

## CORRELACIÓN ENTRE ESTADOS DE ENLACE DE PLOMO Y OXÍGENO CON LAS PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PZT

E. Delgado, A. Cortés, W. Lopera, P. Prieto

*Universidad del Valle, Grupo de Películas Delgadas, A.A. 25360, Cali, Colombia.*

(Recibido 11 de Oct.2005; Aceptado 14 de Feb.2006; Publicado 28 de Abr. 2006)

### RESUMEN

Las propiedades ferroeléctricas y los estados de enlace químico de películas delgadas de  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  (PZT) depositadas sobre  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  por pulverización catódica fueron investigados mediante la técnica de Espectroscopía de Fotoelectrones de rayos-X (XPS). Se logró determinar las energías de enlace en la superficie, así como también la composición química de películas delgadas ferroeléctricas de PZT. Por medio de un sistema de medidas ferroeléctricas de la Radiant Technologies (RT 66A) se obtuvieron curvas histeréticas de polarización en función del campo eléctrico a temperatura ambiente, con valores de  $35.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $64.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $171.4 \text{ kV}/\text{cm}$ , para polarización remanente, polarización de saturación y campo coercitivo, respectivamente. Obtuvimos una correlación entre las energías de enlace y las propiedades ferroeléctricas de las películas de PZT.

**Palabras claves:** Ferroelectricos, PZT, XPS, Energías de enlace en la superficial.

### ABSTRACT

Ferroelectric properties and the chemical bonding states of lead zirconate titanate  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  (PZT) thin films grown on  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  by RF sputtering were investigated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The binding energy of the elements in the surface was investigated, as a chemical composition of the PZT ferroelectric thin films. By mean of a Radiant Technologies System to ferroelectric measurements were obtained hysteretic loops of P-E at room temperature, with values of  $35.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $64.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and  $171.4 \text{ kV}/\text{cm}$  for remanent polarization, saturation polarization and coercitive field, respectively. A correlation was obtained between bonding states and PZT thin films ferroelectric properties.

**Keywords:** Ferroelectric, PZT, XPS, Surface binding energy.

### 1. Introducción

Los materiales ferroeléctricos han sido comercialmente importantes para la industria electrónica por más de 50 años, esto es, debido a sus propiedades eléctricas y ópticas. Para aplicaciones tales como memorias de acceso aleatorio no volátiles, se requiere una alta permitividad dieléctrica y una gran polarización remanente de películas delgadas ferroeléctricas. Un prominente ejemplo son las películas de  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT), las cuales tienen bajos voltajes de operación y bajas corrientes de fuga, además su permitividad dieléctrica puede ser incrementada ajustando la razón Zr:Ti cerca de una frontera de fase morfotrópica romboedro-tetragonal. En la actualidad se conocen varios métodos para depositar películas delgadas, cada uno de los cuales tiene sus méritos y sus desventajas [1]. Las interacciones entre películas de  $\text{PbTiO}_3$  con substratos de Si han sido recientemente estudiadas mediante la técnica de XPS [2]. En este trabajo se analizan

los datos obtenidos de los espectros XPS para las películas delgadas de PZT depositadas, partiendo del hecho de que cualquier cambio en el carácter iónico de un enlace afecta la energía de enlace de los electrones en la molécula bajo consideración [3].

## 2. Procedimiento Experimental

El material ferroeléctrico se creció mediante pulverización catódica, partiendo de un blanco estequiométrico de  $Pb(Zr_{0.52}, Ti_{0.48})O_3$  con un 10% de exceso de PbO para compensar la pérdida de plomo durante el calentamiento térmico. Las películas de PZT fueron depositadas sobre sustratos de  $SrTiO_3$  (STO) con electrodos inferiores de  $SrRuO_3$  (SRO). Las condiciones óptimas de crecimiento tanto para el material ferroeléctrico como para el electrodo inferior de SRO son resumidas en la tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones utilizadas para el crecimiento de las películas delgadas de PZT

