

Efecto de la temperatura de sustrato en las propiedades estructurales, ópticas y ferroeléctricas de películas delgadas de BaTiO₃ depositadas por RF sputtering

A. Márquez-Herrera^a, E. Hernández-Rodríguez^b, O. Calzadilla-Amaya^c, M. Meléndez-Lira^d y M. Zapata-Torres^b

^aCoordinación Académica Región Altiplano, Universidad Autónoma de San Luis Potosí,
Carr. a Cedral km 5+600, Matehuala, SLP 78800.

e-mail: alfredo.marquez@uaslp.mx

^bCentro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada,
Unidad Legaria IPN, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, 11500 México, D.F., México.

^cFacultad de Física-IMRE, Universidad de la Habana, Cuba.

^dDepartamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,
Apartado Postal 14-740, México 07000 D.F. México.

Recibido el 5 de septiembre de 2011; aceptado el 10 de abril de 2012

Se crecieron películas delgadas de Titanato de Bario (BaTiO₃) sobre sustratos de cuarzo y nicromel, utilizando un blanco de BaTiO₃ mediante la técnica erosión catódica por radiofrecuencia. Variamos la temperatura de sustrato con el fin de determinar su efecto sobre las propiedades estructurales, ópticas y ferroeléctricas de las muestras. Los resultados de la difracción de Rayos-X indicaron que las muestras tuvieron una estructura tetragonal, aumentando su cristalinidad conforme se aumentó la temperatura de sustrato. El ancho de banda prohibida disminuyó con el aumento en la temperatura de sustrato, mostrando un decremento abrupto a 494.8°C. Las propiedades ferroeléctricas de las películas mostraron una dependencia con la temperatura de sustrato, obteniéndose la mejor respuesta a 494.8°C.

Descriptores: Películas delgadas; tratamientos térmicos; sistema de calentamiento.

Thin Films of Barium Titanate (BaTiO₃) were grown on nichrome and quartz substrates, using a BaTiO₃ target, by RF-sputtering technique. We varied the substrate temperature in order to study its effect on the structural, optical and ferroelectric properties of the samples. The results of the X-Ray diffraction showed tetragonal structure with increases of the cristallinity as increases the substrate temperature. Furthermore, it observed by ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy that the band gap decreased as the substrate temperature increases showing abrupt sharp decrease at 494.8°C. The ferroelectric properties of the films showed a dependence with substrate temperature, the best ferroelectric answer was obtained at 494.8°C.

Keywords: Thin films; annealing; heater system.

PACS: 81.15.Cd; 81.40.Ef

1. Introducción

Las películas delgadas ferroeléctricas han atraído la atención debido a sus aplicaciones en la microelectrónica. En particular, el Titanato de Bario (BaTiO₃) es un material con una constante dieléctrica muy alta, una baja corriente de fuga y sus propiedades ferroeléctricas pueden modularse mediante la adición de algún impurificante [1], permitiendo una gran gama de aplicaciones desde simples condensadores hasta complicados dispositivos microelectrónicos [2-6]. Las películas delgadas de BaTiO₃ han sido depositadas por diversas técnicas [1,4,7,8], entre ellas la técnica de erosión catódica por radiofrecuencia ha mostrado ser una de las más adecuadas, ya que permite preservar la estequiometría del blanco utilizado. Un problema común a todas las técnicas de depósito empleadas para obtener películas delgadas de BaTiO₃ es que estas son amorfas cuando no se aplica temperatura de sustrato durante el crecimiento. Para lograr su cristalización y obtener las propiedades ferroeléctricas es necesario aplicar tratamientos térmicos a temperaturas por arriba de los 450°C [9], limitando su potencial de aplicación [10-13]. Adicionalmente, las altas temper-

aturas empleadas para la cristalización del BaTiO₃ pueden producir grietas en el material debido al estrés térmico entre las películas y el sustrato asociado con diferencias en los coeficientes de expansión térmica [14]. Aunque las propiedades de películas delgadas de BaTiO₃ dependen de varios parámetros como la técnica de depósito, la temperatura de sustrato, las presiones y la composición de los gases, etc.; el efecto de la temperatura de sustrato es primordial, determinando directamente su orientación cristalográfica, cristalinidad y morfología superficial [15,16].

