



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en FÍSICA

COMPORTAMIENTO FERROELÉCTRICO EN DIELECTRICOS CRECIDOS POR ALD

Autor: Domínguez de la Fuente, Raimundo Álvaro

Tutor: Dueñas Carazo, Salvador

Valladolid, 27 de junio del 2019

RESUMEN

La ferroelectricidad es un estudio de gran interés en la comunidad científica. Como su propio nombre indica, tiene cierta analogía al comportamiento de los materiales ferromagnético de algunos materiales. Es una propiedad de algunos dieléctricos donde se encuentra una polarización eléctrica espontánea en ausencia de campo eléctrico. Un aspecto favorable es que dicha polarización se puede invertir, si se desea, con la aplicación de un campo eléctrico externo. Cuando esto sucede, los dipolos eléctricos de cada dominio se van orientando de manera paralela al campo. Pero no ocurre de manera instantánea cuando se activa el campo, sino que tiene un cierto retardo. Es aquí cuando observamos una relación entre la polarización y el campo no lineal. Por ende, mencionamos que el material dispone de un ciclo de histéresis ferroeléctrico, comportamiento fundamental de estos materiales.

Un ferroeléctrico puede tener dos estados de polarización estables de signos opuestos, en ausencia de un campo eléctrico externo. Esto hace posible la gran versatilidad de dichos materiales en dispositivos electrónicos como las memorias no volátiles.

Palabras Clave:

Material ferroeléctrico, ferroelectricidad, bucle de histéreis, histéresis ferroeléctrica, pared de dominio, dominio ferroeléctrico, polarización espontánea, polarización remanente, caracterización ferroeléctrica, técnica slow-current,

ABSTRACT

Ferroelectricity is a study of great interest in the scientific community. As its own name indicates, it has some analogy with the behavior of the ferromagnetic materials. It is a feature of some dielectrics where a spontaneous electric polarization is found in the absence of an electric field. A positive aspect is that the polarization can be reversed, if desired, with the application of an external electric field. When this happens, the electrical dipoles of each domain get oriented parallel to the field. But it doesn't happen straight away when the field is activated, sinoit has a certain delay. Is there when we can observe a relationship between polarization and the non-linear field. Therefore, we say that the material has a cycle of ferroelectric history, a fundamental behavior of these materials.

A ferroelectric can have two stable polarization states of opposite signs, in the absence of an external electric field. This makes possible the great versatility of those materials in electronic devices such as non-volatile memories.

Keywords:

Ferroelectric material, ferroelectricity, hysteresis loop, ferroelectric hysteresis, domain cutting, ferroelectric domain, spontaneous polarization, remanent polarization, ferroelectric characterization, slow current technique.

AGRADECIMIENTOS

Desde el minuto uno, agradecer al Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos por acogerme en su casa. Gracias por haberme tratado como uno más de la familia. Es de admirar su profesionalidad y el conocimiento que me han aportado, pero, sobre todo, me inclino hacia su persona.

Especial reconocimiento a Salva, por aguantarme tantas horas de tutorías en la asignatura de Electrónica y, aun así, ser el primero en abrirme las puertas de su segundo hogar. Agradecerte de corazón por estar dispuesto a “echar un cable” siempre con la mejor sonrisa.

Dar las gracias a todos mis compañeros de trabajo, en especial a Oscar y a Guillermo, por soportar mi presencia en el laboratorio y ayudarme en el desarrollo cuando era necesario. Igualmente, por esos ratos de risas que hemos vivido en la cafetería.

Recordatorio íntimo hacia la familia, los cuales les he hecho sufrir en todo este largo recorrido. No ha sido nada fácil para ellos. Gracias por hacerme ser quién soy.

Es maravilloso haber podido vivir esta experiencia única

En general, mil gracias a todos por los buenos momentos vividos y, por los malos, un millón.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
AGRADECIMIENTOS.....	5
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTO TEÓRICO. FERROELECTRICIDAD	17
2.1. Definiciones iniciales	17
2.1.1. Estructura cristalina. material piezoeléctrico, piroeléctrico y ferroeléctrico.	17
2.1.2. Dieléctrico. Constante dieléctrica. Polarización.....	20
2.1.3. Temperatura de Curie	25
2.2. Fundamentos teóricos.....	27
2.3. Materiales ferroeléctricos.....	31
2.3.1 Octaedros de oxígeno con esquinas compartidas	32
CAPÍTULO 3: EQUIPOS DE TRABAJO	41
3.1. ELECTRÓMETRO PROGRAMABLE.....	42
3.2. MICROSCOPIO	43
3.3. Conjunto de elementos <i>probe tip + tip holder + mi-cropositioner</i>	45
3.3.1. Probe tip.....	46
3.3.2 Tip holder	46
3.3.3. Micropositioner.....	48
CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN FERROELÉCTRICA.....	50
4.1. Procedimiento	50
4.2. Método de medida para la caracterización ferroeléctrica.....	56
4.2.1. Técnica estándar: <i>Sawyer-Tower</i>	56
4.2.2. Nueva técnica: <i>CORRIENTE CUASIESTÁTICA</i>	57
4.2.3. Ventajas de <i>Corriente Cuasiestática</i> frente <i>Sawyer-Tower</i>	63
CAPITULO 5: RESULTADOS Y MEDIDAS EXPERIMENTALES	66
CAPITULO 6: CONCLUSIONES, POSIBLES MEJORAS Y VALORACIÓN PERSONAL.....	73
6.1. Conclusiones.....	73
6.2. Posibles mejoras.....	73
6.3. Valoración personal.....	73
BIBLIOGRAFÍA.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Red + base estructural.....	17
Figura 2.2: Clasificación de los cristales según su clase	18
Figura 2.3: Esquema de las clases de cristales según sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas, ferroeléctricas y electrostrictivas	19
Figura 2.4: Organización de los grupos cristalográficos según sus propiedades eléctricas, junto al bucle de histéresis	20
Figura 2.5: Representación de un dieléctrico cuando se le aplica un campo eléctrico.	20
Figura 2.6; Tangente de las pérdidas dieléctricas	22
Figura 2.7; Variación de la constante dieléctrica según el campo eléctrico externo.....	23
Figura 2.8; Variación de la constante dieléctrica con la temperatura	26
Figura 2.9; Algunas propiedades de <i>BaTiO3</i> según la temperatura	27
Figura 2.10 Seis direcciones posibles en PZT a tetragonal a temperatura ambiente	28
Figura 2.11: Esquema de estructuras de dominios y paredes ferroeléctricas en cerámicas.....	28
Figura 2.12: Actuación de los dominios antes y después de encender el campo.....	29
Figura 2.13: Ciclo de histéresis de los materiales ferroeléctricos.....	30
Figura 2.14: Red I de estructura perovskita ABO_3	33
Figura 2.15: Perovskita cúbica ideal ABO_3 desde otra perspectiva.....	33
Figura 2.16: Diferentes estructuras del <i>BaTiO3</i> según la temperatura.....	35
Figura 2.17: Celda unidad $BaTiO_3$	35
Figura 2.18: Estructura de <i>SrTiO3</i> a temperatura ambiente	36
Figura 2.19: Celda unidad PZT	37
Figura 2.20: Estructura perovskita y deformaciones al cambiar de fase la estructura de PZT ...	38
Figura 2.21: Estructura atómica del <i>LiNbO3</i>	39
Figura 2.22: Celda unidad del I <i>LiNbO3</i>	39
Figura 3.1: Mesa de trabajo y equipos utilizados.....	41
Figura 3.2: Vista frontal electrómetro programable B2987A	42
Figura 3.3: Vista posterior electrómetro.....	43
Figura 3.4: Microscopio de trabajo	44
Figura 3.5: Ejemplo vista superior de una muestra	45
Figura 3.6: Sistema completo PROBE TIP + TIP HOLDER + MICROPOSITIONER	45
Figura 3.7: Puntas disponibles	46
Figura 3.8: Tipo de conexiones.....	47
Figura 3.9: Tip holder de trabajo.....	47
Figura 3.10: Microposicionador de laboratorio	48

Figura 4.1: Recibimiento de un lote en el laboratorio.	51
Figura 4.2: Ejemplo del empaquetado de una muestra.....	51
Figura 4.3: Placas de cobre, adhesivo de pintura conductora de placa y muestra preparada ...	52
Figura 4.4: Almacenamiento de las muestras una vez etiquetadas.....	52
Figura 4.5: Muestras colocadas en cajoneras verdes y ordenadas.....	53
Figura 4. 6: Papel impreso esquematizando el mapa de contactos.....	54
Figura 4.7: Colocación adecuada de la muestra	55
Figura 4.8: Foto desde otra vista y ampliada	55
Figura 4. 9. Técnica estándar Sawyer-Tower.	56
Figura 4.10: Circuito eléctrico “corriente cuasiestática”.....	57
Figura 4.11: Conexión real del circuito “corriente cuasiestática”.....	57
Figura 4.12: Gráfica Q-V(t)	59
Figura 4.13: Gráfica I-V(t)	60
Figura 4.14: Bucle de histéresis ferroeléctrica y su correspondiente bucle corriente-tensión ..	60
Figura 4.15: Medida preliminar de la muestra R6528	61
Figura 4.16: Resultados experimentales de la muestra R6528 en polarización positiva	62
Figura 4.17: Resultados experimentales polarización negativa para la muestra R2658	63
Figura 4.18: Efecto ocasionado por la fatiga	64
Figura 5.1: Datos obtenidos de la muestra R2659	71

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Nombre y características de las muestras.....	67
--	----

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Es necesario estudiar y comprender nuevos materiales semiconductores para la industria global de almacenamiento, debido a las exigencias sociales que se las imponen, y que conlleva el tropiezo con las limitaciones tecnológicas. Se requieren nuevas tecnologías, nuevas memorias rápidas, fiables, de tamaño reducido, y sobretodo, económicas, para cumplir de manera satisfactoria las necesidades de procesamiento de la información. Se presentan alternativas a las memorias DRAM (*Dynamic Random Acces Memory*) y FLASH, cuyo estudio ha sido relevante para lograr memorias más funcionales y de mayor potencia. Estas alternativas se denominan **memorias emergentes** y se presentan docenas de ellas, basadas en métodos diferentes y consideradas a ser la futura opción. Los objetivos de la investigación de dichas memorias es la obtención de memorias no volátiles, rápidas de funcionamiento, de alta densidad de integración, de alta velocidad de transferencia de datos, de bajo consumo y, sobre todo, fiable [1].

El objetivo de desarrollar nuevas tecnologías de almacenamiento con mejores características y que además su fabricación sea compatible con el proceso CMOS (*Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor*), es un gran reto. El comportamiento ferroeléctrico de algunos dieléctricos ha llamado la atención para los investigadores en la aplicación de memorias no volátiles. Por ello, un ejemplo de memorias emergentes son las denominadas **FeRAMs** (*Ferroelectric RAMs*). Además, de utilizarse para estas memorias, estos materiales son también utilizados en transistores a escala nanométrica para la computación de ultra baja potencia porque tiene la particularidad de poseer polarización conmutable cuando se le aplica un campo eléctrico. Las memorias FeRAM y FTJs (*Ferroelectric Tunnel Junctions*) son calificadas como la próxima generación de memorias no volátiles [2]. Estos elementos podrían satisfacer los objetivos marcados hoy en día, no solo por su relevancia en las memorias volátiles, sino que también son aprovechados para actuadores, parte de sensores, y más dispositivos electrónicos.

Entre la amplia gama de propiedades de los materiales ferroeléctricos, son trascendentales la polarización conmutable, la piezoelectricidad, la piroelectricidad y el comportamiento dieléctrico no lineal. Tanto lo son que, gracias a ello, se fabrican componentes electrónicos como transductores para diagnóstico médico, sonar, conductores de alta constante dieléctrica, dispositivos piroeléctricos, válvulas de luz electro-ópticas, detectores ultrasónicos, transductores electromecánicos, microactuadores, sensores, detectores de infrarrojos (IR), filtros de fase de microondas, resonadores y VCOs, transistores de efecto de campo ferroeléctrico (FeFETs) y memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio no volátiles de alta densidad (FeRAM)[3,4].

Empresas como Ramtron, Texas Instruments, Fujitsu e IBM respaldan el uso convencional de la memoria no volátil cimentada en la ferroelectricidad. Los dispositivos FeRAMs están compuestos de una matriz de condensadores ferroeléctricos que no consume energía cuando se está alimentando el chip. La velocidad de trabajo es similar a las SRAM, por lo que implica una gran ventaja para aplicaciones de escaso consumo [5].

La línea de investigación de los materiales ferroeléctricos no ha llegado a su fin. Cada vez consigue ganar más atención por parte de la comunidad de científicos. Es necesario continuar estudiando sus propiedades y comprender la física que existe para poder fabricar mejores elementos electrónicos. Por ello, se ha elaborado este Trabajo Fin de Grado con el objetivo de conocer el comportamiento ferroeléctrico de un grupo de muestras, mejorando las técnicas y los experimentos de medida anteriormente utilizadas, obteniendo así resultados más exactos y precisos sobre su caracterización.

Es primordial investigar la caracterización ferroeléctrica de los materiales para indicar cuáles son los más apropiados para las aplicaciones que han sido mencionadas con anterioridad. El grupo de investigación GCME (Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos) promueve a su realización. Su objetivo consiste, fundamentalmente, en llevar a cabo las medidas ferroeléctricas en un amplio grupo de muestras con estructura MIS o MIM que están compuestas por películas delgadas de dieléctricos diferentes con una permitividad eléctrica alta. En el laboratorio 1L012 del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid, se encuentran disponibles todas las muestras. Además, es el lugar donde se ha procedido a realizar las medidas y pruebas experimentales.

El trabajo que se ha llevado a cabo en el laboratorio está reflejado en este informe. Está desarrollado en seis capítulos, siendo el 1 esta breve introducción. El capítulo 2 consta de los fundamentos teóricos que se necesita conocer y requiere el esfuerzo de su comprensión para interpretar con criterio los resultados experimentales. Se han utilizado equipos experimentales de medida, de modo que en el 3 se hace una descripción sobre ellos. En el 4 se detalla todo el proceso inicial hasta el final, incorporando los pasos intermedios junto a los montajes y técnicas de las medidas. El 5 consta de las gráficas y resultados obtenidos. Y, por último, el 6 se especifica las conclusiones y valoraciones que han sido otorgadas por la labor de este experimento y qué futuro puede marcar.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTO TEÓRICO. FERROELECTRICIDAD

El objetivo en este capítulo es recoger información útil que ayude a adquirir los conceptos y conocimientos fundamentales necesarios, para su posterior comprensión sobre el fenómeno de la ferroelectricidad.

Comienza viajando a niveles de escala atómica para estudiar la estructura cristalina de los materiales, parte fundamental de la existencia del fenómeno ferroeléctrico. También hacemos énfasis a la definición de dieléctrico y polarización, cuyo interés es comprender el cuándo y el por qué se polariza. Su intención es comprender que en estos materiales ferroeléctrico, entra en juego el bucle de histéresis, que será descrito de manera minuciosa. Por último, se enumera algunos de los materiales ferroeléctricos más importantes conocidos hasta ahora.

2.1. Definiciones iniciales

2.1.1. Estructura cristalina. material piezoeléctrico, piroeléctrico y ferroeléctrico.

Los criterios de piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad están vinculados con la naturaleza cristalina, nos permite ver qué configuraciones de los átomos son susceptibles de mostrarnos una propiedad u otra. Un cristal está formado por una red periódica más una base estructural compuesta por átomos (ver figura 2.1). La periodicidad de su red hace la existencia de puntos equivalentes en diferentes lugares del cristal. Esto implica que las propiedades sean idénticas sin importar el punto de referencia inicial [6].

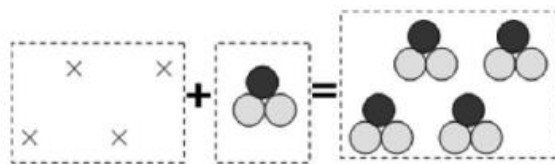


Figura 2.1: Red + base estructural [6]

Explicado lo anterior, se conoce algunas combinaciones de estructura cristalina matemáticamente posibles. Cada ordenación posible se denomina grupo espacial o grupo de punto. Su clasificación se ilustra en la figura 2.2 y permite predecir las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas de los materiales [6].

Crystal system	Crystal class	Symmetry elements	Degree of symmetry	Laue classes (center of symmetry)	Piezo - pyro
Triclinic	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	Yes	No
	1	1	1	No	Pyro
Monoclinic	2/m	2/m	4	Yes	No
	2	2	2	No	Pyro
	m	m	2	No	Pyro
Orthorhombic	mmm	2/m2/m 2/m	8	Yes	No
	222	222	4	No	Piezo
	mm2	mm2	4	No	Pyro
Tetragonal	4/mmm	4/m2/m 2/m	16	Yes	No
	422	422	8	No	Piezo
	$\bar{4}mm$	$\bar{4}mm$	8	No	Pyro
	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	8	No	Piezo
	4/m	4/m	8	Yes	No
	$\frac{4}{2}$	$\frac{4}{2}$	4	No	Pyro
	$\frac{4}{4}$	$\frac{4}{4}$	4	No	Piezo
Trigonal	$\bar{3}m$	$\bar{3}2m$	12	Yes	No
	32	32	6	No	Piezo
	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$	6	No	Pyro
	$\bar{3}$	$\bar{3}$	6	Yes	No
	3	3	3	No	Pyro
Hexagonal	6/mmm	6/m2/m 2/m	24	Yes	No
	622	622	12	No	Piezo
	$\bar{6}mm$	$\bar{6}mm$	12	No	Pyro
	$\bar{6}2m$	$\bar{6}2m$	12	No	Piezo
	6/m	6/m	12	Yes	No
	$\frac{6}{2}$	$\frac{6}{2}$	6	No	Pyro
	$\frac{6}{6}$	$\frac{6}{6}$	6	No	Piezo
Cubic	$m\bar{3}m$	4/m $\bar{3}$ 2/m	48	Yes	No
	432	432	24	No	No
	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	24	No	Piezo
	$m\bar{3}$	2/m $\bar{3}$	24	Yes	No
	23	23	12	No	Piezo

Figura 2.2: Clasificación de los cristales según su clase [6].

