (002).

2.3.4 Piezoelectricidad

De manera general, el *stress* T sobre sólidos ordinarios causa un *strain* S, relacionado con el módulo elástico T=YS. La piezoelectricidad es la creación adicional de carga eléctrica por el estrés aplicado (Jaffe, Jr., & Jaffe, 1971). Según Shaskan (Priya & Nahm, 2012), la piezoelectricidad es el acoplamiento lineal entre el *stress* mecánico T y la polarización P (P=dT). Esto es llamado *efecto piezoeléctrico directo*. Inversamente, cuando a un sólido

ordinario se le aplica un campo eléctrico E , sufre una polarización. La creación adicional de una de un *strain* S por el campo eléctrico es llamado *efecto piezoeléctrico inverso*. Este acoplamiento entre el campo eléctrico E y el *strain* S es de naturaleza lineal ($S=dE$), donde “ d ” es el coeficiente piezoeléctrico.

Las propiedades de un elemento piezoeléctrico pueden explicarse mediante una serie de imágenes. En la Figura 15, la carga eléctrica (desarrollado producto del stress mecánico) sobre los electrodos cambia de signo si el estrés varía de tensión a compresión. Análogamente, en la Figura 16, según la definición de efecto piezoeléctrico inverso (deformación bajo la acción de un campo eléctrico), el signo del *strain* (S) (elongación o contracción) cambia a la dirección respectiva si se revierte la dirección del campo eléctrico.

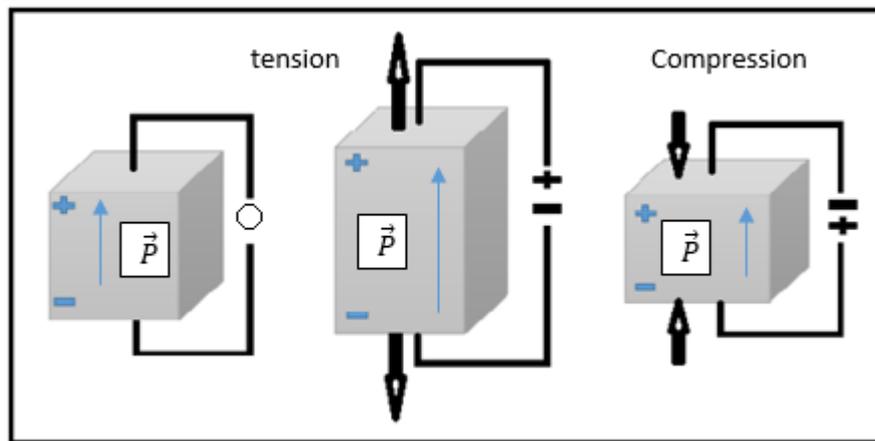


Figura 15. Representación esquemática del efecto piezoeléctrico directo

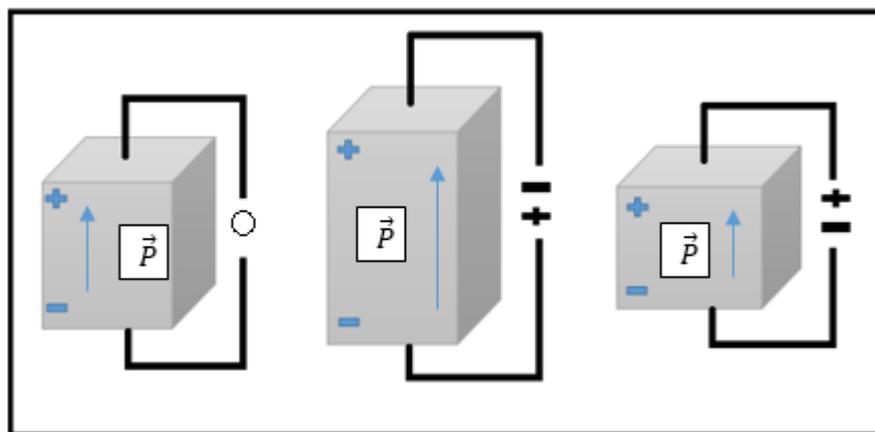


Figura 16. Representación esquemática del efecto piezoeléctrico inverso

En la Figura 17, se representa convenientemente las relaciones entre propiedades eléctricas y mecánicas de un sólido.

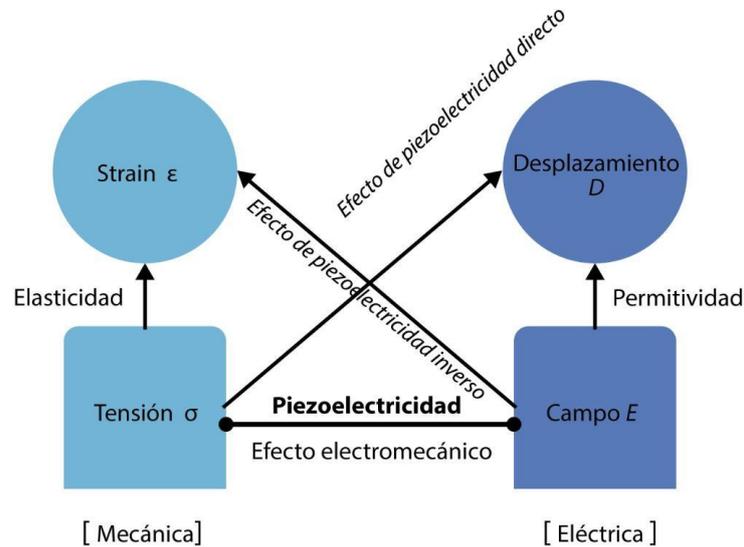


Figura 17. Ilustración mediante el diagrama de HEckamn, mostrando la relación entre las propiedades eléctricas y mecánicas de un sólido

La piezoelectricidad también se define desde el punto de vista cristalográfico. Se sabe que los cristales están definidos en 32 grupos puntuales, de acuerdo con la simetría de la celda unitaria. Dentro de estos, 11 tienen centro de simetría; es decir, no existe ningún dipolo eléctrico en la celda unitaria. Los 21 restantes no presentan centro de simetría y, de estos últimos, 20 exhiben un comportamiento piezoeléctrico. La falta de simetría posibilita un dipolo de polarización en la celda unitaria. Del mismo modo, de estos 20 últimos, 10 exhiben polarización espontánea (cristales ferroeléctricos). En la Figura 18, se presenta una tabla de distribución de los cristales en función de su centro de simetría de la celda unitaria (Uchino, 2010). De manera general para los cristales piezoeléctricos, la polarización aparece solo bajo estrés mecánico.

Polarity	Symmetry	Crystal system										
		Cubic		Hexagonal		Tetragonal		Rhombohedral		Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic
Non-polar (22)	Centro (11)	m3m	m3	6/mmm	6/m	4/mmm	4/m	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	mmm	2/m	
	Non-centro (21)	432	23	622	$\bar{6}$	422	$\bar{4}$	32		222		
Polar (Pyroelectric) (10)		43m		$\bar{6}m2$	6	42m	4	3m	3	mm2	2 m	1

Figura 18. La Figura muestra la tabla de distribución de los cristales de acuerdo con su centro de simetría, extraído de (Uchino, 2010)

2.3.5 Ferroelectricidad

Como ya se trató en el apartado de la piezoelectricidad, el titanato circonato de plomo es un cristal de naturaleza no centro-simétrica polar. Esto implica que el centro de cargas negativo (O_2) y positivo (Ti o Zr) no coinciden, lo que genera un dipolo en la dirección $+z$ de estado $+Ps$ o un dipolo de dirección contraria $-z$ de estado $-Ps$. El eje de polarización en la dirección z se escoge de manera arbitraria para ilustrar el concepto de la ferroelectricidad. Los cristales con naturaleza dipolar exhiben polarización espontánea de estados $+Ps$ o $-Ps$. En la Figura 19, se grafica los estados posibles del cristal ferroeléctrico PZT en su fase tetragonal. Esta característica de polarización espontánea está presente hasta la temperatura de Curie (T_c), que para el PZT es aproximadamente $490^\circ C$, como se vio en el apartado del diagrama de fases binario del PZT (Uchino, 2000). Por encima de esta temperatura, de curie el material experimenta una transformación de fase: pasa a un estado cristalino cúbico centrosimétrico llamado *estado paraeléctrico*, en el que la polarización espontánea desaparece.

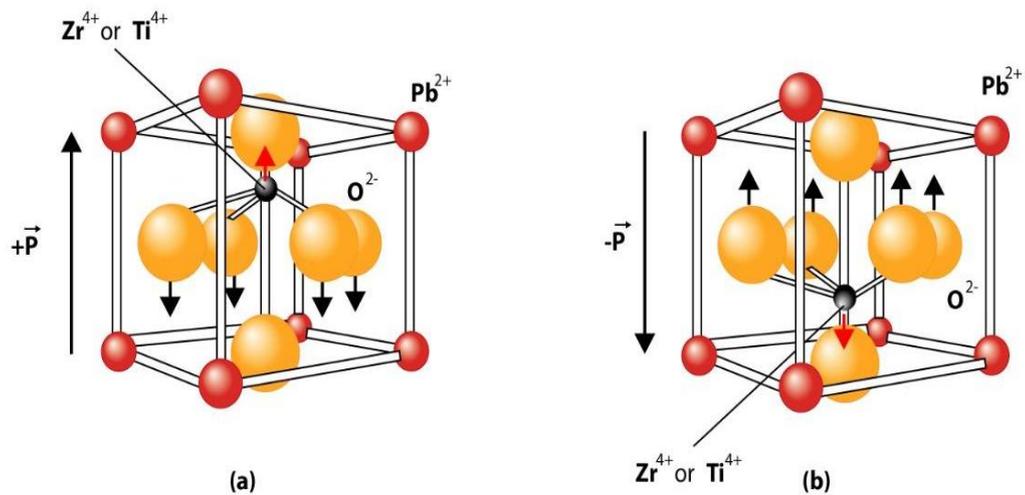


Figura 19. Celda unitaria de un cristal ferroeléctrico PZT en su fase tetragonal

Si a estos materiales son sometidos a un campo eléctrico, los dipolos espontáneos se alinean a lo largo del campo eléctrico (E), y si E cambia de dirección, los dipolos eléctricos también lo hacen. Cuando los materiales con polarización espontánea, temperatura de Curie o temperatura de transformación de fase y cambio de dirección de los dipolos son sometidos a un campo eléctrico que varía de dirección, son llamados *materiales ferroeléctricos* y su efecto es la ferroelectricidad (Gonzalo, 2006).

El PZT pertenece a los materiales ferroeléctricos (subgrupo especial de los materiales piroeléctrico, que a su vez es un subgrupo especial de los materiales piezoeléctricos). Esto implica que la polarización de los materiales ferroeléctricos puede ser causada por un campo eléctrico, calentamiento o enfriamiento y por estrés mecánico (Coondoo, 2010). En la Figura 20 se diagrama la naturaleza del PZT.

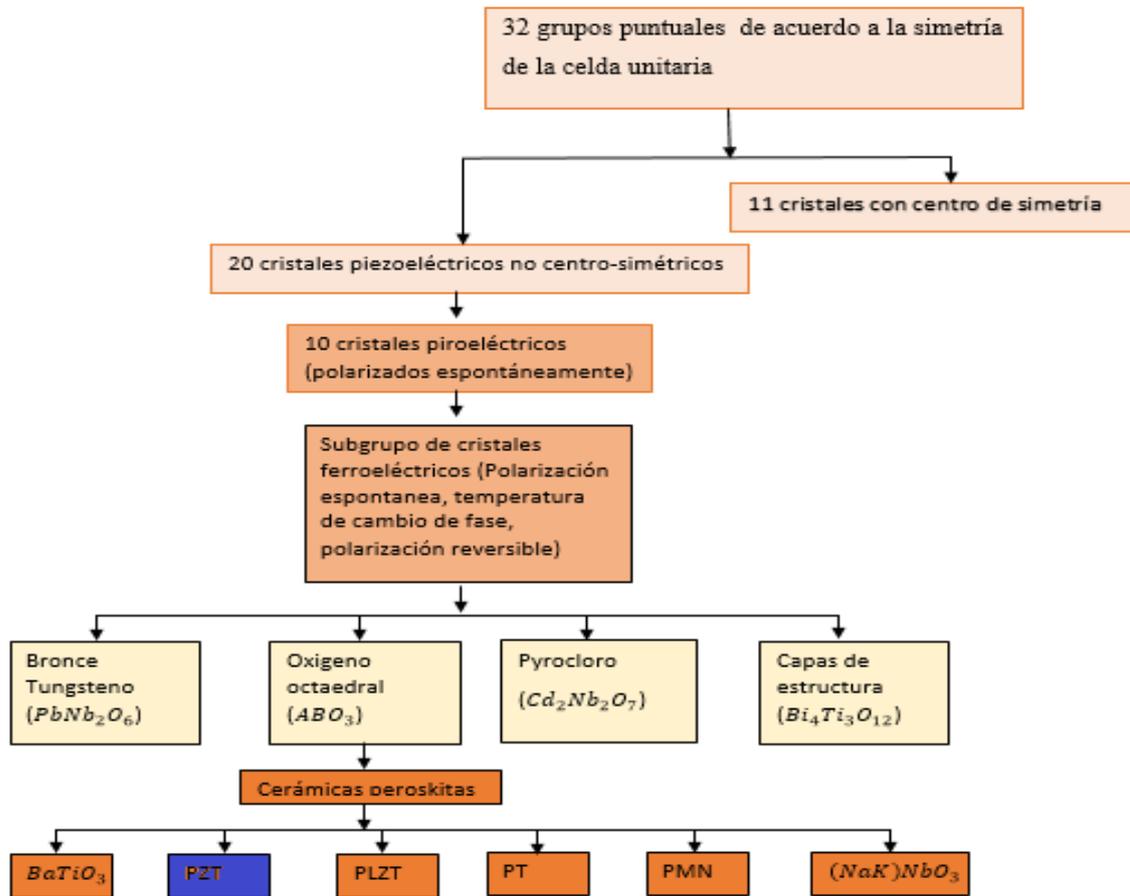


Figura 20. Ilustración del PZT como un subgrupo de los cristales piroeléctrico, el cual a su vez este último es un subgrupo de los materiales piezoeléctricos, adaptado de Marco de Silva (André da Silva, 2012)

2.3.5.1 Temperatura de Curie

Es común considerar únicamente la temperatura de Curie como la de transición de fase; no obstante, según Indrani (Coondoo, 2010), en la transición de fase hay cuatro temperaturas características: de Curie-Wiess (T_0), de Curie (T_c), del límite ferroeléctrico (T_1), y del campo inducido (T_2).

Cuando la temperatura se encuentra entre T_0 y T_c , la fase ferroeléctrica es estable y la fase paraeléctrica es metaestable; si se encuentra entre T_c y T_1 , la fase ferroeléctrica es metaestable y la fase paraeléctrica es estable; si la temperatura es mayor a T_1 , la fase ferroeléctrica desaparece. En otras palabras, la temperatura de transición está en el límite de la temperatura ferroeléctrico T_1 y no en la temperatura de Curie T_c . Entre la temperatura T_1 y T_2 , el estado ferroeléctrico todavía puede ser inducido por la aplicación de un campo eléctrico (Coondoo, 2010).

Si se considera únicamente T_c como la temperatura de transición de fase del titanato circonato de plomo (PZT). Se sabe que, sobre la temperatura de transición de fase, los materiales ferroeléctricos dependen de la temperatura con la permitividad dieléctrica (ϵ), expresada como (Heywang, Lubitz, & Wersing, 2008), (Megaw, 1957), (Kittel, 2005)

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{T - T_0}$$

2.3.5.2 Dominios ferroeléctricos

Una propiedad importante en los materiales ferroeléctricos es la existencia de dominios. Un cristal ferroeléctrico se divide en regiones de polarización neta aleatoria (dominios), que se separan por fronteras (paredes de dominio). Las observaciones de TEM muestran que las paredes de los dominios ferroeléctricos están en el orden 1 – 10 nm (Garg, 2001), (André da Silva, 2012). Los dominios están inclinados unos sobre otros por ángulos gobernados por los sistemas de cristales de los materiales ferroeléctricos (Garg, 2001). Las paredes que separan dominios con polarización neta opuesta son de 180 grados, pero si separan dominios con polarización perpendicular son de 90 grados, esta clase de paredes aparecen en un cristal tetragonal ferroeléctrico (Bygrave, 2011). En la Figura 21, se presenta el arreglo de la frontera de dominios de tipo 90 c-a, 90 a-a, 180 c-c y 180 a-a en una estructura cristalina ferroeléctrica (Ramos at el, 2013). El tipo de pared que aparece en un cristal ferroeléctrico depende de la simetría de la fase ferroeléctrico y de la no ferroeléctrica. Por ejemplo, como indica Marco de Silva (André da Silva, 2012), se tiene paredes de 180 grado, 71 grado y 109 grados para una fase romboédrica del PZT, cuya polarización se presenta a lo largo de la diagonal del cuerpo.

La razón de la existencia de estructura de dominios en los materiales ferroeléctricos es la minimización de la energía libre de todo el cristal debido a la reducción en la energía del campo eléctrico de depolarización (Tichy, Erhart, Kittinger, & Privratska, 2010).

Por otro lado, aunque los dominios son polares, la polarización neta de todo el cristal es cero hasta que se le aplique un campo eléctrico o estrés mecánico que oriente los dominios en una dirección de polarización dada (Bygrave, 2011). Este proceso es llamado *poling*.

También se sabe que las fronteras de dominio cambian de forma y tamaño cuando a la intensidad del campo eléctrico es alterado (Kittel, 2005).

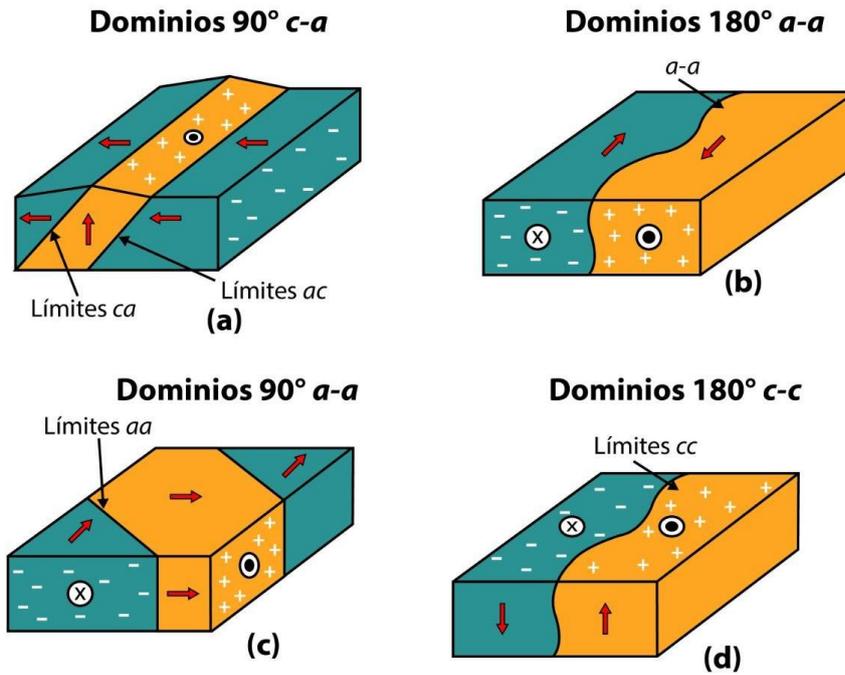


Figura 21. Ilustración de un arreglo de dominios con paredes de 90 grados y 180 grados en los cristales ferroeléctrico, redibujado de Juan Ramos Cano

2.3.5.3 Curva de histéresis

Una de las principales características de los materiales ferroeléctricos es su respuesta no lineal cuando se someten a un campo eléctrico externo. —polarización de los materiales ferroeléctricos debajo de la temperatura de Curie-Wiess—; es decir la dependencia del desplazamiento dieléctrico D (polarización P) como función del campo eléctrico es altamente no lineal, y se puede visualizar macroscópicamente a través de una curva histéresis D vs E (P vs E).

En la Figura 22 se grafica la respuesta los materiales dentro de un campo eléctrico externo.

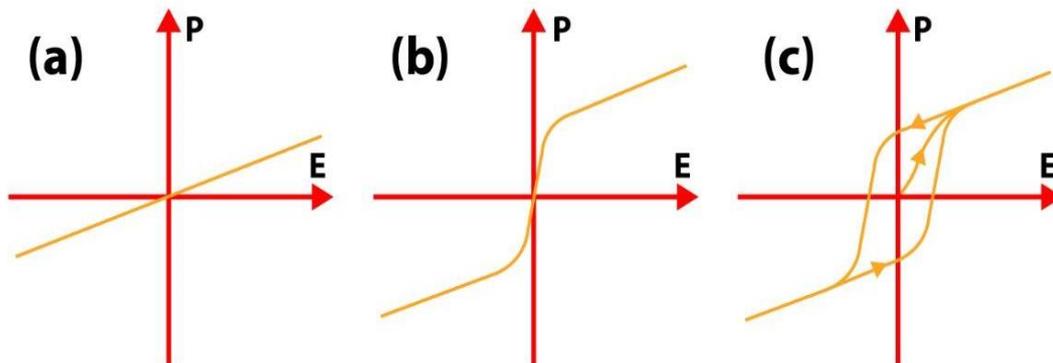


Figura 22. Representación gráfica de la respuesta a un campo eléctrico a) dieléctrico lineal, b) paraeléctrica y c) material ferroeléctrico (dieléctrico no lineal), imagen redibujada de (Yizhu Wu, 2011)

Este comportamiento no lineal de la polarización como una función del campo eléctrico en los materiales ferroeléctricos se debe a la existencia de estructura de dominios (Tichy, Erhart, Kittinger, & Privratska, 2010). Los dipolos en un material ferroeléctrico tienden a formar regiones de polarización uniforme (dominios de Weiss). En la Figura de NADER 143, se ilustra los dominios de Weiss con polarización antes, durante y después.

2.3.5.4 Características de la Curva Ferroeléctrica

- La curva de histéresis es una de las más importantes características de los materiales ferroeléctricos) (Tichy, Erhart, Kittinger, & Privratska, 2010, pág. 92).
- En la curva de histéresis se observa tres parámetros importantes: polarización de saturación P_s , polarización remanente P_r y campo coercitivo E_c . La Figura 23 presenta todos los elementos de una curva de histéresis.
- Después de remover el campo eléctrico, no todos los dominios vuelven a su estado natural, de ese modo se obtiene una polarización neta diferente de cero (polarización remanente P_r).
- En el estado remanente, P_r es el momento dipolar promedio de los dominios (Heywang, Lubitz, & Wersing, 2008, pág. 91).
- La polarización de saturación P_s aparece cuando idealmente todos los dominios se alinean con el campo eléctrico.
- El campo coercitivo E_c es el mínimo valor del campo eléctrico suficiente para revertir la polarización espontánea.
- La polarización espontánea del material solo existe en cierto rango de temperatura.
- La estabilidad de la polarización remanente depende de la configuración de dominios (Heywang, Lubitz, & Wersing, 2008).
- En un nivel macroscópico, la curva de histéresis se origina por la pérdida de energías internas. Entonces, el área bajo la curva de histéresis es directamente proporcional a la energía perdida por cada ciclo. Esto sucede cuando el material piezoeléctrico se contrae y expande a consecuencia del campo eléctrico alternante (Moheimani & Fleming, 2006).
- Cuando la curva de histéresis es elíptica o redondeada, presenta una *phase lag*, que característica de muchos sistemas lineales (Jaffe, Jr., & Jaffe, 1971) (Moheimani & Fleming, 2006).
- El nivel de distorsión de la curva de histéresis es una función de la frecuencia (histéresis dinámica) y el voltaje (histéresis clásica) (Moheimani & Fleming, 2006).

- La existencia de estructura de dominios es la razón de su comportamiento no lineal de la polarización versus el campo eléctrico.
- Debido a la existencia de dominios, la P_s siempre es mayor que la P_r (Tichy, Erhart, Kittinger, & Privratska, 2010).

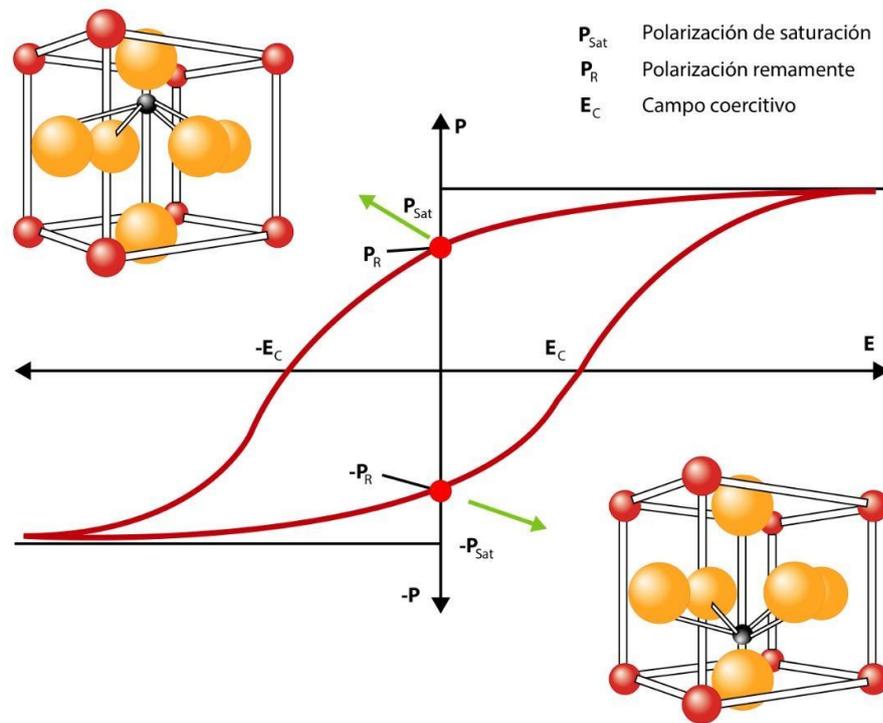


Figura 23. Ilustración gráfica de una curva de histéresis y sus elementos como la: Polarización de saturación, polarización remanente y el campo coercitivo

2.3.5.5 Historia de la ferroelectricidad

En 1921, el físico norteamericano Valasek estudió sistemáticamente las sales de rochelle alrededor de la temperatura de 24°C (Tichy, Erhart, Kittinger, & Privratska, 2010) (Gonzalo, 2006)

2.4 ESTRUCTURA PEROSKITA

El término ‘peroskita’ se usó por primera vez en el siglo XIX para describir el mineral natural CaTiO_3 . Luego, describió materiales con la fórmula estequiometría general ABX_3 , donde “A” y “B” son cationes y “X” es un anión. En el caso de los cristales cerámicos de PZT $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, “X” es el anión oxígeno (O^{2-}), “A” es el Pb y “B” puede ser Zr o Ti.

La estructura perovskita es una celda unitaria cúbica con cationes "A" grandes en las esquinas, pequeños cationes "B" en el centro del cuerpo de la celda unitaria y el anión de oxígeno "O" en los centros de la cara. En la Figura 24 se ilustra la estructura perovskita del PZT en la fase paraeléctrica. En la estructura perovskita, el catión "A" y el anión "O⁻²" forman un conjunto compacto de filas "AO" y "OO". Los cationes "B" se encuentran en los vacíos octaédricos creados por los aniones "O⁻²" en las capas adyacentes. Debido a que esto forma una estructura cúbica compacta cerrada dentro de las capas, la estructura también se describe como octaedro BO₆, que comparte esquina con el catión "A" ubicado en sitios intersticiales rodeados por ocho octaédricos (referencia). Todos los compuestos de ABX₃ cristalizan como una estructura de perovskita (Shannon, 1976) (Jaffe, Jr., & Jaffe, 1971).