Aunque las propiedades ferroeléctricas de las películas de BaTiO₃ dependen de las propiedades estructurales y ópticas; algunos estudios sugieren que existe una fuerte correlación entre éstas y la temperatura de depósito [17-19]. Por lo que es fundamental determinar la temperatura de crecimiento que permita obtener las mejores propiedades ópticas y estructurales que darán como resultado un comportamiento ferroeléctrico óptimo.

En este trabajo, se crecieron películas delgadas de BaTiO₃ utilizando la técnica de erosión catódica por radiofrecuencia. Se estudio la influencia de la temperatura de sustrato sobre el ancho de energía prohibida; las propiedades

estructurales y la ferroelectricidad. Se encontró una fuerte correlación entre el ancho de banda prohibida, la cristalinidad y las propiedades ferroeléctricas.

2. Detalles experimentales

Para el depósito de las películas analizadas en este trabajo se utilizó un blanco de BaTiO₃ con 99.9 % de pureza de marca Cerac. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo y nicromel. El cuarzo empleado fue de 1 mm de espesor de la compañía Quartz Inc. Mientras que los sustratos de nicromel fueron obtenidos de una cinta comercial de nicromel 80/20 con un espesor de 0.127 mm y 12.7 mm de ancho de H. Cross Company, Inc. En el proceso de limpieza, todos los sustratos fueron sometidos a un prelavado con agua y jabón neutro, posteriormente se sometieron a un proceso secuencial de limpieza ultrasónica con hexano (10 min.), acetona (5 min.) e isopropanol (5 min.) a temperatura ambiente. Por último, los sustratos se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con nitrógeno e inmediatamente se colocaron en la cámara de vacío para evitar contaminación. Para preparar las películas delgadas de BaTiO₃ la cámara fue evacuada a una presión de 9×10^{-6} Torr, después se le hace pasar un flujo de gas Argón a una presión de 30 mTorr durante 10 minutos. Para el depósito de las muestras, se introdujo en la cámara una mezcla de gas Ar-O₂ en una razón Ar/O₂= 90/10 a una presión de 50 mTorr; posteriormente se encendió el plasma y se realizó una pre-erosión al blanco durante 15 minutos. La presión de trabajo se fijó en 30 mTorr, manteniendo constante la relación Ar-O₂ durante el depósito. El sustrato se rotó a 100 rev/min y calentado a 374.8°C, 434.8°C, 494.8°C y 548.8°C; para lo cual utilizamos un horno rotatorio para alto vacío previamente reportado [20]. Para reducir la re-erosión causado por los iones negativos, se empleó una geometría fuera de eje con un ángulo de 30° entre el blanco y el sustrato a una distancia de 8 cm. El tiempo de crecimiento fue de 60 minutos. Los espectros de transmisión $T(\lambda)$ de las películas delgadas depositadas sobre cuarzo fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 40. Las muestras se midieron en un rango de 200 a 1100 nm, con un paso de 0.1 nm y con una velocidad de paso de 240 nm/min. Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos con un equipo Phillips X'Pert con ánodo de cobre, usando la radiación K α , empleando un voltaje en el ánodo de 25 kV y una corriente de 25 mA. El rango de 2θ fue de 20° a 60° en el modo de lectura por pasos (con un tiempo entre pasos de 10 s y un tamaño de paso de 0.02). Se estudiaron las características estructurales mediante espectroscopia Raman, empleando sistema micro-Raman Jovin-Ivon equipado con un microscopio Olympus BX40 y un láser He-Ne de 632 nm como fuente de excitación. Con el objeto de determinar las características ferroeléctricas de las muestras, se depositaron electrodos de aluminio en las películas empleando la técnica de evaporación térmica; se usó una mascarilla con agujeros, con lo cual se obtuvieron electrodos con diámetros de 0.25 mm con un espesor

de 50 nm, los detalles para la caracterización ferroeléctrica ya han sido reportados [21].

3. Resultados y discusión

Las películas delgadas fueron uniformes, homogéneas y libre de agujeros. Una característica importante es que están libres de grietas, los cuales ocasionan problemas de cortocircuito en las heteroestructuras o celdas.