Se hace hincapié en localizar el puesto de un material ferroeléctrico. Basta con atender a las dos últimas columnas, es decir, la propiedad de centro simétrico y el comportamiento piroeléctrico – piezoeléctrico. De estos 32 grupos, 11 son centrosimétricos donde existe un centro de simetría o de inversión. Esto no da lugar a un ferroeléctrico debido a que cualquier vector polar se puede invertir con una transformación de simetría. Los 21 grupos restantes no son centrosimétricos y pueden reflejar piezoelectricidad. Entre estas 21 clases, una no presenta esta característica (el grupo de puntos 432) debido a que no se contempla la aparición de un dipolo cuando hay movimientos de cargas en la excitación. De modo que 20 son piezoeléctricas. De estas 20, 10 son piroeléctricas. El cristal se deforma ejerciendo sobre ella una presión mecánica y las cargas se mueven induciendo un dipolo. De este modo, existe una polarización

eléctrica espontánea. Se denomina piroeléctrico por el posible cambio de la amplitud de la polarización cuando varía la temperatura. Entre estos cristales, llegamos por fin a los ferroeléctricos, cuya dirección de polarización permanente (eje polar) cambia cuando se le aplica un campo eléctrico externo (ver figura 2.3). La diferencia entre un material piroeléctrico y ferroeléctrico es la posibilidad de cambiar dicha dirección. Un material ferroeléctrico puede representar dos estados estables de polarización, totalmente de signos opuestos. De ahí que los materiales ferroeléctricos sean perfectos candidatos para la aplicación de memorias no volátiles [3,6,7].

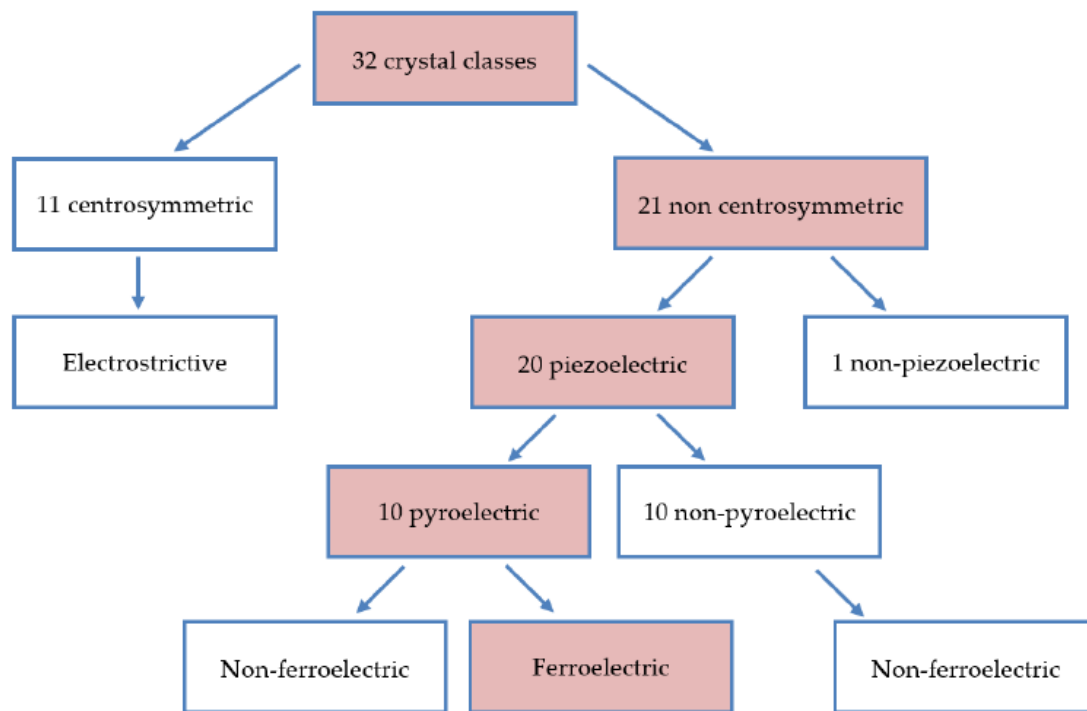


Figura 2.3: Esquema de las clases de cristales según sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas, ferroeléctricas y electrostrictivas [6]

El lazo que caracteriza la conmutación de la polarización de los materiales ferroeléctricos, según el campo eléctrico externo aplicado, es el lazo de histéresis, como se puede contemplar en la figura 2.4.

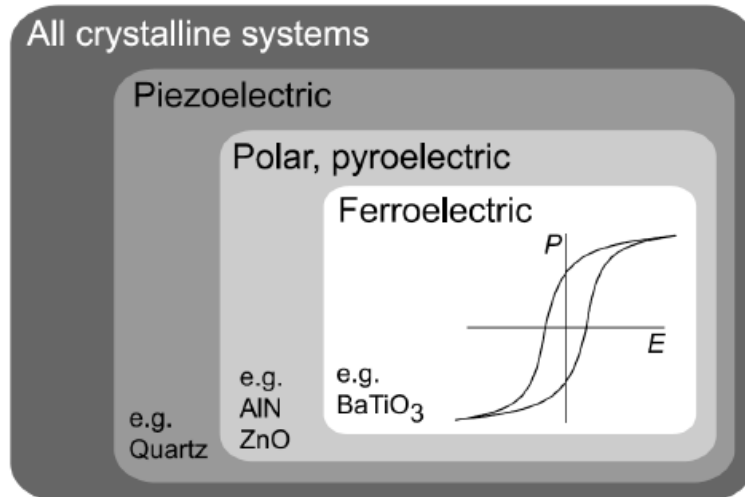


Figura 2.4: Organización de los grupos cristalográficos según sus propiedades eléctricas, junto al bucle de histéresis [7].

2.1.2. Dieléctrico. Constante dieléctrica. Polarización

Se denomina dieléctrico a un material aislante, cuya característica primordial es la existencia de un momento dipolar inducido cuando se le aplica un campo eléctrico externo.

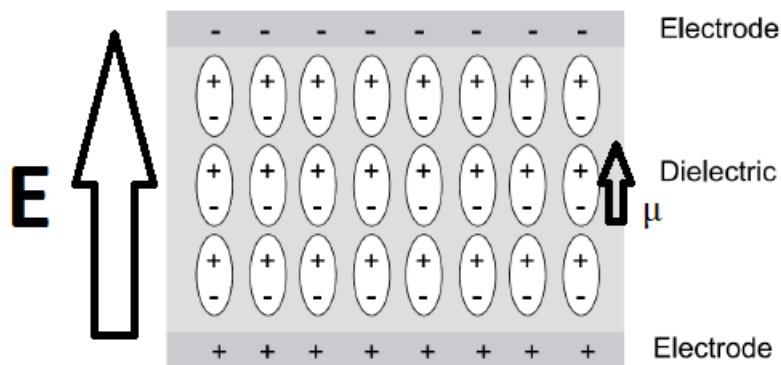


Figura 2.5: Representación de un dieléctrico cuando se le aplica un campo eléctrico: en él se observa los dipolos inducidos que se generan [6].

Prestando atención a la figura 2.5, el dieléctrico colocado entre dos electrodos conforma un condensador. En esta situación, el campo eléctrico creado entre los electrodos tiene dirección vertical y de sentido hacia arriba, formándose así los momentos dipolares como se observa. Se define dipolo eléctrico como el conjunto de dos cargas puntuales de signo contrario y separadas a una cierta distancia (generalmente distancias atómicas). De forma analítica, su

comportamiento está determinado por una magnitud vectorial denominada *momento dipolar*, $\vec{\mu}$, tal que

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d} \quad (2.1)$$

Siendo q el valor de la carga, y \vec{d} el vector que une la distancia entre las cargas opuestas cuyo sentido es desde la carga negativa hasta la carga positiva [8]. La capacidad C para un condensador de placas plano-paralelas, viene determinado

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{t} \quad (2.2)$$

Donde S es la superficie, t el espesor, y ϵ_0 y ϵ_r la permitividad del vacío y la permitividad relativa o **constante dieléctrica**, respectivamente. Esta última se denota como

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C_f}{C_i} \quad (2.3)$$

Es decir, es la relación entre la permitividad del dieléctrico ϵ que ocupa un cierto volumen y la permitividad en el vacío ϵ_0 ocupando el mismo. Dicho de otra manera, es la relación entre la capacidad del condensador en el vacío, y la capacidad con el dieléctrico entre los electrodos. En términos prácticos, la capacidad del condensador aumenta cuando se le inserta el dieléctrico, con lo que obtendremos mayor almacenamiento de energía electrostática (mayor carga almacenada). Pero otros detalles a tener en cuenta de estos materiales, son las **pérdidas dieléctricas**. Estas influyen de manera que se genera un desfase entre la corriente de desplazamiento (cantidad relacionada con un campo eléctrico variable en el tiempo) y la tensión alterna aplicada. Un dieléctrico puede tener carga fija o móviles. El dieléctrico ideal no permite las cargas móviles, no conduce. Pero en los reales, es posible el transporte de cargas y pueden contribuir a la corriente, conocidas como corrientes de fugas. Son pequeñas comparada con la corriente de conducción y depende de varios factores como es el campo eléctrico aplicado, la temperatura, el grosor del dieléctrico, etc. Por lo tanto, la corriente total que atraviesa un condensador con un dieléctrico real en su interior es la aportación de la corriente de desplazamiento y la corriente de conducción. En términos físicos, este modelo se puede ilustrar con una resistencia en paralelo con el condensador ideal, o en términos matemáticos, incorporando una permitividad dieléctrica compleja [6,8]

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.4)$$

cuya parte imaginaria da cuenta de estas pérdidas cuanto más se aumente la frecuencia de la señal eléctrica. Se utiliza la tangente, para relacionarlas de una forma adimensional [6,8].

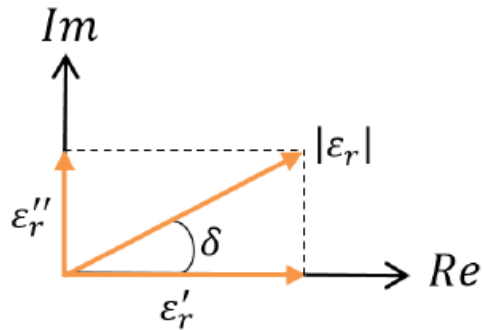


Figura 2. 6; Tangente de las pérdidas dieléctricas

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.5)$$

Interesa que estas sean mínimas, de manera que ϵ'' sea pequeño y/o ϵ' sea alto, dentro del rango de frecuencias de trabajo. También es conocido el factor de calidad de un dieléctrico como [8]

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (2.6)$$

La constante dieléctrica varía con la temperatura, con la frecuencia, con el campo eléctrico externo. De esta última, se puede ver la dependencia en la figura 2.7, comportamiento elemental para dispositivos como diodos Varicap o diodos de capacidad variable.

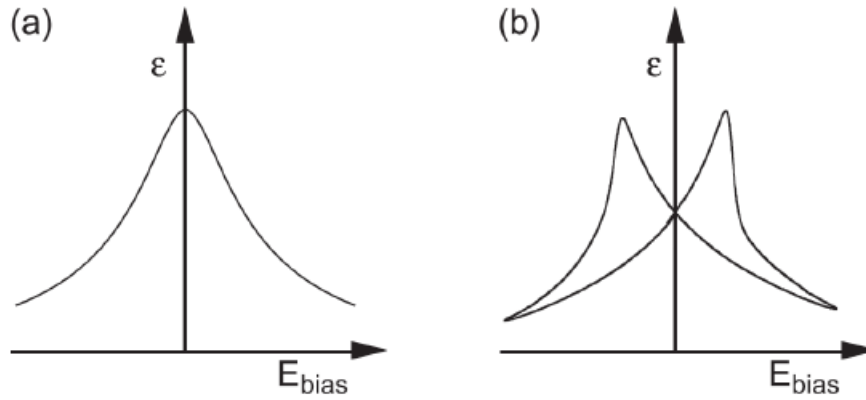


Figura 2.7; Variación de la constante dieléctrica según el campo eléctrico externo para un material (a) paraeléctrico y (b) ferroeléctrico [6]

Introducimos el término vector polarización \vec{P} como

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.7)$$

Y el vector desplazamiento eléctrico \vec{D} (densidad de carga superficial), carga que se acumula en la superficie de los electrodos, como

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.8)$$

Siendo χ la susceptibilidad dieléctrica y \vec{E} el campo eléctrico medio macroscópico actuando en el interior del dieléctrico, es decir, será la suma del campo eléctrico externo que polariza al dieléctrico y el campo eléctrico que crean las cargas de polarización, tanto de volumen como de superficie. Atendiendo de nuevo a la figura 2.5, el campo creado por las cargas de polarización será opuesto al campo externo. Uniendo las expresiones 2.7 y 2.8

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (2.9)$$

Y teniendo en cuenta la permitividad relativa ε_r como

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi \quad (2.10)$$

Obtenemos una relación directa entre la susceptibilidad y la permitividad.

Estas últimas expresiones no informan sobre el origen microscópico de la polarización. Por este motivo, se define la *polarizabilidad* α como la medida de polarizar un elemento microscópico (átomo, moléculas, etc) bajo el efecto de un campo. La relación entre ambas polarizaciones, macroscópica \vec{P} y microscópica α , es [8]

$$\vec{P} = N \langle \mu_E \rangle = N\alpha \overline{\vec{E}_{loc}} \quad (2.11)$$

Donde $\langle \mu_E \rangle$ es el momento dipolar medio, N el número de átomos que afectan a la polarización por unidad de volumen y $\overline{\vec{E}_{loc}}$ el campo eléctrico actuando en cada distribución de carga.

Admitiendo que el campo eléctrico externo es mucho más intenso que el campo de interacción entre las moléculas vecinas, es decir, los elementos microscópicos solamente se ven sometido a un único campo, entonces $\overline{\vec{E}_{loc}} = \vec{E}$ y la relación entre α y ϵ es sencilla, de forma que [8]

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} = \epsilon - \epsilon_0 \vec{E} = N\alpha \overline{\vec{E}_{loc}} = N\alpha \vec{E} \quad (2.12)$$

Por otra parte, es interesante hacer una mención breve sobre los mecanismos diferentes de polarización que pueden contribuir al comportamiento dieléctrico [7,8]:

- **Polarización electrónica.** Particular en todos los dieléctricos. Se debe a una deformación de la nube electrónica de los átomos cuando se le aplica un campo eléctrico que tiene como consecuencia la aparición de un dipolo. Sucede de manera instantánea. No depende de la temperatura en general
- **Polarización iónica.** En cristales iónicos debido al desplazamiento de iones bajo la acción de un campo eléctrico que origina dipolos. De nuevo, no depende de la temperatura
- **Polarización orientacional.** Se trata de dipolos existentes que se encuentran en moléculas. La orientación de estas es aleatoria a temperatura ambiente. Cuando son sometidas a la acción de un campo eléctrico externo, tienden a reorientarse según la dirección del campo. Una vez que se apaga el campo, se alcanza una situación de equilibrio donde la mayoría quedan orientadas en la dirección referenciada por el campo. No obstante, el incremento de temperatura dificulta el proceso de la orientación

privilegiada debido a colisiones de las cargas. Por eso, y a diferencias de las dos anteriores polarizaciones, esta sí que dependen de la temperatura.

- **Polarización de carga espacial.** Puede aparecer porque no exista homogeneidad de las densidades de carga.
- **Polarización de las fronteras entre dominios.** Es fundamental para entender parte del comportamiento ferroeléctrico. Hay materiales que tienen regiones con diferentes orientaciones de dipolos. Cuando se le aplica un campo, los dominios que tengan una orientación equivalente al campo, tienden a crecer y a ocupar todo el dieléctrico. De esta manera, pasara un cierto tiempo donde habrá presente un único dominio con dicha orientación.