Para que una estructura cristalina de tipo ABO₃ pertenezca a la familia de perovskita, debe cumplir las siguientes condiciones (Shannon, 1976):

- la carga negativa del anión debe ser igual a la suma de la carga positiva de los cationes;
- y A deben ser de radios iónicos similares para encajar en el conjunto atómico compacto, como el bismuto y el plomo.
- el radio del ion B = 0.414 al radio del ion O, lo cual asegurará que el ion B se ajuste a los huecos octaédricos. Por lo tanto, el ion B generalmente contiene metales de transición.

Otro factor importante en las perovskitas ABO₃ es la medida del grado de distorsión respecto de una estructura cúbica ideal. Para medir el grado de distorsión se considera una estructura cúbica perovskita ideal construida por esferas rígidas. Este grado se evalúa empíricamente a través del factor de tolerancia (t):

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)},$$

donde R_A , R_B y el R_O indican el radio del catión grande, catión pequeño y anión, respectivamente. Si el factor de tolerancia es 0.95-1.0, será cúbico; si es menor a 0.95, estará levemente distorsionado y no será ferroeléctrico; si el factor de tolerancia es mayor a 1.0, tiende a ser ferroeléctrico (Moulson & Herbert, 2003) (Jaffe, Jr., & Jaffe, 1971) (Hwang & Kim, 2005).

En esta tesis, se ha utilizado el target de composición Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃, por lo tanto, se puede calcular el factor de tolerancia y ver el grado de distorsión.

$$R_{Pb^{+2}} = 1.19 \text{ \AA}$$

$$R_{O^{-2}} = 1.40 \text{ \AA}$$

$$R_{Zr^{+4}} = 0.72 \text{ \AA}$$

$$R_{Ti^{+4}} = 0.605 \text{ \AA}$$

En la configuración de la perovskita $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3 - (ABO_3)$ $R_A = R_{Pb^{+2}}$, $R_B = 0.52 \times R_{Zr^{+4}} + 0.48 \times R_{Ti^{+4}}$ y el $R_A = R_{O^{-2}}$, entonces, al reemplazar valores en el factor de tolerancia, se obtiene

$$t = \frac{1.19 + 1.40}{\sqrt{2(0.52 \times 0.72 + 0.48 \times 0.605 + 1.40)}}$$

$$t = 2.35$$

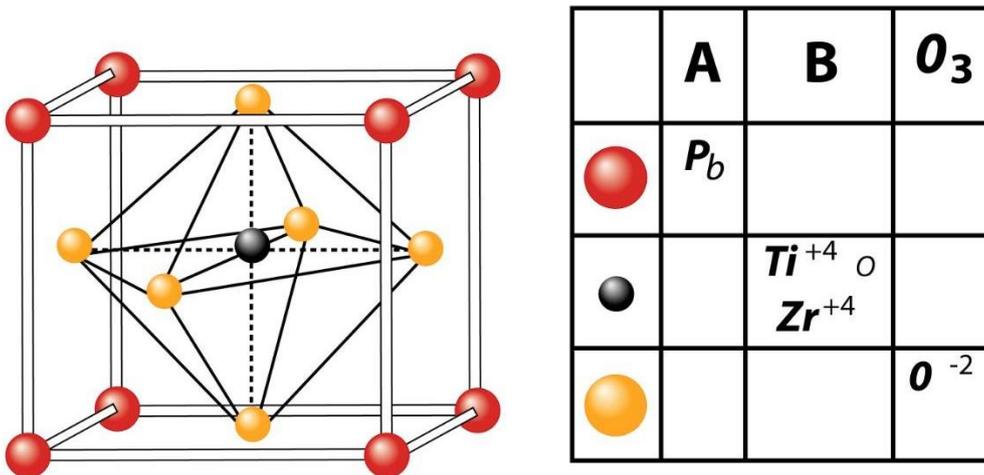


Figura 24. Ilustración de la estructura de perovskita cúbica del PZT encima de la temperatura de Curie (T_c)

CAPITULO III

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 RAYOS X

El estudio de la estructura interna de una estructura cristalina depende la penetración de la radiación que entra en el cristal, el cual mostrará un efecto de interferencia como resultado de *scattering* del arreglo ordenado de los átomos que conforman el cristal. Además, la radiación no debe interactuar con la muestra cristalina, y la longitud de las ondas de la radiación penetrante debe ser del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas en los sólidos.

Las distancias interatómicas están el orden de un angstrom (10^{-10} m), por lo tanto, la radiación electromagnética incidente debe de estar en el orden de esa longitud de onda, o lo que es equivalente, estar en el rango de energía de: $E = \frac{hc}{\lambda} \approx 10^4$ eV. Si no se cumplen estos requisitos, se tendría únicamente simples reflexiones y *scattering* de la radiación electromagnética incidente.

Las energías de este orden son características de los rayos X, que se encuentra el orden de miles de eV, con longitud de onda en el orden del angstrom comparable con la separación de los planos de la red, además no presentan carga, por lo que su interacción con la materia es muy débil.

Hay dos formas equivalentes de ver el fenómeno de *scattering* de los rayos X para una perfecta estructura cristalina. Max Von Laue, en 1912, sugirió que los rayos X podrían ser difractados por cristales por su alto poder de penetración y su longitud de onda en angstrom. Por otro lado, en 1913, W.H. y W.L. Bragg explicaron intuitivamente la difracción de los rayos X por los cristales: es el método más ampliamente usado para la determinación de la estructura cristalina.

En el método de Bragg, el cristal se representa por planos paralelos de partículas (Figura 25). Las consideraciones para el fenómeno de interferencia en el método Bragg son los siguientes: los rayos x monocromáticos incidentes son reflejados especularmente por los iones o átomos en los planos, además, los planos paralelos sucesivos experimentan reflexiones y presentan el fenómeno de interferencia constructiva cuando son reflejados en planos sucesivos, ya que estos rayos son penetrantes.

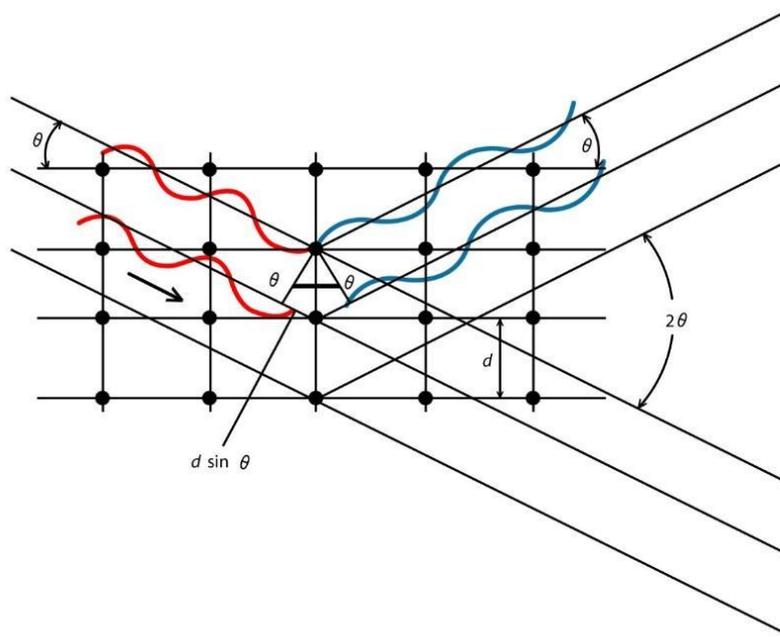


Figura 25. Representación gráfica de un cristal según el modelo de Bragg

En la Figura 25, se representa por la izquierda y en rojo el haz de rayos X incidentes (todos con la misma fase); por la derecha y en azul, el haz de rayos x saliente del cristal de diferentes planos (no están completamente en fase). La interferencia constructiva ocurre siempre y cuando la fase de los rayos x saliente del cristal de los diferentes planos paralelos son desplazados por un entero múltiplo de la longitud de onda de los rayos X, esto sucede si se cumple la relación matemática que se desprende de la Figura 25:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

donde “n” es entero, conocido como “orden de la reflexión correspondiente”.

Esta ecuación (ley de difracción de Bragg) muestra que, para un valor dado de la longitud de onda de los rayos X y la medida del ángulo o el término $\sin \theta$, se obtiene la información del espacio entre los planos (Cullity, 1956), (Ashcroft & Mermin, 1976), (Kittel, 2005), (Buerger, 1942), (Bunn, 1961).

3.2 ANÁLISIS FERROELÉCTRICO

La característica más importante que indica la Ferro electricidad del material es la existencia de polarización espontánea y ciclo de histéresis ferroeléctrica, en el que la polarización P puede revertirse por un campo eléctrico externo E. La curva de histéresis ferroeléctrica también se denomina curva P-E. De esta curva, se aprenden los parámetros importantes del material ferroeléctrico (polarización espontánea P_s y campo eléctrico coercitivo E_c). Por

tanto, la medición de la curva P-E es un método vital para caracterizar las propiedades ferroeléctricas.

Un método convencional y más frecuentemente —citado para la medición de bucle P-E— es el circuito Sawyer-Tower, que consta de un osciloscopio, un generador de señal E, un condensador de referencia C_0 y otro condensador C_x con la muestra ferroeléctrica que se utilizará (Figura 26).

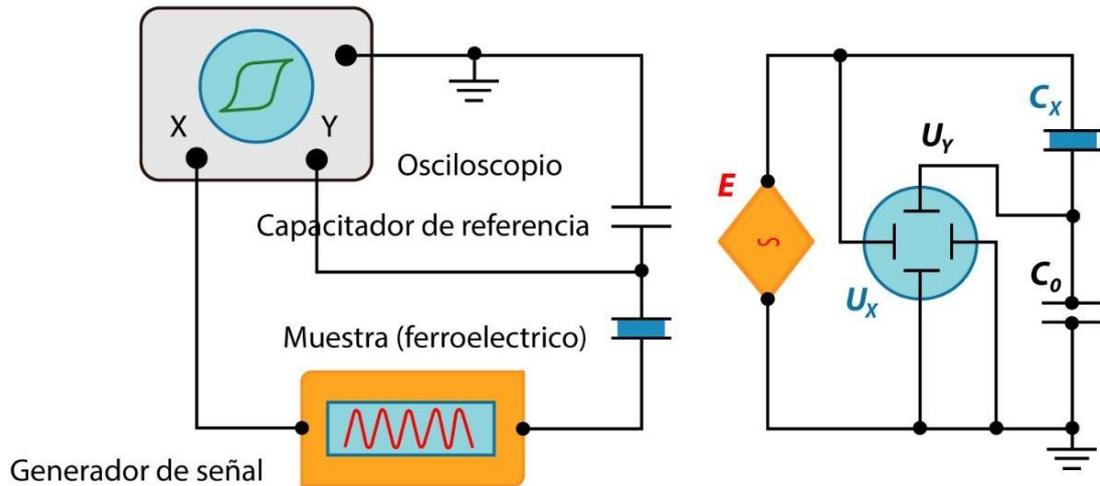


Figura 26. Configuración de una estación de tipo Sawyer Tower para medir curvas de histéresis. Fuente: elaboración propia

El principio básico y el proceso de trabajo detallado son los siguientes:

- El generador de señal crea una señal eléctrica alterna en el circuito que cambia la corriente y la carga en los dispositivos electrónicos.
- Como el condensador de referencia C_0 y el condensador de muestra C_x están en serie, se cargan con la misma cantidad de carga Q .
- Para la situación del condensador de referencia C_0 , existe la ecuación $Q = \frac{C_0}{U_y}$, en la cual U_y es la tensión de C_0 . Por lo tanto, la carga Q del condensador de muestra C_x se deduce a partir de la capacitancia de referencia C_0 y la tensión U_y a través de ella.
- En cuanto al condensador de muestra C_x , la polarización P de la muestra ferroeléctrica es proporcional a la carga Q de acuerdo con la ecuación $P = Q / A$, donde A es el área del electrodo en la muestra.

- En general, la polarización P de la muestra es proporcional a la tensión U_y del condensador de referencia, por lo que la señal eléctrica U_y puede representar totalmente la polarización ferroeléctrica P .
- Los voltajes a través del condensador de referencia y condensador de muestra se expresan mediante ecuaciones $U_x = \frac{Q}{C_x}$ y $U_y = \frac{Q}{C_0}$. En el diseño del circuito Sawyer-Tower, el valor de la capacitancia de referencia C_0 es mayor que el de la capacitancia de muestra C_x . Por lo tanto, el voltaje de la capacitancia de muestra es mayor que el de la capacitancia de referencia ($U_x \gg U_y$), y U_x es aproximadamente igual al voltaje del generador de señal E .
- Al ingresar U_x como el canal x del osciloscopio y U_y como el canal que representa el campo eléctrico de accionamiento E y la polarización P de la muestra, respectivamente, la curva de histéresis ferroeléctrica se observa directamente en el osciloscopio (Sinha, 1965).

3.3 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM

La técnica de SEM produce imágenes de una muestra a partir de la detección de los electrones secundarios, que se producen después de la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra.

El mecanismo es el siguiente:

- Como fuente de haz de electrones, se usa un cátodo (filamento de tungsteno, monocristal de hexaboruro de lantano o un cátodo de división de campo).
- Los electrones se aceleran hacia el ánodo con voltaje entre 20 a 200 Kvolt.
- Después de la aceleración de los electrones, estos se traspasan a un agujero en el ánodo, así como también por las lentes electromagnéticas que forman y dirigen el haz de electrones.
- Finalmente, pasan por un lente de condensador que enfoca el haz de electrones hacia la muestra.
- Un detector puesto sobre la muestra recoge la información de los electrones secundarios emitidos desde la muestra para formar una imagen.
- Un campo eléctrico permite el barrido del haz de electrones.

En la Figura 27, se representa el proceso de obtención de imágenes mediante la técnica de SEM.

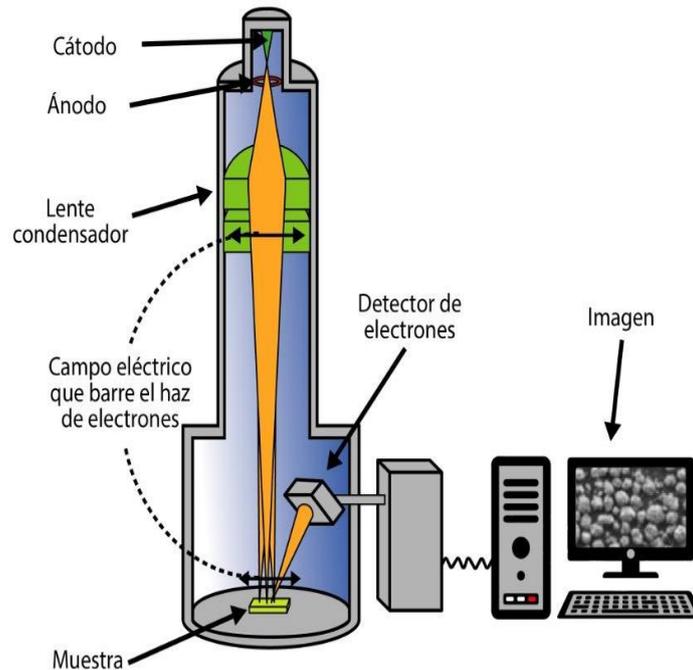


Figura 27. Representación esquemática para el proceso de obtención de imágenes mediante la técnica de SEM. Fuente: propio.

A continuación, se describe brevemente los fenómenos ocurridos después de la incidencia de los electrones sobre la muestra en estudio:

- Cuando un haz de electrones interactúa con la materia (muestra) se obtiene diferentes tipos de señales.
- Desde un poco nanómetros (1nm) de profundidad, se obtienen los electrones Auger, que brindan información química de la superficie.
- De una profundidad típicamente de 100 nm se obtiene electrones secundarios, que resultan de la interacción entre el haz de electrones y las capas electrónicas del material de estudio.
- Estos electrones secundarios tienen muy baja energía —generalmente por debajo de $5eV$ —, por lo tanto, deben de estar muy cerca de la superficie para escapar de la muestra.
- Con los electrones secundarios se puede investigar la topografía de los materiales (esto se utiliza principalmente en microscopía de barrido).
- Los electrones retrodispersados generalmente provienen de una profundidad aproximada de 500 nm . Con estos electrones se investiga la composición y la morfología de unas muestras.

- De una profundidad de varios micrómetros se tiene los rayos X continuos y los rayos X característicos con el que se analiza la composición química de la muestra.
- - De un volumen más profundo, entre los (10 – 20 μm), provienen la radiación de cátodo de luminiscencia, cuya longitud de onda está en rango visible y juega un rol importante en dispositivos ópticos.

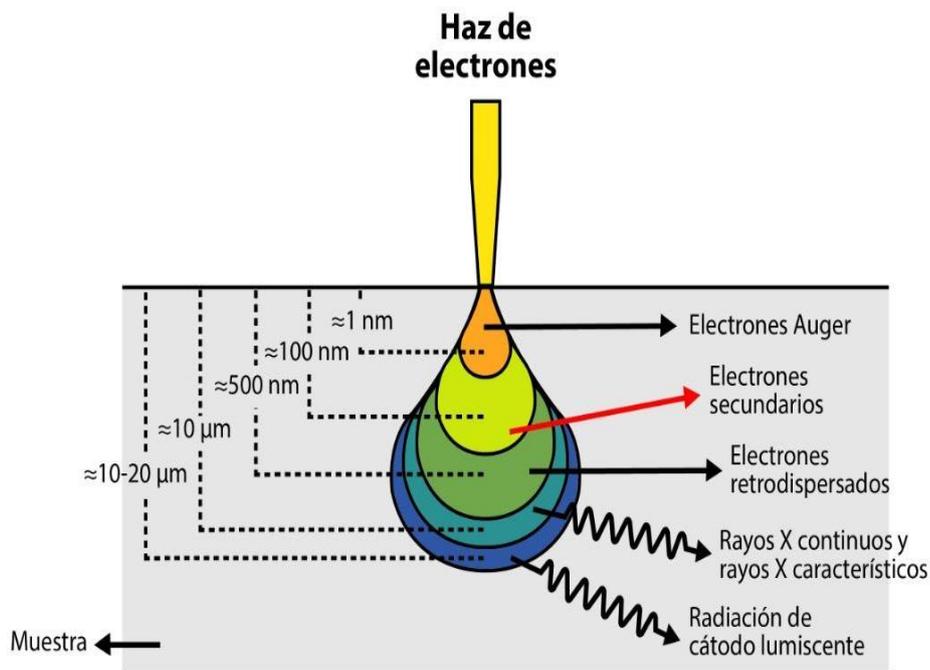


Figura 28. En la Figura se observa gráficamente los fenómenos involucrados cuando un haz de electrones incide sobre una muestra. Fuente: elaboración propia

La Figura 28 grafica los procesos ocurridos después de la incidencia del haz de electrones (Cullity, 1956) (Debbie J., 2008) (Ashcroft & Mermin, 1976).

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSA

La espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDS, EDX) es una técnica microanalítica cuantitativa y cualitativa para el análisis químico de muestras con elementos químicos con número atómico (Z) mayor de 3. Se trata de una técnica no destructiva, esto significa que la misma muestra puede analizarse varias veces.

Su principio de operación radica principalmente en la gran capacidad energética de la radiación electromagnética (rayos X) para arrancar electrones.

El proceso empieza a partir de la incidencia de una radiación electromagnética inicial sobre la muestra, que arranca o remueve electrones de las capas más profundas del átomo (capas K, L, M). Los espacios libres de estos electrones son ocupados por electrones de capas

inmediatas superiores con una subsecuente emisión de rayos X característicos de una muestra en particular. Por ejemplo, cuando un electrón salta de la capa L a la capa K, se emite radiación electromagnética de tipo K_{α} ; análogamente, si un electrón salta del nivel M al nivel K, se libera radiación electromagnética de tipo K_{β} ; finalmente, si un electrón salta del nivel M al nivel L, se libera radiación electromagnética de tipo L_{α} . La liberación de radiación electromagnética es única para cada elemento de la tabla periódica.

Entonces, a partir del análisis de la radiación electromagnética liberada en los saltos cuánticos, se identifica qué elementos componen la muestra y cuál es su proporción. En la Figura 29, se grafica el mecanismo de interacción de una radiación incidente con los átomos de una muestra.

Aunque el EDS es muy útil, presenta limitaciones en su análisis: no es una técnica muy sensitiva, la cantidad de radiación de fluorescencia de rayos X puede ser insuficiente para medir adecuadamente la proporción —solo si la concentración de elementos en una muestra es muy baja—, no funciona para elementos con número atómico bajo ($Z < 11$) —como hidrogeno ($Z = 1$), helio ($Z = 2$) y litio ($Z = 3$)—, y los rayos X son incapaces de penetrar más allá de algunos nanómetros de espesor, por lo que únicamente las capas superficiales son analizadas efectivamente (Pagh, 2006), (Ashcroft & Mermin, 1976), (Gordon, 1973) .

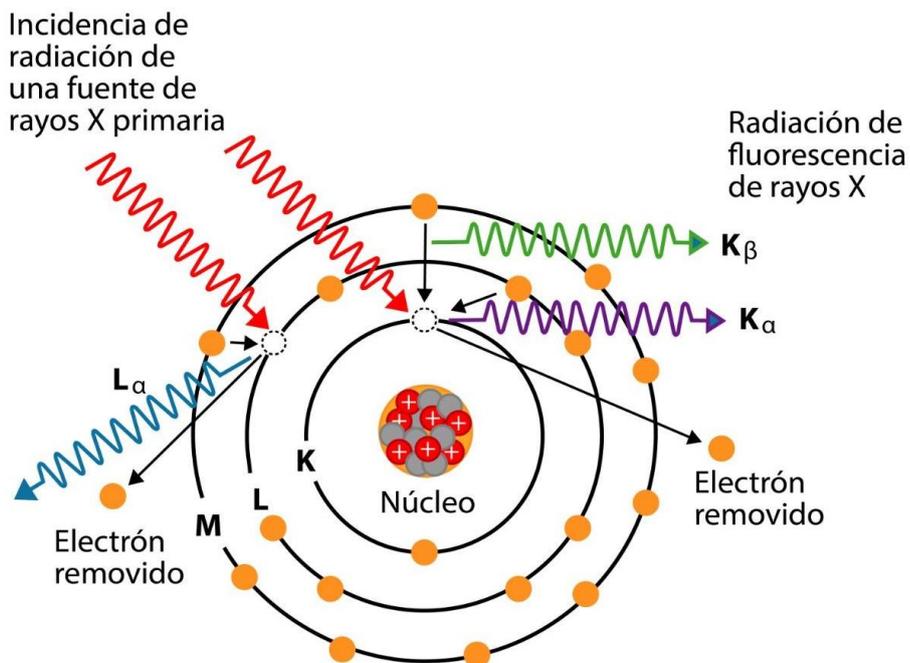


Figura 29. Ilustración simplificada de las transiciones electrónicas por la remoción de los electrones Core por una radiación electromagnética energética externa incidente. Fuente: elaboración propia

CAPITULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección, se detallada los procesos que conllevan a la síntesis de películas delgadas de PZT por magnetrón *sputtering*, así como también los procesos de caracterización. Además, se describe brevemente el proceso para obtener películas delgadas de PZT.

El proceso para sintetizar películas delgas empieza con la selección del sustrato sobre el cual se depositará la película de PZT. En este trabajo, se utilizaron sustratos cristalinos de silicio (Si), sustratos de TiNi/Si y sustratos de platino Pt/So/Si. Estos dos últimos sirven como electrodos para el análisis del estado ferroeléctrico.

Los sustratos pasan por un estado de limpieza antes de colocarse en un *holder* fijado en una cámara de vacío localizado encima del *target* (fuente del material a depositarse sobre el sustrato). Cuando la cámara de vacío alcanza presiones de 1.1×10^{-5} mbar o menores, se introduce Ar (99.99% de pureza) para el proceso de *sputtering*, hasta conseguir presiones de trabajo en el rango $2.9-3.2 \times 10^{-3}$ mbar. Luego, se ajusta los parámetros del proceso de *sputtering* —temperatura del holder y potencia para la creación del plasma—, además, se controla especialmente el tiempo para el inicio del proceso, la distancia del *target*-sustrato, la potencia de RF y la presión de Ar.

Dado que la duración del proceso de *sputtering* depende de los objetivos, en este trabajo duró cerca de tres horas. Después de este proceso, la película delgada se retira del *holder* y se lleva a un proceso térmico posdeposición para la recristalización: de ese modo se promueve la fase cristalina del PZT.

Puesto que la temperatura y tiempo del tratamiento térmico varía según el objetivo, en este trabajo el rango de temperaturas fue 600 – 700 °C y el rango de tiempo fue de 1 – 6 horas.

Finalmente, las películas delgadas se analizan estructural, morfológica, composicional y ferroeléctricamente.

4.1 SISTEMA DE VACÍO: COMPONENTES Y OPERACIÓN

4.1.1 Componentes

Virtualmente, cada método empleado para sintetizar películas delgadas requiere un ambiente de vacío o un sistema de reducción de la presión ambiental.



Figura 30. Visualización de la bomba turbo molecular en el lado derecho (a) y al lado (b) su sistema de control.

El sistema de vacío empleado para sintetizar películas delgadas de PZT contiene un sistema de bombas, *tubing*, válvulas, *gauges* para establecer y medir la reducción de presión. De estos componentes, el sistema de bombas y el *gauge* son los más importantes. En las siguientes líneas se describen los componentes.

Bomba mecánica

En el mecanismo del *sputtering*, este componente extrae aire de la cámara de vacío. El primer vacío alcanza un valor de 10^{-1} mbar aproximadamente antes de encender la bomba turbo molecular. Se utilizó una bomba mecánica con las siguientes características.

Bomba turbomolecular

Se utiliza para lograr un vacío del orden 1.3×10^{-6} mbar, pues imparte una dirección preferencial al movimiento molecular. El impulso es causado por el impacto con rápido movimiento giratorio del rotor de la turbina, que alcanza velocidades del orden 20,000 a 30,000 revoluciones por minutos. La razón de compresión varía exponencialmente con el producto de la velocidad de rotación circunferencial y la raíz cuadrada del peso molecular del gas. Las bombas turbomoleculares son caras. En la Figura 30 se representa esta bomba.

Vacuómetro

Para medir la presión del vacío se ha utilizado un vacuómetro modelo PENNINGVAC transmitters PTR90 de la marca Leybold. Este se diseñó para medir presiones de vacío en el rango ($5 \times 10^{-9} - 1000$) mbar. Junto al vacuómetro, se utilizó un display para conocer la presión de vacío en el rango ($1 \times 10^{-9} - 2000$) mbar.

Flujómetro

Para controlar el flujo de gas de Ar se empleó un flujómetro de marca Leybold.

Válvulas

Para controlar la entrada de gases se utilizó un sistema de válvulas modelo Speedyvalve de marca Edwards, mientras que para controlar la entrada de los gases de Ar y O se recurrió a una válvula de marca Leybold, modelo 28341. La Figura 32 muestra el sistema de válvulas utilizados en este trabajo.



Figura 31. De lado izquierdo (a) se observa el vacuómetro PTR90 de la marca Leybol. En lado derecho (b) se muestra el display para visualizar la presión del vacío



Figura 32. Sistema de válvulas modelo 28341 de la marca Leybol

Fuente de corriente RF

Para la generación de corriente RF se empleó una fuente de poder modelo 0613 (Figura 33). Dado que produce 600 W de potencia RF a una frecuencia de 13.56 MHz, con una distorsión armónica baja, es una fuente robusta para la modulación de láser, la generación de plasma, etc.

También se utilizó un *autotuner* modelo AIT-600 AUTO TUNER (Figura 33), que es un subsistema que recibe la transmisión de radio frecuencia (RF) —determinada con su ancho de banda asociado— y luego convierte una frecuencia determinada. Se hace esto porque usualmente se trabaja a una frecuencia baja. El AIT-600 es compatible con la fuente de poder 0613.

