

# DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CERÁMICOS FERROELÉCTRICOS

Martínez Suárez Froylán<sup>1,2</sup>, Muñoz Saldaña Juan<sup>2</sup>

Centro Nacional de Metrología<sup>1</sup>, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional – Unidad Querétaro<sup>2</sup>

km 4.5 carretera a Los Cués, El Marqués<sup>1</sup>, Libramiento Norponiente No. 2000, Real de Juriquilla<sup>2</sup>  
(442) 2119900, frmartin@cenam.mx

**Resumen:** Dentro del campo de aplicación de las memorias ferroeléctricas, las películas delgadas de cerámicos base-bismuto, exhibiendo excelentes propiedades ferroeléctricas, están siendo estudiadas como una alternativa para aquellas de base plomo (el sistema  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ , PZT). En este trabajo se presenta la metodología de erosión iónica asistida por RF para la fabricación de películas delgadas del cerámico de composición molar 0.735BNT-0.240BKT-0.025BT y la caracterización de sus propiedades estructurales. De acuerdo a los resultados de DRX y espectroscopia Raman se identifica la formación de la fase tipo perovskita,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

## 1. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos base-BNT ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ), exhibiendo una marcada ferroelectricidad están siendo estudiados como una alternativa para los piezocerámicos base plomo [1]. El crecimiento estructural de este cerámico base-BNT es mejorado empleando mezclas de óxidos conductores con buenas propiedades de conducción electrónica, tal como la cobaltita de lantano-estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCO), como electrodo inferior en películas delgadas de ferroeléctricos [2, 3 y 4]. Dos de los principales métodos para preparar películas delgadas son: 1) Deposición Física por Láser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés) y 2) Erosión iónica asistida por radio frecuencia (RF Sputtering). En esta contribución se presenta la metodología desarrollada para la fabricación de películas delgadas por medio de una cámara de RF Sputtering del cerámico libre de plomo de composición molar 0.735BNT-0.240BKT-0.025BT (24BKT) y utilizando una película de LSCO como electrodo inferior. Así también, los resultados de la caracterización de sus propiedades estructurales por medio de las técnicas de DRX y espectroscopia Raman son mostrados.

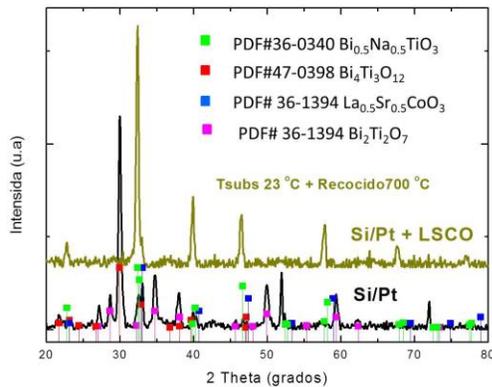
## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la fabricación de las películas delgadas, se utilizó una cámara de erosión diseñada y habilitada en nuestro laboratorio. Las condiciones utilizadas para la deposición fueron: presión inicial  $2.7 \times 10^{-3}$  Pa, presión de trabajo 28 Pa, potencia del cañón 50 W, tiempo de deposición 1 hora. Los

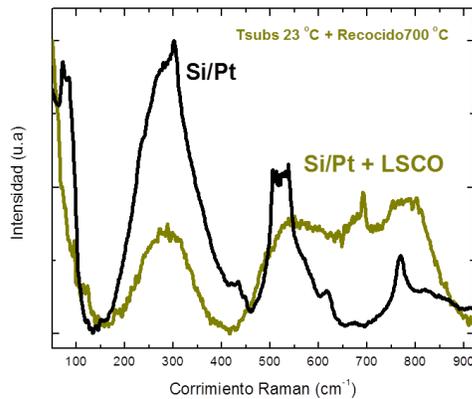
depósitos se realizaron a temperatura ambiente, en primera instancia el de LSCO y luego la del cerámico 24BKT. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 973 K en un horno de caja FELISA. La deposición de las películas delgadas se realizó sobre sustratos de silicio/platinizado. Los blancos del cerámico 24BKT y del electrodo inferior LSCO, se procesaron por el método de mecanosíntesis descrito en [5]. Los instrumentos utilizados para la caracterización estructural de las películas delgadas fueron el difractómetro RIGAKU DMax 2100 y el espectrómetro Raman ThermoFisher DXR (láser de 532 nm). Imágenes de la sección transversal se adquirieron en la microsonda JEOL JXA - 8530F.