Aclarado estas definiciones, se puede resumir que la polarización global de un dieléctrico es la suma de cada una que han sido descritas anteriormente. Agrupando en propiedades intrínsecas las dos primeras polarizaciones, y como extrínsecas las restantes, la permitividad resulta

$$\varepsilon = \underbrace{\varepsilon_{elec} + \varepsilon_{ion}}_{\text{intrínsecas}} + \underbrace{\varepsilon_{or} + \varepsilon_{dw} + \varepsilon_{sc}}_{\text{extrínsecas}} \quad (2. 13)$$

2.1.3. Temperatura de Curie

Existe una temperatura de partida donde se puede caracterizar cuando un dieléctrico es un material ferroeléctrico. Se denomina temperatura de transición o temperatura ferroeléctrica de Curie, T_C . Por debajo de esta, el material se comporta como ferroeléctrico, es decir, se contempla una relación no lineal (ciclo de histéresis) entre la polarización y el campo eléctrico), mientras por encima se observa un material no ferroeléctrico cuya relación es lineal. A escala microscópica, se produce un cambio en la estructura cristalina. También puede darse la posibilidad de fundirse el material antes de alcanzar el punto de transición. La fluctuación de la constante dieléctrica relativa con la temperatura cuando se encuentra por encima de T_C , acata la ley de Curie-Weiss [8]:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_C} + 1 \quad (2. 14)$$

Siendo C la constante de Curie. Dicha conducta se ilustra en la Figura 2.8

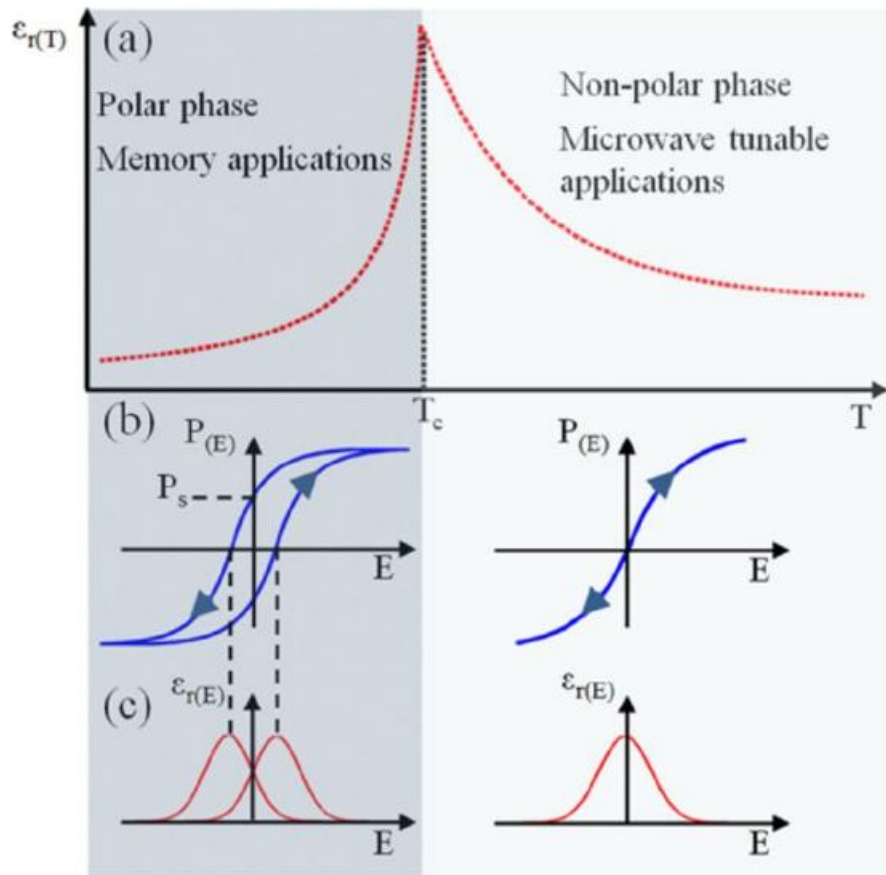


Figura 2.8: (a) Variación de la constante dieléctrica con la temperatura. Se da la transición de un material ferroeléctrico a uno paraeléctrico a la temperatura de Curie, siendo en este punto el valor máximo de ϵ_r ; (b) y (c) refleja la relación entre la polarización y el campo eléctrico antes y después de T_c [9]

El titanato de bario $BaTiO_3$ es un ejemplo como material ferroeléctrico. Tiene una temperatura de Curie T_c de unos 395 K (122 °C). Por debajo es un paraeléctrico que tiene distintas fases cristalográficas, y por encima es un ferroeléctrico con una única estructura. La figura 2.9 recoge el comportamiento.

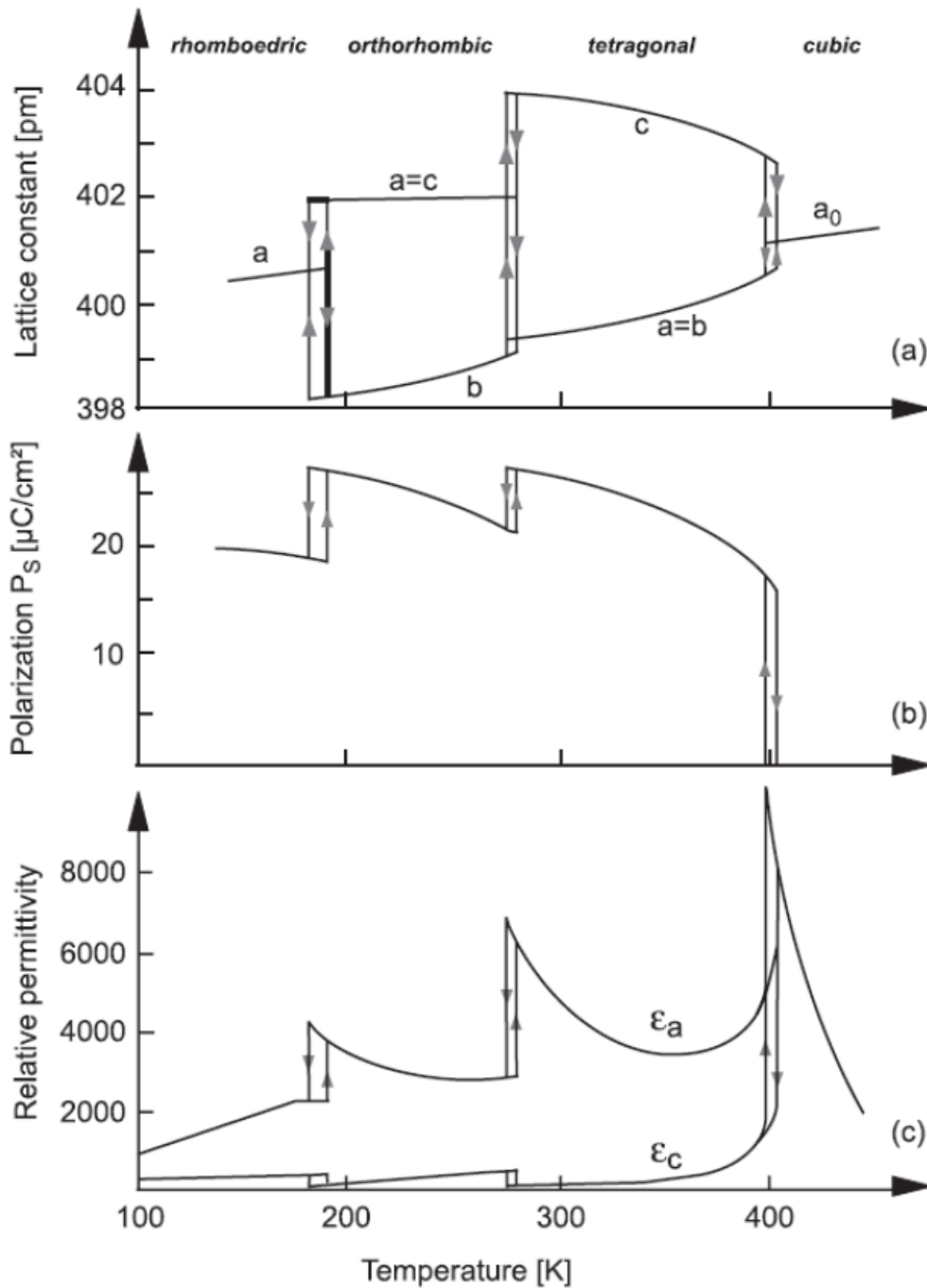


Figura 2.9; Algunas propiedades de BaTiO_3 según la temperatura [7]

2.2. Fundamentos teóricos

En el interior de un material ferroeléctrico se encuentran diferentes regiones o *clusters* donde, en cada una, los dipolos están todos orientados de manera uniforme y al azar. Estas zonas se conocen con el nombre de **dominios ferroeléctricos**. Da la posibilidad que dentro de un cristal haya muchos dominios, separados por interfaces nombradas **paredes de dominio** o *domain walls*. Por debajo de la temperatura de Curie, la polarización espontánea se encuentra

con igual probabilidad en las direcciones cristalográficas posibles. Un ejemplo se muestra en la figura 2.10, con las seis posibles direcciones en la fase tetragonal del PZT ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$) [3,10]

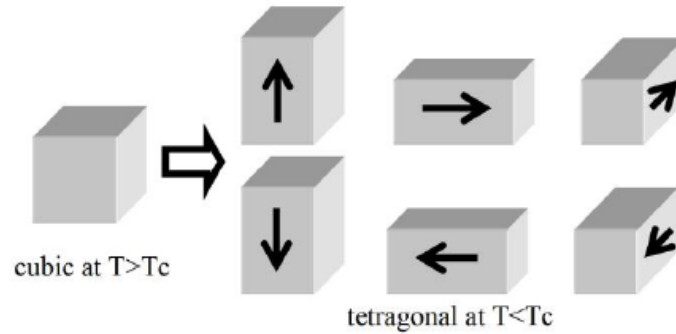


Figura 2.10; Seis direcciones posibles en PZT a tetragonal a temperatura ambiente [10].

Esquematisando estos conceptos en la figura 2.11, se puede visualizar la idea de dominios y sus fronteras con sus adyacentes.

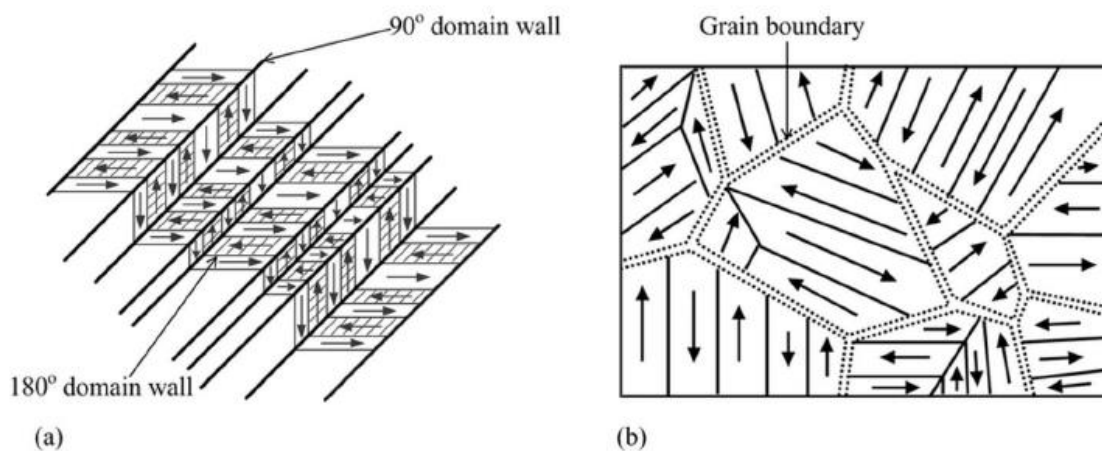


Figura 2.11: Esquema de estructuras de dominios y paredes ferroeléctricas en cerámicas (a) monocristalina y (b) policristalina. Cada flecha indica la dirección y el sentido de todos los dipolos en el interior del dominio [11].

Si se le aplica un campo eléctrico intenso, estos dominios se pueden convertir a uno solo, momento en el que el material se dice que está totalmente polarizado debido que todos los dipolos están orientados en la dirección del campo. Incluso, se puede invertir aplicando un campo eléctrico contrario, consiguiendo así tener otro estado totalmente opuesto. Esta es lo que difiere principalmente de un material ferroeléctrico y un piroeléctrico o piezoeléctrico: en los ferroeléctricos se puede conmutar o invertir (*domain switching*) la polarización espontánea, mientras que en los otros no [3].

Cuando es activado el campo (ver figura 2.12) y los dipolos se reorientan, el material sufre una deformación como es un cambio en su longitud ΔS . Una vez que desactivamos el campo, algunos dominios permanecen orientados en la dirección del campo, y otros vuelven a su estado inicial. Con lo que se tiene un estado de polarización permanente en ausencia del campo, conocido como **polarización remanente**.

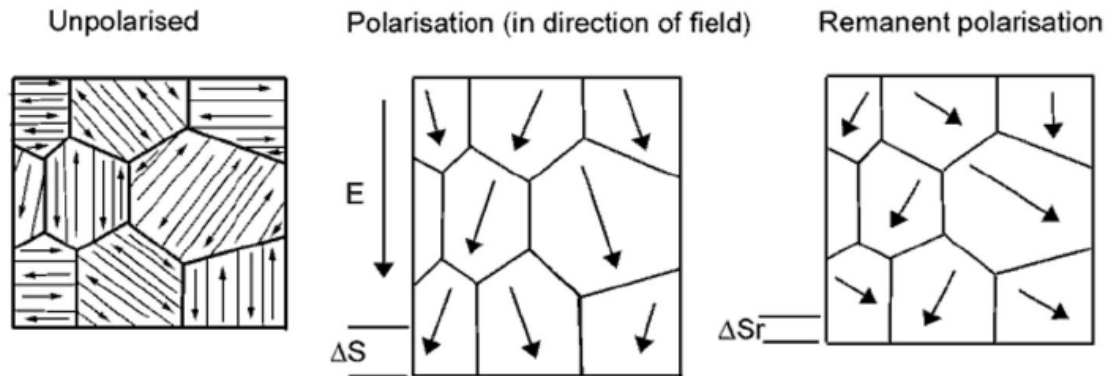


Figura 2.12: Actuación de los dominios antes y después de encender el campo. El estado final cuando se apaga, se denomina polarización remanente [12].

Por lo general, los materiales dieléctricos presentan un comportamiento lineal entre el campo eléctrico externo y la polarización. Como hemos dicho anteriormente, algunos no presentan esta linealidad, sino que exhibe un **ciclo de histéresis**. Estos dieléctricos se denominan **ferroeléctricos**. La noción de ferroelectricidad se basa de que puede encontrarse con una polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico, y puede cambiar según el campo aplicado. A escala atómica, los dipolos sufren una reorientación predominante impuesta por la dirección y sentido del campo. Incluso, es posible invertirla si se invierte el campo eléctrico. Pero no sucede de manera inmediata, sino requiere de un cierto tiempo, ocurre con retardo dicha inversión. Este retardo es la **histéresis ferroeléctrica** y es consecuencia de la resistencia que presentan los dipolos a redirigirse de manera inmediata con el campo eléctrico. De modo que la relación entre la polarización macroscópica del material P , con el campo eléctrico externo E , se ilustra en la figura 2.13, conocido también como **bucle de histéresis**. A su vez, esta figura también pretende dar protagonismo al retardo de la orientación de los dipolos (polarización) según el campo.

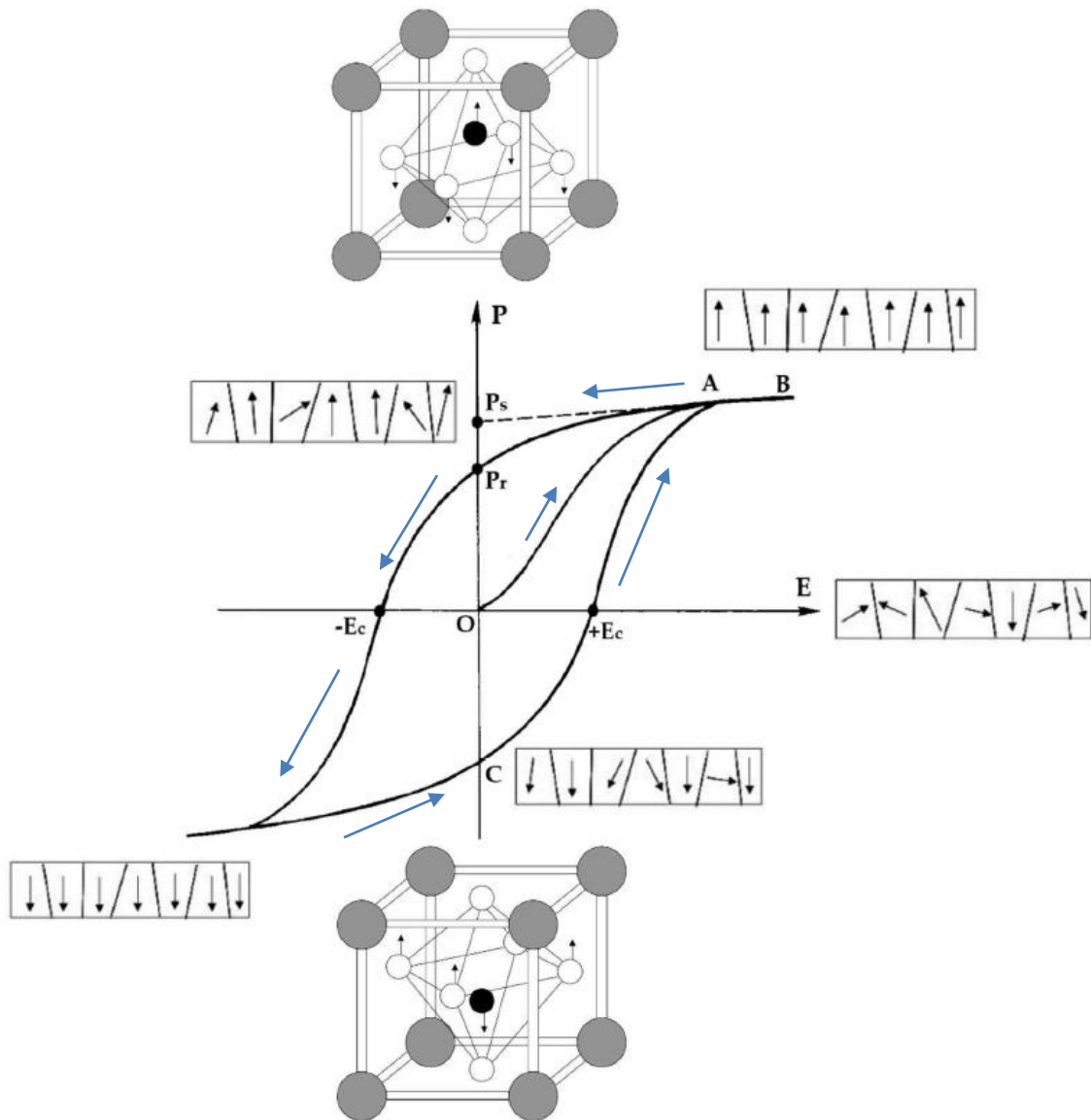


Figura 2.13: Ciclo de histéresis de los materiales ferroeléctricos: Polarización según el campo eléctrico aplicado. Dos estados posibles de polarización (campo nulo): $+P_r$ y $-P_r$. También se representa la fase ferroeléctrica de la perovskita en sus dos estables posibles.