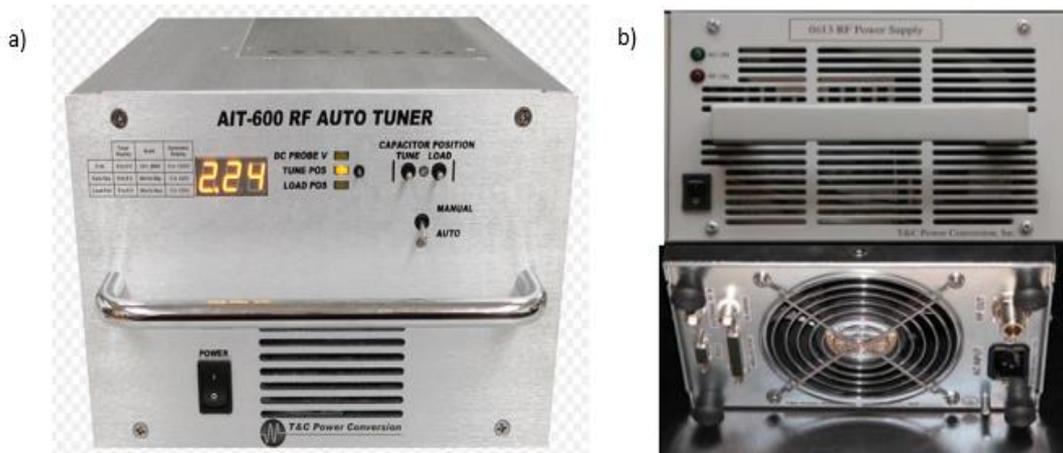


Figura 33. En lado izquierdo (a) se visualiza el auto-tuner modelo AIT-600. Y en lado derecho (b) se tiene la fuente de poder modelo 0613 para la generación de corriente RF

Magnetron

El magnetron es un *homemade* magnetron de tipo planar (Figura 34). El campo magnético se produce por imanes permanentes ubicados de forma circular detrás del *target*. Los imanes son de neodimio (recubrimiento Ni-Cu-Ni), de campo magnético (B) de 3500 y 4000 gauss, con temperatura máxima de funcionamiento de 80 °C, y con dirección de magnetización axial.

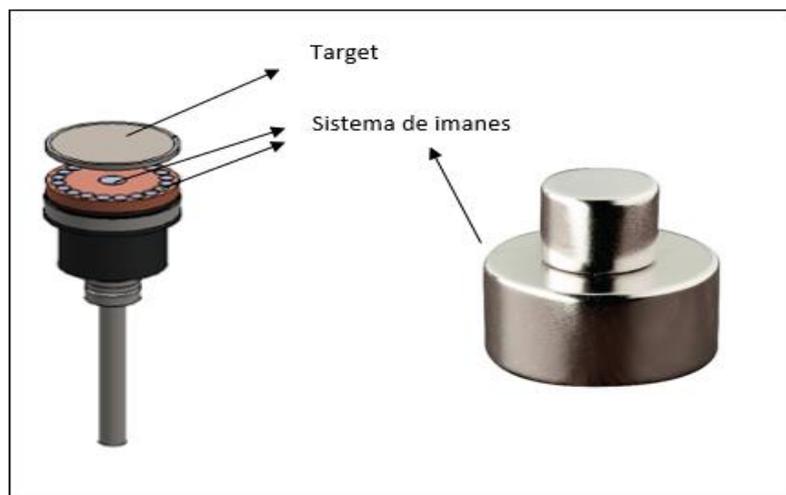


Figura 34. La imagen visualiza la configuración del sistema de magnetron.

4.1.2 Operación

Para la síntesis óptima *in situ* de películas delgadas PZT por el método RF magnetrón *sputtering*, se requiere un control muy estricto de los procesos de vacío, desorción, *sputtering* y de parámetros (temperatura, fuente de corriente, etc.) Estos últimos se detallarán en la próxima sección.

A continuación, se describen los procesos para la obtención de películas delgadas PZT:

- 1) **Limpieza de la cámara de vacío.** Una cámara de vacío consta de una campana y una base (Figura 1). En la base, se encuentran los mecanismos (porta sustrato, entradas para gases, agujeros para la bomba mecánica y turbo molecular, magnetrón y entradas para termocupla) para el proceso de *sputtering*. Por su parte, la campana —que cierra el ambiente para el proceso de *sputtering*— contiene la ventana para observar el interior de la cámara, así como el vacuómetro para medir la presión interior durante el proceso de vacío y el de *sputtering*.
 - La limpieza del interior de la cámara es importante, pues se contamina constantemente debido a que se sintetizan películas delgadas de muchos tipos. El problema más frecuente es la formación de capas de películas indeseables que retienen vapor de agua, con lo que podría contaminar nuestras películas delgadas.
 - La limpieza se realiza con acetona en todo el interior de la cámara de vacío y la base. A veces se requiere usar lija en el interior de la cámara de vacío. La base y la campana tienen un anillo de jebe que posibilita la adherencia entre ambas. Este jebe se debe de limpiar cuidadosamente con alcohol acetona.

- 2) **Preparación del sustrato.** Con este paso se evita impurezas en la caracterización de las películas delgadas del PZT. Los sustratos que se utilizaron en este trabajo son silicio —con orientación (111)— y nitruro de titanio (111).
 - El primer paso es limpiar el sustrato con alcohol de 96% de pureza para eliminar los agentes orgánicos. Luego, los sustratos se sumergen en un pírex circular con alcohol, después de lo cual se tratan con limpieza a ultrasonido. Este último paso remueve elementos adheridos en la superficie. El tiempo aproximado en el proceso de limpieza con ultrasonido a temperatura de ambiente es 6 minutos. Finalmente, los sustratos se secan cuidadosamente antes de ser colocados en el portasustrato.

- 3) **Fijación del porta-sustrato.** La distancia del sustrato- *target* es muy importante. En nuestra configuración, el sustrato —fue sometido a un proceso de limpieza por ultrasonido— se fija en el portasustrato alineado a lo largo del eje vertical que pasa por el centro del *target*, pero a una distancia razonable de este para el óptimo crecimiento de la película delgada. La distancia sustrato-*target* es un parámetro que varía. En este trabajo, su distancia es 60 mm respecto del *target*.
- 4) **Obtención de vacío.** Después de colocar el sustrato limpio en el porta-sustrato, se cierra la cámara de vacío y se verifica que también estén cerradas las entradas del gas de argón, de oxígeno y de aire. A continuación, se prende la bomba mecánica para un primer vacío. Después de unos minutos, cuando se alcanza un vacío de 9.2×10^{-1} mbar, se enciende la bomba turbomolecular hasta alcanzar un vacío óptimo de $> 1.1 \times 10^{-5}$ mbar.
- Luego del proceso de vacío —que generalmente dura 6 horas—, se inicia el proceso de desorción (2 horas aproximadamente), relacionado con el calentamiento de la cámara de vacío a través de una faja resistiva que la rodea con el objetivo de eliminar vapor de agua adherido a sus paredes. Este paso va acompañado de un incremento de la presión de fondo. A esto sigue el proceso de enfriamiento (aproximadamente de 3 horas), que implica la disminución de la presión de fondo hasta $\sim 10^{-6}$ mbar. El tiempo depende mucho de las condiciones de la cámara de vacío.
- 5) **Proceso de presputtering y sputtering.** Después del proceso de alto vacío, desorción y enfriamiento, se enciende una fuente que calienta el portasustrato resistivo conectado a una termocupla que se visualiza en un display de temperatura. El proceso de calentamiento del portasustrato es automatizado y programado a través del display de temperatura. Esta varía según los objetivos perseguidos. En este trabajo, el rango de la temperatura fue 100 – 500°C.
- Una vez que el display muestra la temperatura deseada, se abre la llave del gas de argón, que es controlado por un flujómetro. La unidad de medida del flujo de argón entrando en la cámara está en sccm (standar cubic centimeter per minute), el cual indica $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ en condiciones estándar de temperatura y presión del fluido. La presión de argón leída en el display del vacuómetro va desde 1.2×10^{-3} a 1.1×10^{-2} mbar, y el flujómetro desde 5 a 16 sccm. Finalmente, se enciende la fuente de alimentación

RF del magnetrón *sputtering*. Se puede ver, a través de la ventana de la cámara de vacío, la formación de plasma alrededor del *target*.

- Para el proceso de *presputtering*, el portasustrato no está encima del plasma directamente. Este proceso permite limpiar el *target* y, generalmente, dura unos minutos. Después de la limpieza del *target*, el portasustrato se gira directamente encima del plasma para el crecimiento de las películas delgadas. Este último es el proceso de *sputtering* o pulverización catódica. El tiempo de crecimiento de las películas delgadas depende de las características deseadas de películas, del sustrato, de la potencia de alimentación, etc.
- 6) **Finalización del proceso de *sputtering*.** Se apaga la fuente RF, se cierran las entradas de los gases de argón y oxígeno, y se apaga la bomba turbomolecular. Se espera aproximadamente 30 minutos para apagar la bomba mecánica y cerrar la entrada de aire al sistema de bombas de vacío. Si la cámara está caliente, se deja enfriar, se abre la entrada de aire hacia la cámara de vacío, se retira la cámara de vacío y se extrae el sustrato del portasustrato. El sustrato se almacena para su tratamiento en un lugar apropiado. Como último paso, se cierra la cámara de vacío o, si se continúa el trabajo, se realiza nuevamente todos los pasos ya mencionados.
- En la Figura 35, se grafica el sistema para la síntesis de películas delgadas de PZT, mientras que en la Figura 36 se presenta la máquina de *sputtering* de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería con todos sus componentes.

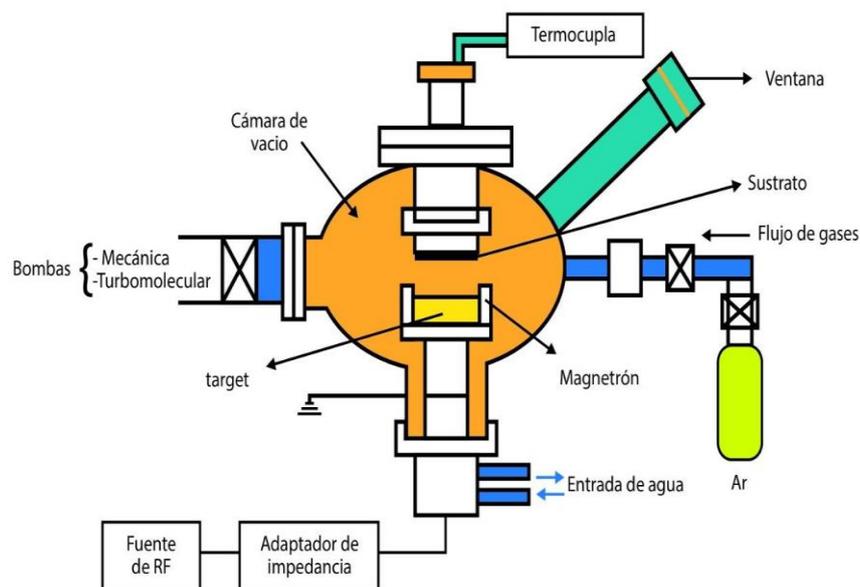


Figura 35. Sistema de magnetrón *sputtering* de manera gráfica

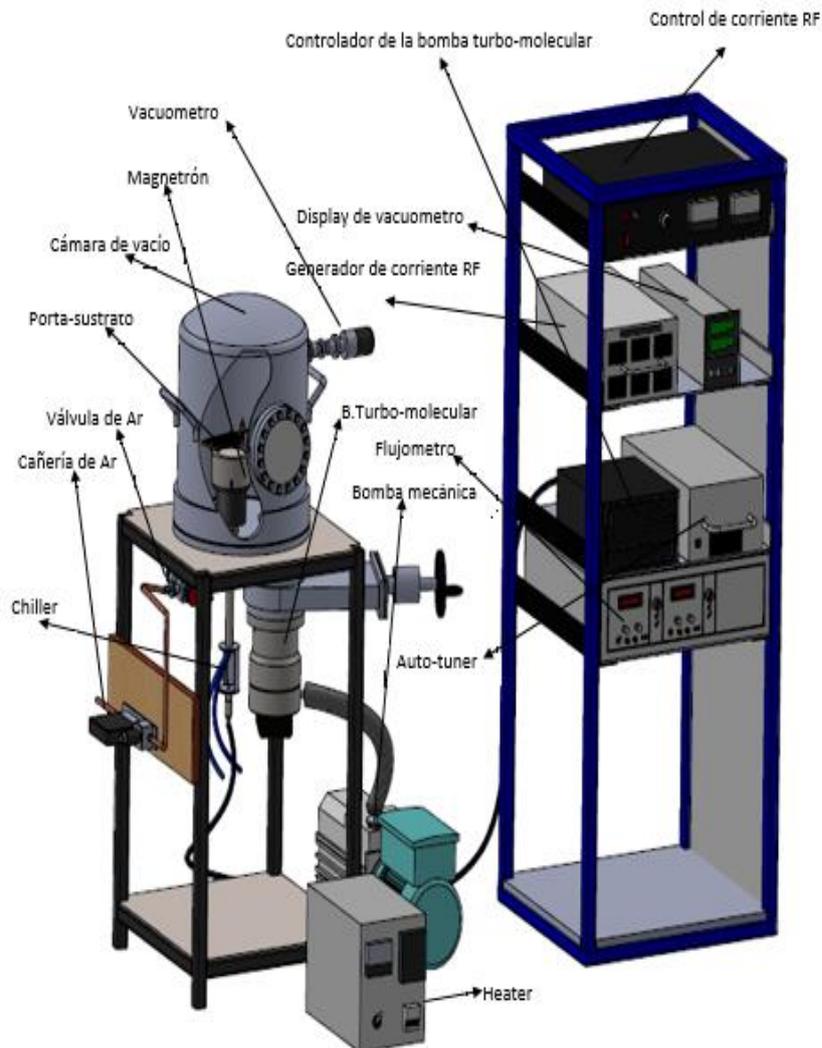


Figura 36. Representación gráfica de la máquina de sputtering con todos sus componentes. El mismo se encuentra en la Facultad de Ciencias de la UNI que se utilizó para la síntesis de películas delgadas

4.2 TRATAMIENTO TÉRMICO

Los efectos del proceso de tratamiento térmico postdeposición sobre las películas depende principalmente de la composición de la película, de sus parámetros de procesamiento y de lo que se busca; sin embargo, los principales efectos son los siguientes:

- incremento de las propiedades cristalinas y del tamaño de grano,
- control de la estequiometría a través de la evaporación de algunos elementos,
- difusión de los precursores amorfos con la subsecuente formación de fase,
- suavización del estrés debido a una incompatibilidad de redes entre el sustrato y la película,
- modificación de la morfología de la superficie,

- incremento de la cristalinidad, según de la temperatura de tratamiento,
- afectación de la ligadura entre la película y el sustrato.

Para más detalles del efecto de la temperatura en la microestructura de la película, es recomendable revisar la sección de *sputtering*. La síntesis de películas delgadas de PZT generalmente requiere grandes temperaturas (ver el apartado teórico de diagrama de fases del PZT). La temperatura de deposición en el rango 100-350°C no mostró la fase perovskita deseada, por lo cual se requirió un tratamiento térmico postdeposición (en la tabla 4.2 se resume la variación de temperatura y el tiempo de tratamiento térmico para lograr la fase deseada).

El tratamiento térmico postdeposición se llevó a cabo en el Laboratorio de Óptica y Fotofónica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. El *homemade*-horno es un sistema de calentamiento resistivo a aire libre conectado a un sistema de control. La lectura de temperatura se realizó a través de una termocupla conectada al mismo control. A través del sistema de control, se programó la rampa de calentamiento, el número de ciclos, la temperatura de tratamiento, etc. En la Figura 37 se representa el horno en funcionamiento, así como el diseño del tratamiento térmico, que contempla tres segmentos de calentamiento: rampa de calentamiento, rampa de estabilización de la fase peroskita y la rampa de enfriamiento.

En la etapa de la rampa de estabilización de la fase peroskita, el tiempo de tratamiento térmico y la temperatura fue variable. Esta etapa estabilizó la fase ferroeléctrica del PZT a partir de la fase pyrocloro formada en la etapa de depositación. El proceso de calentamiento tuvo una velocidad de 5°C/*min*. Finalmente, la etapa de enfriamiento fue libre.

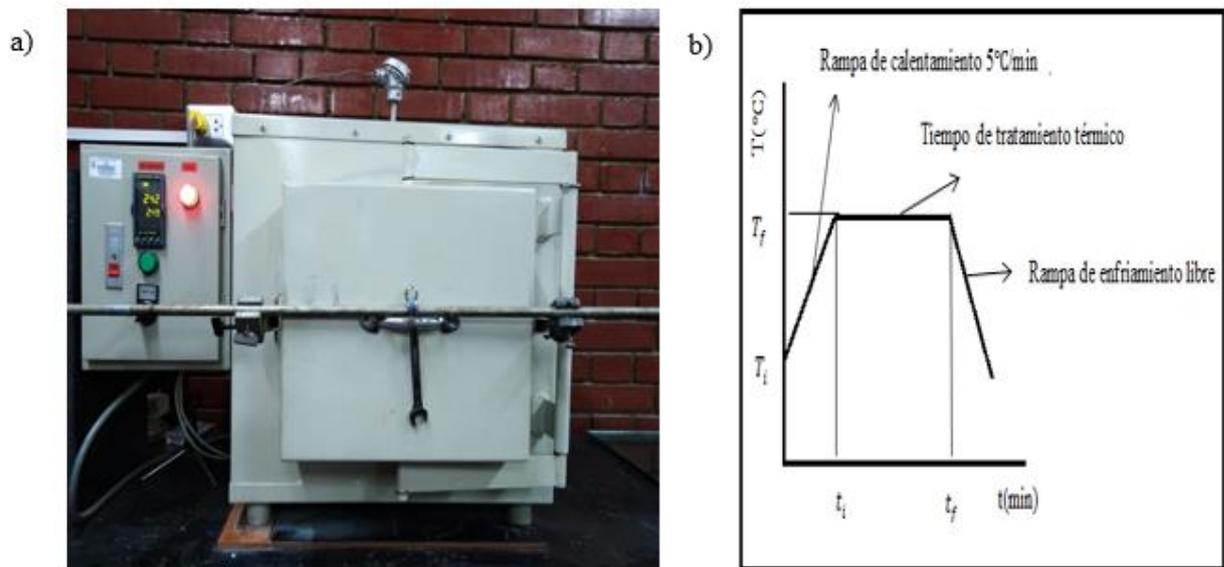


Figura 37. a) Horno para el tratamiento térmico de las películas amorfas de PZT, b) diseño del tratamiento térmico. El horno se encuentra en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la UNI, Área de Fotónica

4.3 PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN

Con el fin de sintetizar películas delgadas por el método de RF magnetron *sputtering*, se consideró el estricto manejo de los parámetros de deposición.

La síntesis de películas delgadas por la técnica de *sputtering* es sensible a los parámetros, que afectan la movilidad de los adátomos y, por tanto, a la microestructura de la película. En la tabla 2 se grafica los parámetros que se pueden manipular para optimizar la síntesis de películas de PZT: composición del target, temperatura de deposición, potencia de trabajo RF y la presión de trabajo.

Tabla 2

Parámetros de deposición para la síntesis de películas delgadas de PZT

Parámetros	Unidades
Presión de base	mbar
Presión de sputtering	mbar
Potencia RF	W
Gas de sputtering	Ar (99.99% puro)
Temperatura de sustrato	°C
Temperatura de tratamiento térmico	°C
Distancia target sustrato	cm
Flujo de argón	sccm
Tiempo de deposición	minutos
Tiempo de tratamiento térmico	minutos
Tipo de sustrato	TiN/Si o Si

4.3.1 Condiciones de síntesis de películas delgadas de TiN/Ti sobre sustrato de silicio (Si)

Para el análisis ferroeléctrico, se sintetizó películas delgadas de TiN/Ti sobre sustratos de silicio. Todo el proceso se realizó en un ambiente de *sputtering dc* reactivo.

Para la síntesis de electrodos de TiN sobre sustratos de silicio Si, primero se depositó una delgada película de titanio Ti sobre silicio Si durante dos minutos. Este proceso sirvió para que la película delgada de TiN se adhiriera mejor al sustrato de silicio Si. En la Tabla 3, se presenta las condiciones de deposición de la película de TiN/Ti sobre sustratos de silicio

Tabla 3

Valores de deposición para síntesis de películas delgadas de TiN/Ti sobre sustrato de silicio (Si)

Parámetros	valores
Presión de base	6.0×10^{-6} mbar
Presión parcial de N	1.9×10^{-4} mbar
Presión parcial de Ar	4.0×10^{-3} mbar
Presión de sputtering	4.1×10^{-3} mbar
Corriente	
Voltaje	
Gas de sputtering	Ar (99.99% puro)
Temperatura de sustrato	400°C
Distancia target sustrato	10 cm
Tiempo de deposición	10-15 minutos
Tipo de sustrato	Silicio

4.3.2 Condiciones de deposición de películas de PZT sobre sustratos de nitruro de titanio (TiN/Ti/Si) para diferentes temperaturas

Con el objetivo de determinar la temperatura óptima de deposición de las películas delgadas de PZT, se estableció parámetros fijos arbitrarios de deposición, a excepción de la temperatura sustrato (varió desde 100 a 500°C).

Los parámetros fijos arbitrarios se seleccionan en función de criterios teóricos y referencias de diversos artículos. Por ejemplo, la presión de fondo debe de estar en el orden $<1.3 \times 10^{-5}$ mbar. Esta presión determina que las películas de PZT no estén contaminadas, etc. La tabla 4 muestra las condiciones de deposición que optimizan la temperatura del sustrato.

Tabla 4

Parámetros de deposición para la síntesis de películas de PZT con variación de temperatura de sustrato.

Parámetros	valores	M1 M2 M3 M4
Presión de base	1.1×10^{-5} mbar	
Presión de sputtering	2.3×10^{-3} mbar	
Potencia RF	80 W	
Gas de sputtering	Ar (99.99 % puro)	
Temperatura de sustrato		100°C-350°C-400°C-500°C
Distancia target sustrato	6 cm	
Flujo de argón	7 sccm	
Tiempo de deposición	180 minutos	
Tipo de sustrato	Nitruro de titanio (TiNi)	

4.3.3 Condiciones de síntesis de películas de PZT sobre sustratos de nitruro de titanio (TiN/Ti/Si) y su subsecuente temperatura de tratamiento térmico

Para la síntesis de películas delgadas de titanio circonato de plomo ($\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) (PZT) con estructura peroskita, se tiene dos vías: 1) se sintetiza la película delgada de PZT a temperaturas mayores de 600°C, 2) se sintetiza la película de PZT a temperatura menores a 500 °C para luego llevarla a un proceso de tratamiento térmico a temperaturas mayor de 600°C. En la tabla 4, se muestra los parámetros de deposición en un rango de temperatura 100 – 500 °C. De este rango, se seleccionó 350 °C para los procesos siguientes de deposición. En la tabla 5, se muestran valores de los parámetros de deposición de películas delgadas de PZT con la subsecuente temperatura de tratamiento térmico, que varía de 600 hasta 700 °C.

Tabla 5.

Parámetros de deposición para la síntesis de películas de PZT a diferentes temperaturas y tiempo de tratamiento térmico post deposición. Todas las muestras fueron sintetizadas a 350 °C

Parámetros	Valores	M5 M6 M7 M8
Presión de base	1.1×10^{-5} mbar	
Presión de sputtering	2.3×10^{-3} mbar	
Potencia RF	80 W	
Gas de sputtering	Ar(99.99% puro)	
Temperatura de sustrato	350°C	
Distancia target sustrato	6 cm	
Flujo de argón	7 sccm	
Tiempo de deposición	180 minutos	
Tipo de sustrato	Nitruro de titanio (TiNi)	
Temperatura de tratamiento térmico		600°C-650°C-650°C-700°C

Nota. Diferencia entre la muestra M6 y M7 es el tiempo de tratamiento térmico

4.3.4 Condiciones de deposición de películas de PZT sobre sustratos de nitruro de titanio (TiN/Ti/Si) con variación de la potencia RF

Para el proceso de optimización de la síntesis de las películas delgadas de PZT, se experimenta con el rango de valores de los parámetros más importantes (presión de fondo, presión de trabajo —relacionada con la energía cinética de las partículas arribando sobre el sustrato—, potencia —vinculada con la razón de deposición—, naturaleza química del target, etc.). La potencia se relaciona íntimamente con la razón de deposición, ya que a mayor potencia, los iones impactantes adquieren mayor velocidad, y el sputtering yield se incrementará. Esto conlleva a un crecimiento de la película mayor respecto de una potencia baja. Por otro lado, dado que el PZT es un material cerámico quebradizo, a potencias mayores de 100W, el target tiende a quebrarse, mientras que a potencias menores a 50W, la razón de crecimiento de la película es lento (se requiere mucho tiempo para crecer unos cuantos nanómetros). La Tabla 6 contiene los parámetros de deposición de las muestras M9 hasta las muestras M12 con una variación de la potencia desde 50 W hasta 80 W. De los experimentos anteriores, se estableció valores de la temperatura de deposición 350 °C y la temperatura de tratamiento térmico 650 °C/270 minutos (Tabla 4 y Tabla 5).

Tabla 6

Parámetros de deposición a diferentes potencias RF a la temperatura de deposición 350°C y la temperatura de tratamiento térmico 650 °C/270 minutos.

Parámetros	valores	M9 M10 M11 M12
Presión de base	1.1×10^{-5} mbar	
Presión de sputtering	2.3×10^{-3} mbar	
Potencia RF		50 W 60 W 70 W 80 W
Gas de sputtering	Ar (99.99%puro)	
Temperatura de sustrato	350°C	
Distancia target sustrato	6 cm	
Flujo de argón	7 sccm	
Tiempo de deposición	180 minutos	
Tipo de sustrato	Nitruro de titanio (<i>TiN</i>)	
Temperatura de tratamiento térmico		650°C/270minutos

4.3.5 Condiciones de deposición de películas de PZT sobre sustrato de silicio (Si) a diferentes presiones de trabajo

Uno de los parámetros muy importante para estabilizar la fase cristalina de cualquier película delgada es la presión de trabajo. En la Tabla 7, se presenta las condiciones en que fueron depositados las muestras M13, M14, M15, M16, M17 y M18. A partir las condiciones de deposición de las tablas 4, 5 y 6, se optimizó la temperatura de deposición (350 °C), la temperatura de tratamiento térmico postdeposición (650°C/3h) y la potencia RF (80 W). Bajo estas condiciones, se sintetizó películas delgadas a diferentes condiciones de presión de trabajo.

El sustrato utilizado fue silicio cristalino con orientación (111).

Tabla 7

Parámetros de deposición a diferentes presiones de trabajo sobre sustrato de silicio cristalino con orientación (111)

Parámetros	valores	M13-M14-M15- M16-M17-M18
Presión de base	1.1×10^{-5} mbar	
Presión de sputtering	$(1.9-5.8) \times 10^{-3}$ mbar	
Potencia RF	80W	
Gas de sputtering	Ar (99.99%puro)	
Temperatura de sustrato	350°C	
Distancia target sustrato	6 cm	
Flujo de argón		5 sccm-6s ccm-8 sccm-10 sccm-12 sccm-16 sccm
Tiempo de deposición	180 minutos	
Tipo de sustrato	Silicio (Si)	

4.3.6 Condiciones de deposición de películas de PZT sobre sustrato de nitruro de titanio (TiN/Ti/Si) a diferentes condiciones de presión de trabajo

Una de las propiedades más importantes del PZT es su propiedad ferroeléctrica. La Tabla 8 muestra las condiciones de deposición para la síntesis de películas delgadas de PZT sobre sustrato de nitruro de titanio (TiN), con parámetro de red $a = 4.25 \text{ \AA}$. El TiN se sintetizó primero sobre el sustrato de silicio. La tabla 3 presenta las condiciones de síntesis de TiN sobre sustratos de Silicio (Si). Se escogió el sustrato de TiN/Si para crecer películas de PZT porque el TiN sirvió como electrodo base, además es muy estable a altas temperaturas. Este electrodo de TiN se usa para determinar el carácter ferroeléctrico cuando se construyen capacitores metal/PZT/metal.