En la Fig. 1a) se muestran los espectros de transmisión óptica de las películas de BaTiO₃ depositadas sobre sustratos de cuarzo. Los resultados nos muestran que el borde de absorción se corre a longitudes de onda mayores, conforme aumenta la temperatura de sustrato. Asumiendo que este material presenta transiciones electrónicas directas [22,23], la determinación del ancho de la banda de energía prohibida (E_g) se puede calcular empleando la aproximación de bandas parabólicas, $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ donde $h\nu$ es la energía del fotón, α el coeficiente de absorción, E_g el ancho de la banda de energía prohibida A una constante [24] y el exponente corresponde a la transición directa. Para la determinación de E_g se generaron a partir de los espectros de transmisión, curvas de α^2 contra $h\nu$ y se ajustaron líneas rectas por el método de mínimos cuadrados. En la Fig. 1b) se muestra, la dependencia del coeficiente de absorción, α^2 contra la energía del fotón, $h\nu$, como función de la temperatura de depósito para las mismas muestras. Se observa que cuando la temperatura aumenta llega un punto donde el espectro presenta un corrimiento abrupto a menores energías, cuando la temperatura pasa de 434.8°C a 494.8°C, este comportamiento nos sugiere un cambio de fase de amorfo a cristalino. Los valores de E_g obtenidos fueron 4.56 eV, 4.51 eV, 3.9 eV y 3.82 eV para las películas depositadas con una temperatura de sustrato de 374.8°C, 434.8°C, 494.8°C y 548.8°C; respectivamente, lo cual está de acuerdo con lo reportado por otros autores [1,22,25,26].

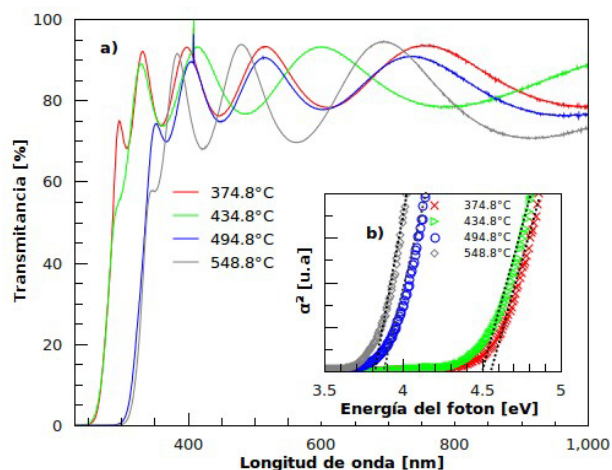


FIGURA 1. a) Espectros de transmisión y b) de la dependencia del coeficiente de absorción contra la energía del fotón de las películas de BaTiO₃ depositadas sobre cuarzo.

Para construir las celdas ferroeléctricas, se depositaron películas delgadas de BaTiO₃ de 240 nm de espesor, sobre sustratos de nicromel, empleando temperaturas de 374.8 a 548.8°C. La Fig. 2 muestra los difractogramas de rayos X de películas delgadas de BaTiO₃ depositadas a diferentes temperaturas de sustratos, sobre nicromel. Los dos picos de alta intensidad, que se encuentran a 44° y 51.3°, corresponden a las reflexiones debidas al sustrato de nicromel, mientras que los picos restantes que se encuentran a ~22, ~31.4, ~38.6 y ~55.9°, fueron indexados utilizando la tarjeta 050626 de los archivos de difracción de polvos (PDF, por sus siglas en inglés) correspondiente a la fase tetragonal del BaTiO₃. En esta figura puede observarse la evolución de la fase cristalina del BaTiO₃ con el incremento de la temperatura del sustrato. Para una temperatura de 374.8°C, la película es amorfa, mientras que a 434.8°C el material empieza a cristalizar puesto que aparece un pico de difracción de poca intensidad a 31.4° correspondiente al plano (110). A una temperatura de 494.8°C los picos del espectro de difracción están bien definidos, dando indicios de una buena cristalización; al aumentar la temperatura a 548.8°C el espectro de difracción es muy similar. El incremento en la temperatura, resulta en un incremento de la intensidad de los picos que puede interpretarse como un aumento de la cristalinidad de las películas, y se puede observar una fase puramente tetragonal. Es de remarcar que a una temperatura de 434.8°C y 494.8°C se observa un pico al rededor de los 24°, que no concuerda con ninguna tarjeta de los archivos de difracción para las fases del BaTiO₃, por lo cual pudiera ser atribuido a algún óxido de los materiales involucrados.