Como se comentó en la sección 2.1 un material ferroeléctrico se considera aquel en que su estado inicial (campo eléctrico E nulo) posee dipolos con polarización espontánea dentro de los dominios, es decir, nos situamos en el punto O, origen de la gráfica en la figura 2.13. Aplicando un campo eléctrico E pequeño y positivo, el material experimenta una relación lineal (tramo de la curva OA) con la polarización P . Esto sucede porque el campo no es tan intenso como para conmutar los dominios y por tanto se comporta como un dieléctrico estándar (si apagamos el campo, la polarización P se desvanece). Aumentando la intensidad de E se observa como el material se polariza más y los dipolos tiende a orientarse según la dirección y sentido de este. A medida que aumentamos E , más dipolos se alinean y por tanto aumenta la polarización P , hasta llegar al punto A. Llegado a este punto, un incremento más de E consigue

alineamos todos los dipolos del material en dirección y sentido positivo del campo (Punto B). De esta manera se obtiene un único dominio ferroeléctrico. La polarización \mathbf{P} no aumenta por mucho que se aplique un campo \mathbf{E} más fuerte. De modo que el dieléctrico se encuentra en un estado de polarización saturada. Trazando un segmento entre el punto A y B (zona lineal de saturación) y extrapolando al valor donde el campo es cero (línea discontinua), obtenemos la **polarización espontánea** $+P_s$ [3,6,8].

Ahora bien, si disminuimos el campo \mathbf{E} la polarización \mathbf{P} también lo hará, pero no por el mismo camino. Cuando el campo externo se reduzca hasta 0, la polarización no será nula, sino que tendrá un cierto valor denominado **polarización remanente** $+P_r$, ya que mantiene una cierta polarización en ausencia de campo [3,6,8].

Hemos llegado a una disposición que cuando el campo es cero, algunos dipolos vuelven a su estado anterior, y otros se mantienen en la orientación privilegiada por el campo externo, por tanto, ya no tendremos un único dominio ferroeléctrico. La forma de eliminar la polarización remanente ($\mathbf{P} = 0$) es aplicando un campo en el sentido negativo que el inicial, denominado **campo coercitivo** $-E_c$. Es el campo cuya magnitud debe ser lo suficientemente como para despolarizar el cristal. Cuando $\mathbf{P} = 0$ y elevamos la magnitud del campo en valor negativo, se puede invertir la polarización hacia el sentido negativo, cuya saturación (todos los dipolos están alineados con el campo negativo) tendrá el valor de **polarización espontánea** $-P_s$. Una vez más, si reducimos la intensidad del campo hasta el valor cero, el material no tendrá una \mathbf{P} nula, sino que presentará una **polarización remanente** $-P_r$. Esta situación se ilustra con el punto C como se puede observar, con una polarización remanente con valor absoluto igual a $+P_r$ pero de signo contrario. Si volvemos a encender el campo externo \mathbf{E} en el sentido positivo, habrá un valor concreto donde el cristal ya vuelva a tener polarización nula. Dicho campo también se denomina **campo coercitivo** $+E_c$. A partir de aquí, el proceso se repite continuamente, obteniéndose así la representación del bucle de histéresis [3,6,8].

Esta es la diferencia más importante entre un ferroeléctrico y un piroeléctrico. Dicho de otra manera, la ferroelectricidad garantiza la posibilidad de cambiar la dirección de la polarización y, además, el poder presentar dos estados estables de signos opuestos. Por este motivo, la utilidad de su fabricación para memorias no volátiles.

2.3. Materiales ferroeléctricos

Con el paso de los tiempos se ha ido descubriendo materiales con la característica del fenómeno de la ferroelectricidad. Pero que existan elementos con dicha propiedad, no implica que todos ellos sean adecuados para la fabricación de componentes comerciales. Parece que el fenómeno está relacionado con que los cationes de los cristales están distorsionados respecto a la composición poliédrica. Entre los mejores, cabe destacar la estructura perovskita. Pueden incluir elementos como *Hf*, *Ti*, *Zr*, *Nb* y *Ta*. También son comunes cationes polarizables como el *Bi* y el *Pb* [7].

Los primeros materiales con indicios de ferroelectricidad fueron en compuestos de hidrógeno, en la sal de *Rochelle*. Más adelante en el conocido *Potassium dideuterium phosphate* o KDP. En 1949 tuvo lugar el hallazgo del fenómeno en el óxido de perovskita $BaTiO_3$, que no contiene hidrógeno y es más simple, por lo que supuso un cambio drástico para el estudio de la ferroelectricidad. Impartió una comprensión de su origen más profunda. El óxido de $BaTiO_3$ es el más estudiado y utilizado de la familia, ya que también dispone de compuestos de soluciones sólidas ordenadas y desordenadas. Sin embargo, puede encontrarse familia de materiales ferroeléctricos con estrecha relación a la perovskita y otras que no [13].

Se establece una clasificación para los materiales ferroeléctricos según su estructura. Este último apartado trata de dar una visión general de las familias principales de óxidos ferroeléctricos. Hay cuatro: compuestos que contienen radicales enlazados con hidrógeno, polímeros orgánicos, octaedros de oxígeno con esquinas compartidas, y compuestos de polímeros cerámicos [3]. El más interesante es la de octaedros de oxígeno, y está compuesto por elementos conocidos, además de utilizarse en diferentes aplicaciones.

2.3.1 Octaedros de oxígeno con esquinas compartidas

Por óxidos de diversos metales están compuestos los cristales de estructura octaédrica de los minerales ferroeléctricos, situándose en los vértices los átomos de oxígeno con radicales libres que se unen a los cristales adyacentes mediante enlaces iónicos

Como puede apreciarse en la figura 2.14, la estructura de referidos cristales son del tipo ABO_3 , siendo A y B cationes con gran radio atómico el primero y menor el segundo, situándose en el centro del octaedro formado por los átomos de oxígeno, tercer elemento de la estructura, ubicándose dicho oxígeno en el centro geométrico de las caras del hexaedro cristalino. En cada unidad octaédrica el centro está ocupado por un catión B^{b+} (con valores de 3 a 6 para b) con 6 átomos de oxígenos adyacentes, ocupando el espacio entre octaedros el catión A^{a+} (con valores de 1 a 3 para a) con 12 oxígenos vecinos [3].

Los centros geométricos de los iones O^{2-} , A^{a+} y B^{b+} coinciden, originándose una red no polar en las distintas formas tipo de cristales ferroeléctricos. Si estos cristales se polarizan, hay un desplazamiento de los cationes A y B de referidos centros geométricos originándose una polaridad neta de la red cristalina, debido a modificaciones estructurales por transiciones de fase por variaciones térmicas. Aunque haya desplazamiento de dipolos, no se producirá polarización espontánea cuando exista un patrón de compensación que en que el momento dipolar neto sea nulo [3].

El conjunto de octaedros de oxígenos con esquinas compartidas agrupa, entre otros, a los minerales con estructuras de capas de óxidos de bismuto, niobatos de Tántalo y litio, del tipo bronce de tungsteno y perovskita.

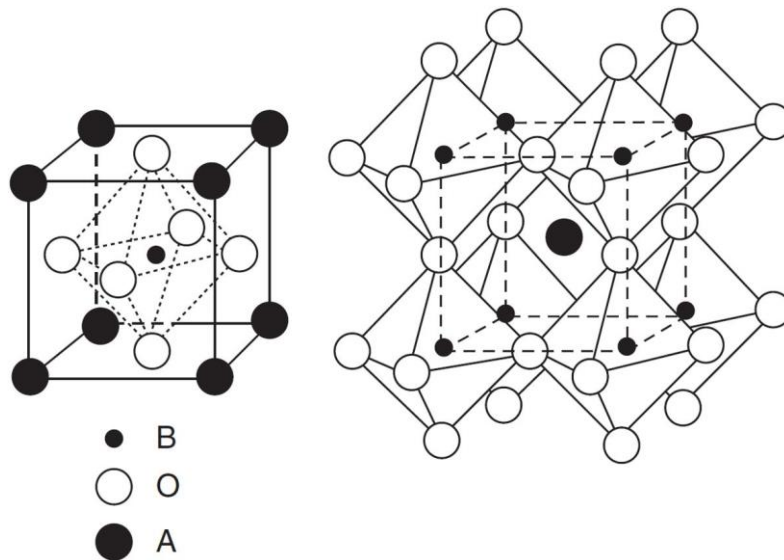


Figura 2.14: A la izquierda: red cúbica ideal de estructura perovskita ABO_3 . A la derecha: Red tridimensional con O^{2-} en las esquinas[3].

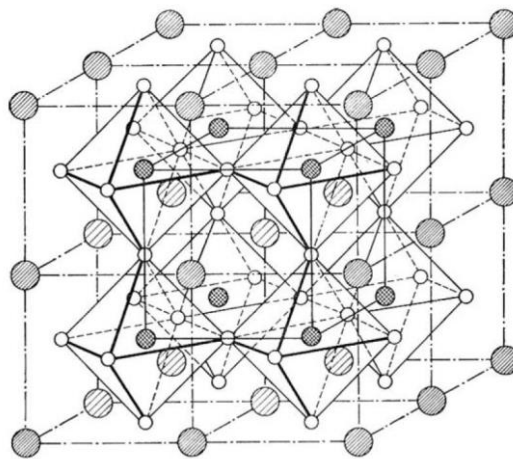


Figura 2.15: Perovskita cúbica ideal ABO_3 desde otra perspectiva[13].

2.3.1.1. Perovskite

El grupo titanato de calcio ($CaTiO_3$) con estructura cristalina ortorrómbica descrita en el apartado anterior 2.3.1 es conocido como “perovskita”, aunque bajo la misma denominación se incluyen metales con otra composición química pero misma estructura (ABO_3), estructura sobre la que existen mayor número de estudios de investigación, y como consecuencia, con tecnología de las más desarrollada. Los titanatos de estroncio o STO ($SrTiO_3$), de bario ($BaTiO_3$) o de plomo ($PbTiO_3$), así como el de estroncio-bario (BST) y los niobato de Tántalo-potasio ($CaTiO_3$) o sodio-potasio ($CaTiO_3$), poseen análogas propiedades y característica que les confiere la estructura perovskita [3], aunque nos centraremos en el estudio del PZT, el titanato de estroncio y el titanato de bario.

Titanato de bario (BaTiO_3)

Cuando el titanato de bario presenta estructura de perovskita, adquiere la propiedad de ferroelectricidad de alta constante dieléctrica, características aplicables para la fabricación de diversos componentes electrónicos, tales como transductores, condensadores de capas múltiples (MLC's) y termisores PTC y dispositivos electro-ópticos, entre otros, utilizándose en la fabricación de sensores cuando se encuentra dopado, y siendo aislante cuando se encuentra en estado puro. Las propiedades piezoeléctricas encuentran su aplicación en la fabricación de los sonar y detectores IR, así como las piezolétricas se aplica en la fabricación de memorias RAM [3].

Es un compuesto que puede encontrarse con cinco estructuras cristalinas distintas en función de la temperatura en estado sólido, presentando la estructura cúbica a alta temperatura, pasando por la tetragonal, ortorrómbica y con la romboédrica para baja temperatura. A temperatura superior a la de Curie, se encuentra en fase cúbica, posee un centro de simetría y carece de la propiedad ferroelétrica, propiedad que sí aparece en el resto de estructuras [3]. Al variar la temperatura se produce una distorsión de la red cristalina en los octaedros de TiO_6 , ocasionando una gran polarización espontánea, produciendo una alta constante dieléctrica. Con valores superiores a $120\text{ }^\circ\text{C}$ (su temperatura Curie), su estructura cúbica es isotópica y existe equilibrio entre los átomos de Ti. Si se somete al efecto de un campo eléctrico se puede alterar el desplazamiento de los átomos de titanio originando dipolaridad. A una temperatura inferior a la de Curie, el titanio se descentra a posiciones de dipolo permanente, como puede apreciarse en la figura 2.17, y se verifica un cambio de estructura de octaédrica con simetría cúbica a tetraédrica [3].

Debido a la distorsión del octaedro, las dimensiones cristalográficas varían según varía la temperatura, acoplándose dichos octaedros y apareciendo una gran polarización espontánea originándose una constante dieléctrica elevada, valor supeditado a diversos factores, como pueden ser los dopantes o la temperatura [3], variaciones que pueden observarse en la figura 2.16. Un caso del cambio estructural de los cristales a temperatura superior e inferior a la Curie, se expone en la figura 2.17.

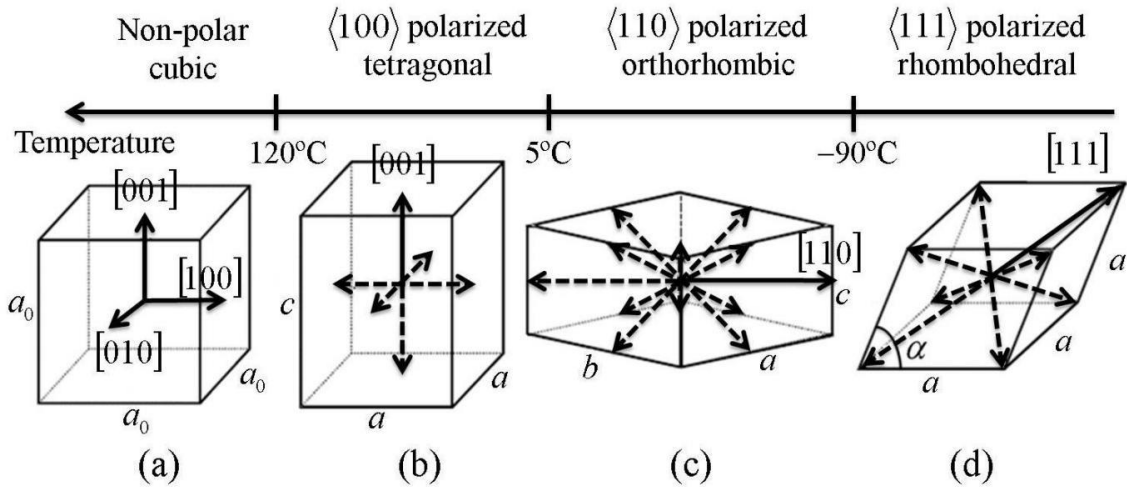


Figura 2.16: Diferentes estructuras del BaTiO_3 según la temperatura. (a) Cristal cúbico; (b) tetragonal con 6 variantes cristalinas; (c) Sistema ortorrómbico con 12 variantes; (d) romboédrico con 8 variantes [14]

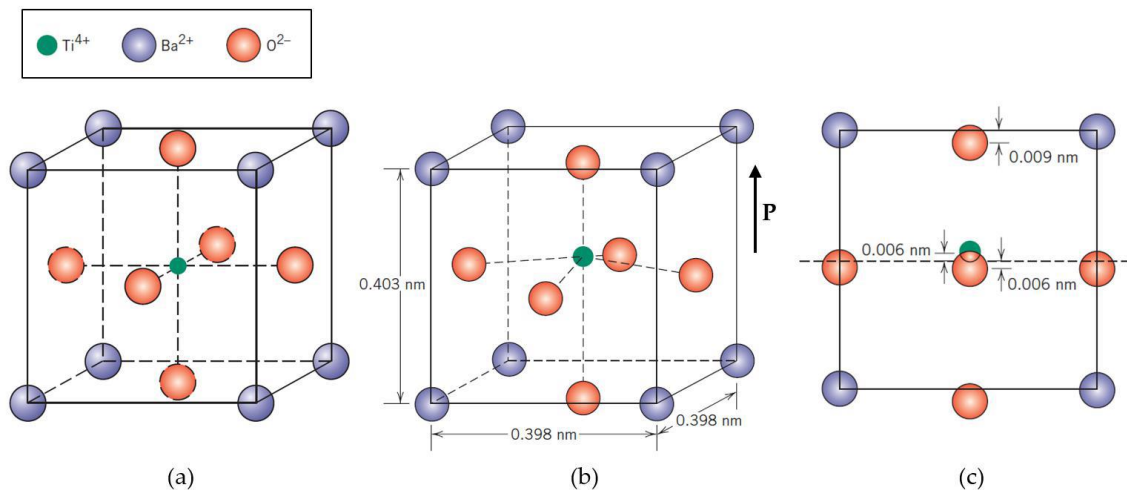


Figura 2.17: Celda unidad BaTiO_3 . (a) Alta temperatura ($T > T_c$): fase paraeléctrica cúbica; (b) fase ferroeléctrica tetragonal ($T < T_c$); (c) Vista de una de las caras. Representa los desplazamientos de los iones de Ti^{4+} y O^{2-} del centro de la cara [15]

Titanato de estroncio (SrTiO_3)

El Titanato de estroncio (SrTiO_3) es un compuesto que a temperatura ambiente está formado por cristales de estructura cúbica, tipo perovskita siendo su parámetro de red de 3,905 Å, rodeándose los átomos de estroncio (Sr^{2+}) de cuatro octaedros de TiO_6 , y como consecuencia con 12 iones O^{2-} vecinos, mientras que los iones Ti^{4+} se rodea de 6 iones de oxígeno, como puede observarse en la figura 2.18 [3].