Tabla 8

Parámetros de deposición a diferentes presiones de trabajo sobre sustrato de nitruro de titanio (TiN), el cual sirve como electrodo base para el análisis ferroeléctrico

Parámetros	valores	M19-M20-M21- M22-M23-M24
Presión de base	1.1×10^{-5} mbar	
Presión de sputtering	$(1.8-5.9) \times 10^{-3}$ mbar	
Potencia RF	80W	
Gas de sputtering	Ar (99.99% puro)	
Temperatura de sustrato	350°C	
Distancia target sustrato	6 cm	
Flujo de argón		5 sccm-6 sccm-7 sccm-10 sccm-12 sccm-16 sccm
Tiempo de deposición	180 minutos	
Tipo de sustrato	Silicio (Si)	

4.4 ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y COMPOSICIONAL

Para el análisis morfológico, se aplicó la técnica de microscopio electrónico de barrido (SEM), que permite obtener imágenes de la superficie de la muestra a través del análisis de los electrones secundarios que emanan de la muestra. Para el procedimiento experimental se utilizó el equipo Regulus 8230 de marca HITACHI. Este equipo cuenta con un detector de espectroscopia de energía dispersa EDS para el análisis químico semicuantitativo de una muestra. El equipo se encuentra en las instalaciones de investigación en el campo de nanomateriales en la Universidad Nacional de Ingeniería (Figura 38).



Figura 38. Equipo Regulus 8230 de la marca HITACHI en las instalaciones de la Universidad Nacional de Ingeniería

4.5 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

En la caracterización de las fases se usó DRX (Figura 39) para estudiar la evolución estructural y cristalización de las películas delgadas. La marca del equipo de rayos X fue D8 ADVANCED BRUCKER, de geometría *bragg* brentano Theta-Theta (la muestra permanece fija, se mueve la fuente y el detector de rayos X).

Los patrones de difracción dependen de la estructura cristalina y de la longitud de onda utilizada (en nuestro caso la longitud de onda de los rayos incidentes fue $\lambda_{Cu-K\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$, con una variación de ángulo de 2θ de 10° a 80° cómo se verá en el difractograma, con un paso de 0.02° y un tiempo de 3 segundos por paso). El análisis de datos y la identificación de fases se llevó a cabo a partir de graficas de datos en Origin, la medición de ángulos, en los cuales hay difracción constructiva (picos), y la comparación con las bases de datos de AMCS (American Mineralogist Crystal Structure DataBase), papers, y la base de datos de Fullprof.



Figura 39. Equipo de rayos X de la marca D8 ADVANCED BRUCKER en las instalaciones de la Universidad Nacional de Ingeniería

4.6 ANÁLISIS FERROELÉTRICO

Una forma de delimitar las propiedades ferroeléctricas de un material es determinar su curva de histéresis. Con ella se precisa la polarización de saturación, la polarización remanente y el campo coercitivo.

La caracterización macroscópica ferroeléctrica fue llevada a cabo en una configuración de capacitor de metal/ferroelectric/metal a temperatura de ambiente. Para los electrodos base se depositaron películas delgadas de TiN/Ti sobre sustratos de silicio (Figura. 40). El titanio es introducido para promover la adherencia entre Si y TiN. La síntesis de películas delgadas de PZT se practica sobre la película de TiN/Ti/Si (Figura 41-a). Después del proceso de tratamiento térmico postdeposición, se colocó un electrodo —de plata, de forma circular y 0.79cm^2 de área— sobre la película de PZT (Figura 41-b).

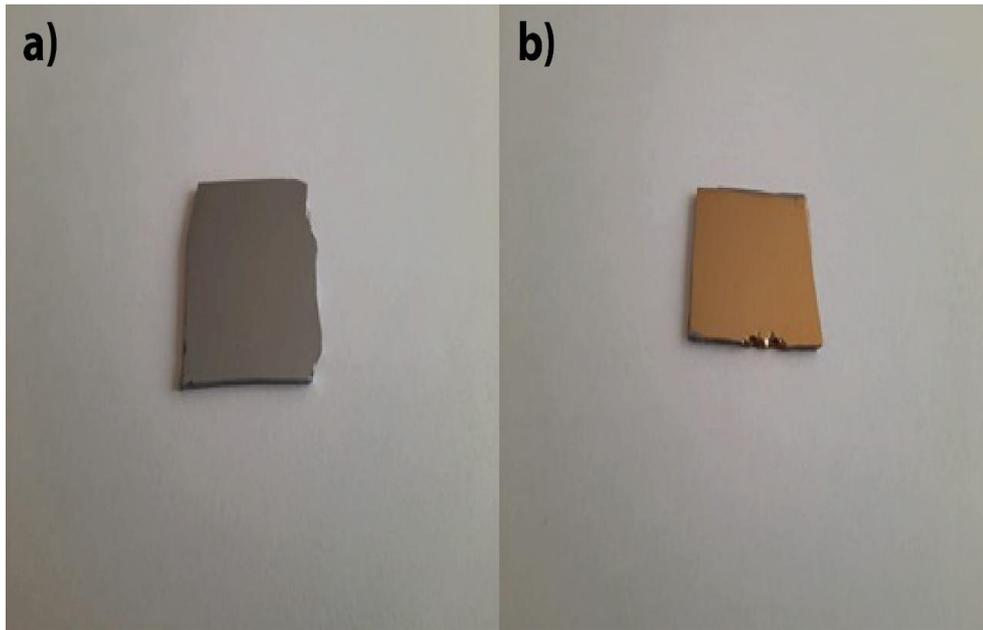


Figura 40. a) Muestra de sustrato de silicio, b) película delgada de TiN sobre Si.

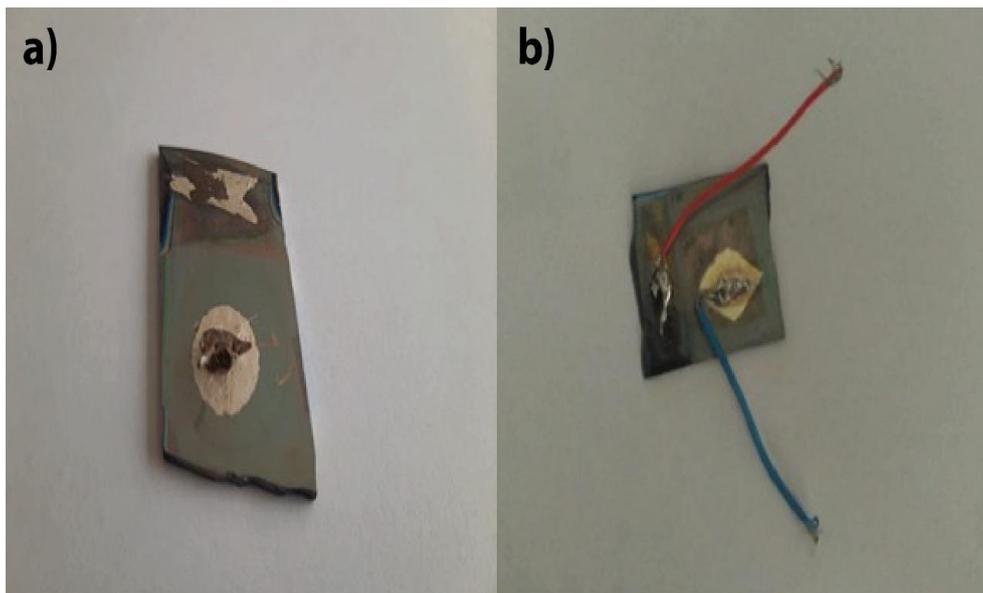


Figura 41. a) película de PZT sobre sustrato de NiT/Ti/Si, con electrodo de plata. En la parte b) se muestra el capacitor METAL/PZT/METAL

Para analizar el comportamiento macroscópico ferroeléctrico, se utilizó una estación de Sawyer-Tower, un generador de señal, y un osciloscopio. En la Figura 1 se esquematiza el sistema para medir curvas de histéresis. La estación de Sawyer-Tower es un sistema compuesto de dos capacitores (de prueba y de metal/ferroelectrico/metal). El generador de señal tiene un barrido de un rango de voltaje 1 mVpp – 24 Vpp, y se utilizó una señal senoidal. El osciloscopio se usa para detectar las señales de U_y y U_x .

A continuación, se detalla el mecanismo de funcionamiento de la estación de Sawyer-Tower en conjunto con el generador de señal y el osciloscopio para obtener curvas de histéresis ferroeléctricas.

1. Se prepara el sistema (Figura 42).
2. Se enciende el generador de señal (marca UNIT-7, modelo UTG9002C) con los siguientes datos técnicos:
 - AMPLITUD: Rango 1m Vpp a 24 Vpp. Exactitud $\pm 5\%$. Resolución 0,1 mV.
 - FRECUENCIA: Distancia 0,2 Hz – 10 MHz. Exactitud $\pm 1\%$. Resolución 1 MHz.
 - Para determinar con qué valores trabajar, se establece un valor de voltaje y se barre un rango de frecuencias y viceversa. En este último punto depende de la muestra a analizar, ya que las películas delgadas de PZT están sintetizadas a diferentes condiciones de deposición.
3. Como ya se vio en el apartado teórico, el voltaje a través del capacitor de prueba (U_y) debe de tomar su mínimo valor de modo que se considere el potencial a través del capacitor de PZT (U_x) igual al voltaje del generador de señal. El capacitor de prueba utilizado fue lineal con un sistema de switch rotatorio. Los valores de los capacitores C(F) fueron 0.01 μ F, 0.1 μ F, 0.47 μ F, y 1 μ F. En este trabajo se consideró óptimo trabajar con el capacitor de prueba de 0.47 μ F.
4. Las señales de voltaje a través del capacitor de prueba (U_y) y del capacitor de PZT (U_x) se acoplan al osciloscopio de la marca TEXTRONIC de serie MSO400B para medir las señales. En la Figura 43, se plasma la adquisición de señales y la respectiva curva de histéresis.
5. Como proceso final, los datos se extraen del osciloscopio en un USB para ser graficados mediante el programa ORIGIN y calcular los valores del campo coercitivo E_c , la polarización remanente P_r y la polarización de saturación P_s .
6. Los valores de campo coercitivo E_c y la polarización de saturación P_s se calculan para el campo coercitivo:
 - $E \left(\frac{\text{kV}}{\text{cm}} \right) = \frac{U_x \times 0.001}{t(\text{cm})}$,
 - donde t es el espesor del capacitor piezoeléctrico, y el valor de espesor de acuerdo con el análisis de cross-section es ≈ 975.60 nm.
 - La polarización remanente y de saturación se calcula del siguiente modo:

- $P \left(\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \right) = \frac{U_y \times 10^{-6} \times C(F)}{\text{Área}(\text{cm}^2)}$,
- donde el área del capacitor PZT es de $\approx 0.79 \text{ cm}^2$.

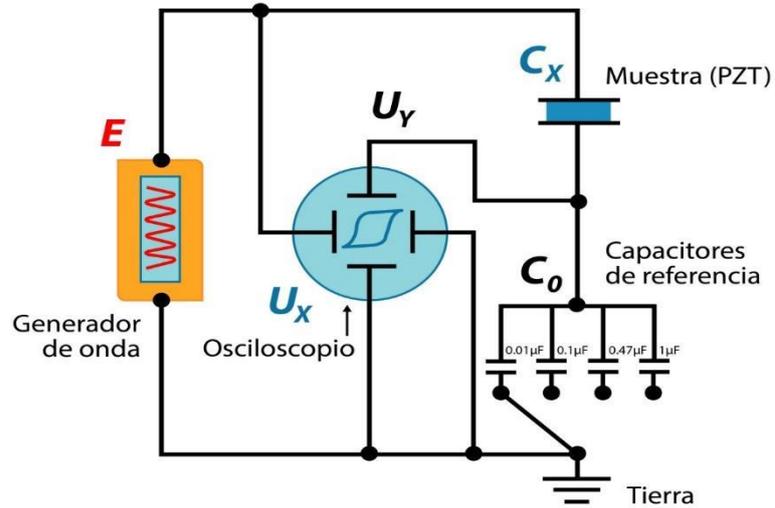


Figura 42. Diagrama de una estación Sawyer-Tower para medir curvas ferroeléctricas. Fuente: elaboración propia

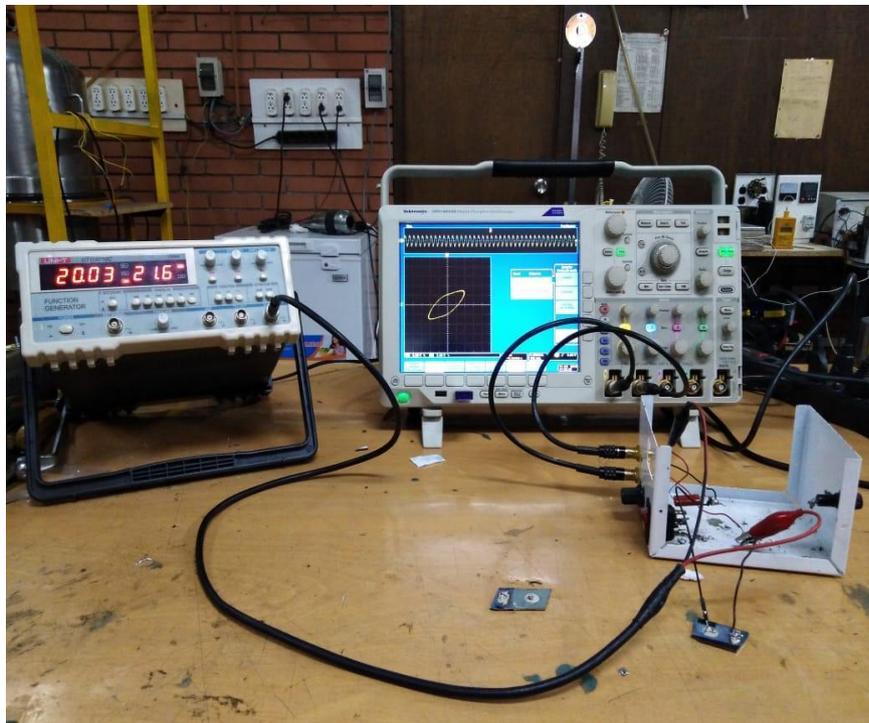


Figura 43. Medidas in situ para la obtención de curvas de histéresis en las película delgadas de PZT. Fuente: elaboración propia

CAPITULO V

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se discute y analiza los resultados de la síntesis de películas delgadas de PZT a diferentes condiciones de deposición. El análisis y discusión se realiza a nivel estructural, morfológico, composicional y ferroeléctrico.

5.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Se analiza la fase cristalina del PZT. Para el estudio de la evolución estructural se utilizó DRX en un equipo de rayos X marca D8 Advanced Brucker de geometría *bragg* Brentano theta-theta, con longitud de onda de los rayos incidentes de $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 1.54184 \text{ \AA}$, variación de ángulo de 2θ de 10° a 80° , paso de 0.02° y tiempo de 3 segundos por paso.

5.1.1 Análisis estructural en función de la temperatura

En la Figura 44, se presenta el patrón de difracción de rayos X de la película de PZT de la muestra M1 depositada sobre sustrato de Si a 100°C de temperatura. Se observó solo los picos característicos del sustrato de Si. A esta temperatura no hay suficiente movilidad de los adátamos para formar *clusters*; por lo tanto, la película de PZT se encuentra en fase amorfa. Este resultado concuerda con el trabajo de Kenyi (Uchino, *Ferroelectric Devices*, 2000), que reporta la fase amorfa a esa misma temperatura de deposición.

Con el fin de promover la cristalización de la fase peroskita, se incrementó paulatinamente la temperatura de deposición. Este incremento activó la migración superficial de los adátamos como ya se vio en el apartado teórico de películas delgadas (Wasa & Hayakawa, 1992). Por lo tanto, cuando se incrementó la temperatura de deposición a 350°C , el patrón difracción de rayos X de la muestra M2 (Figura 45) presentó un pico de la fase pyrocloro (Pr) en $2\theta = 29.15^\circ$ y dirección (222).

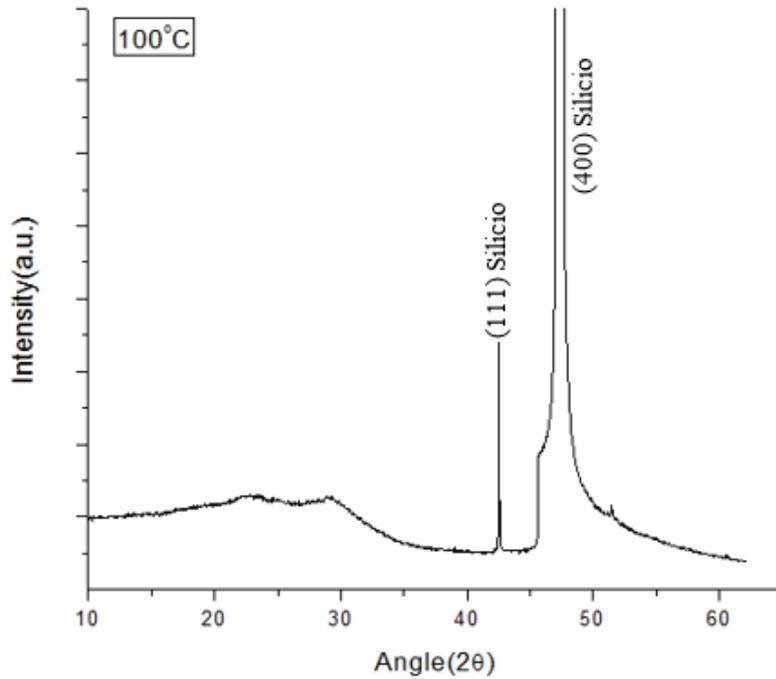


Figura 44. El Difractogramas de la película a 100 °C, donde se observa que esta muestra únicamente los picos del sustrato

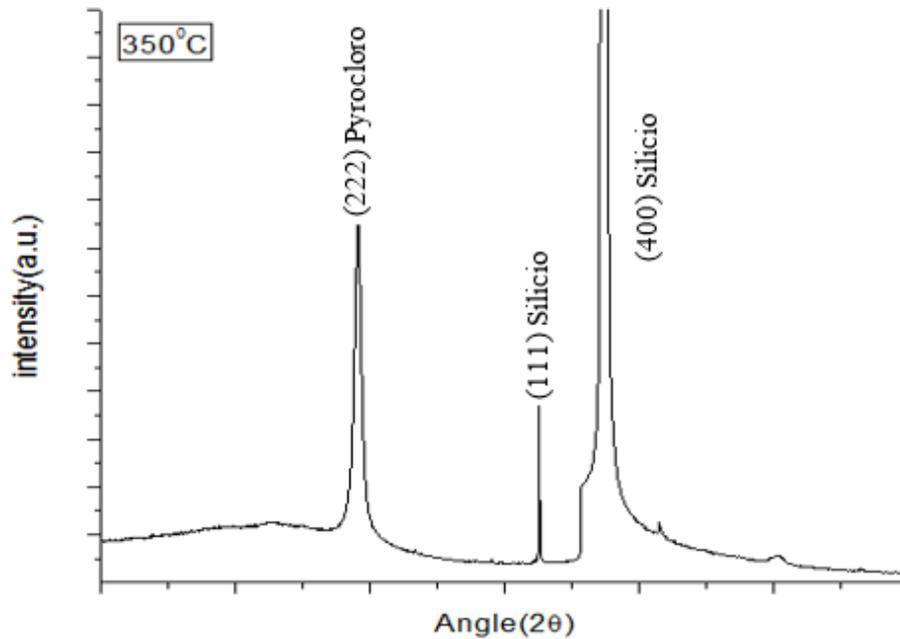


Figura 45. Difractograma del PZT a 350 °C donde se observa la fase pyrocloro en $2\theta = 29.15^\circ$

La aparición de la fase pyrocloro está relacionado al incremento de la temperatura ya que la temperatura activa la migración superficial de los adatomos. La fase pyrocloro es una fase metaestable porque después del tratamiento térmico post deposición tiende a desaparecer.

También se tiene que la fase pyrocloro esta caracterizado por una deficiencia de oxígeno (O_2) u exceso de plomo (Pb). Este pico característico de la fase pyrocloro es una fase encontrada en muchos trabajos de investigación como; bose et al. (2010), Frunza et al. (2011), Iljinas et al (2015).

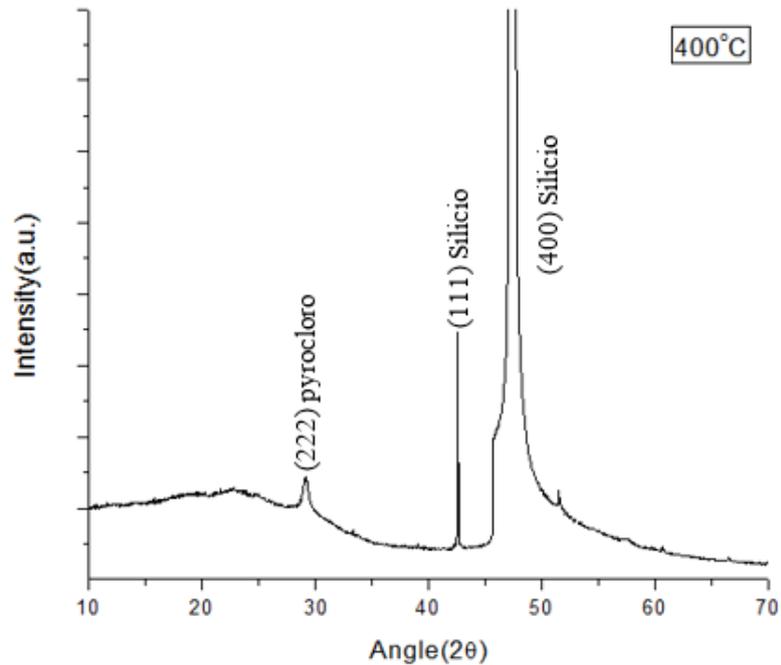


Figura 46. El Difractograma de la película de PZT a 400 °C

El análisis estructural de la película de PZT a 350 °C de temperatura solo evidenció la fase pyrocloro, por lo tanto, con el fin de promover la fase peroskita, se incrementó la temperatura del sustrato en las condiciones de deposición. No obstante, como se verifica en los difractogramas (figuras 46 y 47) de las muestras M3 y M4, a temperatura de deposición de 400 °C y 500 °C respectivamente, la fase pyrocloro (Pr) todavía es dominante. Por consiguiente, el análisis estructural evidencia que, al trabajar en condiciones de temperatura menores a 500 °C, la fase pyrocloro es dominante. Estos resultados concuerdan con los reportados por (Alexandra Iljinas et al) (P.H. Ansari & safari), (Kazuyoshi T suchi), (kazuyoshi & yasutomo), Y (Sangsub & Youngmin).

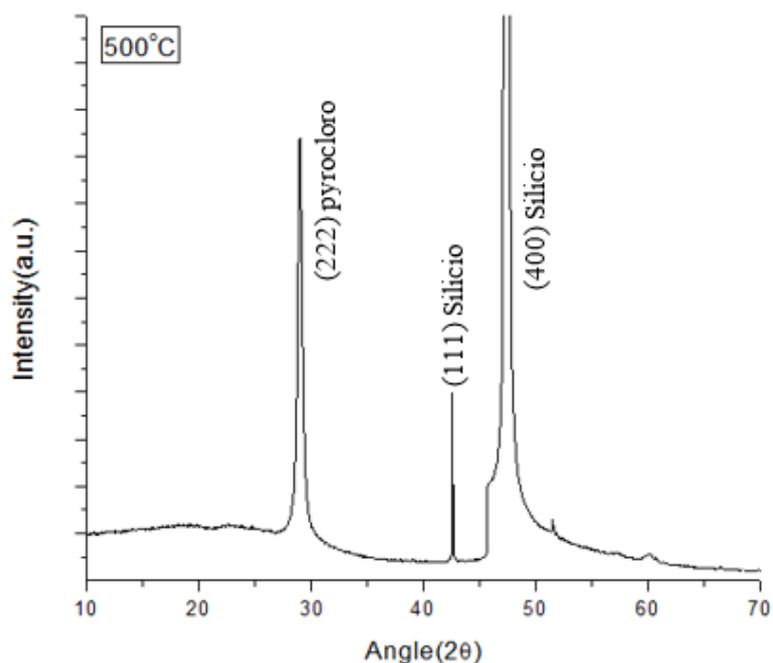


Figura 47. El Difractograma de la película de PZT, a 500°C, muestra solo picos característicos de la fase pyrocloro

Con el objetivo de estabilizar la estructura perovskita o remover la fase pyrocloro, tal como plantean los trabajos de (Bose et al., 2010) (Frunza, y otros, 2011) (Raluca frunza *et al.*), es necesario un tratamiento térmico post deposición. Las películas delgadas de PZT fueron llevadas a un tratamiento térmico post deposición a temperaturas mayorrrd a 600 °C en un horno resistivo con ambiente de aire.

Los trabajos de (Yamakawa et al., 1996), (Kanno et al., 1997), (Bose et al., 2010) y (Iljinas et al., 2015) plantean que la temperatura de tratamiento térmico postdeposición óptimas para obtener la fase del PZT está entre 600 y 700 °C . Del análisis de las muestras M1 hasta M2, los difractogramas evidencian que la fase pyrocloro está presente para temperaturas de sustrato menores a 500°C. Por lo tanto, se estimó considerar la temperatura de deposición de 350 °C como constante para la síntesis de las películas delgadas de PZT en los análisis posteriores.

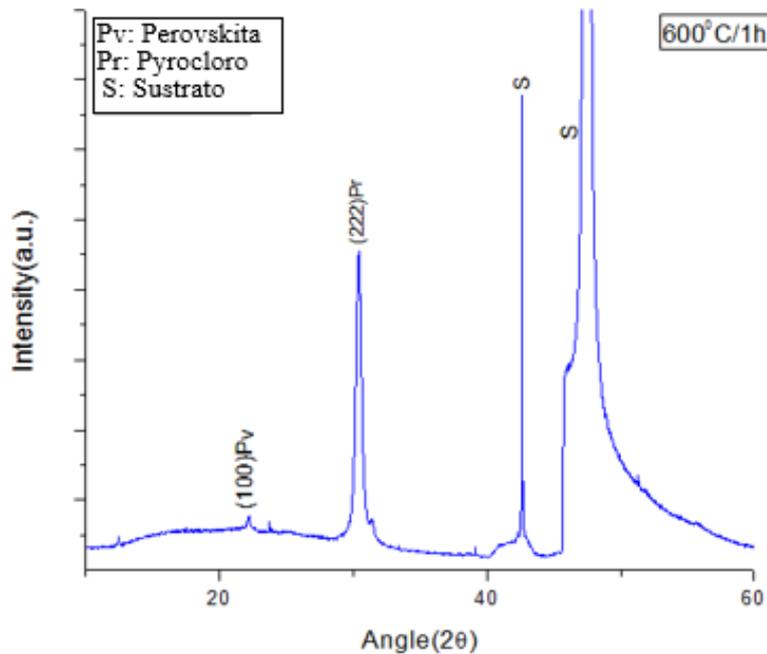


Figura 48. El Difractograma de la Película de PZT con tratamiento térmico a 600°C/1h

En la Figura 48, se grafica el difractograma de la película delgada M5 de PZT depositado a 350 °C a una temperatura de tratamiento térmico de 600 °C durante una hora. El difractograma todavía muestra la fase metaestable de pyrocloro (Pr) con exceso de plomo (Pb) y bajo contenido de oxígeno pronunciado en ($2\theta = 29.15^\circ$) con dirección en (222). El análisis de rayos X demostró una incipiente formación de la fase cristalina del PZT en $2\theta = 22.07^\circ$ con dirección (100). El resultado concordó con los de (P.H. Ansari & safari). Esta fase incipiente del PZT se debe a que el exceso de plomo característico de las películas delgadas depositadas a temperaturas menores a 500 °C *ha disminuido, pues la presión de vapor del plomo incrementa por encima de los 600 °C.*

En el difractograma de la muestra M5 (Figura 48), se evidencia que el tratamiento térmico de 600°C/1h no es suficiente para estabilizar la fase peroskita, por lo que se requirió incrementar el tiempo de tratamiento térmico. Así, se presenta el difractograma de la película delgada de PZT depositado sobre sustrato multicapa de TiN/Ti/Si a la temperatura de 350 °C con tratamiento térmico post-deposición a 650°C durante tres horas (Figura 49). Además, se verifica que el patrón de rayos X presenta picos característicos de la fase peroskita en $2\theta = 22.07^\circ, 31.24^\circ, 38.50^\circ$ con orientación (100), (110), y (111) respectivamente.