## 3. RESULTADOS

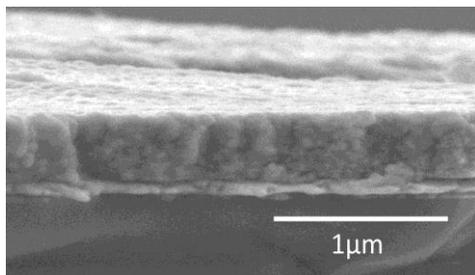
El difractograma de las muestras de la película delgada Si/Pt/LSCO/24BKT después del tratamiento térmico a 973 K por 1 hora, se puede ver en la figura 1. En la muestra sin la capa amortiguadora, se identifican las fases  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  (PDF #36-0340),  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (PDF #32-0118) y la  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (PDF #47-0398), mientras que en la muestra con electrodo LSCO se identifica sólo la fase tipo perovskita. El espectro Raman característico de dicha muestra se puede visualizar en la figura 2. Bandas características se identifican a  $70 \text{ cm}^{-1}$  (enlaces Na, Bi, K con O), 150 a  $450 \text{ cm}^{-1}$  (octaedro del Ti con O) y 450 a  $900 \text{ cm}^{-1}$  (Ti con O). En la figura 3 se puede observar la sección transversal de las películas depositadas sobre el sustrato Si-Pt.



**Fig. 1.** Análisis por DRX de las películas delgadas depositadas de 24BKT en sustrato de Si-Pt a temperatura ambiente, potencia de 50 W y recocidas a 973 K.



**Fig. 2.** Análisis Raman de la película 24BKT depositada sobre Si-Pt, con y sin película de cobaltita de lantano-estroncio, depositada a temperatura ambiente y tratada térmicamente a 973 K.



**Fig. 3.** Fotomicrografía de la película delgada del cerámico 24BKT depositada sobre Si-Pt y con una película amortiguadora de cobaltita de lantano-estroncio, tratada térmicamente a 973 K.

#### 4. DISCUSIÓN

La instalación de los distintos componentes de la cámara de erosión iónica RF se realizó adecuadamente. Los resultados de las pruebas de hermeticidad y calentamiento en el portasustrato resultaron satisfactorios. Esto nos permitió llevar a cabo la deposición de las películas delgadas del electrodo inferior de cobaltita de lantano-estroncio y del cerámico libre de plomo 24BKT sobre sustratos de Si-Pt. De acuerdo a los resultados de DRX y espectroscopia Raman se identifica la formación de la fase tipo perovskita,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ , cuando se utiliza la capa amortiguadora de cobaltita de lantano-estroncio. El espesor del conjunto de estas dos películas es de 640 nm  $\pm$  20 nm.

#### 5. CONCLUSIONES

Se fabricaron películas delgadas del cerámico 0.775BNT-0.20BKT-0.025BT por el método de erosión iónica asistida por RF. La implementación de la capa de cobaltita de lantano-estroncio como electrodo inferior promueve sustancialmente la formación de la fase tipo perovskita,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ .

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Carlos Alberto Ávila Herrera por su apoyo en la instalación de la cámara de RF Sputtering y la fabricación de las películas delgadas y a Adair Jimenez Nieto en la caracterización morfológica por microscopía electrónica.

#### REFERENCIAS

- [1] Ying-Hsun Lin et al, *Ceramics International* 37 (2011) 3765-3769
- [2] D.O. Klenov, W. Donner, L. Chen, A. J. Jacobson, S Stemmer, *J.Mater.Res.*, Vol. 18, No. 1, Jan 2003
- [3] Jai-Hyun Kim, Kyoung Shin Koh, Woong Kil Choo, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 42, April 2003, pp. S1313-S1316
- [4] A. Gallegos-Melgar et al, *Ferroelectric properties of manganese doped  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  and  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  epitaxial thin films*, *Applied Surface Science*, Volume 359, 30 December 2015, Pages 923–930
- [5] Martinez-Suarez Froylán. et al, *Preparación y caracterización de cerámicos libres de plomo*, *Memorias del Simposio de Metrología 2014*.