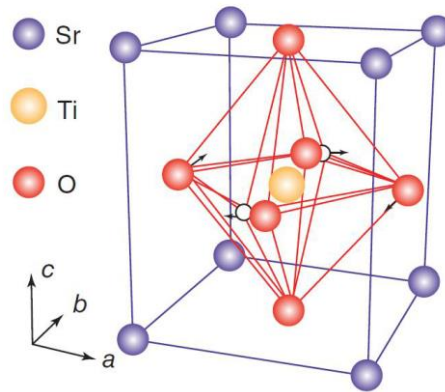


Figura 2.18: Estructura de SrTiO_3 a temperatura ambiente [3].

Según desciende la temperatura, a una T_e de 105 K, la estructura evoluciona a tetragonal no ferroeléctrica y de ésta a ortorrómbica a T_e de 37 K y evolucionando a romboédrica por debajo de 10 K [3].

Por sus características tanto químicas como físicas, como pueden ser la estabilidad del compuesto, capacidad de carga, transparencia óptica dentro del rango visible o gran capacidad de almacenamiento de carga, entre otras, el STO ha tenido un gran impacto en la tecnología electrónica. Adquiere fotoconductividad persistente, aumentando la conductividad eléctrica en más de dos órdenes de magnitud al ser expuesto al efecto de la luz, con una larga duración en el tiempo una vez cesa dicha exposición. Así mismo adquiere la propiedad de superconductor a temperaturas inferiores a 0,35 K, pudiendo considerar el primer aislante y óxido hallado. Es un perfecto material para la epitaxia de superconductores a elevadas temperaturas y de finas láminas cuya base sea el óxido. El STO se convierte en conductor al añadir niobio, convirtiéndose casi en la única base monocristalina comercial para el desarrollo de perovskita. Dado a su parámetro de red de 3,905 Å, es idóneo como base para el desarrollo de óxidos, como pueden ser el aluminato de lantano (LaAlO_3), rutenato de estroncio (SrRuO_3) o los titanatos [3].

En los últimos años ha sido muy utilizado en la investigación en dimensiones nanométricas de ferroeléctricidad, paraelectricidad y piezoelectricidad, además de su aplicación en diversos tipos de memoria (no volátiles, dinámicas y de acceso de alta densidad), sensores de oxígeno y microscopías de barrido, entre otras [3].

PZT

El Lead Zirconate Titanate (PZT) es un compuesto con estructura ABO_3 (figura 2.19), donde A es Pb^{2+} y B Ti^{4+} o Zr^{4+} , siendo su fórmula química $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, pudiendo x tener los valores comprendidos entre 0 y 1. Generalmente, y en función de la proporción Ti/Zr y de la temperatura, el PZT se puede presentar con tres estructuras cristalinas: romboédrica y tetragonal para temperaturas inferiores a la de Curie con valores de x superior a 0,5 para la primera e inferior a 0,45 para la tetragonal, y cúbica para temperaturas superiores a la indicada. Las formas tetragonal y romboédrica presentan momento dipolar permanente, careciendo del mismo la forma cúbica [16].

- Cúbica (punto de grupo $m\bar{3}m$): Ocurre cuando no presenta un momento dipolar en una fase paraléctrica. Sucede cuando la temperatura es superior a la temperatura de Curie (T_c).
- Tetragonal (punto de grupo $4mm$): También se establece cuando la temperatura es inferior a T_c y además, x es más pequeño que 0.45 (menor composición circornio que titanio), donde se halla un momento dipolar permanente.
- Romboédrica (punto de grupo $3m$): De nuevo la temperatura es inferior a T_c pero x es más grande que 0.45 (menor composición de titanio que circornio), con presencia de un momento dipolar permanente.

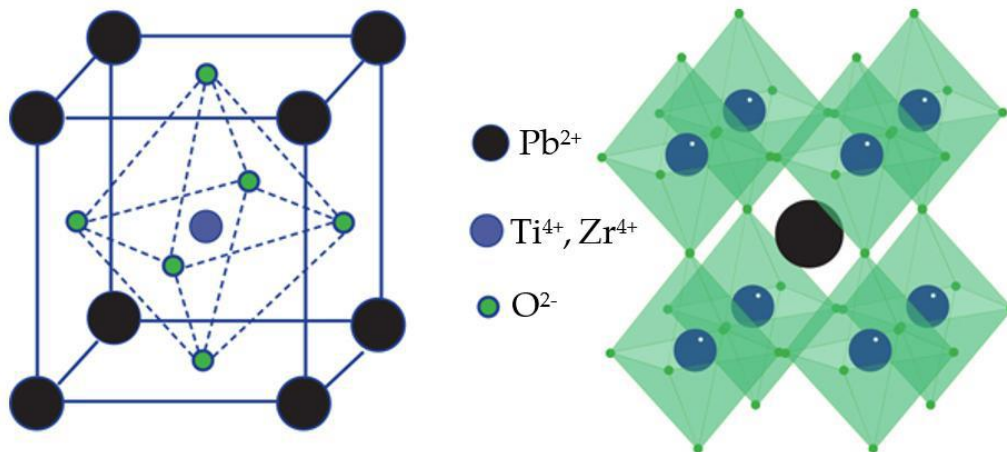


Figura 2.19: Celda unidad PZT [16].

Los cambios de fase y un ejemplo de dirección de polarización del PZT se puede observar en la figura 2.20, apreciándose que referida dirección es distinta en cada fase. En el caso de simetría tetragonal el eje de polarización toma la dirección (100) del eje "c" de la fase, tomando la dirección (1,1,1) de la red en el caso de simetría romboédrica [6].

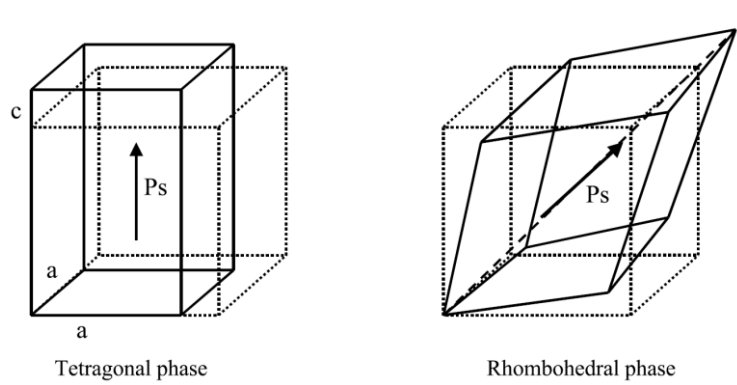


Figura 2.20: Estructura perovskita y sus deformaciones al cambiar de fase la estructura de PZT [6].

Debido al poco espesor de las láminas de este material ferroeléctrico, y como consecuencia su reducido tamaño, es muy utilizado en gran cantidad de componentes electrónicos, tales como microactuadores, memorias, microsensores y condensadores sintonizables [3].

2.2.3.1.1 Niobato de litio y tántalo

En 1949 se descubrió el comportamiento ferroeléctrico del LT (LiTaO_3) y del LN (LiNbO_3), elementos de un reducido número de minerales ferroeléctricos de gran importancia en gran variedad de aplicaciones tecnológicas, ya que en su estado cristalino son muy estables a altas temperaturas de Curie (620° y 1.120° C, respectivamente) [3].

Cualquier material ferroeléctrico, entre ellos el LiNbO_3 , posee propiedades tanto ferroeléctricas como paraeléctricas y como se puede apreciar en la figura 2.21, y considerando los planos definidos por los átomos de oxígeno, los iones Niobio se ubican en el centro entre dos planos y los Litio en un mismo plano en la fase paraeléctrica a temperaturas por encima de temperatura de Curie ferroeléctrica, y como consecuencia, resultando una fase apolar. Cuando descende dicha temperatura a valores inferiores a la temperatura de Curie, los cationes de Niobio y Litio se ven forzados a buscar nuevas ubicaciones, abandonando los planos de oxígeno, apareciendo una polarización espontánea debida al desplazamiento de referidos iones dentro del octaedro de oxígeno como podemos observar en (b) y (c) de la figura 2.21. El fenómeno conocido como “inversión de dominio” se produce cuando, bajo la influencia de un campo eléctrico externo, se invierte la polarización espontánea debido a que los iones litio desplazan de la parte superior hacia la inferior del plano del oxígeno, simultáneamente que los iones Niobio sufren un proceso análogo, pero de menor desplazamiento [17].

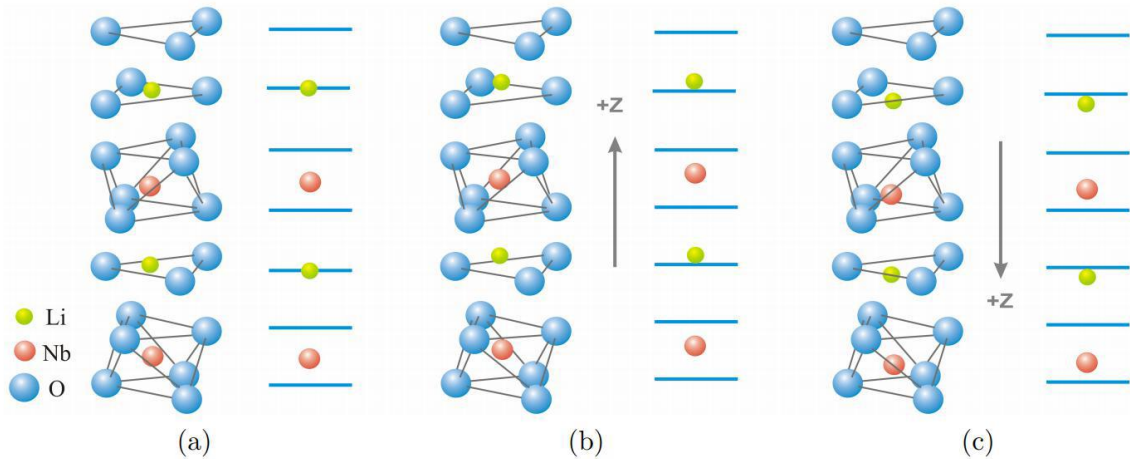


Figura 2.21: Estructura atómica del LiNbO_3 en (a) fase paraeléctrica; (b) y (c) fases ferroeléctricas [17].

Cuando el LiNbO_3 se encuentra en fase paraeléctrica está compuesto por celdas romboédricas (figura 2.22), estructura que puede conseguirse al provocar una gran distorsión la estructura perovskita cúbica, estructura no reversible a elevadas temperaturas y consecuentemente no es idónea como referencia, no considerándola perovskita. El centro octoédrico formado por 6 átomos de oxígeno, está ocupado por un átomo B, rodeando al conjunto los átomos de A, característica de las estructuras perovskitas, pero en este caso, los átomos A, en lugar de 12 átomos de oxígeno vecinos de la estructura cúbica, solamente está rodeado de 6 átomos al rotar los octaedros respecto a la celda primitiva de perovskita [13].

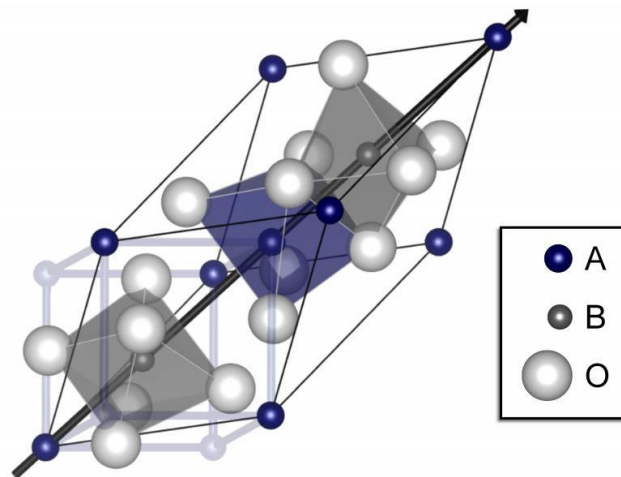


Figura 2.22: Celda unidad del LiNbO_3 . La flecha negra indica la dirección de distorsión [18].

CAPÍTULO 3: EQUIPOS DE TRABAJO

Este capítulo facilita la descripción de todos los equipos utilizados (ver figura 3.1), detallando los aspectos más importantes y la función que desempeñan en cada momento. Por lo que se pretende destacar las labores y características más relevantes con el fin de la caracterización de las muestras. El capítulo también pretende ser acompañamiento del capítulo 4 en cuyo contexto nombrará a los equipos aquí descritos cuando se explique el procedimiento y técnicas de medidas. De esta manera, se consigue la facilidad de comprensión sobre lo que se está realizando.



Figura 3.1: Mesa de trabajo y equipos utilizados

3.1. ELECTRÓMETRO PROGRAMABLE



Figura 3.2: Vista frontal electrómetro programable B2987A [19].

La empresa **Keysight Technologies** proporciona gran variedad de equipos y sistemas de medida. En este caso, se ha aprovechado un electrómetro programable cuyo modelo es B2987A. Es un electrómetro de alta sensibilidad, y además es de bajo ruido, ya que puede trabajar sin conexión a la red, gracias a la batería que dispone. Además, incorpora un disco CD para poder instalar un software en una computadora con la finalidad de utilizar el programa manejando los parámetros deseados de una forma cómoda y sencilla.

Establece resoluciones de medición mínima de corriente de 0.01 fA (1×10^{-15} A) y una medición máxima de resistencia de 10 PΩ (1×10^{15} Ω) con fuente de 1000V y 20000 lecturas por segundo. Además, el funcionamiento de la batería elimina el ruido de la línea de CA de sus mediciones críticas. Posee una pantalla LCD a color de 4.3" con una interfaz gráfica de usuario que proporciona datos de histogramas y gráficos de tendencias, además de información numérica. Estas capacidades del panel frontal le permiten capturar el comportamiento transitorio y realizar análisis estadísticos rápidos sin un ordenador. La opción de software "Setup Integrity Ckecker" disponible le permite comparar los niveles de ruido de los diferentes arreglos de cableado y fijación para ayudar a asilar las fuentes de ruidos externas. Puede representar gráficos X-Y (I-V, I-t, R-t, Q-t, I-R, etc.). Incorpora una navegación automática fácil de manejar y un monitor de ruido en tiempo real. [19].

Para el proyecto se ha utilizado como fuente de tensión y amperímetro, ya que el propio equipo incorpora ambas funcionalidades, como se puede observar en la parte izquierda de la Figura 3.3.

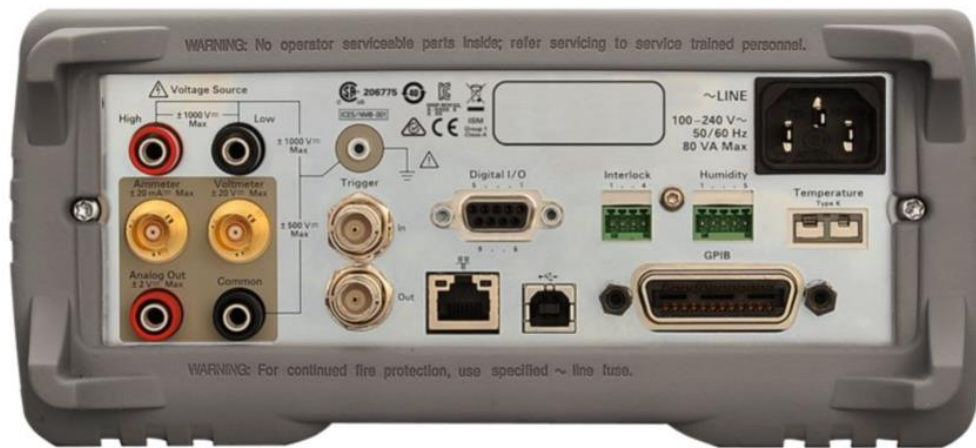


Figura 3.3: Vista posterior electrómetro. Arriba a la izquierda se observa las bananas de fuente de tensión; y justo debajo, en amarillo, la banana del amperímetro [19].

3.2. MICROSCOPIO

El microscopio es una parte fundamental de cualquier laboratorio de investigación. Y para este proyecto, no ha sido menos. El laboratorio de Caracterización 1L012 donde trabaja el GCME tiene a su disposición diferentes referencias. La zona de trabajo en la que se ha desarrollado la caracterización de las muestras, se ha utilizado un microscopio estereoscópico trinocular de la empresa **Euromex Microscopes Holland**, entre otros más instrumentos.

Este microscopio óptico también se denomina lupa binocular. Tiene un objetivo de aumento fijo o ajustable (zoom), diseñado para la observación con aumentos relativamente bajos (de 2.5 a 90 veces, con un máximo de 300 veces). Estos microscopios consisten en dos sistemas ópticos distintos que proporcionan dos imágenes en una imagen tridimensional con mayor profundidad de enfoque. Se utiliza con frecuencia en las universidades y laboratorios para la caracterización de muestras, para la inspección de placas de circuito impreso o para el estudio de todo tipo de objetos en las ramas biológicas y de los materiales [21].