Estas fases son iniciales de la cristalización del PZT, que todavía manifiesta una fuerte presencia de la fase espuria del pyrocloro en $2\theta = 28.60^\circ$ y $2\theta = 29.57^\circ$ con orientación (311) y (222), respectivamente. Además, el pico característico del TiN en $2\theta = 36.57^\circ$ con dirección (222).

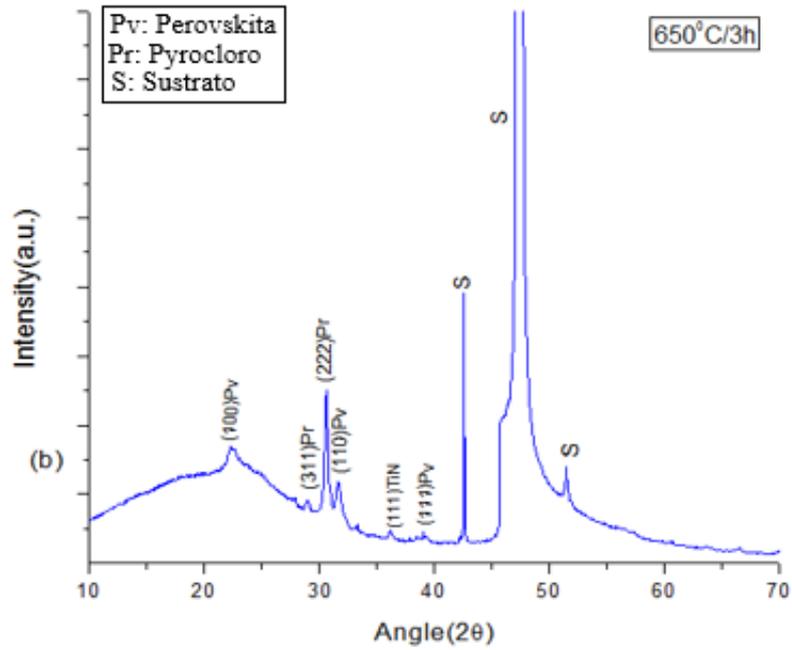


Figura 49. El Difractogramas de la Película de PZT con tratamiento térmico a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$

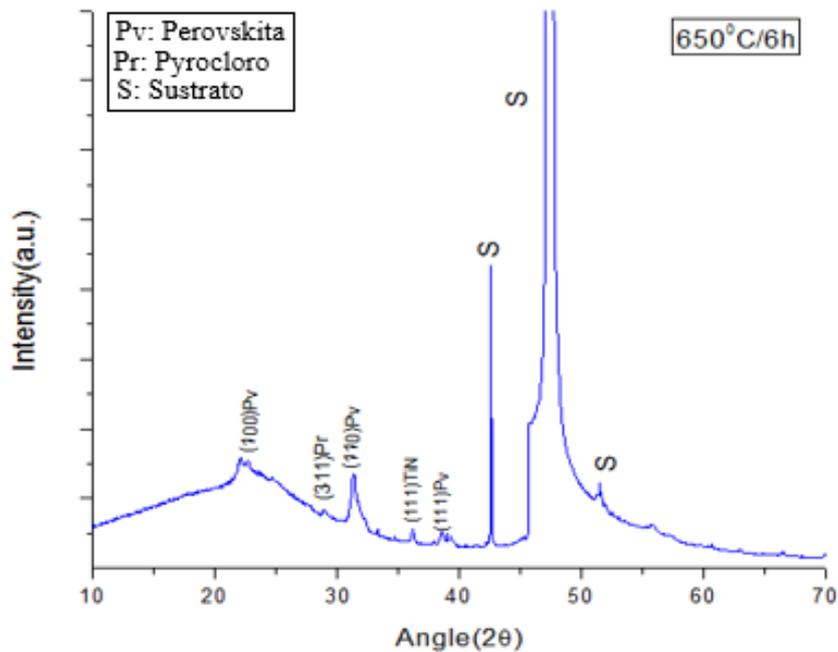


Figura 50. El Difractogramas de la Película de PZT con tratamiento térmico a $650^\circ\text{C}/6\text{h}$

En la Figura 50, se presenta el patrón de difracción de rayos X de la película delgada de PZT, muestra M7, a la temperatura de tratamiento térmico post deposición de 650°C/6h a las condiciones (Ver tabla 5 para detalles de las condiciones de deposición). Se evidencia el pico característico del electrodo sustrato TiN en $2\theta = 36.57^\circ$ con orientación (111). La fase espuria de pyrocloro en $2\theta = 28.60^\circ$ con orientación (311) todavía estuvo presente, no obstante, la intensidad fue muy tenue, pues la muestra —a temperaturas altas y durante 6 horas— volatizó el exceso de plomo considerablemente. En consecuencia, disminuyó la fase pyrocloro.

En el difractograma (Figura 50), además de picos característicos de la fase peroskita en $2\theta = 22.07^\circ, 31.24^\circ, 38.50^\circ$ con orientación (100), (110) y (111), respectivamente, se verifica una fuerte presencia de la fase cristalina del PZT, con preponderancia en la dirección (110). Esto se debe básicamente a que la muestra pasó mayor tiempo bajo tratamiento térmico, que posibilitó una mayor recristalización.

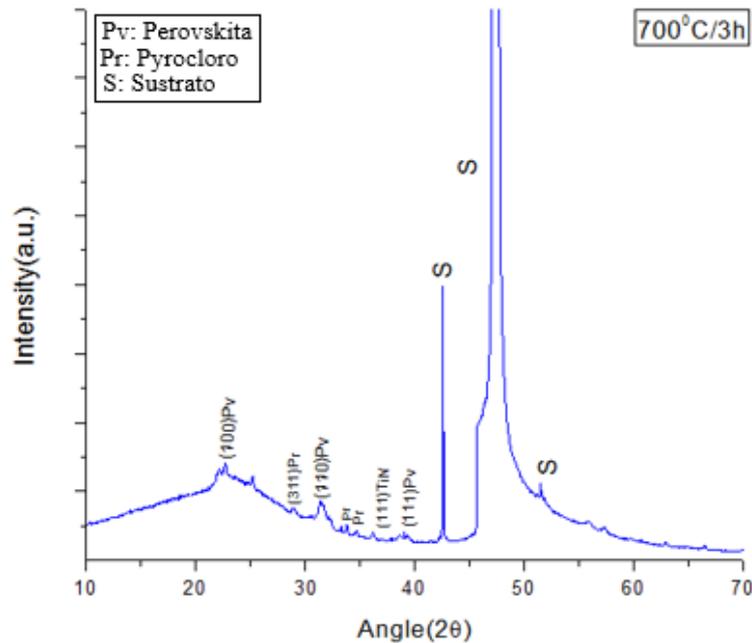


Figura 51. El Difractogramas de la Película de PZT con tratamiento térmico a 700°C/3h.

Finalmente, el difractograma en la Figura 51, grafica el tratamiento térmico postdeposición de 700°C/3h, así como el análisis de difracción de rayos X con picos característicos del PZT en $2\theta = 22.07^\circ, 31.24^\circ, 38.50^\circ$ y orientación (100), (110) y (111), respectivamente. Además, se evidencia una pequeña presencia de la fase peroskita en $2\theta = 28.60^\circ$ con

orientación. Así, el difractograma confirma una presencia dominante de la fase PZT, no obstante, la intensidad fue baja.

5.1.2 Análisis estructural en función de la potencia

En las figuras 52, 53, 54 y 55, se grafican difractogramas a diferentes potencias de descargas (Ver la tabla 6 para más detalles de las condiciones de deposición).

En la Figura 52, se verifica el patrón de difracción a una potencia de 50 W: el pico característico del TiN en $2\theta = 36.45^\circ$ con orientación (111), la fase pyrocloro $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ en $2\theta = 29.57^\circ$ con orientación (222) —esta fase se caracteriza por la deficiencia de oxígeno—, pero no hay indicios de una fase perovskita, por lo que se concluyó que la energía de potencia fue insuficiente para promover eficientemente la extracción de átomos de plomo, circonio, titanio y oxígeno del *target*.

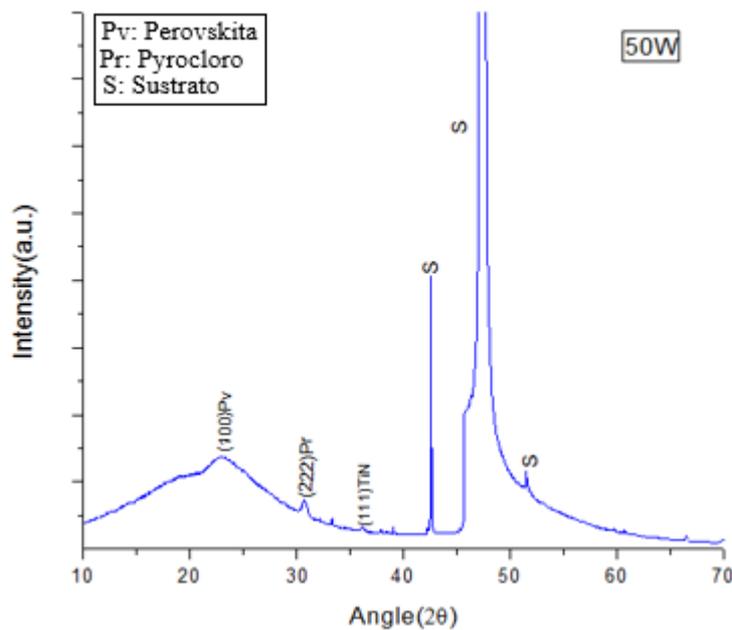


Figura 52. Difractogramas de la película de PZT con potencia de descarga de 50 W

Al incrementarse la potencia RF de 50 W a 60 W, el difractograma (Figura 53) presenta la fase del pyrocloro en $2\theta = 29.57^\circ$ con orientación (222), además del pico característico del TiN en $2\theta = 36.45^\circ$ con orientación (111).

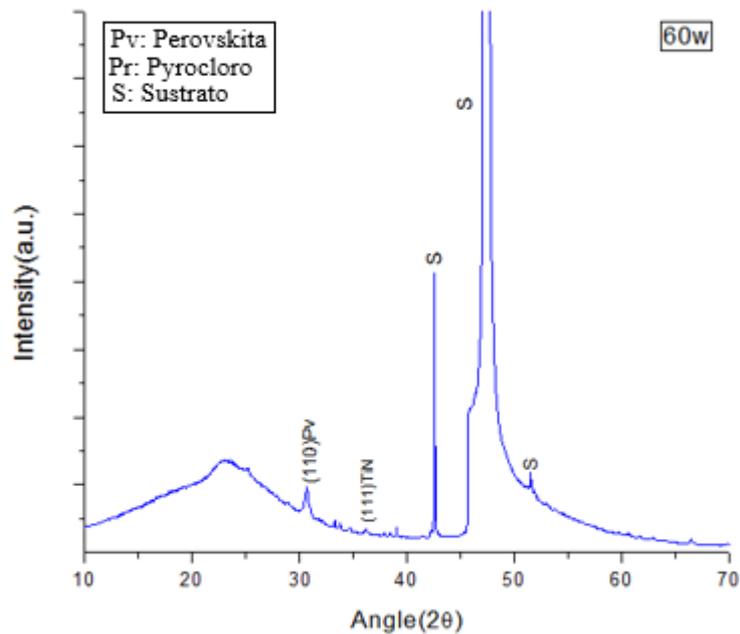


Figura 53. Difractograma de la película de PZT con potencia de descarga de 60 W

El pico de la fase pyrocloro fue más intenso en la película delgada sintetizada a una potencia de 60 W comparada con la película depositada a 50 W. No hay ninguna fase perovskita, por lo que se concluyó que la energía de potencia fue insuficiente para promover eficientemente la extracción de átomos de plomo, circonio, titanio y oxígeno del *target*.

En la Figura 54, se grafica el patrón de difracción de rayos X de la película delgada de PZT depositado a 350°C con tratamiento térmico post-deposición a 650°C/3h a una potencia de 70 W. Se presenta el pico característico del TiN en $2\theta = 36.45^\circ$ con orientación (111), así como picos característicos de la fase perovskita en $2\theta = 22.07^\circ, 31.24^\circ, 38.50^\circ$ con orientación (100), (110), y (111), respectivamente. A esta potencia de trabajo de 70 W, la fase perovskita se estabilizó, posiblemente porque la energía de los iones y los electrones incrementaron, y, en consecuencia, también se incrementó la energía de partículas que arribaron al sustrato.

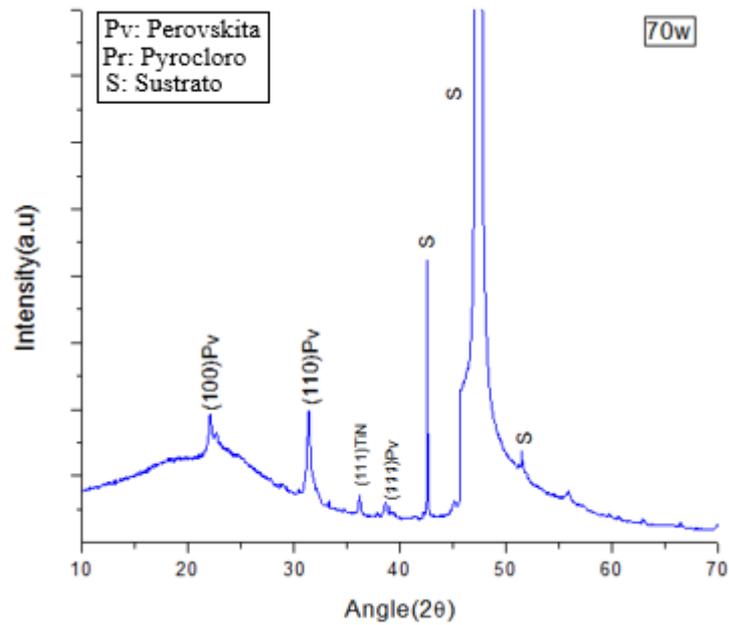


Figura 54. Difractograma de la película de PZT con potencia de descarga de 70 W

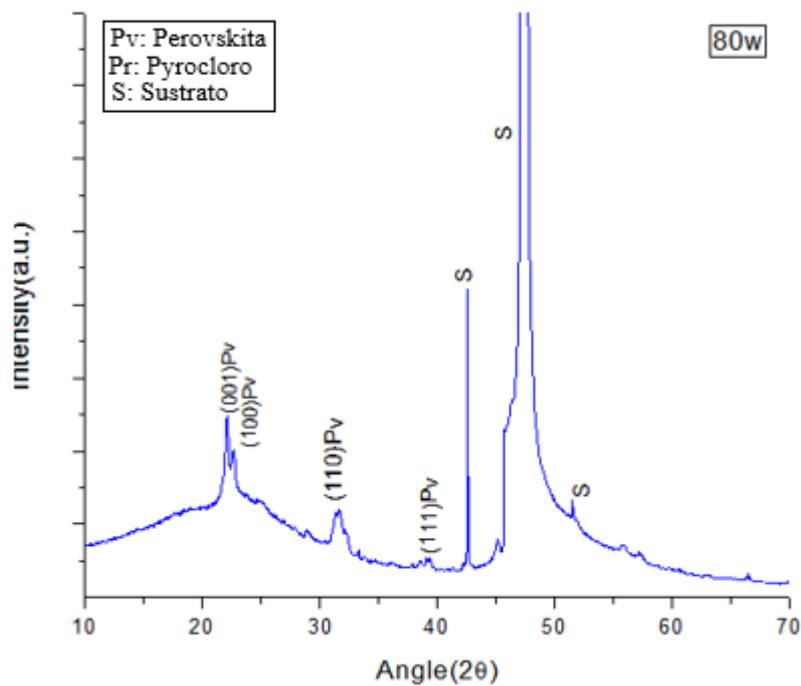


Figura 55. Difractograma de la película de PZT con potencia de descarga de 80 W

En la Figura 55, se presenta el patrón de difracción de rayos X de la película delgada depositada a una potencia RF de 80 W. Se evidencia picos característicos de la fase perovskita en $2\theta = 22.07^\circ, 31.24^\circ$ y 38.50° con orientación (100), (110), y (111), respectivamente; además, se grafica picos característicos del PZT más definidos. Los experimentos

demonstraron que, a mayores condiciones de potencia de trabajo, el *target* se quiebra, un fenómeno también reportado por otros autores.

5.1.3 Análisis estructural en función de la presión de trabajo

En este apartado se discute los resultados de las películas delgadas depositadas a diferentes condiciones de presión de trabajo.

5.1.3.1 Sustrato de silicio (Si)

En los difractogramas (figuras 56 a 60) se presenta los resultados del crecimiento de las películas delgadas bajo diferentes condiciones de presión de trabajo sobre sustratos de Si. De los análisis anteriores respecto a la influencia de la temperatura y potencia en el crecimiento de películas PZT, se estableció la potencia de trabajo a 80 W, y la temperatura de tratamiento térmico post deposición a 650°C/3h (Ver la Tabla 7 para más detalles de las condiciones de deposición).

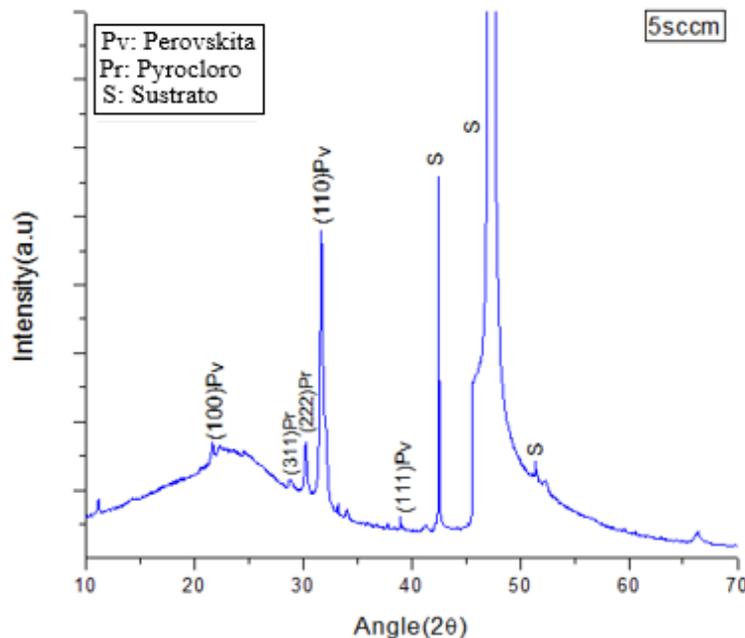


Figura 56. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 5 sccm

En la Figura 56, se grafica el espectro de rayos X de la película delgada de PZT bajo el flujo de presión de argón a 5 sccm. Se presenta picos de la fase pyrocloro con intensidad muy baja en $2\theta = 28.60^\circ$ y $2\theta = 29.57^\circ$ con orientación (311) y (222), respectivamente —el pico con orientación (222) es más intenso—, así como los picos característicos intensos de la fase perovskita $2\theta = 22.07^\circ$, 31.24° y 38.50° con orientación (100), (110), y (111), respectivamente. Se concluyó que, bajo las condiciones dadas de *sputtering*, hay una

tendencia óptima hacia el crecimiento de la fase cristalina del PZT y un crecimiento preferencial en la dirección de (110).

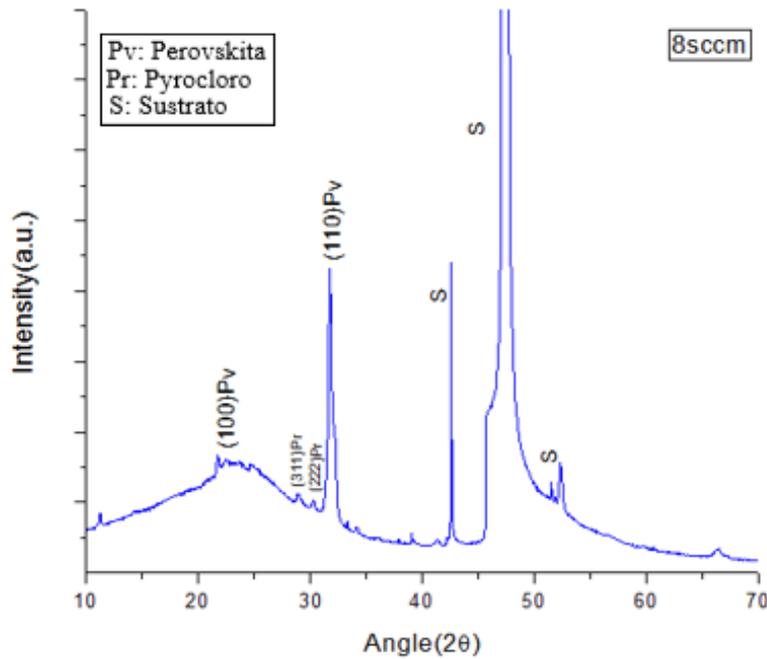


Figura 57. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 8 sccm

En la Figura 57, se grafica el espectro de la película de PZT a un flujo de presión de 8 sccm. Se verifica picos característicos del PZT en $2\theta = 22.07^\circ$ y 31.24° con orientación (100) y (110), respectivamente, así como la orientación preferencial en el plano (110). Bajo estas condiciones se concluyó que la película delgada de PZT fue casi monocristalina, y que el aumento en la presión de trabajo mejoró la cristalinidad de la película y disminuyó casi completamente la fase pyrocloro. Los picos de la fase pyrocloro fueron de baja intensidad en $2\theta = 28.60^\circ$ y $2\theta = 29.57^\circ$ con orientación (311) y (222), respectivamente.

El espectro de rayos X de la película delgada de PZT presentó un flujo de 10 sccm (Figura 58), los picos del PZT fueron característicos en $2\theta = 22.07^\circ$, 31.24° y 38.50° con orientación (100), (110), y (111) —la orientación preferencial del PZT ocurrió en el plano (110)—, además los picos de la fase pyrocloro evidenciaron menor intensidad en $2\theta = 28.60^\circ$, $2\theta = 29.57^\circ$ y $2\theta = 34.17^\circ$ con orientación (311), (222) y (400), respectivamente.

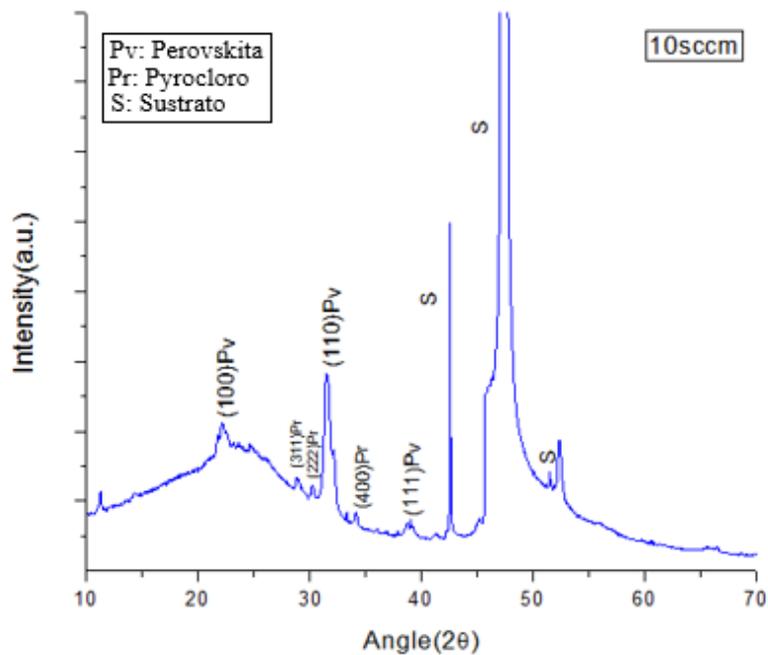


Figura 58. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 10 sccm.

En la Figura 59, se grafica el espectro de rayos X de la película delgada de PZT bajo el flujo de presión de argón a 12sccm: los picos de la fase pyrocloro tuvieron intensidad muy baja en $2\theta = 28.60^\circ$, $2\theta = 29.57^\circ$ y $2\theta = 34.17^\circ$ con orientación (311), (222) y (400), respectivamente; mientras que los picos de la fase peroskita fueron característicos ($2\theta = 22.06^\circ, 31.29^\circ$ y 38.50°) con orientación (100), (110), y (111), respectivamente. La fase peroskita fue predominante con orientación preferencial en el plano (110).

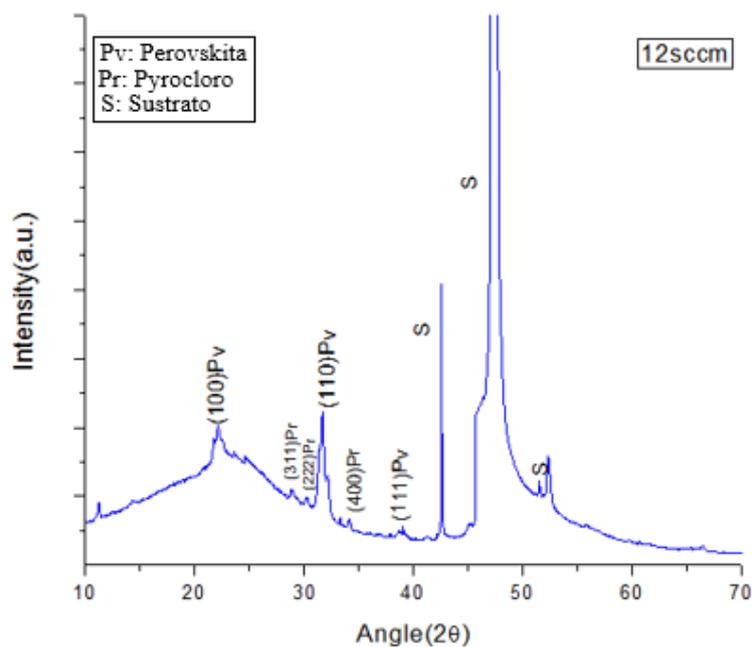


Figura 59. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 12 sccm.

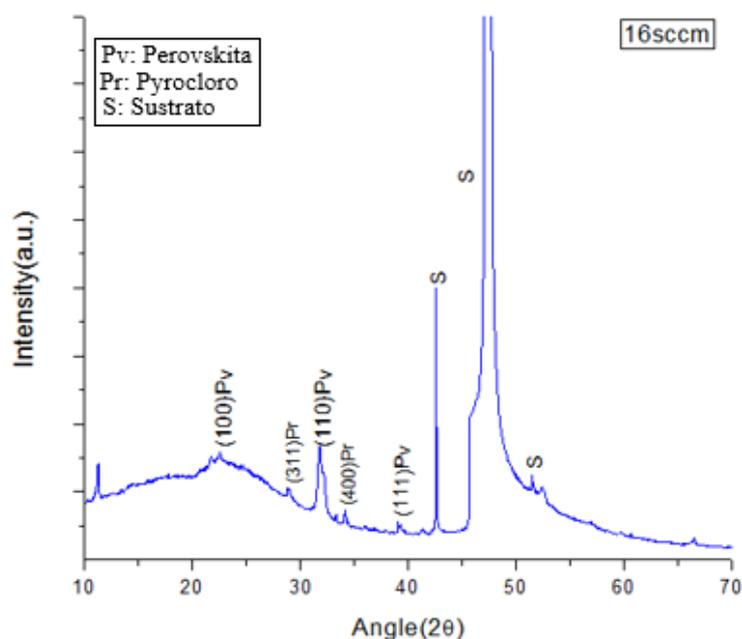


Figura 60. Difractograma de la película de PZT a un flujo de argón de 16 sccm

En la Figura 60, se muestra el difractograma de la película delgada de PZT bajo el flujo de presión de argón a 16sccm: los picos de la fase pyrocloro fueron de intensidad muy baja en $2\theta = 28.60^\circ$ y $2\theta = 34.17^\circ$ con orientación (311 y (400), respectivamente; además los picos característicos de la fase peroskita fueron $2\theta = 22.06^\circ$, 31.29° y 38.50° con orientación (100), (110), y (111), respectivamente. La fase peroskita tuvo una orientación preferencial en el plano (110).