La Fig. 3 muestra los espectros Raman para las películas delgadas de BaTiO₃ depositadas desde 374.8°C hasta los 548.8°C. Para la película de BTO depositada a 374.8°C presenta solo una señal a 800 cm⁻¹. Por otro lado, a mayores temperaturas de sustrato, todos los espectros Raman son si-

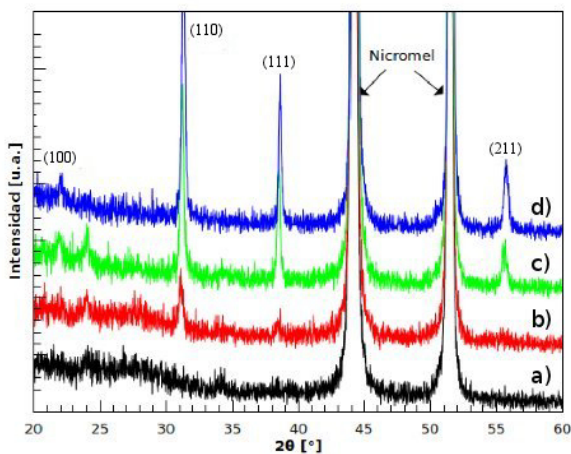


FIGURA 2. Difractogramas de rayos X de películas de BaTiO₃ depositadas sobre nicromel a temperatura de sustrato de a) 374.8°C, b) 434.8°C, c) 494.8°C y d) 548.8°C.

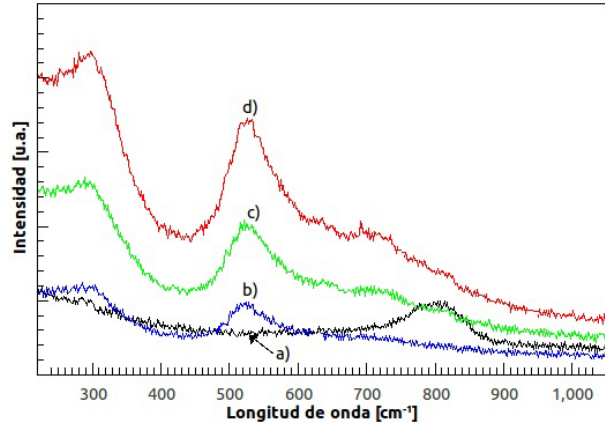


FIGURA 3. Espectros Raman de películas de BaTiO₃ depositadas sobre nicromel a temperatura de sustrato de a) 374.8°C, b) 434.8°C, c) 494.8°C y d) 548.8°C.

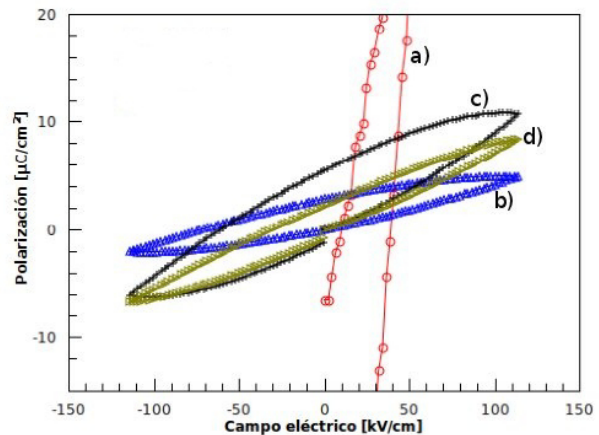


FIGURA 4. Curvas de histéresis de las películas delgadas de BaTiO₃ depositadas sobre nicromel a temperatura de sustrato de a) 374.8°C, b) 434.8°C, c) 494.8°C y d) 548.8°C.

milares lo cual pudiera sugerir que se tiene material cristalino que concuerda con lo observado mediante difracción de rayos X. El espectro presenta un pico alrededor de 305 cm⁻¹, que de acuerdo a la literatura [27-30] pudiera ser atribuido a los modos B₁ y E(TO+LO) del BaTiO₃; otro pico asimétrico cerca de los 520 cm⁻¹ que pudiera corresponder a los modos E(TO) y A₁(TO₃) y finalmente un pico a los 720 cm⁻¹ que pudiera corresponder a los modos A₁(LO) y E(LO). Estos espectros sugieren que las películas tienen la fase tetragonal ferroeléctrica [31-36].