El modelo-serie *NexiusZoom EVO* es el que se encuentra en el laboratorio. Dispone de una gran variedad de soportes, posible iluminación por LED, con oculares y lentes adicionales, con cabezales intercambiables, etc. Con esta variedad de opciones, se puede tener el microscopio ideal para cada aplicación. El modelo utilizado se refleja en la figura 3.4 y se observa que se compone de una base plana, con columna y soporte de cabezal móvil en altura. Su iluminación LED de 3W con regulación de intensidad le permite una mayor claridad de visualización. A la vez, también se puede examinar una plana platina con dos pinzas destinadas a la sujeción de las muestras. En la figura 3.4, se observa una ampliación del trinocular, con oculares de gran campo HWF (High Wide Field) 10x23 mm y corrección de dioptrías integrada. El ocular de arriba se utiliza principalmente para depositar una cámara digital y tomar fotografías, e incluso vídeos. Este modelo también incorpora un objetivo zoom cuya potencia de aumento está entre 0.65x y 5.5x, y un campo de visión comprendida entre 35.4 mm y 4.2 mm (distancia más pequeña en la que

el objetivo puede enfocar), siendo 110 mm la distancia de trabajo de este experimento. Incorpora un anti-moho y recubrimiento anti-reflexión en todos los componentes ópticos para un máximo rendimiento de luz [22].



Figura 3.4: Microscopio de trabajo

Una vez colocado la muestra entre las dos platinas para la sujeción de la muestra, es necesario hacer contacto en la parte superior y en la parte inferior de la estructura MIM. Para la parte inferior no implica ninguna inconveniente debido a que se trata de una placa de cobre relativamente grande para colocar la punta de medida sin utilizar el microscopio (más detalles en el capítulo 4. No obstante, la parte superior manifiesta cierta dificultad y es donde entra el papel fundamental del microscopio. Dicha zona de la muestra está formada por pequeños contactos circulares de tres tamaños diferentes (ver figura 3.5), y es imposible colocar la punta de medida a simple vista. De modo que el microscopio es necesario para poder conectar la punta con precisión.

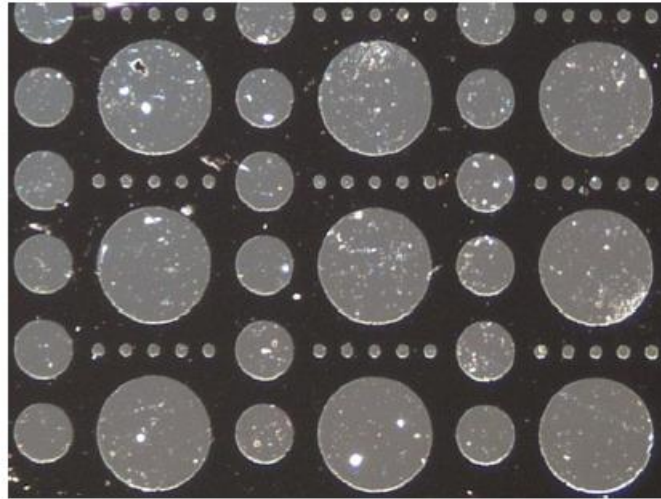


Figura 3.5: Ejemplo vista superior de una muestra. Nota: la imagen ha sido tomada por una cámara digital colocada en el tercer ocular del microscopio

3.3. Conjunto de elementos *probe tip + tip holder + mi-cropositioner*

Hace un momento, se ha mencionado la trascendencia del microscopio para conseguir contactar con precisión las puntas de medida con los contactos circulares de la parte superior de la muestra. Con la misma relevancia, dichas puntas requieren un soporte que las mantenga fija en la posición deseada y que impida que se muevan o se caigan. A la vez, debe permitir al individuo realizar la circulación con ella para colocarla en la zona concreta. El sistema completo se puede contemplar en la figura 3.6. A continuación, se expone algunas características de interés.

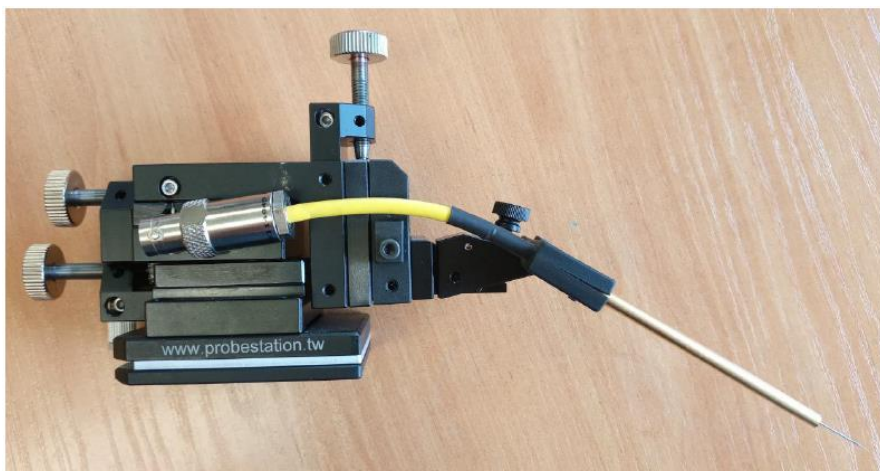


Figura 3.6: Sistema completo PROBE TIP + TIP HOLDER + MICROPOSITIONER

3.3.1. Probe tip

Se puede adquirir un abanico de puntas para diferentes usos: *Tungsten tips*, *BeCu tips*, *Cat-Whiskers tips*, *Gold Plated tips* y *Bended tips*, ofrecida por la empresa **Everbeing** [23]. Las puntas utilizadas para realizar las medidas son de tamaño $15\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m}$, y están fabricadas con tungsteno (ver figura 3.7). Este material es un buen conductor y su aplicación para los sondeos ha sido notable. Cada caja viene con un conjunto de 10 piezas, cuya diferencias entre dos cajas es el diámetro de la punta, que son de $15\ \mu\text{m}$ y $5\ \mu\text{m}$. Todas tienen la misma longitud de $32\ \text{mm}$. Se puede producir la doblez y el desgaste de las puntas con el uso; cuya solución es la retirada esta, y colocación de una punta nueva.



Figura 3.7: Puntas disponibles

3.3.2 Tip holder

Se hace referencia a los portas-puntas de **Everbeing**. Es posible clasificar en tres tipos de montura, donde se pueden integrar con dos tipos de conexión diferentes, con lo que se dispone de un total de 6 configuraciones a disposición. Los **tipos de montura** son: Screw-locked, Spring-loaded y Tubular. La primera montura consigue la sujeción de la punta mediante un tornillo y en la segunda gracias al mecanismo de un muelle. En la tercera y última, facilita la firmeza de la aguja mediante una abrazadera en el interior del tubo cobre, lo que implica que también haga de apantallamiento eléctrico para no interferir en las medidas.

Coaxial y *Triaxial* son los dos **tipos de conexión** (ver figura 3.8). En la de tipo *coaxial* el cable termina con un BNC macho, permitiendo medir niveles de corriente de hasta los $10\ \mu\text{A}$,

mientras en la de tipo *Triaxial* termina con otro macho pero con niveles de corriente de hasta 100 fA. Ambos disponen de un blindaje eficaz.



Figura 3.8: Tipo de conexiones

En la figura 3.9 se puede observar un porta-puntas terminada con una conexión triaxial y con una montura del tipo tubular, conjunto que se ha utilizado en el laboratorio. Cada unidad viene por defecto con una determinada longitud, donde hay que ajustar debidamente a la necesidad de cada equipo de medida, tal y como se ha hecho en este caso. En la figura 3.6 se puede ver el *tip-holder* adaptado y ajustado al resto de elementos.



Figura 3.9: Tip holder de trabajo

3.3.3. Micropositioner

Se puede encontrar modelos de **Everbeing** donde las diferencias son peso, resolución, dimensiones, formato de sujeción y compatibilidad con el resto de elementos (tip holder y probe tip). Los microposicionadores son fáciles de usar, se instalan en las mesas de medida de manera sencilla y son de alto rendimiento.

Se representa en la figura 3.10 una vista posterior y lateral del modelo empleado en el laboratorio. Tiene unas características de 550 g de peso, 0.8 μm de resolución y unas medidas de 52x96x76 mm (ancho x largo x alto). Tiene la capacidad de realizar movimientos lineales X-Y-Z sin contragolpes, con desplazamientos de 12x12x12 mm [24]. Se permite cuatro mandos, cada uno para un desplazamiento concreto, para el movimiento de la punta cuando es manejado por un usuario a su merced. Los denominados *back* y *center* de la cara posterior, permiten el movimiento en las direcciones X e Y. Los otros dos restantes que se puede observar, se usan para la dirección Z: El que se halla en la parte superior ofrece movimientos más precisos, mientras que el otro obsequia con movimientos acentuados y rápidos.

La fijación del microposicionador en la superficie de la mesa de trabajo, puede existir de diferentes tipos: *Magnet ON/OFF Switch*, *Vacuum Secure* y *Magnet Permanent*. Observando de nuevo la figura 3.10 nuestro modelo dispone de un interruptor magnético, conmutando en ON y OFF, ideal para colocar y fijar con garantía en superficies metálicas, exclusivamente.



Figura 3.10: Microposicionador de laboratorio

CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN FERROELÉCTRICA

El capítulo tiene como objetivo explicar, de forma detallada, los pasos que se deben realizar para llegar a obtener la caracterización ferroeléctrica de las muestras. Se deben adaptar a unas condiciones adecuadas. Según la medida que se ejecuta, se acondiciona de una manera o de otra. Aun así, se presentan procedimientos generales para todas. Cada actuación se irá explicando de una forma sistemática y ordenada con el fin de encontrar qué materiales presentan dicho comportamiento ferroeléctrico. Este capítulo se ha estructurado en dos apartados: el primero consiste en el recibimiento y la preparación de la muestra antes de las pruebas experimentales; y el segundo apartado se menciona de forma concisa la técnica anteriormente utilizada, *Sawer–Tower*, para contemplar las diferencias con la nueva y sus métodos de medida, a fin de poseer el juicio sobre qué muestra presenta ferroelectricidad.

4.1. Procedimiento

El equipo formado por el grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos tiene el honor de poder colaborar con otros grupos de investigaciones. Una de las instituciones es la Universidad de Tartu (Estonia), quién facilita y envía las muestras para poder ser analizadas y obtener los resultados esperados. De esta manera, se comparte el trabajo de ambos grupos con la finalidad de unificarlos y contribuir de manera beneficiosa al desarrollo científico con mayor exactitud.

Comienza el procedimiento con el recibimiento de un lote de una familia de muestras. Cada lote nuevo que llega es diferente a los anteriores. Para diferenciarla se rige por un protocolo de enumeración único de forma ascendente. La cantidad de muestras que vienen por cada lote es variable y cada muestra incorpora un código asignado para su identificación. Cada lote tiene una hoja de especificaciones propia en la que se indican datos relevantes como los materiales de cada capa de la muestra, el grosor del dieléctrico que contiene, los precursores empelados para el depósito de capas delgadas por ALD (Atomic Layer Diposition), la presión de crecimiento, etc.

En la figura 4.1 se puede ver el recibimiento de un lote cuando llega al laboratorio y en la figura 4.2 se observa con puntualización, un ejemplo de como vienen empaquetadas. Las muestras están introducidas en tubo de plástico con etiquetas, y agrupadas en packs de dos. No siempre vienen con esta organización. Cada lote es independiente del resto y llegan según las características que han creído oportunas.



Figura 4.1: Recibimiento de un lote en el laboratorio.

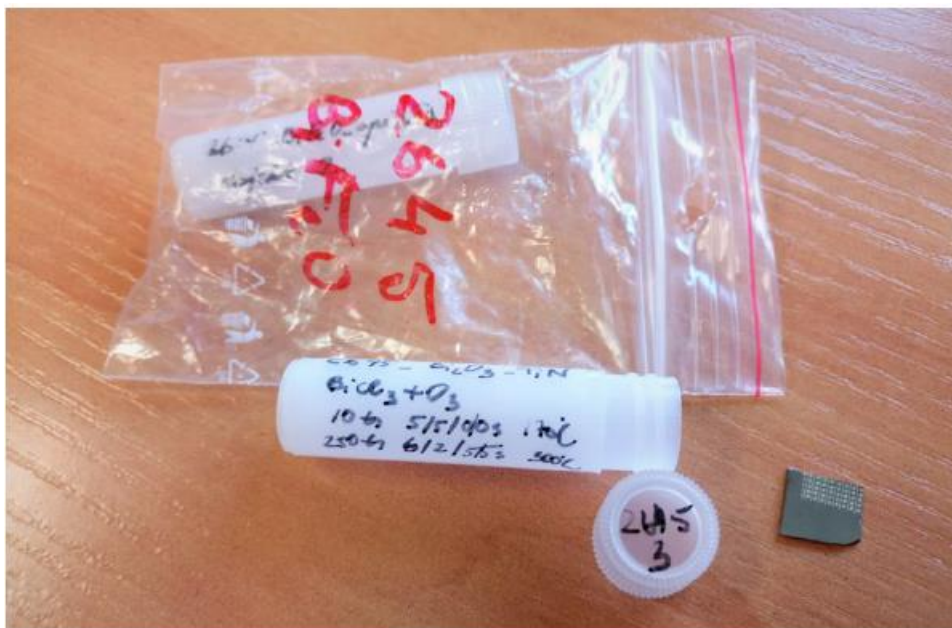


Figura 4.2: Ejemplo del empaquetado de una muestra. En este caso, es del lote 2645.

La parte superior de las muestras está constituida por contactos metálicos circulares de diferentes tamaños (pequeño, mediano y grande) que permiten conectar las puntas de medida con ellas. La última capa de la parte inferior también es conductora o semiconductor, pero es impensable colocar la punta de medida en la cara posterior. De las posibles soluciones que pueda existir, el equipo ha decidido por optar a la colocación de una placa conductora de cobre de dimensiones más grande que la propia muestra en la cara posterior (ver figura 4.7 y 4.8), llegando así a excluir el microscopio para colocar la punta de medida en dicha cara. Por tanto, el primer paso que se debe hacer es elegir una placa de cobre de entre todas las disponible en

el laboratorio. La figura 4.3 refleja una imagen real de las placas de cobre nombradas, y el acabado que se obtiene cuando se pega con la muestra. El adhesivo que se utiliza es una pintura conductora de plata (*Silver Conductive Paint*), agitando previamente el bote. Se puede aplicar fácilmente con un pincel y tiene un tiempo de secado aproximadamente de 10 minutos, mejor siendo 30 minutos de precaución para ya ser utilizado [25].



Figura 4.3: Placas de cobre, adhesivo de pintura conductora de placa y muestra preparada

El siguiente paso trata de estructurar las muestras para su localización en el laboratorio. Se toma cajas de plásticos redondas, se etiqueta con pegatinas indicando la referencia del lote, el nombre del material y alguna especificación más. Por último, se colocan en unas cajoneras verdes (las necesarias para colocar todas), tal y como se representa en la figura 4.4.



Figura 4.4: Almacenamiento de las muestras una vez etiquetadas

Es trascendental la organización meticulosa de las muestras debido a que no poseen ningún rasgo de identificación que los diferencie uno con otros, en caso de extravío, por ejemplo. Además, otro punto a favor es que facilita a los miembros la tarea de encontrarlo rápidamente si se desea. Un caso puede ser cuando se requiere repetir alguna medida. Entonces si está almacenado y ordenado, como se plasma en la figura 4.5, es más eficiente para su localización.



Figura 4.5: Muestras colocadas en cajoneras verdes y ordenadas

Es útil esquematizar la disposición de los contactos circulares de las muestras. Se imprime en un papel para tenerlo a mano y poder hacer anotaciones importantes, como se refleja en la figura 4.6. Solo es importante reflejar las regiones donde hay contacto, ya que el resto de la superficie es “irrelevante”. Para reconocer la orientación de la muestra con los contactos, es bueno realizar un pequeño dibujo de esta y representar las esquinas. Esto es conveniente porque si no se tiene en cuenta la orientación, no habría equivalencia del punto marcado en el papel y el contacto medido realmente. Dicho de otra manera, el objetivo de esta parte es reconocer con el papel cuales son los contactos medidos, ya que los resultados pueden no ser lo mismo de un contacto a otro. Obsérvese de nuevo la figura 4.6, donde aparece las siglas **ST** en uno de los contactos, incidiendo que ha sido medido con la técnica *Sawyer-Tower*, el circuito anteriormente utilizado para la caracterización ferroeléctrica.