5.1.3.2 Sustrato de nitruro titanio (TiN)

En el análisis ferroeléctrico se requirió capacitores de tipo metal/PZT/metal, para tal fin, se preparó películas delgadas de TiN/Ti sobre sustrato de silicio, luego se depositó la película delgada de PZT sobre el sustrato multicapa de TiN/Ti/Si (TiN actuó como electrodo base). La configuración de la película quedó del siguiente modo: PZT/TiN/Ti/Si. En las siguientes líneas se presenta el análisis de rayos X de la película de PZT sobre sustrato de TiN/Ti/Si.

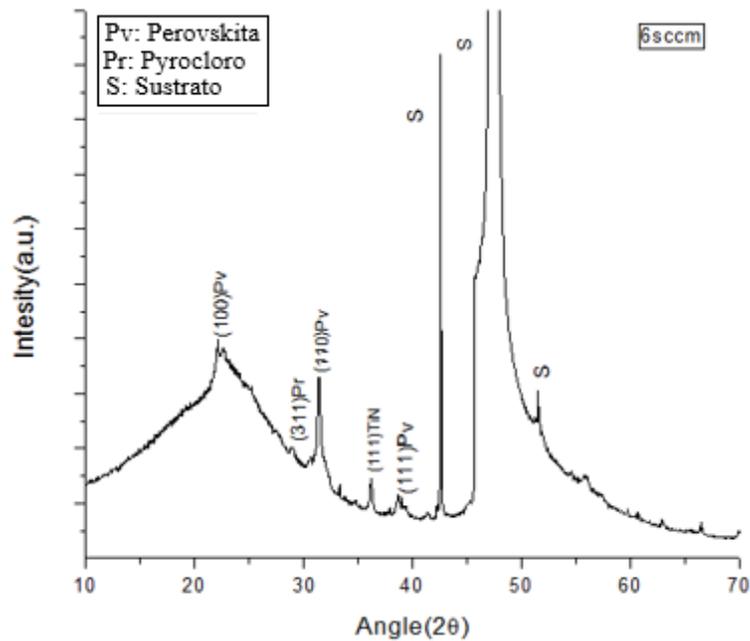


Figura 61. Difractograma de la película de PZT sobre sustrato de TiN a un flujo de argón de 6 sccm

En la Figura 61, se grafica el difractograma de la película delgada de PZT sobre sustrato de TiN bajo el flujo de presión de argón a 6 sccm: hay un pico muy tenue de la fase pyrocloro en $2\theta = 28.60^\circ$ y orientación (311), además de picos característicos de la fase peroskita $2\theta = 22.06^\circ, 31.29^\circ$ y 38.50° con orientación (100), (110) y (111), respectivamente. La fase peroskita tuvo una orientación preferencial en el plano (110).

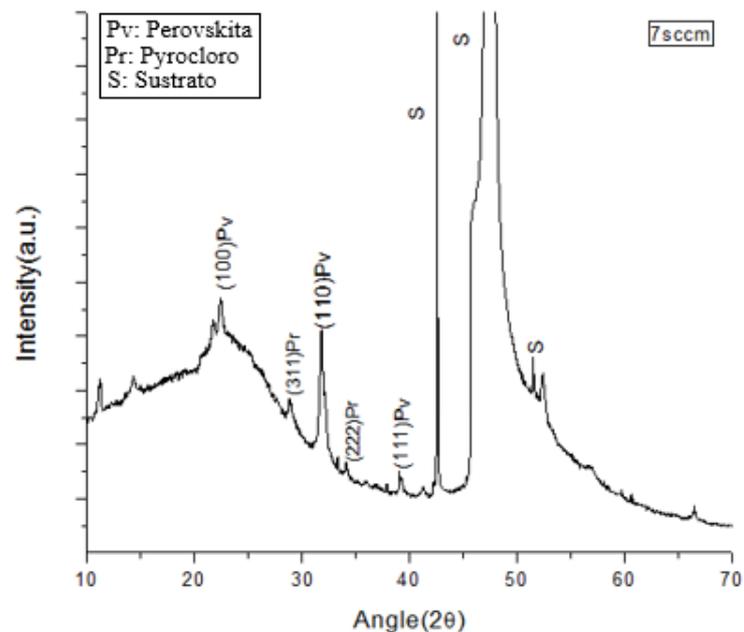


Figura 62. Difractograma de la película de PZT sobre sustrato de TiN a un flujo de argón de 7 sccm

En la Figura 62, se grafica el difractograma de la película delgada de PZT bajo el flujo de presión de argón a 16sccm: los picos de la fase pyrocloro tuvieron intensidad muy baja en $2\theta = 28.60^\circ$ y $2\theta = 34.17^\circ$ con orientación (311 y (400), respectivamente; además, los picos de la fase peroskita fueron característicos $2\theta = 22.06^\circ, 31.29^\circ$ y 38.50° con orientación (100), (110), y (111), respectivamente. La fase peroskita tuvo una orientación preferencial en el plano (110) y una tendencia hacia el estado monocristalino.

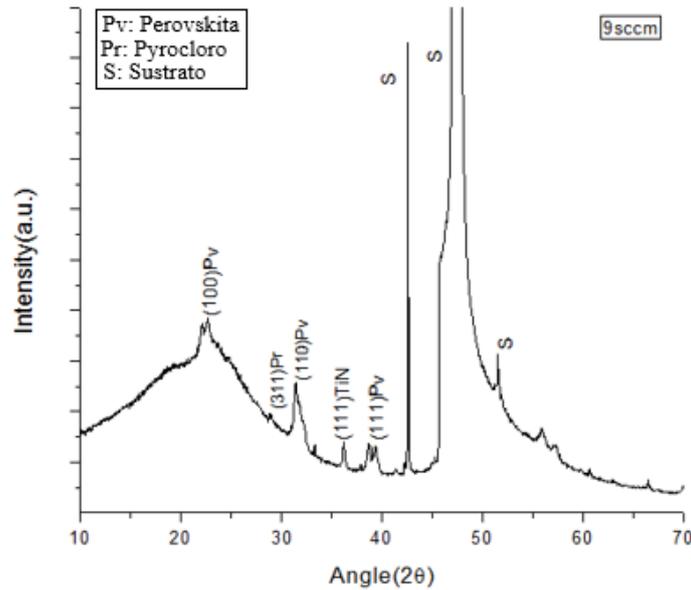


Figura 63. Difractograma de la película de PZT sobre sustrato de TiN a un flujo de argón de 9 sccm

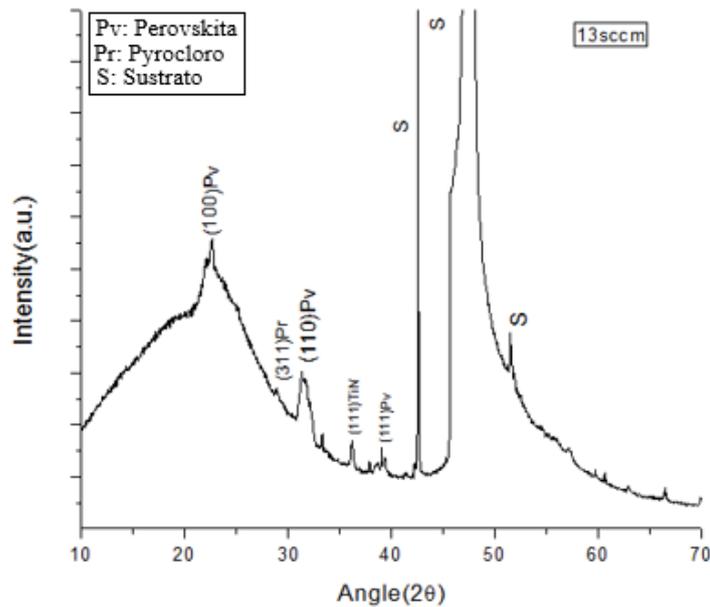


Figura 64. Difractograma de la película de PZT sobre sustrato de TiN a un flujo de argón de 13 sccm

En la Figura 63, se grafica el difractograma de la película delgada de PZT bajo el flujo de presión de argón a 9sccm: el pico de la fase pyrocloro tuvo intensidad muy baja en $2\theta = 28.60^\circ$ con orientación (311); además, los picos de la fase peroskita fueron característicos $2\theta = 22.06^\circ, 31.29^\circ$ y 38.50° con orientación (100), (110), y (111), respectivamente. La fase peroskita tuvo una orientación preferencial en el plano (110), mientras que el plano (111) se acentuó mejor en estas condiciones.

Finalmente, en la Figura 64 se grafica el difractograma de la película delgada de PZT bajo el flujo de presión de argón a 13 sccm: el pico de la fase pyrocloro tuvo intensidad muy baja en $2\theta = 28.50^\circ$ con orientación (311); además, los picos característicos de la fase peroskita fueron $2\theta = 22.06^\circ, 31.29^\circ$ y 38.50° con orientación (100), (110), y (111), respectivamente. La fase peroskita tuvo una orientación preferencial en el plano (110).

Del análisis de los diferentes espectros a diferentes condiciones de presión de trabajo, se concluyó que, a medida que incrementa la presión del flujo de argón, la intensidad de los picos de la fase pyrocloro disminuye. Por otro lado, el plano preferencial de la fase PZT (110) tendió a decrecer con el incremento del flujo de argón, mientras que el ancho del pico tendió a incrementar, una característica hacia un estado amorfo.

5.2 ANÁLISIS EDS

El análisis de EDS demostró que las películas delgadas del PZT solo tiene los componentes deseados: plomo, oxígeno, titanio y circonio (Figura 65), no obstante, también se encontró trazas de carbono —componente natural que se encuentra abundantemente en el ambiente. En la tabla 1, se grafica las concentraciones de masa normalizada de Ti, Zr, O y Pb para diferentes condiciones de flujo de argón de la película de PZT.

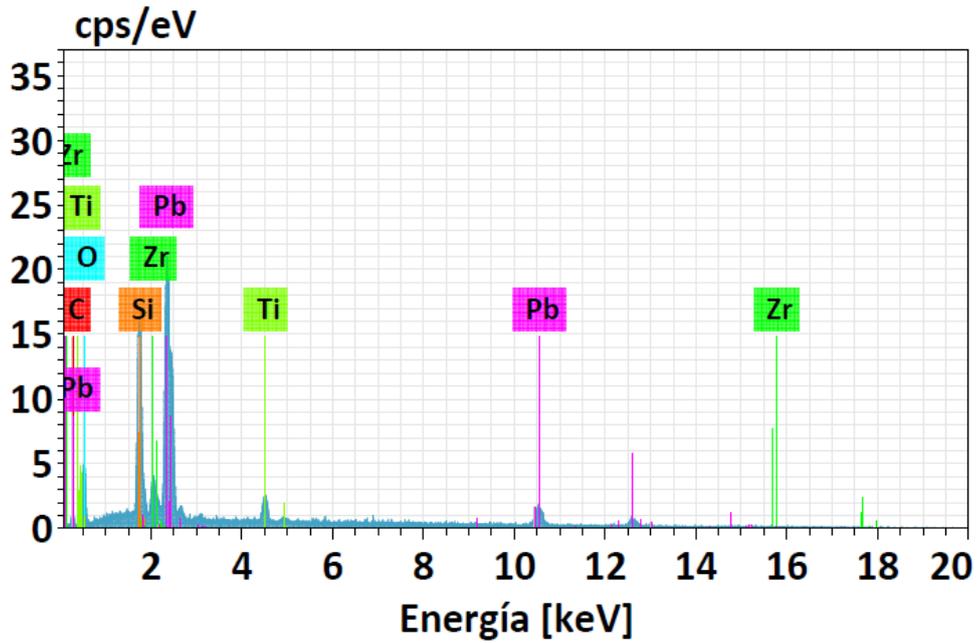
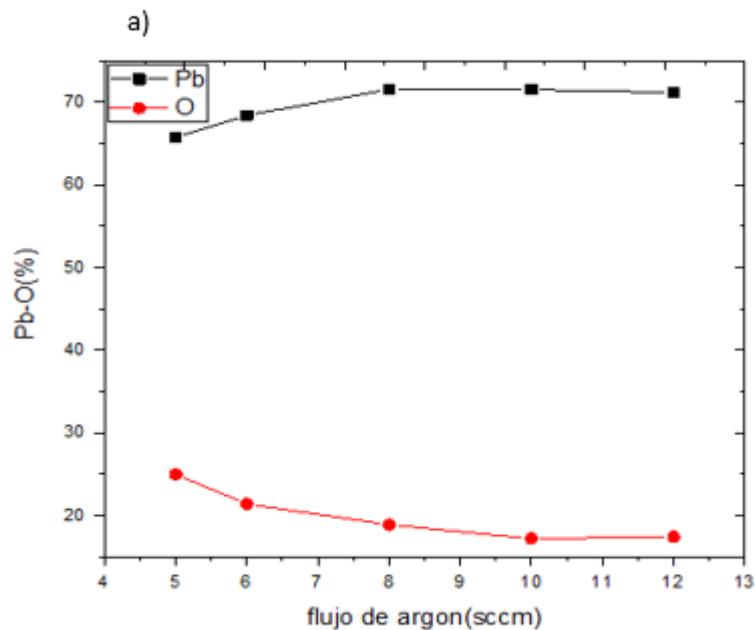


Figura 65. Espectro de EDS para la película de PZT donde se muestran solo los elementos característicos

A medida que se incrementó el flujo de argón, la concentración de O disminuyó y la concentración de plomo aumentó (Figura 1-b). Por otro lado, la razón de Pb/Zr (Figura 66-b) tendió a disminuir cuando incrementó el flujo de argón, con excepción de un flujo de 8sccm (la razón de concentración aumentó). Finalmente, la razón de Pb/Ti (Figura 66-b) tendió a disminuir a medida que incrementó el flujo de argón, con excepción de un flujo de 12 sccm (creció en esta razón de concentración).



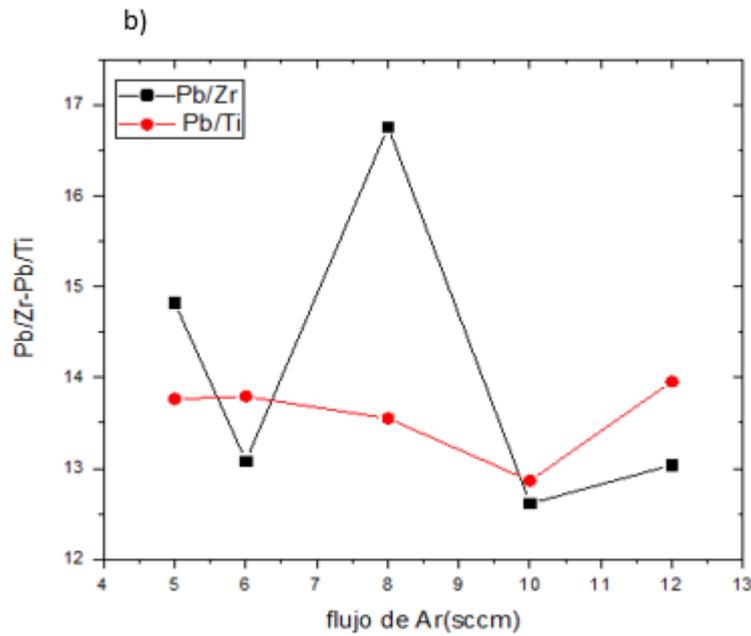


Figura 66. Concentración química del Zr, Ti, O y Pb para diferentes flujo de argón: a) Pb-O(%), b) Pb/Zr-Pb/Ti

Tabla 9

Valores de las concentraciones químicas para diferentes flujos de argón de la película de PZT.

Flujo de Ar	Pb	Zr	Ti	O	Zr.Ti	Zr+Ti
5sccm	65.8	4.44	4.78	24.97	48.17:51.84	9.22
6sccm	68.42	5.23	4.96	21.41	51.32:48.67	10.19
8sccm	71.55	4.27	5.28	18.89	44.71:55.29	9.55
10sccm	71.53	5.67	5.56	17.22	50.49:49.51	11.23
12sccm	71.19	5.46	5.1	17.45	51.70:48.29	10.56

5.3 ANÁLISIS SEM

Las microestructuras de las películas delgadas de PZT por RF-magnetron sputtering vía el método de microscopio electrónico de barrido SEM evidenció una superficie discontinua con estructura de burbuja y crack (Figura 67-a). El resultado es congruente con el trabajo de Raluca Frunza. Esta característica de la película impide la síntesis de electrodos sobre la

superficie. Los experimentos señalaron que los elementos metálicos se difunden hasta colisionar con el electrodo base. Por otro lado, se el *crosssection* de la película delgada de PZT (Figura 67-b); el espesor promedio para las condiciones de depositación (ver tabla 2) es de 975.25 nm.

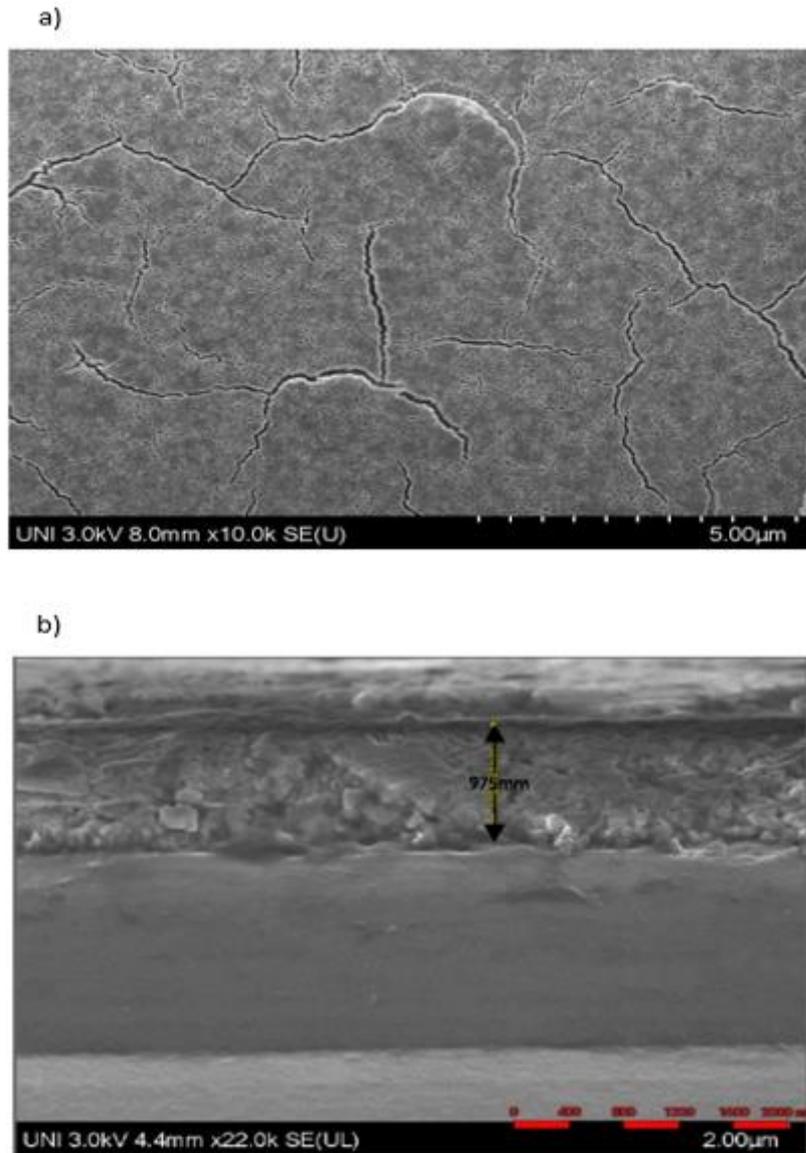


Figura 67. Micrográficas SEM de la película de PZT: a) morfología superficial, b) *cross-section*

5.4 ANÁLISIS FERROELÉCTRICO

5.4.1 Análisis ferroeléctrico para diferentes temperaturas de tratamiento térmico

En la Figura 68 (muestra M6), se grafica el comportamiento de la curva ferroeléctrica a un voltaje constante de 21.5 V y en un rango de frecuencia entre 3.2 Hz y 350 Hz de la película de PZT a una temperatura de tratamiento térmico de 600°C/3h. Entre 3.2 Hz y 30 Hz (Figura

68-a), el campo coercitivo E_c y la polarización remanente P_r dependió fuertemente de la frecuencia, incrementó la frecuencia, P_r y E_c .

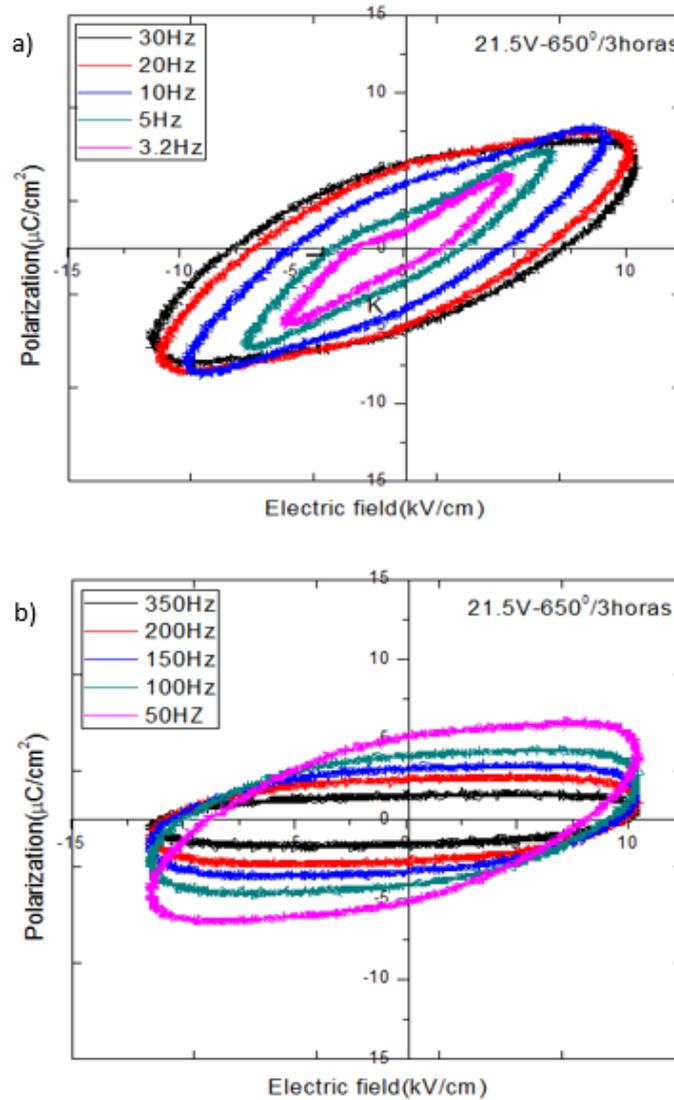


Figura 68. Comportamiento de la polarización remanente y el campo coercitivo del PZT a una temperatura de tratamiento térmico de $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ a un voltaje constante de 21.5 V y diferentes frecuencias: a) 3,2-30 Hz b) 50-350 Hz

Para frecuencias mayores a 50 Hz, el E_c no dependió fuertemente de la variación de la frecuencia, sino que en promedio es constante en el rango de 50-350 Hz (Figura 68-b), pero la P_r sí dependió fuertemente de la variación de la frecuencia, además, dentro del rango de 50-350 Hz se incrementó la frecuencia y disminuyó la P_r .

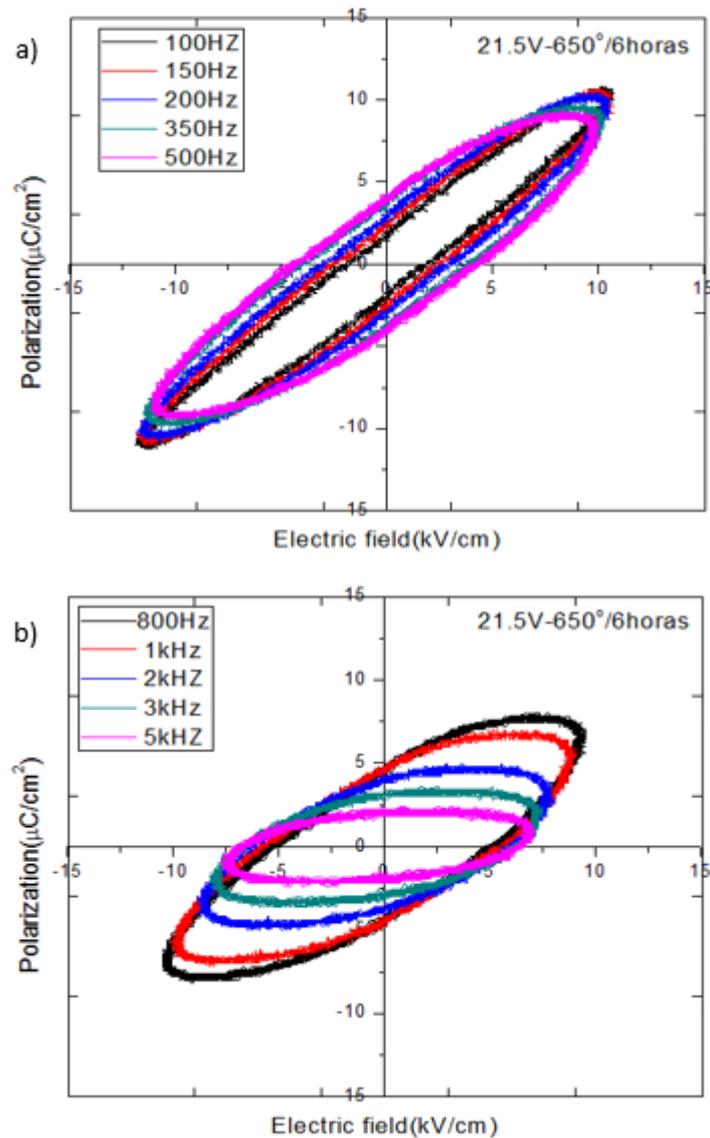


Figura 69. Comportamiento de la polarización remanente y el campo coercitivo del PZT a una temperatura de tratamiento térmico de 600°C/6h a un voltaje constante de 21.5 V y diferentes frecuencias: a) 100 -500 Hz b) 800-5 kHz

En la Figura 69 (muestra M7), se grafica el comportamiento ferroeléctrico del PZT a una temperatura de tratamiento térmico de 600°C/6h. La curva ferroeléctrica se analizó para frecuencias en el rango de 100 Hz a 5 kHz con voltaje de polarización constante 21.5V. En el rango de 100 Hz a 500 Hz (Figura 70-a), el E_c y la P_r no dependieron fuertemente de la variación de frecuencia; mientras que, en el rango de 800 Hz a 5 kHz, el campo coercitivo E_c prácticamente no dependió de la frecuencia, y la polarización remanente tendió a disminuir cuando aumentó la frecuencia. Las curvas ferroeléctricas en forma de elipse demostraron su naturaleza lineal.