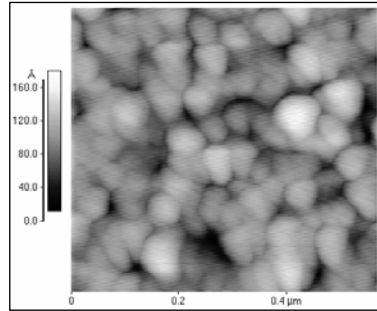
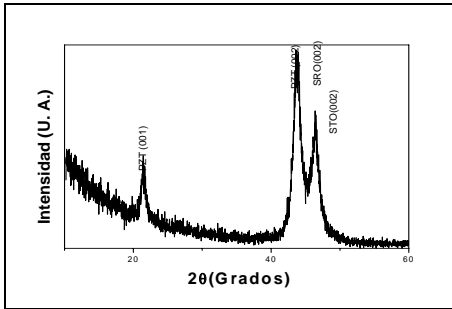
Parámetros	PZT	SRO
Atmósfera	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Presión de trabajo	3.5 mbar	3.4 mbar
Tiempo de deposición	40 min	30 min
Potencia RF	50 W	
Potencia DC		32 W
Temperatura sustrato	600 °C	600 °C

El análisis superficial de las películas delgadas se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) en un equipo Autoprobe PC de la *Park Scientific Instruments*, utilizando un *cantilever* de  $S_3N_4$  con una fuerza constante de 95-100 nN. Las imágenes obtenidas fueron analizadas estadísticamente usando el programa SPIP [4] con el cual se obtuvo información sobre la morfología superficial de las películas crecidas. El análisis estructural de las películas fue llevado a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos-X (DRX) con radiación Cu-K $\alpha$  entre 10 y 60°. Para identificar la composición de las películas y las energías de enlace, se realizó un análisis de XPS con un espectrómetro Escalab 250 con radiación Al-K $\alpha$ .

Para la caracterización ferroeléctrica fue necesario depositar plata como electrodo superior. La geometría circular de estos electrodos fue definida mediante una máscara removible, con tres diferentes tamaño de áreas, esto es, (1.3, 3.8 y 6.5) x 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>. Conformadas las estructuras de capacitor se procedió, con un sistema de medidas ferroeléctricas *Radiant Technologies* (RT66A), a medir la variación de polarización con campo eléctrico aplicado.

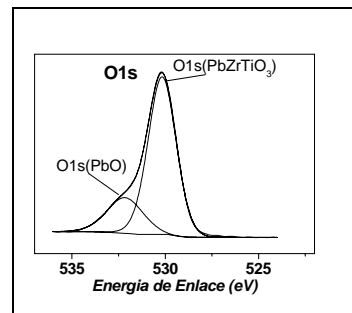
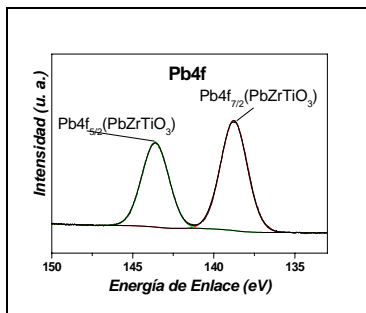
## 3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra el espectro DRX del PZT crecido sobre SRO como electrodo inferior. Para este espectro se observa que las películas de PZT y SRO crecieron altamente orientadas en la dirección (001) y no se detecta ninguna fase secundaria. Las medidas de AFM (figura 2) fueron tomadas para una película delgada de PZT de 40 nm de espesor sobre una película de SRO de 100 nm de espesor. En ella se observa que el crecimiento del PZT tuvo un comportamiento homogéneo, además, se calcula un tamaño promedio de grano de 80.34 nm y una rugosidad cuadrática media de 2 nm.