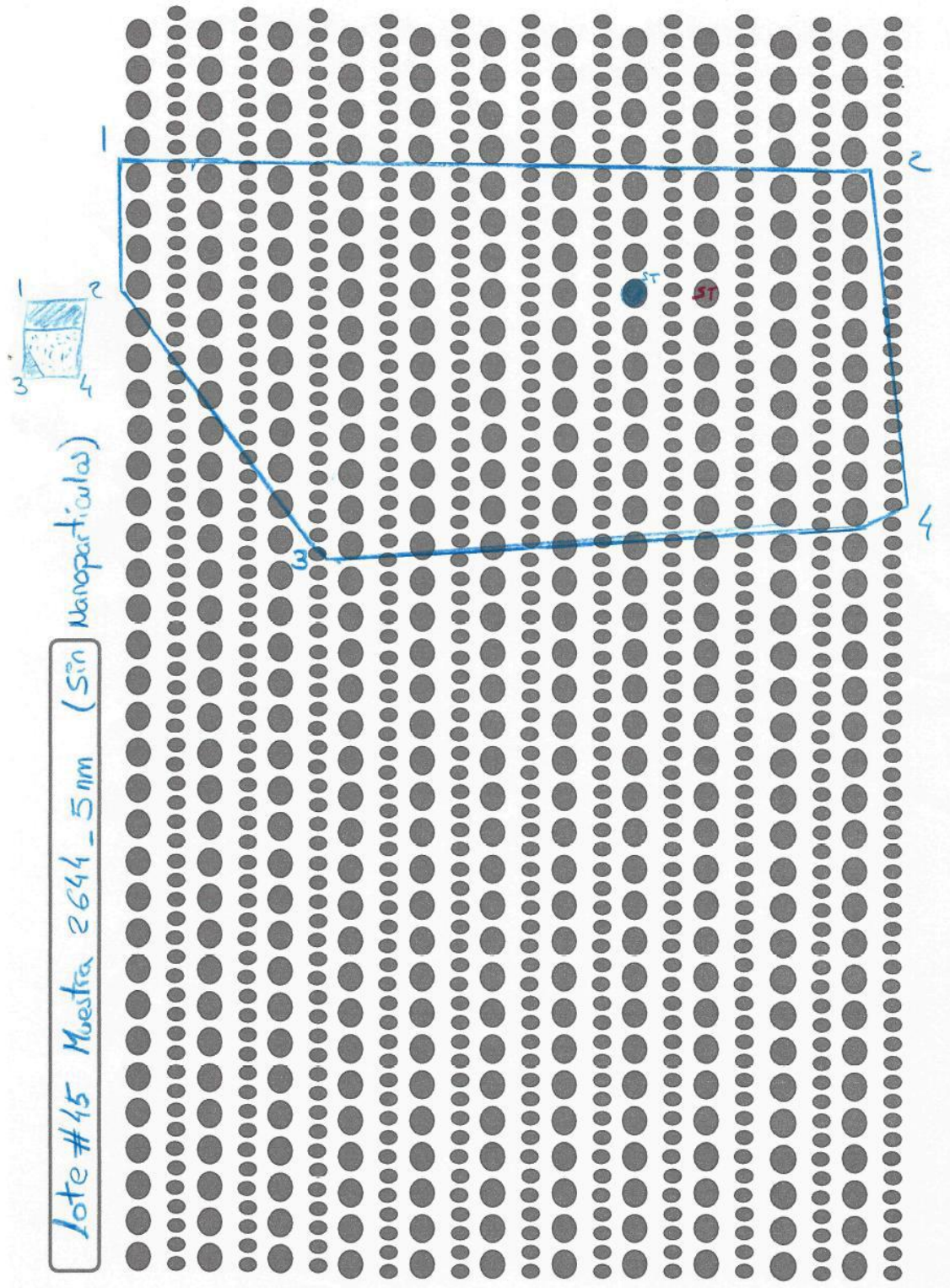


Figura 4.6: Papel impreso esquematizando el mapa de contactos

El paso final antes de empezar las medidas de una muestra, es situarla correctamente en el plato del microscopio, y colocar una punta de medida sobre la placa de cobre (cara posterior) y la otra sobre el contacto deseado a obtener medidas (cara superior). Podemos ver

una ilustración en la figura 4.7 y 4.8. Así, la señal de entrada aplicada índice verticalmente a través de todas las capas de la muestra. En ese momento es cuando ya está preparada para realizar las medidas deseadas. Cabe destacar que es necesario apagar el LED de iluminación del microscopio antes de iniciar las medidas, ya que las muestras contienen materiales semiconductores y son sensibles a la incidencia de luz, llegando así alterar los resultados.

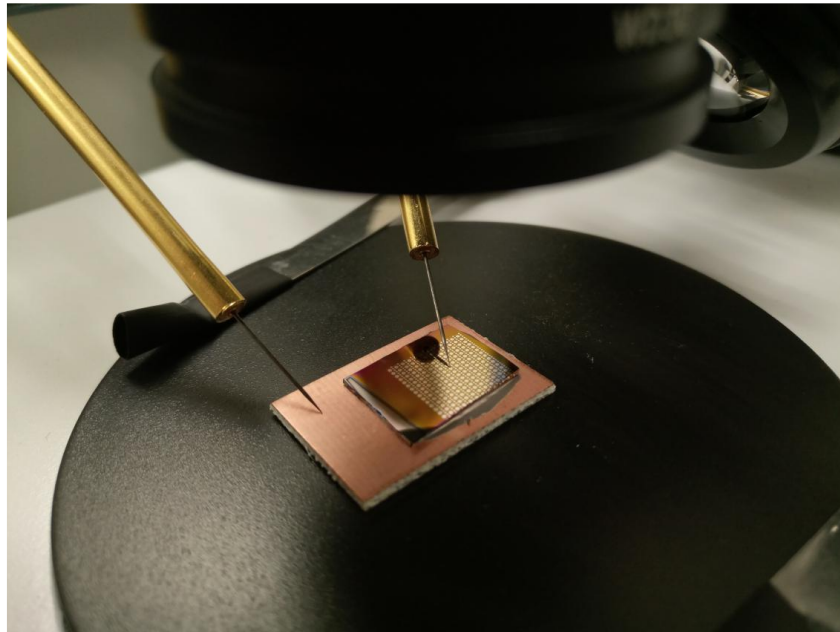


Figura 4.7: Colocación adecuada de la muestra

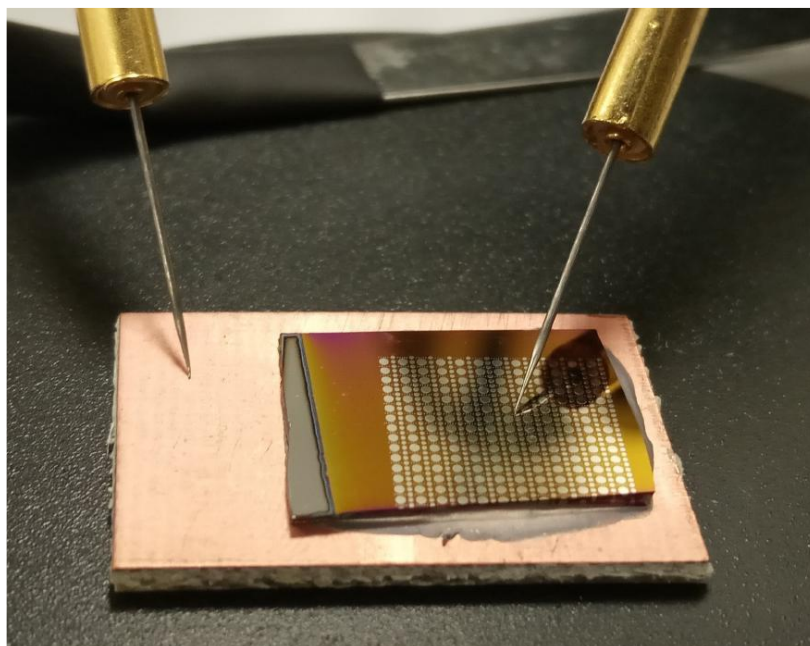


Figura 4.8: Foto desde otra vista y ampliada

4.2. Método de medida para la caracterización ferroeléctrica

4.2.1. Técnica estándar: *Sawyer-Tower*

Es un método convencional que consiste básicamente en un osciloscopio, un generador de señales, un condensador de referencia y otro condensador con la muestra ferroeléctrica a medir. Se trata de un circuito muy práctico para la caracterización de ferroeléctricos y el estudio de fenómenos fundamentales como la polarización espontánea, la polarización remanente, el campo coercitivo y los mecanismos de inversión de polarización. Así pues, la dependencia de la polarización con respecto a la tensión aplicada se mide por medio de un circuito Sawyer-Tower [20].

El circuito Sawyer-Tower consiste en un método de medida de carga almacenada, que utiliza principalmente un condensador de referencia de valor conocido (C_S , *sense-capacitor*) en serie con el condensador ferroeléctrico (C_{FE}) que se quiere caracterizar, estando ambos sujetos a una señal de tensión alterna. La implementación de este circuito se muestra en la figura 4.9 [20].

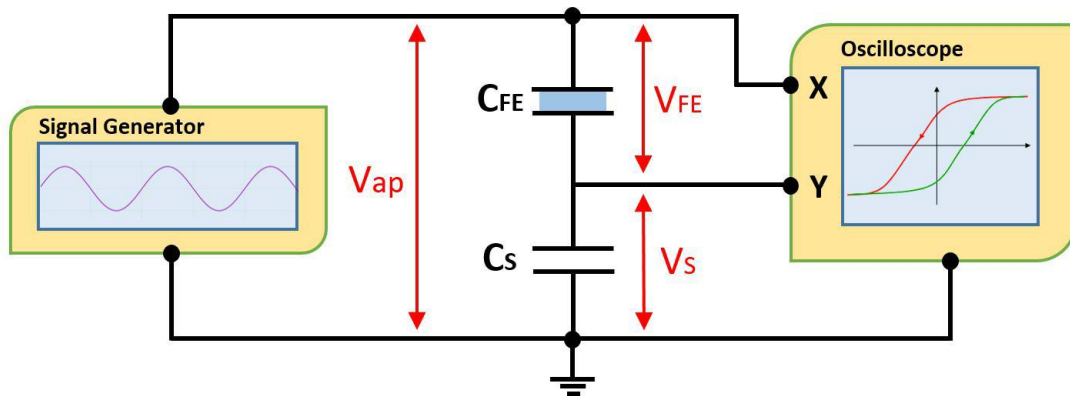


Figura 4.9. Técnica estándar Sawyer-Tower [20].

El principio básico y el modo de operación se explica de forma breve. El generador de señales produce una señal eléctrica alterna que se aplica al circuito provocando un cambio en la corriente y en la carga de los dispositivos electrónicos. Dado que el condensador de referencia C_S y el condensador ferroeléctrico C_{FE} están en serie, la carga eléctrica acumulada por cada uno de ellos es la misma, si se desprecian las corrientes de conducción en cada uno de ellos (circuito capacitivo ideal). De esta forma, si $Q_S = Q_{FE}$, midiendo la tensión V_S en los extremos del condensador conocido C_S , se puede determinar la carga Q_{FE} de la muestra. Como el valor de C_S es conocido y se puede medir la caída de tensión a través del mismo, se puede calcular

fácilmente la carga acumulada en C_S (y por tanto también la carga acumulada en C_{FE}) mediante la ecuación $Q_S = C_S \cdot V_S \sim Q_{FE}$ [20]

4.2.2. Nueva técnica: *CORRIENTE CUASIESTÁTICA*

Esta novedosa técnica ha simplificado el circuito de Sawyer-Tower, utilizando un electrómetro programable (ver detalles en la sección 3.1 como fuente de tensión y amperímetro, sin necesidad de incorporar en el circuito condensadores, resistencia, osciloscopio, etc. En la figura 4.10 se dibuja el circuito equivalente. La punta que está en contacto con la cara superior de la muestra es la que está conectada a la fuente de tensión, y la otra punta situada en la placa de cobre (cara posterior), actúa de amperímetro.

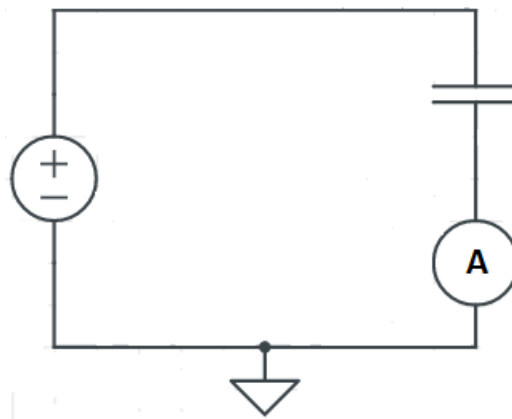


Figura 4.10: Circuito eléctrico "corriente cuasiestática". El símbolo de la capacidad representa la estructura MIS de la muestra.

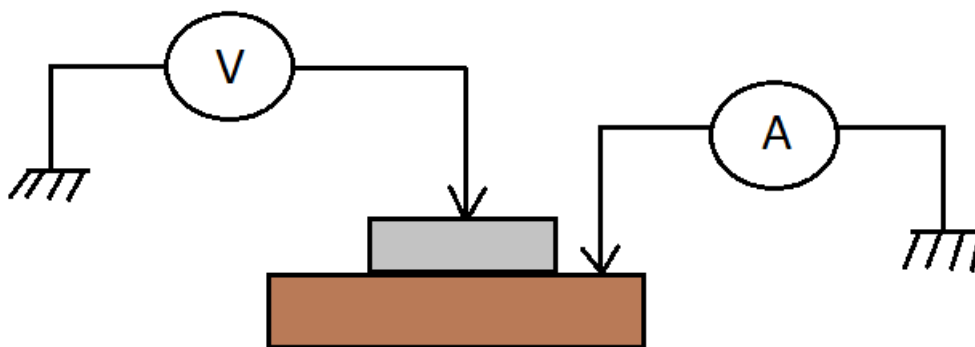


Figura 4.11: Conexión real del circuito "corriente cuasiestática". La punta en la cara superior es quien proporciona la tensión aplicada y la punta en la cara posterior (placa de cobre) proporciona la lectura de la corriente experimental.

La hipótesis que se ha utilizado es la siguiente. Existen diferentes tipos de corrientes, entre las más destacables: la corriente de polarización, la corriente de desplazamiento y la corriente de fuga.

- La **corriente de polarización** es la trascendental para identificar cuando un material presenta ferroelectricidad. Se necesita aislarla de las demás para confirmar la presencia del fenómeno en la muestra. Como su propio nombre indica, está relacionada con el vector de polarización \vec{P} descrito en el capítulo 2.
- La **corriente de desplazamiento**, I_D , está relacionada con la variación del vector desplazamiento \vec{D} con el tiempo ($I_D = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$). Dicho de manera práctica, se consigue minimizar variando lentamente la tensión aplicada respecto al tiempo porque el campo eléctrico externo cambia con suavidad.
- Las **corrientes de fuga** se exhiben en cualquier material. Son corrientes que se producen por imperfecciones, situaciones no ideales. Un ejemplo se encuentra en el aislante de la muestra debido a que la corriente que pasa a través de ella no es totalmente cero, sino del orden de nano amperio, magnitud apreciable frente a la corriente de polarización.

Aquí no es imprescindible visualizar un ciclo de histéresis $P - E$, o magnitudes proporcionales, como en la técnica *Sawyer-Tower*. Si no que se pretende obtener información simplemente midiendo $I - V$. Es decir, medir la corriente que circula por la muestra según la tensión que se le aplica por los electrodos.

La corriente es variación de carga respecto al tiempo, $I = \frac{dQ}{dt}$. Otra manera equivalente de interpretar un bucle de histéresis es representando $Q - E$, o $Q - V(t)$ en la cual tendrá una escala diferente pero el aspecto de la gráfica será parecida. En la figura 4.12 se deja contemplar este idealismo, reflejando de manera indirecta la conexión entre la corriente y la tensión aplicada.

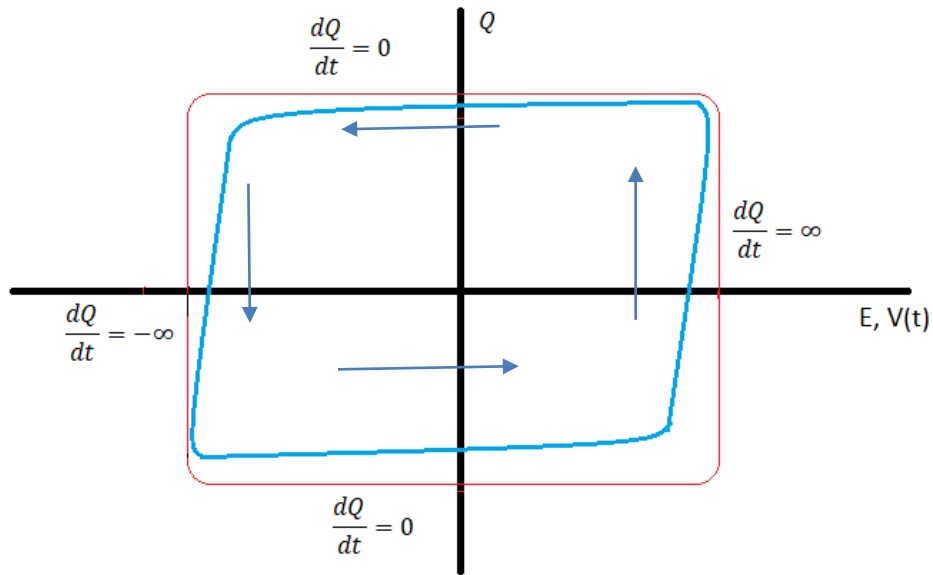


Figura 4.12: Gráfica Q-V(t). En rojo caso ideal y en azul caso real

En el caso ideal, la corriente será infinito cuando el signo de la carga cambie de negativo a positivo, y será menos infinito cuando cambie de positivo a negativo, siendo corriente nula cuando no varía esta. Traducido a una gráfica I-V, corresponde a dos deltas de Dirac, uno hacia infinito y el otro hacia menos infinito (ver figura 4.13). El valor de la tensión coercitiva (campo eléctrico coercitivo), en valor absoluto, será el mismo tanto para el suceso donde cambia el signo de carga de positivo a negativo y viceversa.