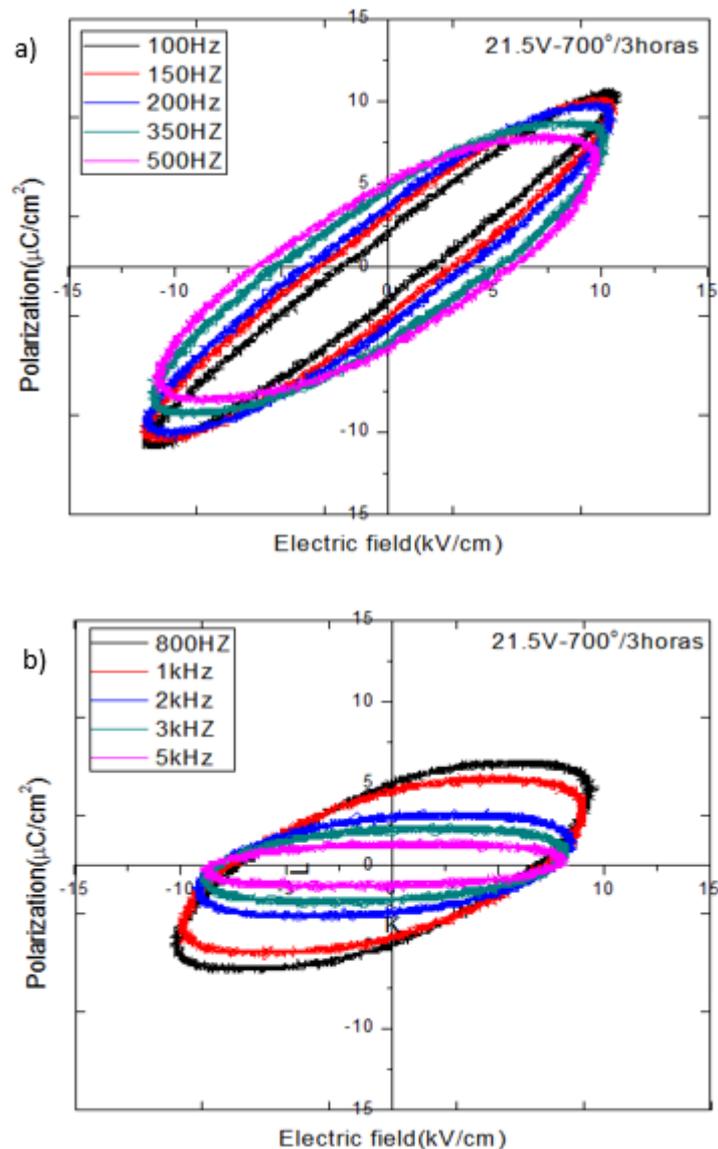


Figura 70. Comportamiento de la polarización remanente y el campo coercitivo del PZT a una temperatura de tratamiento térmico de 700°C/3h a un voltaje constante de 21.5 V y diferentes frecuencias: a) 100 -500 Hz b) 800-5 kHz

El comportamiento ferroeléctrico para diferentes frecuencias y voltaje de polarización constante 21.5 V de la muestra M8 se evidencia en la Figura 70. En el rango de frecuencia de 100-500 Hz (Figura 3-a), el campo coercitivo y la polarización remanente dependieron fuertemente de la frecuencia; mientras que, en el rango de 800 Hz y 5 kHz (Figura 3-b), el campo coercitivo prácticamente permaneció constante y la polarización remanente dependió fuertemente de la frecuencia. Este resultado fue similar al de la muestra M7; por lo tanto, del análisis ferroeléctrico se consideró que, al incrementarse el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico, el PZT tendió a perder sus propiedades ferroeléctricas, ya que las curvas mostraron un capacitor lineal de forma elíptica.

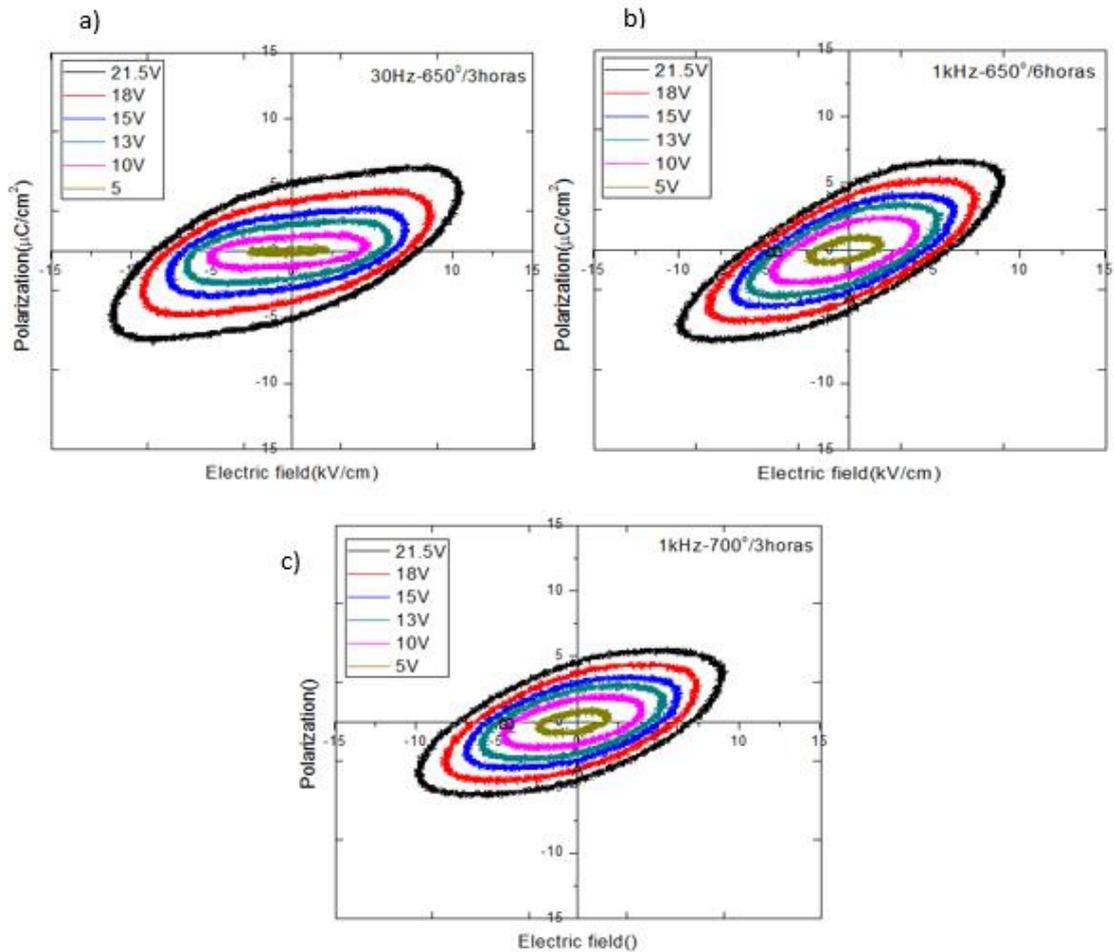


Figura 71. Comportamiento de la Polarización para diferentes voltajes de polarización aplicados entre 5 y 21.5 V para muestras con diferentes tratamientos térmicos: a) M6- 650°C/3 horas, b) M7- 650°C/6 horas, c) M8- 700°C/3 horas

En la Figura 71, se grafica el comportamiento de la curva ferroeléctrica de las muestras M6, M7 y M8 para diferentes voltajes de polarización a una frecuencia constante. En la muestra M6 (Figura 71-a), a una frecuencia constante de 30 Hz y a un voltaje de polarización en el rango de 5-21.5 V, la forma de la curva no varió sustancialmente; además, la polarización remanente y el campo coercitivo dependieron fuertemente del voltaje de polarización. Para la muestra M8 (Figura 71-b), la forma de la curva, a una frecuencia constante de 1 kHz y un rango voltaje de polarización entre 5-21.5 V, no varió. Finalmente, el análisis de la curva ferroeléctrica (Figura 71-c) para una frecuencia constante de 1 kHz y rango de voltaje de polarización entre 5-21.5 V evidenció que la forma de la curva permaneció constante y análogo a los demás resultados (E_c y P_r dependió fuertemente del voltaje de polarización).

5.4.2 Análisis ferroeléctrico para diferentes condiciones de presión de trabajo

En este apartado, se discute la influencia de la presión de plasma en el comportamiento de la curva de histéresis. Las condiciones de síntesis de películas delgadas de PZT se presentan ver en la tabla 8. En la Figura 5, se grafica el comportamiento ferroeléctrico de la película delgada a un flujo de argón de 6scc: en el rango de 3.2-30 Hz (Figura 72-a) y a un voltaje de polarización constante de 21.5 V, el campo coercitivo E_c y la polarización remanente P_r tuvieron una fuerte dependencia con la frecuencia. A medida que incrementó la frecuencia, incrementó el E_c y el P_r .

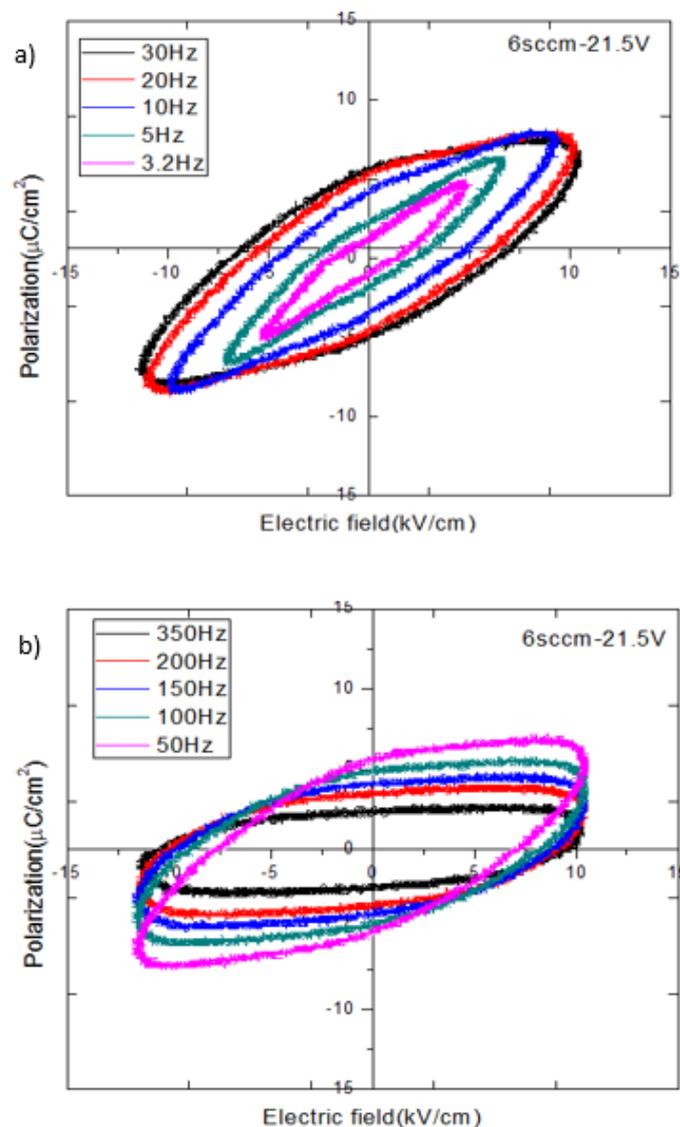


Figura 72. Curva de histéresis P-E a un voltaje de polarización constante de 21.5 V con variación de frecuencia a un flujo de 6sccm: a) 3.2-30Hz, b) 50-350 Hz

Para frecuencias en el rango de 50-350 Hz (Figura 72-b), Pr mantuvo fuerte dependencia con la frecuencia, no obstante, lo hizo de manera inversa: incrementó la frecuencia y disminuyó la polarización remanente. Finalmente, en el rango de 50-350Hz, el E_c permaneció casi constante. En la Tabla 10-a se grafica la máxima Pr de $3.38 \frac{\mu C}{cm^2}$ y el E_c es $98.70 \frac{kV}{cm}$.

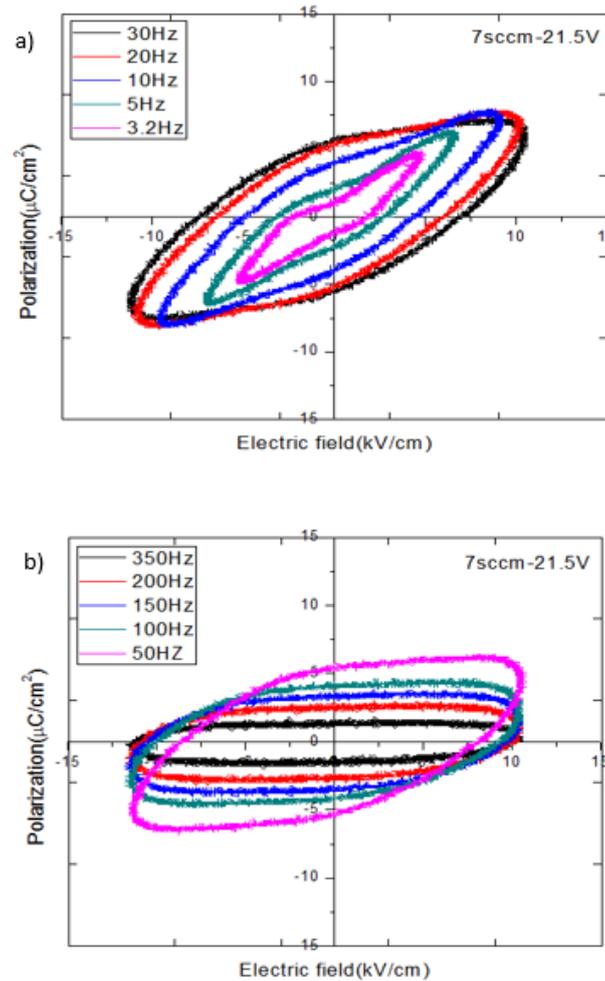


Figura 73. Curva de histéresis P-E a un voltaje de polarización constante de 21.5 V con variación de frecuencia a un flujo de 7sccm: a) 3.2-30Hz, b) 50-350 Hz

En la Figura 73, se grafica la curva de histéresis característica para la película del PZT a un flujo de argón de 7 sccm. El campo coercitivo E_c y la polarización remanente Pr, en el rango de frecuencia de 3.2-30Hz 350Hz (Figura 73-a) a un voltaje de polarización de 21.5 V, tuvo una fuerte dependencia en con la variación de frecuencia; aumentó la frecuencia e incrementó la Pr y E_c . En el rango 50-350 Hz (Figura 73-b), la Pr disminuyó en la medida que incrementó la frecuencia de polarización y el E_c permaneció constante. Para frecuencias mayores a 100Hz, el PZT tuvo un comportamiento lineal (la curva de histéresis tiene una

forma elipse) característico de un capacitor lineal. En la tabla 10-b, la máxima P_r para esta muestra con 7 sccm de flujo de argón fue $3.36 \frac{\mu C}{cm^2}$ y el E_c es $104.9 \frac{kV}{cm}$.

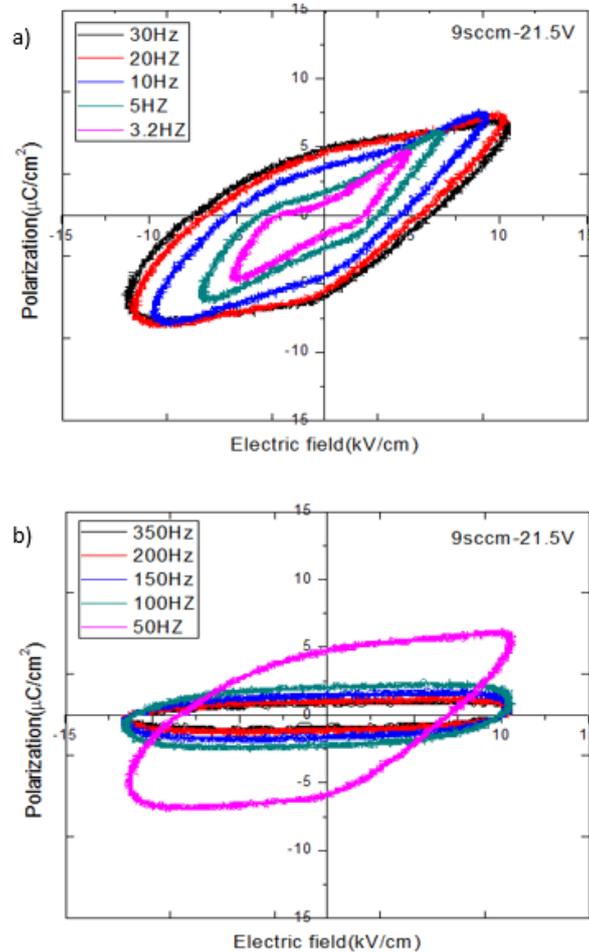


Figura 74. Curva de histéresis P-E a un voltaje de polarización constante de 21.5 V con variación de frecuencia a un flujo de 9 sccm: a) 3.2-30Hz, b) 50-350 Hz

Para un flujo de argón de 9 sccm (Figura 74), el comportamiento de la polarización remanente P_r y el campo coercitivo E_c mostró una fuerte dependencia con la frecuencia; en el rango de 3.2-30 Hz (Figura 74-a) a medida que aumentó la frecuencia, aumentó P_r y E_c . Para frecuencias mayores a 100Hz (Figura 74-b), el comportamiento del capacitor fue lineal dada la forma de elipse que presentó. El comportamiento del E_c y la P_r permanecieron fundamentalmente constantes en el rango de frecuencia 100-350 Hz para un voltaje de polarización constante de 21.5V. En la tabla 10-c, la máxima P_r para esta muestra con 7sccm de flujo de argón fue $2.89 \frac{\mu C}{cm^2}$ y el E_c es $104.2 \frac{kV}{cm}$.

En la película del PZT a un flujo de argón de 14sccm (Figura 75), en el rango de frecuencia de 3.2-30 Hz (Figura 75-a) a un voltaje de polarización constante de 21.5 V, el campo

coercitivo E_c y la polarización remanente P_r dependió fuertemente de la frecuencia (cuando incrementó la frecuencia, incrementó el valor de E_c y P_r . En el rango de frecuencia 50-350Hz (Figura 75-b), P_r disminuyó a la medida que se incrementó la frecuencia, mientras que E_c permaneció prácticamente constante. Finalmente, en la Tabla 10-d, la máxima P_r para esta muestra con 7sccm de flujo de argón fue $3.22 \frac{\mu C}{cm^2}$ y el E_c es $104.2 \frac{kV}{cm}$.

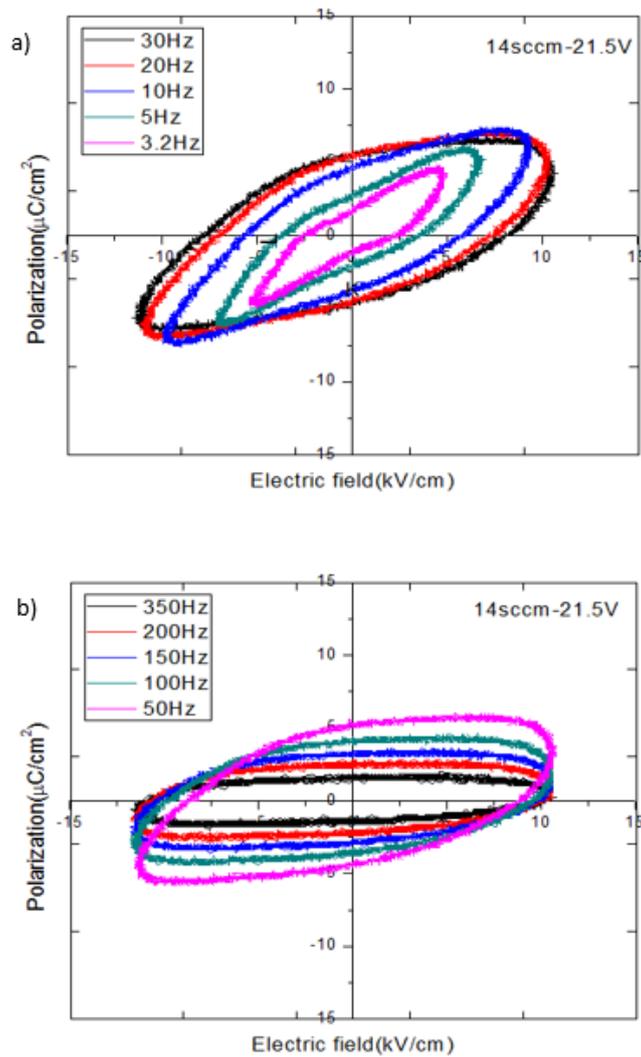


Figura 75. Curva de histéresis P-E a un voltaje de polarización constante de 21.5 V con variación de frecuencia a un flujo de 14 sccm: a) 3.2-30 Hz, b) 50-350 Hz

Tabla 10

Valores de polarización remanente, polarización de saturación P_s y campo coercitivo E_c de la película de PZT para diferentes frecuencias de polarización a un voltaje de polarización constante de 21.5 V: a) 6 scem, b) 7 scem, c) 9 scem y d) 14 scem

a)

	3.5	5	10	20	30	50	100	150	200	350
Pr	0.767	1.357	2.478	3.168	3.380	3.339	2.879	2.413	2.082	1.374
Ps	47.15	66.83	91.63	101.7	103.7	98.60	101.4	102.9	100.0	100.7
Ec	14.55	24.90	56.99	57.91	66.21	80.36	86.51	89.07	99.42	98.70

b)

	3.5	5	10	20	30	50	100	150	200	350
Pr	0.637	1.227	2.419	3.144	3.363	3.168	2.413	1.964	1.498	0.772
Ps	48.07	66.11	91.12	102.1	103.6	100.	98.70	101.4	102.1	103.6
Ec	19.16	28.08	44.79	61.29	69.59	82.10	95.22	100.1	102.9	104.9

c)

	3.5	5	10	20	30	50	100	150	200	350
Pr	0.525	1.026	2.112	2.731	2.891	2.773	1.185	0.849	0.578	0.051
PS	42.02	66.93	92.04	103.6	106.2	105.5	100.0	95.94	102.1	97.99
Ec	23.16	31.36	44.17	54.42	62.01	70.31	102.1	103.6	102.9	104.2

d)

	3.5	5	10	20	30	50	100	150	200	350
Pr	0.979	1.581	2.719	3.168	3.221	3.079	2.395	2.153	1.427	0.902
Ps	47.45	64.78	91.12	95.94	96.65	91.73	93.17	93.17	91.12	89.68
Ec	23.47	35.05	59.75	75.23	83.53	90.40	97.27	99.42	102.1	104.2

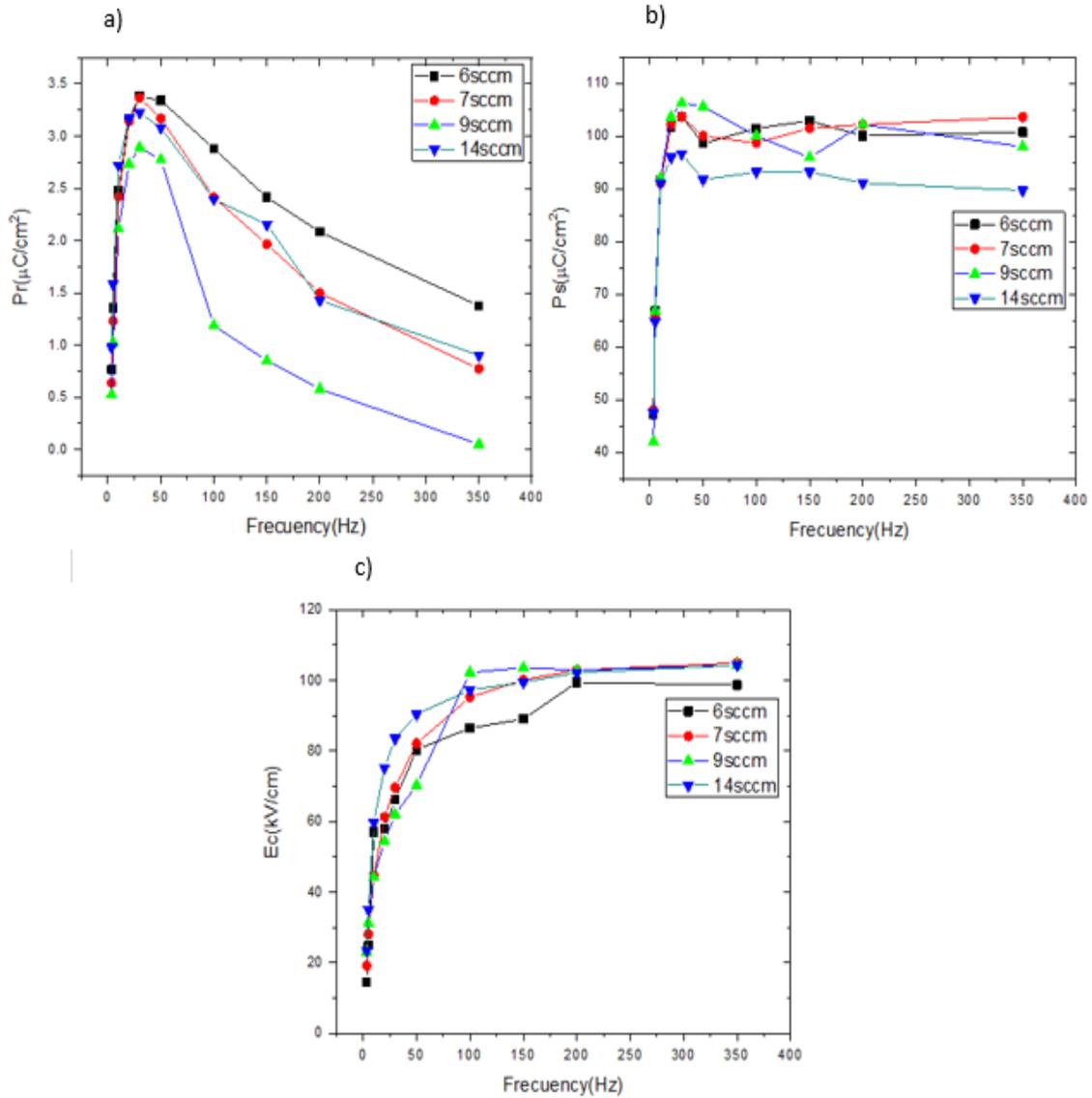


Figura 76. Curvas de la película de PZT para diferentes flujos de argón: a) P_r vs Frecuencia, b) P_s vs. frecuencia, c) E_c vs. frecuencia

En la Figura 76, se grafica una curva de histéresis para las muestras con flujo de argón variable analizadas en las figuras 72-75. Sobre el comportamiento de la P_r versus la frecuencia para diferentes flujos de argón (Figura 76-a), se obtuvo P_r máximo alrededor de 50Hz y, a medida que aumentó la frecuencia, P_r disminuyó, mientras que la polarización de saturación (Figura 76-b) tendió a permanecer constante cuando se incrementó la frecuencia. Finalmente, (Figura 76-c) el comportamiento del campo coercitivo E_c , en el rango de frecuencia menor a 200 Hz, E_c tendió a aumentar, no obstante, para frecuencias mayores a 200 Hz, permaneció prácticamente constante.

En la Figura 77, se grafica películas del PZT para diferentes flujos de argón a una frecuencia constante de 30 Hz, y un rango de voltaje de polarización entre 5-21.5V. En la Figura 76-a, la película de PZT para 6sccm de flujo de argón mostró una fuerte dependencia de Pr y el Ec con el voltaje de polarización. Para el flujo de 7sccm (Figura 76-b), el comportamiento fue el mismo; mientras que para un flujo de 9sccm (Figura 76-c), Ec y Pr dependieron fuertemente del voltaje de polarización. Finalmente, en la Figura 76-d, el comportamiento de la curva de histéresis para un flujo de argón de 14 sccm, el Ec y Pr dependieron fuertemente del voltaje de polarización. Las formas de todas las curvas no cambiaron considerablemente cuando disminuyó el voltaje de polarización. Los valores de los parámetros de las curvas ferroeléctricas se encuentran en la Tabla 11.