Para asegurar una respuesta ferroeléctrica es muy importante la cristalización del material sin la presencia de material amorfo. Las curvas de histéresis de las muestras depositadas sobre sustratos de nicromel se presentan en la Fig. 4. Como se esperaba, la película crecida a temperatura de sustrato de 374.8°C, al ser amorfa, no muestra una curva de histéresis, ya que al no tener una estructura cristalina tetragonal no forma dipolos eléctricos y por consecuencia no presenta la propiedad ferroeléctrica. Para la muestra crecida empleando

una temperatura de 434.8°C se observa el efecto de histéresis ferroeléctrica. El máximo de polarización se obtiene para la muestra crecida a 494.8°C, la polarización disminuye gradualmente conforme la temperatura de crecimiento se incrementa, como lo establece la menor polarización obtenida para la muestra crecida a 548.8°C. Este resultado sugiere, que para el BaTiO₃ la temperatura de 494.8°C es la óptima cuando se deposita sobre sustratos de nicromel, ya que una temperatura menor propiciaría la presencia de material amorfo y una mayor induce una degradación del material, como puede observarse en la Fig. 4. Es importante enfatizar que la obtención de películas cristalinas y por tanto ferroeléctricas de BaTiO₃ a temperaturas menores que las reportadas por otros autores [34] permite resolver el problema de estabilidad cuando se depositan heteroestructuras permitiendo obtener multicapas ferroeléctricas o dieléctricas útiles en la fabricación de dispositivos tales como espejos ópticos, alternadores ópticos entre otros [37-41].

4. Conclusiones

Los resultados de este trabajo mostraron que el depósito de películas delgadas de BaTiO₃ variando la temperatura de sus-

trato durante el crecimiento, permite obtener películas con diferente calidad cristalina. El E_g disminuye conforme aumenta la temperatura de sustrato, obteniéndose un cambio abrupto para la temperatura de 494.8°C; este puede ser un indicador de la cristalinidad del material, obteniéndose el salto cuando obtenemos el material completamente cristalino. Aunque el uso de temperatura de sustrato durante el proceso de crecimiento permite obtener materiales con características ferroeléctricas a temperaturas más bajas que las reportadas por otros autores, existe un máximo en estas temperaturas, a partir del cual existe un deterioro de las propiedades ferroeléctricas y un mínimo donde se tiene presencia de material amorfo. La mejor característica ferroeléctrica se obtuvo para una temperatura de 494.8°C.

Agradecimientos

Agradecemos la asistencia técnica de Marcela Guerrero, A. García-Sotelo y Rogelio Fragoso del departamento de Física del CINVESTAV-IPN. Este trabajo fue financiado por el proyecto SEP/CONACYT de Ciencia Básica 2010-2012 No. 165968. Agradecemos al ICYTDF y CONACYT por el apoyo parcial.