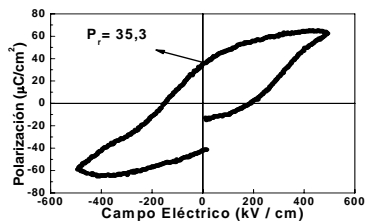
**Figura No.1.** Espectro DRX para PZT/SRO/STO. **Figura No.2.** Imagen AFM  $0.6 \times 0.6 \mu\text{m}^2$

Los estados de enlace de los elementos al igual que su estequiometría han sido investigados mediante XPS. El espectro XPS de alta resolución es mostrado en la figura 3 para las líneas Pb4f y O1s. La energía de enlace de la línea Pb4f<sub>7/2</sub> es de 138.8 eV, la cual es más alta que los valores reportados [5] para materiales basados en plomo. Para sólidos dieléctricos un corrimiento en la energía de enlace es atribuido en parte a la energía de polarización [6]. Dado que la polarización está directamente relacionada con las propiedades ferroeléctricas y piroeléctricas de estos materiales [7], esta información química podría ser el resultado de una carga de polarización remanente de la película delgada de PZT. Con respecto a la energía de enlace de la línea O1s, ésta presenta dos singletes cuyos valores son 530.15 y 532.16 eV, respectivamente. Estos valores son más altos que los reportados para películas delgadas de PbTiO<sub>3</sub> [8]. De igual forma que para el Pb, para sólidos dieléctricos se ha reportado que el corrimiento en las energías de enlace es atribuido a la energía de polarización y a la energía de la red [9]. La estequiometría es posible calcularla basándose en los factores de sensibilidad Scofield para fuentes de rayos X de Aluminio [10], donde se ha obtenido Pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> para la muestra de estudio, la cual es cercana al valor nominal.



**Figura No. 3.** a) Espectro XPS de la línea Pb4f.

b) Espectro XPS de la línea O1s.



**Figura No. 4.** Curva de histéresis P-E para la estructura AG/PZT/SRO/STO

Por medio de los espectros de XPS, la estequiometría calculada fue de  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ , la cual es cercana al valor nominal. Es probable obtener información de las propiedades ferroeléctricas de un material, estudiando la naturaleza química de un enlace.

**Agradecimientos:** Este trabajo fue financiado por *COLCIENCIAS*, bajo el proyecto de investigación “Nanoscale characterization of ferroelectric thin films” con código 1106-05-12408.

## Referencias

- <sup>1</sup> O. Auciello, C. M. Foster and R. Ramesh, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 501 (1998).
- <sup>2</sup> Y. Shichi, S. Tanimoto, T. Goto, K. Kuroiwa and Y. Tarui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5172 (1994).
- <sup>3</sup> A. Zamorrodian, A. Mesarwi, N. J. Wu and A. Ignatiev, *Appl. Surf. Sci.* **90**, 343 (1995).
- <sup>4</sup> SPIP es una marca registrada de Image Metrology. Lyngby, Denmark.
- <sup>5</sup> A. Zamorrodian, A. Mesarwi, N. J. Wu and A. Ignatiev, *Appl. Surf. Sci.* **90**, 343 (1995).
- <sup>6</sup> C. S. Fadley, S. B. M. Hagstrom, M. P. Klein and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **48**, 3779 (1968).
- <sup>7</sup> M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materiales* (Oxford University Press, New York, 1977).
- <sup>8</sup> C. J. Lu, A. X. Kuang and G. Y. Huang, *J. Appl. Phys.* **80**, 202 (1996).
- <sup>9</sup> C. S. Fadley, S. B. M. Hagstrom, M. P. Klein and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **48**, 3779 (1968).
- <sup>10</sup> P. Beccat, P. Da Silva, Y. Huiban and S. Kasztelan, *Oil & Gas and Tec.* **4**, 487 (1999).

La variación de la polarización en función del campo eléctrico aplicado a temperatura ambiente, es mostrada en la figura 4. En ella se observa una curva de histéresis asimétrica (electrodos superior e inferior de distinto material) cuyos valores de polarización remanente y de campo coercitivo son  $35.3 \mu C/cm^2$  y  $171 kV/cm$ , respectivamente.

**Conclusiones:** Se logró optimizar el proceso de producción y crecimiento de heteroestructuras de PZT/SRO mediante sputtering a alta presión de oxígeno, sin que existan contribuciones de fases