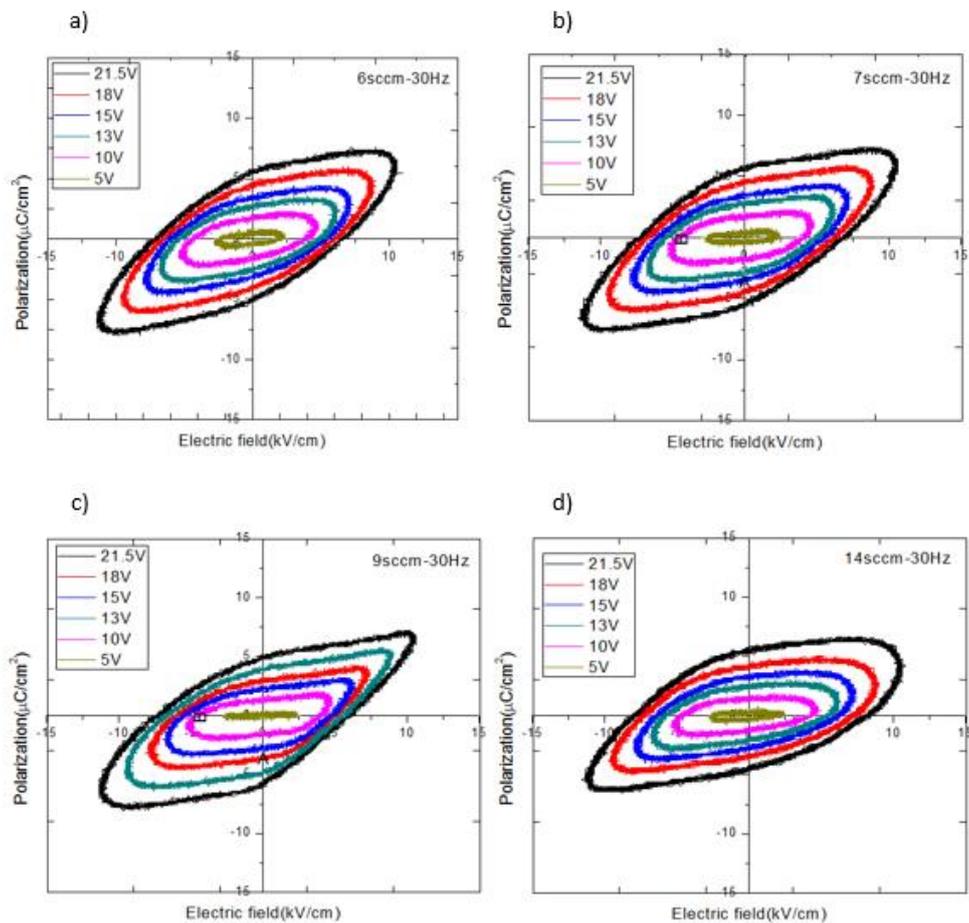


Figura 77. Curva de Histeris para diferentes voltajes de polarización a una frecuencia constante de 30 Hz: a) 6 sccm, b) 7 sccm, c) 9 sccm, y d) 14 sccm

Tabla 11

Valores de polarización remanente, polarización de saturación Ps y campo coercitivo Ec de la película de PZT para diferentes voltajes de polarización a una frecuencia constante de 30 Hz: a) 6 sccm, b) 7 sccm, c) 9 sccm y d) 14 sccm

a)

	5	10	13	15	18	21.5
Pr ($\frac{\mu C}{cm^2}$)	0.2478	1.003	1.5281	2.0119	2.6137	3.2745
PS ($\frac{\mu C}{cm^2}$)	18.3475	41.9225	57.195	67.65	84.1525	102.8075
Ec ($\frac{kV}{cm}$)	19.68	39.77	50.225	57.195	62.0125	68.1625

b)

	5	10	13	15	18	21.5
Pr ($\frac{\mu C}{cm^2}$)	0.1888	1.0207	1.652	2.0355	2.6904	3.2981
PS ($\frac{\mu C}{cm^2}$)	18.3475	43.9725	57.81	68.265	85.485	101.475
Ec ($\frac{kV}{cm}$)	22.96	42.64	50.43	56.99	63.8575	71.0325

c)

	5	10	13	15	18	21.5
Pr ($\frac{\mu C}{cm^2}$)	0.059	0.7847	1.298	1.7228	2.3128	2.9441
PS ($\frac{\mu C}{cm^2}$)	21.525	43.3575	60.5775	71.0325	88.355	104.2425
Ec ($\frac{kV}{cm}$)	21.8325	41.205	47.6625	52.7875	57.4	62.6275

d)

	5	10	13	15	18	21.5
$Pr(\frac{\mu C}{cm^2})$	0.177	0.826	1.4514	1.9529	3.245	2.4426
$PS(\frac{\mu C}{cm^2})$	19.065	41.205	22.96	63.345	80.6675	95.325
$Ec(\frac{kV}{cm})$	22.14	44.075	55.555	62.525	84.87	73.4925

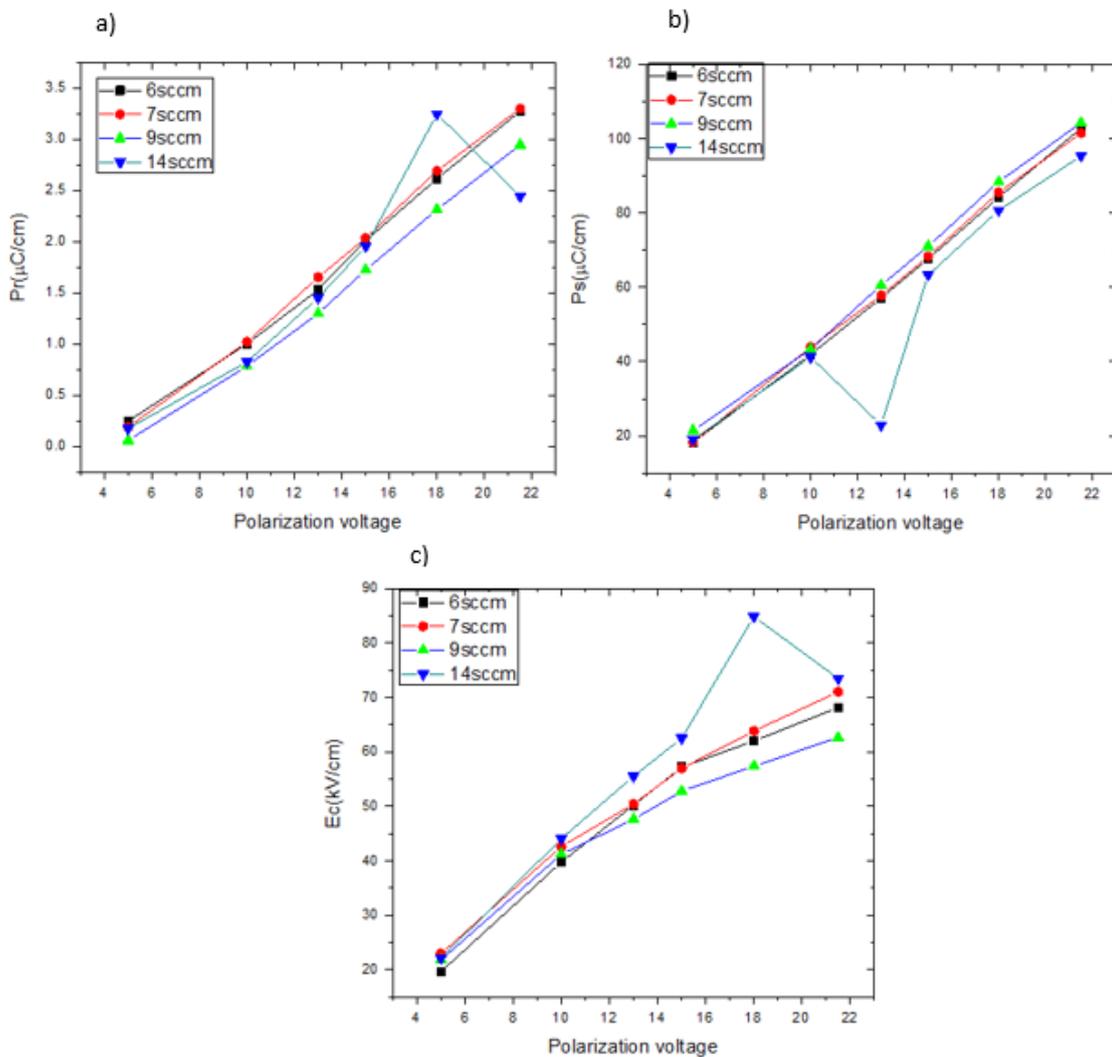


Figura 78. Curvas de la película de PZT para diferentes flujos de argón a una frecuencia constante de 30 Hz: a) Pr vs. voltaje de polarización, b) Ps vs. f voltaje de polarización, c) Ex vs. voltaje de polarización

En la Figura 78, se grafica los parámetros de una curva de histéresis para las muestras con flujo de argón variable analizadas en la Figura 77. El comportamiento de Pr versus el voltaje de polarización para diferentes flujos de argón (Figura 78-a) fue lineal en el rango de voltaje

de 5-21.5 v. Por otro lado, la polarización de saturación (Figura 78-b) vs. el voltaje de polarización también mostró un comportamiento lineal. Finalmente, el comportamiento del campo coercitivo E_c (Figura 78-c) vs. el voltaje de polarización.

CONCLUSIONES

En esta tesis se investigaron los parámetros óptimos de temperatura del sustrato, flujo de argón y potencia de la fuente de radiofrecuencia para producir películas piezoeléctricas PZT con mejores propiedades estructurales y ferroeléctricas por la técnica RF magnetron *sputtering*. Los resultados se indican a continuación.

- 1) Se logró sintetizar con éxito las películas piezoeléctricas de PZT mediante la técnica de rf magnetron *sputtering*.
- 2) Se encontró que mediante el proceso de deposición por rf *sputtering* con temperaturas entre 350 y 500 °C es posible obtener la fase pyrocloro. Sin embargo, se logró obtener la estructura PZT luego de un tratamiento térmico posdeposición, en aire a temperaturas entre 600 y 700 °C durante 3 a 6 horas.
- 3) En el estudio de las características ferroeléctricas, mediante el estudio de las curvas de histéresis, para diferentes frecuencias de los campos aplicados, se obtuvieron los máximos de campo coercitivo y polarización remanente para películas PZT depositadas a 350°C con un flujo de argón de 6 sccm y un tratamiento térmico de 6 horas a 650 °C.
- 4) Los análisis de DRX de las películas depositadas permitieron monitorear la presencia del PZT para las diferentes potencias de descarga en el proceso de deposición.
- 5) El análisis de EDS permitió confirmar la presencia Ti, Zr, O y Pb; y estimar sus concentraciones para diferentes flujos de argón; mientras que el análisis de SEM de las películas depositadas permitió estimar en 975.25 nm el espesor de estas películas.

REFERENCIAS

(s.f.).

Anders, A. (2009). A structure zone diagram including plasma based deposition and ion etching. (*Monografía*). the University of Berkeley, California.

André da Silva, M. (2012). Pulsed Laser deposition and Characterization of Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Thin Films. (*Grado de maestría*). Universidad Técnica de Lisboa, Lisboa.

Ansari, P., & Safari, A. (1994). In-situ Deposition of PZT Thin Film by RF Magnetron Sputtering. *Integrated ferroelectric*, 7, 185-193.

Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Orlando: Harcourt, Inc. .

Behrisch, R. (1981). *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*. Berlin: Springer.

Berkens, M. M., & Kwaaitaal, T. (1983). Spontaneous polarisation and transition temperature of a ferroelectric measured by a simple and accurate method. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16, 516-521.

Bhide, V. G., Deshmukh, K. G., & Hegde, M. S. (1962). Ferroelectric Properties of PbTiO₃. *Physica* 28, 871-876.

Bi, Z., Zhang, Z., & Fan, P. (2007). Characterization of PZT Ferroelectric Thin Films by RF-magnetron Sputtering. *Journal of Physics*, 61, 120-124.

Bose, A., Maity, T., Bysakh, S., Seal, A., & Sen, S. (2010). Influence of plasma pressure on the growth characteristics and ferroelectric properties of sputter-deposited PZT thin films. *Applied Surface Science*, 256, 6205-6212.

Bouregba, R., Poullain, G., Vilquin, B., & Murray, H. (2001). Epitaxial PZT Thin Films on TiO_x Covered Pt/MgO Substrate by RF Magnetron Sputtering. *Ferroelectrics*, 256, 47-68.

Buerger, M. J. (1942). *X-Ray Crystallography*. New York: John Wiley and Sons, Inc.

Bunn, C. W. (1961). *Chemical Crystallography*. Oxford: Clarendon Press.

Bygrave, F. (2011). A Structural Study of BiFeO₃-PbTiO₃ Thin Film Deposited by Pulsed Laser Deposition. (*Tesis de doctorado*). The University of Leeds, West Yorkshire.

- Cady, W. G. (1964). *Piezoelectricity: An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals*. Toronto: Dover Publications, INC.
- Castellano, R. N. (2011). Deposition of thin films of PZT by a focused ion beam sputtering technique. *Ferroelectrics*, 28(1), 387-390. doi:org/10.1080/00150198008227115
- Castellano, R. N., & Feinstein, L. G. (1979). Ion-beam deposition of thin films of ferroelectric lead zirconate titanate(PZT). *Journal of Applied Physics*, 50(6), 4406-4411. doi:10.1063/1.326430
- Coondoo, I. (2010). *Ferroelectrics*. Rijeka: InTech.
- Cracium, F., Dinescu, M., Verardi, P., & Galassi, C. (1999). Pulsed Laser deposition of nanocrystalline lead zirconate titanate thin films. *IOPscience*, 10(81), 345-350. doi:org/10.1088/0957-4484/10/1/016
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- Das, S. C., Shahee, A., Lalla, N. P., & Shripathi, T. (2009). A simple and low cost Sawyer-Tower ferro-electric loop tracer with variable frequency and compensation circuit. *Proceedings of teh 54th DAE Solid State Physics Symposium*, 54(D1), 439-440.
- Debbie J., S. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure / Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM) (RMS – Royal Microscopical Society)*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Depla, D., & Mahieu, S. (2008). *Reactive Sputter Deposition*. Berlin: Springer.
- Ea-Kim, B., Aubert, P., Ayguavives, F., Bisaro, R., Varniere, F., Olivier, J., . . . Agius, B. (1998). Growth and characterization of radio-frequency magnetron sputtered lead zirconate titanate thin films deposited on <111> Pt electrodes. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 16(5), 2876-2884.
- Frunza, R., Ricinschi, D., Gheorghiu, F., Apetrei, R., Luca, D., Mitoseriu, L., & Okuyama, M. (2011). Preparation and characterization of PZT films by RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 6242-6246.
- Fukunaga, M., & Noda, Y. (2008). New Technique for Measuring Ferroelectric and Antiferroelectric Hysteresis Loops. *Journal oof the Physical Society of Japan*, 77(6), 064706-1-5.

- Garg, A. (2001). Growth and Characterization of Epitaxial Oxide Thin Film. (*Tesis de doctorado*). St. John's College Cambridge, Cambridge.
- Glazer, A. M., Groves, P., & Smith, D. T. (1984). Automatic sampling circuit for ferroelectric hysteresis loops. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 17, 95-97.
- Gonzalo, J. A. (2006). *Effective Field Approach to Phase Transitions and Some Applications to Ferroelectrics*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Gordon, M. B. (1973). *Physical Chemistry* (Third edition ed.). Tokyo: McGRAW-HILL KOGAKUSCHA, LTD.
- Greene, J. E. (1987). Low Energy Ion Bombardment during Film Deposition from the Vapor Phase: Effects on microstructure and Microchemistry. *Solid State Technol.*, 30(4), 115.
- Haccart, T., Cattan, E., & Remiens, D. (2002). Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of sputtered PZT thin films on Si substrates: influence of film thickness and orientation. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 5(1), 78-88.
- Heywang, W., Lubitz, K., & Wersing, W. (2008). *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*. Berlin: Springer.
- Hwang, C. S., & Kim, H. J. (2005). Deposition of Pb(Zr,Ti)O₃ thin film by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition using betha-diketonate Precursors at Low Temperature. *Journal of the America Ceramic Society*, 78(2), 329-336.
- Hwang, S., & Li, W. (2013). PZT Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Applied Mechanics adn Materials*, 302, 8-13.
- Ibach, H., & Loth, H. (2009). *Solid State Physics*. Berlin: Springer.
- Ikeda, T. (1990). *Fundamentals of Piezoelectricity*. Oxford University Press.
- Ijinas, A., Marcinauskas, L., & Stankus, V. (2015). In situ deposition of PbTiO₃ thin films by direct current reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 1-6.
- jaber, B., Remiens, D., & Thierry, B. (1995). Substrate temperature and target composition effects on PbTiO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 79. doi: 10.1063/1.360903

- Jaber, B., Remiens, D., & Thierry, B. (1996). Substrate temperature and target composition effects on pBTiO₃ thin films produced in situ by sputtering. *Journal of Applied Physics*, 79(2), 1182-1184.
- Jaffe, B., Jr., W. R., & Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric ceramics*. Cleveland: Academic Press London & New York.
- Jalili, N. (2010). *Piezoelectric-Based Vibration Control: From Macro to Micro/Nano Scale Systems*. Boston: Springer.
- Jaynes, E. T. (1953). *Ferroelectricity*. Princeton: Princeton University Press.
- Kamenshchikov, M. V., Solnyshkin, A. V., & Pronin, I. P. (2016). Dielectric response of capacitor structures based on PZT annealed at different temperatures. *Physics Letters A*, 1-7.
- Kanno, I., Fujii, S., Kamada, T., & Takayama, R. (1997). Piezoelectric properties of c-axis oriented PB(Zr,Ti)O₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 70(11), 1378-1380.
- Katzir, S. (2006). *The Beginnings of Piezoelectricity: A Study in Mundane Physics*. Dordrecht: Springer.
- Kim, S., & Baik, S. (1995). Deposition and characterization of PBTiO₃ thin films grown by radio frequency sputtering on MgO(100). *Thin Solid Films*, 266, 205-211.
- Kim, S., Kang, Y., & Baik, S. (1994). Sputter deposition of ferroelectric PBTiO₃ thin films. *Ferroelectrics*, 152(1), 1-6.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. Berkeley: John Wiley and Sons, Inc.
- Kosec, M., Malic, B., & Mandeljc, M. (2002). Chemical Solution Deposition of PZT Thin Films for Microelectronics. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 5(2), 97-103. doi:10.1016/S1369-8001(02)00089-6
- Kushida, K., & Takeuchi, H. (1991). Epitaxial Growth of PbTiO₃ Films on SrTiO₃ by RF Magnetron Sputtering. *IEEE TRANSACTIONS ON ULTRASONICS, FERROELECTRICS, AND FREQUENCY CONTROL*, 38(6), 656-662.
- Kushida, K., & Takeuchi, H. (1991). Epitaxial Growth of PBTiO₃ Films on SrTiO₃ by RF Magnetron Sputtering. *IEEE Transactionson Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 38(6), 656-662.

- Lang, S. B., & Chan, H. L. (2007). *Frontiers of Ferroelectricity*. Beer Sheva: Springer.
- Lee, J. K., Ku, J.-M., Cho, C. R., Lee, Y. K., Shin, S., & Park., Y. (2002). Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films for High Density Ferroelectric Random Acces Memory Application. *Journal of Semiconductor Technology and Science*, 2(3), 205-2012.
- Lin, Y. C., Chuang, H. A., & Shen, J. H. (2009). PZT thin film preparation by pulsed DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 83, 921-926.
- Lin, Y., Chuang, H., & Shen, H. J. (2009). PZT thin film preparation by pulsed DC magnetron sputtering. *Elsevier*, 83, 921-926.
- Luo, Y.-R., & Wu, J.-M. (2001). BaBbO₃ perovskite electrode for lead zirconate titanate ferroelectric thin films. *Applied Physics Letters*, 79(22), 3669-3671.
- Mahmood, N. B., & Al-Shakarchi, E. K. (2017). Simulation and Experimental Data of P-E Hysteresis Loop in BNT and BKT. *Journal of Modern Physics*, 8, 844-851.
- Megaw, H. D. (1957). *Ferroelectricity in Crystals*.
- Moheimani, S. R., & Fleming, A. J. (2006). *Piezoelectric Transducers for Vibration Control and Damping*. London: Springer.
- Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramic*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics*. West Sussex: John Wiley and Sons Ltd.
- Movchan, B. A., & Demchishin, A. V. (1969). Study of the Structure and Properties of Dioxide thin. *Fiz. Met. Metalloved.*, 28, 83-90.
- Muralt, P. (2000). PZT Thin Films for Microsensors and Actuators: Where Do We Stand? *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 47(4), 903-915.
- Oh, S. H., & Jang, H. M. (1998). Enhanced thermodynamic stability of tetragonal-phase field in epitaxial PB(ZrTi)O₃ thin films under a two-dimensional compressive stress. *Applied Physics Letters*, 72(12), 1457-1459.

- Ohring, M. (2002). *MATERIALS SCIENCE OF THIN FILM: DEPOSITION AND STRUCTURE*. San Diego: Academic Press.
- Okada, A. (1977). Some electrical and optical properties of ferroelectric leadzirconate-lead titanate thin films. *Journal of Applied Physics*, 48(7), 2905-2909.
- Okada, M., Tominaga, K., Araki, T., Katayama, S., & Sakashita, Y. (1990). Metarorganic Chemical Vapor Deposito of c-Axis Oriented PZT Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29(4), 234-239.
- Okuyama, M., & Ishibashi, Y. (2005). *Ferroelectri Thin Films: Basic Properties and Device Physics for Memory Applications*. Berlin: Springer.
- Ornelas, G., Reyes, J., & Castellanos, A. G. (1998). A New Modification to the Sawyer-Tower Ferroelectric hysteresis Loop Tracer. *Journal of the Korean Physical Society*, 32, S380-S381.
- Pagh, K. (2006). Structural Characterization of Nanocrystalline Thin Film Grown by Magnetron Sputtering. (*Tesis de doctorado*). University of Aarhus, Copenhagen.
- Pardo, L., & Ricote, J. (2011). *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties*. Dordrecht: Springer.
- Paz de Araujo, C., Scott, J. F., & Taylor, G. W. (1996). *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Proprerties*. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers.
- Priya, S., & Nahm, S. (2012). *Lead-Free Piezoelectrics*. New York: Springer.
- Ramos, J. (2013). Procesamiento de películas PZT mediante CVD-AA, cerca a la zona morfotrópica y caracterización de sus propiedades microestructurales, ferroeléctricas y mecánicas. (*Tesis de doctorado*). Universidad de Chihuahua, Chihuahua.
- Ramos, J., Hurtado, A., Antunez, W., Fuentes, L., Gonzalez, J., Amezaga, P., & Miki, M. (2013). Sythesis by aerosol assisted cheical vapor deposition and microstructural characterization of PBTiO3 thin films. *Thin Solid Films*, 531, 179-184.
- Roetschi, H. (1962). New type of loop tracer for ferroelectrics. *J. Sci. Instrum.*, 39, 152-153.
- Rogacheva, N. N. (1994). *The Theory of Piezoelectric Shells and Plates*. Boca Raton: CRC Press.

- Sangsub, K., Kang, Y., & Baik, S. (1994). Sputter deposition of ferroelectric PbTiO₃ thin films. *Ferroelectrics*, 152(1), 1-6.
- Schwartz, R. W. (1997). Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films. *American Chemical Society*, 9(11), 2325-2340. doi:org/10.1021/cm970286f
- Schwarzenbach, D. (1996). *Crystallography*. Chichester: John Wiley and Sons, Inc.
- Seshan, K. (2002). *Handbook of Thin Film Deposition*. Norwich: William Andrew Publishing.
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 751-767.
- Shilpa, G. D., Sreelakshmi, K., & Ananthaprasad, M. G. (2016). PZT thin film deposition techniques, properties and its application in ultrasonic MEMS sensors: a review. *IOP Con. Ser.: Mater. Sci. Eng*, 149, 1-8.
- Shoghi, A., Shakeri, A., Abdizadeh, H., & Golobostanfard, M. R. (2015). Synthesis of Crack-Free PZT thin Films by Sol-Gel Processing on Glass-Substrate. *ScienceDirect*, 11, 386-390. doi:org/10.1016/j.mspro.2015.11.136
- Sidorkan, A. S. (2006). *Domain structure in ferroelectrics and related materials*. Cambridge: Cambridge International Science Publishing.
- Sigmund, P. (1969). Theory of Sputtering. I Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review*, 184(2), 383-416.
- Sinha, J. K. (1965). Modified Sawyer and Tower circuit for the investigation of ferroelectric samples. *J. Sci. Instrum.*, 42, 696-698.
- Sinhai, R., Tiwari, V., & Sreenivas, K. (2004). Synthesis of PZT thin film by sol-gel process and its characterization. *Indian Journal of Chemistry Section*, 43(2), 282-284.
- Steinem, C., & Janshoff, A. (2006). *Piezoelectric Sensor*. Berlin: Springer.
- Stewart, M., Cain, M. C., & Hall, D. A. (1999). *Ferroelectric Hysteresis Measurement and Analysis*. Middlesex: Crown copyright.
- Suaste, E. (2010). *Piezoelectric Ceramics*. Rijeka: Sciyo.

- Suchaneck, G., Labitzke, R., Adolphi, B., Jastrabik, L., Adamek, P., Drahoukoupil, J., . . .
 Dejneka, A. (2011). Deposition of PZT thin film onto copper-coated polymer film
 by mean of pulsed-DC and RF-reactive sputtering. *Elsevier*, 205, 241-244.
- Ten Elshof, J. E. (2015). Chemical solution deposition techniques for epitaxial growth of
 complex oxides. *Electronic and Optical Materials*, 479-486.
- Thornton, J. A. (1974). Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the
 structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and
 Technology*, 11(4), 666-670.
- Tichy, J., Erhart, J., Kittinger, E., & Privratska, J. (2010). *Fundamentals of Piezoelectric
 Sensorics: Mechanical, Dielectric, and Thermodynamical Properties of
 Piezoelectric Materials*. Berlin: Springer.
- Tsuchiya, K., Kitagawa, T., Uetsuji, Y., & Nakamachi, E. (2006). Fabrication of Smart
 Material PZT Thin Film by RF Magnetron Sputtering Method in Micro Actuators.
JSME International Journal, 49(2), 201-208.
- Uchino, K. (2000). *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker.
- Uchino, K. (2010). *Advanced piezoelectric materials: Science and technology*. Cambridge:
 Woodhead Publishing Limited.
- Venables, J. A. (2003). *Introduction to Surface and Thin Film Process*. Cambridge:
 Cambridge University Press.
- Verardi, P., Dinescu, M., & Craciun, F. (2000). Pulsed laser deposition and characterization
 of PZT thin films. *ScienceDirect*, 154(155), 514-518. doi:org/10.1016/S0169-
 4332(99)00415-8
- Wang, L., Wang, X., & Shi, J. (2010). Measurement and Estimation of Ferroelectric
 Hysteresis Loops. *Ferroelectrics*, 411(1), 86-92.
- Wang, R., Kokawa, H., & Maeda, R. (2006). EPITAXIAL PZT FILMS DEPOSITED BY
 PULSED LASER DEPOSITION FOR MEMS APPLICATION. *Stresa*, 456-462.
- Wasa, K., & Hayakawa, S. (1992). *Handbook of Sputter Depositin Technology: Principles,
 Technology, and Applications*. Westwood: Noyes Publications.
- Westwood, W. D. (2003). *Sputter Deposition*. (T. E. Committee, Ed.) New York.

- Wu, Y. (2011). Piezoelectric response of Lead Titanate as a function of size. (*Tesis de Maestría*). University of Groningen, Groninga.
- Yamakawa, K., Trolier-Mckinstry, S., & Dougherty, J. P. (1996). Preparation of lead zirconate titanate thin films by reactive magnetron co-sputtering. *Materials Letters* 28, 317-322.
- Yang, J. (2006). *Analysis of Piezoelectric Devices*. Danvers: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Yaseen, J. M. (2011). The effect of temperature on the dielectric properties of Lead Titanate PbTiO₃. *College of Basic Education Researchers Journal*, 11(3), 752-758.
- Yi-Nein, L., Cheng-Hsiung, L., Hsiu-Fung, C., & I-Nan, L. (2001). properties of thick PZT films prepared by modified metal organic decomposition process. *Ferroelectrics*, 243-248.
- Zhu, T. J., Lu, L., & Lai, M. O. (2005). Pulsed laser deposition of lead-zirconate-titanate thin films and multilayered heterostructures. *Applied physics*, 81(4), 701-714. doi:10.1007/s00339-005-3227-z