1. P. Pasierb, S. Komornicki, and M. Radecka, *Thin solid Films* **324** (1998) 134.
2. G.A. Hirata, L.L. Lopez and J.M. Siqueiros, *Sup. y Vac.* **9** (1999) 147.
3. L. Shi-Jian, X. Chong-Yang, Z. Xiang-Bin, S. Ji-Qun, and Z. Bo-Fang, *Phys. Stat. Sol. A* **194** (2002) 64.
4. V. Ruckebauer, F.F. Hau, S.G. Lu, K.M. Ye-Ung, C.L. Mak and K.H. Wong, *Appl. Phys. A* **78** (2004) 1049.
5. S.W. Kirchoefer *et al.*, *Micr. Opt. Tech. Lett.* **18** (1998) 169.
6. V.N. Keis, A.B. Kozyrev, M.L. Khazov, J. Sok, and J.S. Lee, *Elect. Lett.*, **34** (1998) 3.
7. J.G. Cheng, J. Tang, J.H. Chu, and A.J. Zhang, *Appl. Phys. Lett* **77** (2000) 1035.
8. R.E. Somekh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 285.
9. X.H. Zhu, E. Defay, B. Guigues, G. Le Rhu, C. Dubarry, and M. Aïd, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2009)
10. K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 232.
11. W.J. Lee, Y.M. Kim and H.G. Kim, *Thin Solid Films* **269** (1995) 75.
12. S.T. Kim, H.H. Kim, M.Y. Lee and W.J. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys* **36** (1997) 294.
13. M.P. Cruz, J.M. Siqueiros, J. Valenzuela, R. Machorro, and J. Portelles and A. Fundora, *Ferroelectrics* **225** (1999) 319.
14. A. Márquez-Herrera A. Zapata-Navarro and Ma. de la Paz Cruz-Jáuregui, *J. of Mat. Sci.* **40** (2005) 5103 .
15. J. Zhang, D. Cui, H. Lu, Z. Chen, Y. Zhou, and L. Li, *Japan. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 276.
16. H. Xu *et al.*, *Vacuum* **59** (2000) 628.
17. Y.K. Vayunandana Reddy, D. Mergel, S. Reuter, V. Buck and M. Sulkowski *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 1161.
18. Reji Thomas, D.C. Dube, M.N. Kamalasanan, Subhas Chandra, *Thin Solid Films* **346** (1999) 212
19. R. Ashiri, Ali Nemati, M. Sasani Ghamsari, and H. Aadelkhani, *J. of Non-Crystalline Solids* **355** (2009) 2480.
20. A. Márquez-Herrera, E. Hernandez-Rodriguez, M.P. Cruz-Jauregui, M. Zapata-Torres and A. Zapata-Navarro, *Rev. Mex. Fis.* **56** (2010) 85.
21. J. Guillén-Rodríguez, Zapata-Navarro, Zapata-Torres, and Márquez-Herrera *Superficies y vacío* **22** (2009) 1.
22. P. C. Joshi and S. B. Desu, *Thin Solid Films* **300** (1997) 289.
23. J. Tauc, A. Menth, *J. Non-cryst. Solids* **8-10** (1972) 569.
24. R. Thielsch, K. Kaemmer, B. Holzapfel, and L. Schultz, *Thin Solid Films*, **301** (1997) 203–210.
25. B. Panda, A. Dhar, G.D. Nigam, D. Bhattacharya and S.K. Ray, *Thin Solid Films* **332** (1998) 46.
26. R. Thomas, D.C. Dube, M.N. Kalamasan, S. Chanda, *Thin solid films* **346** (1999) 212.
27. H. Yamaguchi, H. Uwe, T. Sakudo and E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **56** (1987) 589.
28. Z. Lazarevic *et al.*, *Research Society of Serbia* **4** (2008) 808.
29. J.A. Sanjurjo, R.S. Katiyar and S.P.S. Porto, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 2396.

30. Shou-Yi Kuo, Wen-Yi Liao, and Wen-Feng Hsieh, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 224103.
31. E.J.H. Lee *et al.*, *Materials Letters* **58** (2004) 1715
32. J. Olejník *et al.*, *WDS'05 Proceedings of Contributed Papers Part II* (2005) 402–407.
33. Tae-Gon Kim Jeongmin Oh Yongjo Kim Taeho Moon Kug Sun Hong and Byungwoo Park, *Jpn. J. Appl. Phys* **42** (2003) 1315.
34. Upendra A. Joshi, Songhak Yoon, Sunggi Baik, and Jae Sung Lee, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 12249.
35. V. Torres-Heredia, J. Muñoz-Saldaña, F.J. Espinoza, A. Márquez-Herrera, and A. Zapata-Navarro, *Adv. in Tech. of Mat. Proc. J. (ATM)* **7** (2005) 105-110.
36. P. Duran F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, and C. Moure, *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 529-539.
37. M.S. Mohammed *et al.*, *J. of Appl. Phys* **84** (1998) 3322.
38. H.Y. Tian, H.L.W. Chan, C.L. Choy and K. No, *Mat. Sc. And Eng. B* **103** (2003) 246.
39. R. Nath, S. Zhong, S.P. Alpay, B.D. Huey and M.W. Cole, *Applied Phy. Let* **92** (2008) 012916.
40. L. Pintie and C. Constantin, *Ferroelectrics* **173** (1995) 111.
41. Q.X. Su, T.A. Rabson, M. Robert, J.X.Z. Xiong, and S.C. Moss, *Thin Solid Films* **305** (1997) 227.