En el caso real, se puede comprender que es diferente. Como se establece en la figura 4.12, la variación de la carga no es cero donde en el tramo ideal sí que lo era. Tampoco tiene pendiente infinita, o menos infinita, cuando cambia de signo. Traducido a términos de I-V, la corriente presentará un máximo cuando la carga cambie de negativo a positivo, y un mínimo cuando cambie de positivo a negativo, siendo corriente no nula cuando la carga no cambie de signo. La figura 4.13 señala dicho comportamiento. El valor de la tensión coercitiva, en valor absoluto, puede ser diferente en la polarización positiva que en la polarización negativa (ver capítulo 5 en resultados experimentales).

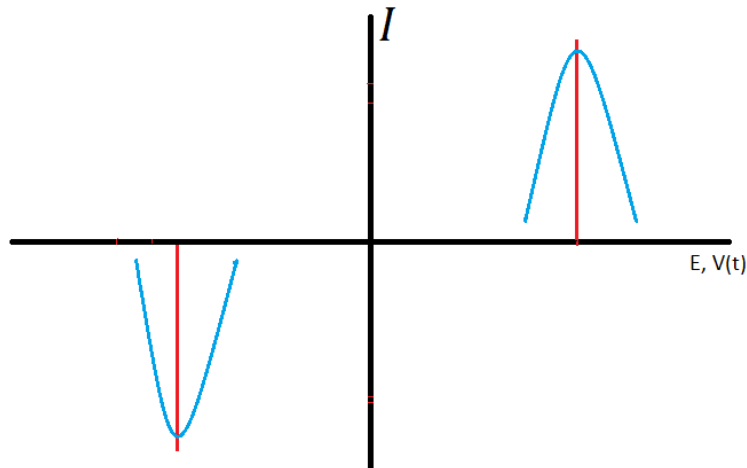


Figura 4.13: Gráfica I-V(t). En rojo caso ideal, donde aparecen deltas de Dirac; En azul, caso esperado en situación real en la que se presentan picos de corriente.

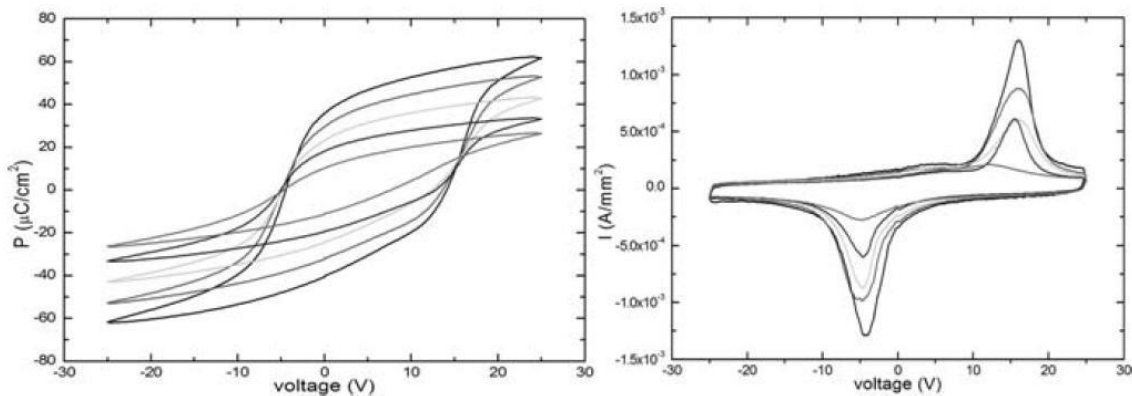


Figura 4.14: Bucle de histéresis ferroeléctrica y su correspondiente bucle corriente-tensión: Como se observa, en valor absoluto, la tensión para el lado positivo y negativo es diferente [13]

Como bien se ha comentado anteriormente, no se busca una visualización de un bucle de histéresis como sucedía con Sawyer-Tower. La clave consiste en buscar estos dos picos que caracterizan la existencia de una corriente de polarización y, por tanto, confirmar que la muestra es un material ferroeléctrico.

Ha sido imprescindible para el desarrollo del proyecto el software del electrómetro KEYSIGHT B2987A, quien ha permitido almacenar los datos de tensión y corriente, y representarlo en una gráfica, ilustrado en las figuras 4.15, 4.16 y 4.17.

Con el electrómetro y su software se ha conseguido minimizar la corriente de desplazamiento y eliminar las posibles corriente de fugas. Para el primero, se consigue aplicando una tensión que va variando muy lentamente con el tiempo, modificando los parámetros externos (para cada valor de tensión, se toma una lectura de corriente). Por ejemplo, aumentando la cantidad de lectura en un intervalo de tiempo consiguiendo un cambio suave y prolongando el tiempo de finalización de la medida. Dependiendo como se comporte la

muestra, se introduce unos parámetros u otros. De forma genérica, se hace un primer barrido con una señal sinusoidal tomando 100 lecturas cada 0.1 segundos, en un intervalo de $-5V$ a $5V$ para tanteear si puede presentar ferroelectricidad o no. Con estos parámetros, algunos electrodos se rompen y hay que cambiar a otros. Sin embargo, otros no aportaban ninguna información y se debe modificar los parámetros, como la forma de la señal, tiempo de medida, o intervalo de tensión, hasta obtener alguna noción (como ocurre en la figura 4.15 que se puede identificar algún pico o forma de “panza” en las curvas entre $-15V$ y $15V$). Se hace un estudio más riguroso en zona de tensión donde se produce el pico, tomando más lecturas en más tiempo, e incluso reduciendo el intervalo de tensión una vez que se tengan localizados.

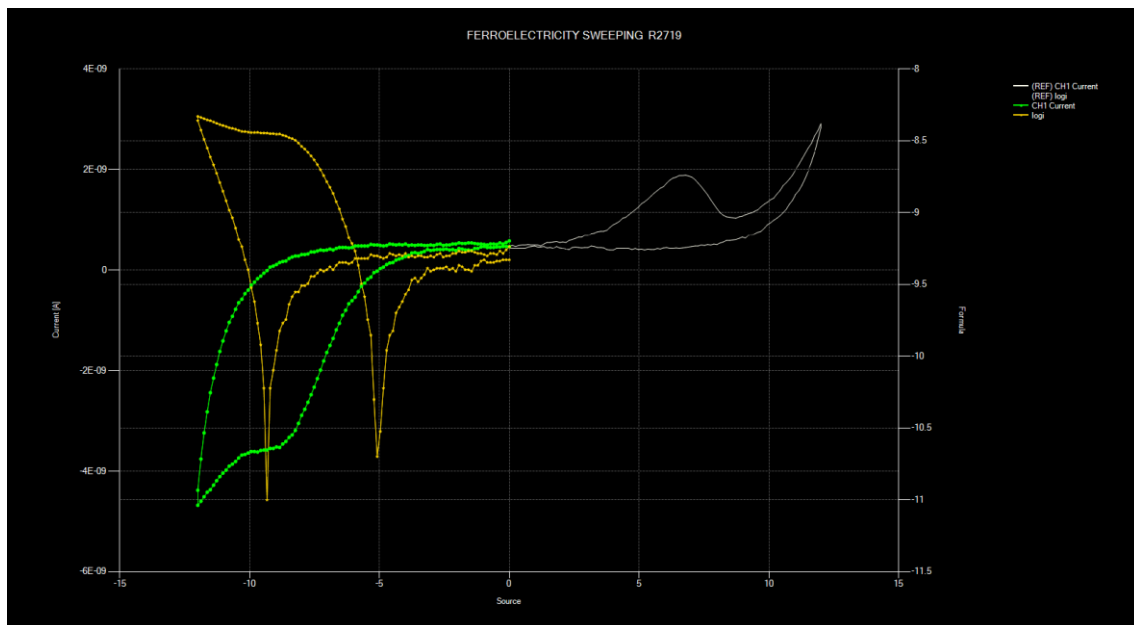


Figura 4.15: Medida preliminar de la muestra R6528: La línea blanca es la parte positiva donde se puede observar un pico próximo a 6-7 V; la línea verde corresponde a la parte negativa y se observa una “barriga” en torno a 9V.

Cuando se tiene ubicado la tensión coercitiva, se da el paso de eliminar las corrientes de fugas. Se procede de la siguiente manera: Se queda polarizado totalmente la muestra para asegurar en qué estado se encuentra. Por ejemplo, en el lado negativo. Se realiza una primera lectura más allá de la tensión coercitiva positiva para asegurar que pasa por ella (en figura 4.16, de $0V$ a $10V$). De esta forma, la muestra se encuentra polarizado positivamente. En este suceso, la corriente de polarización ha actuado y en la gráfica se visualiza una posible “barriga” o por fortuna, un pico, como se ilustra de nuevo en la figura 4.16 con la línea blanca. Se guarda los datos junto a la representación de la corriente obtenida, y sin variar los parámetros de medida, se vuelve hacer un segundo barrido (línea verde en la figura 4.16) y se observa que va por debajo de la blanca (tiene sentido porque la muestra ya está polarizada positivamente y apenas varía la carga, por tanto, no contribuye prácticamente la corriente de polarización). Se vuelve a guardar los datos de este segundo barrido y su representación gráfica. Pues bien, como la corriente de fuga aparece siempre, si hacemos la operación de los datos

$$I_{\text{primera medida}} - I_{\text{segunda medida}} = (I_{\text{polari}} + I_{\text{fuga}} + I_D) - (I_{\text{fuga}} + I_D) = I_{\text{polari}} = I_{\text{ferro}}$$

eliminaremos las corrientes de fuga (además de la posible corriente desplazamiento minimizada) contemplando así el pico de la corriente de polarización. Se nombra dicha corriente como I_{ferro} porque es la que determina el fenómeno de la ferroelectricidad.

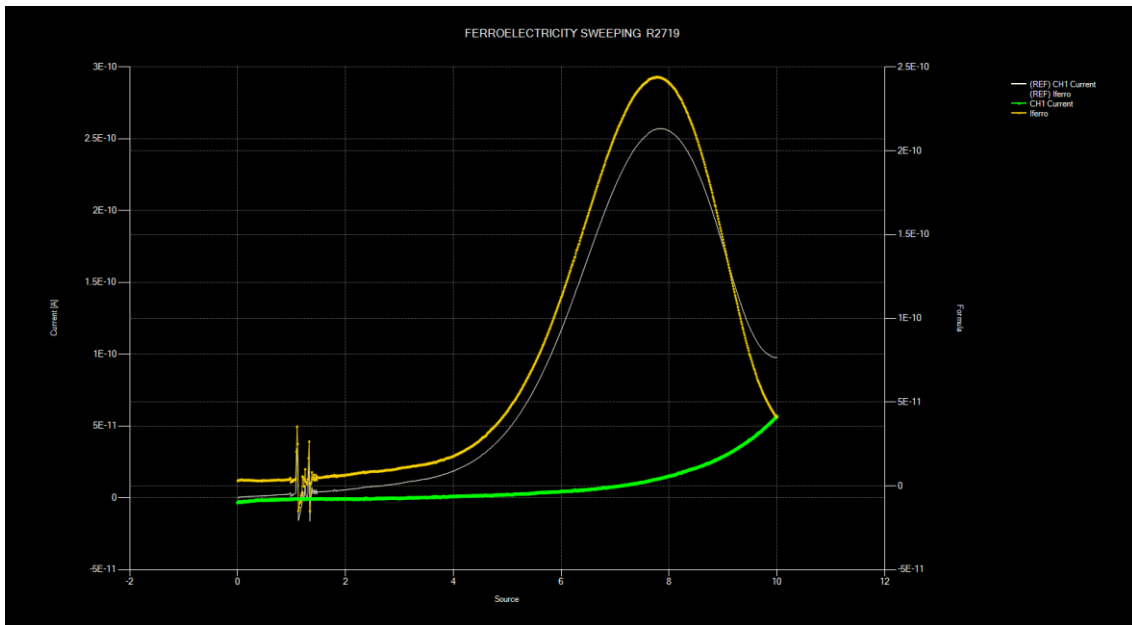


Figura 4.16: Resultados experimentales de la muestra R6528 en polarización positiva, que confirma la existencia de ser un elemento ferroeléctrico

Para la polarización negativa se actúa de la misma manera cambiando lo positivo por lo negativo, y se obtiene un pico de mínima corriente, observado en la figura 4.17.

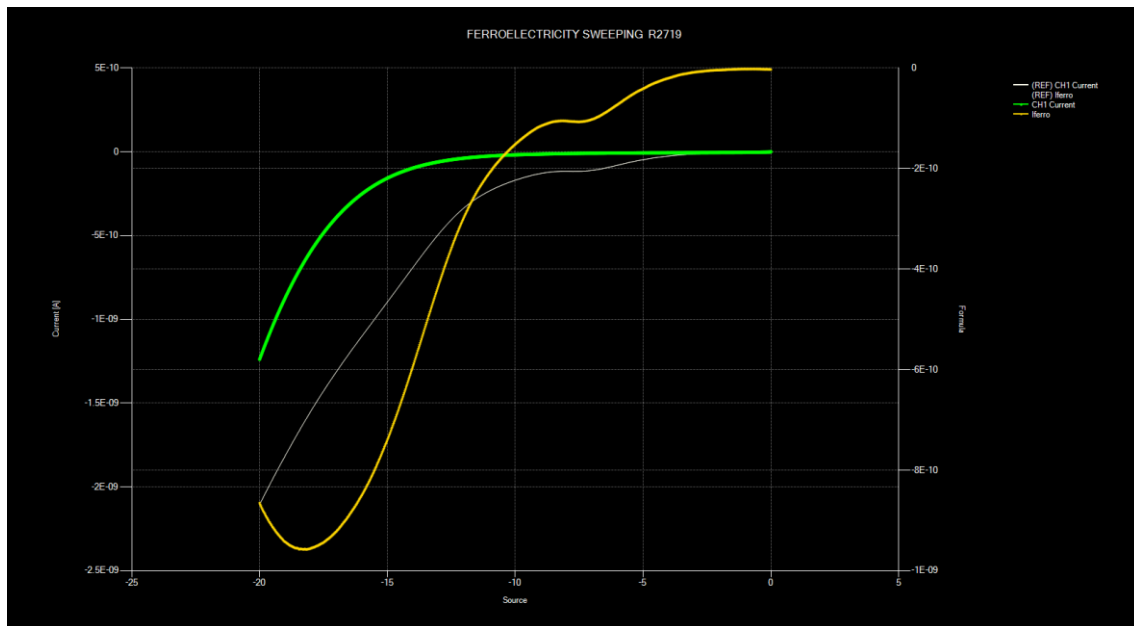
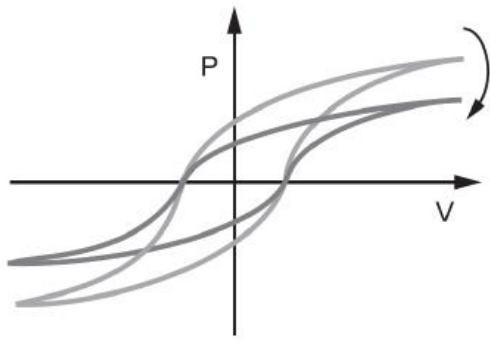


Figura 4.17: Resultados experimentales polarización negativa para la muestra R2658. La línea amarilla, I_{ferro} , confirma una tensión coercitiva en torno a -18V.

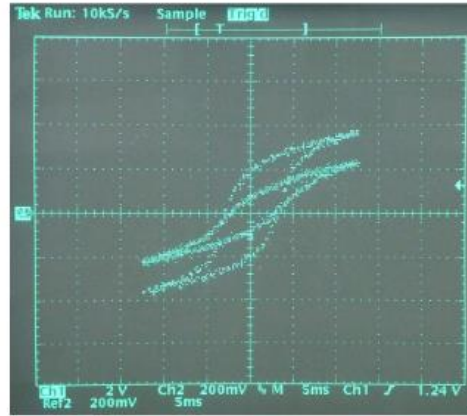
4.2.3. Ventajas de Corriente Cuasiestática frente Sawyer-Tower.

Hay que puntualizar que la técnica *Corriente Cuasiestática* no ha funcionado en los primeros intentos. Es una técnica que no es recomendable si el aislante de la estructura MIS tiene mucha conductividad porque la corriente leída es mayor que la corriente de polarización. De ahí, al principio, la frustración existente por parte de los colaboradores del laboratorio en las primeras pruebas. Pero si el aislante conduce poco, es un método bastante útil y tienes más ventajas que Sawyer-Tower: Entre ellas, a destacar

- Si bien se dijo anteriormente, esta nueva técnica no contiene tantos instrumentos. Por lo que reduce el ruido y las aberraciones de las medidas.
- Sawyer-Tower no es adecuado para medidas a baja frecuencia, las cuales favorece a la descarga del condensador C_S [20].
- Sawyer-Tower produce continuamente ciclos de conmutación que se manifiesta como fatiga en el condensador C_{FE} de la muestra, lo que produce principalmente una pérdida en la polarización de saturación (polarización máxima) y en los valores de polarización remanente ($\pm P_r$). Además, la fatiga no es reversible, no se puede recuperar un condensador fatigado [20].



(A) Pérdida de polarización por fatiga



(B) Ejemplo real de fatiga: antes y después de 6 millones de ciclos

Figura 4.18: Efecto ocasionado por la fatiga [20].

CAPITULO 5: RESULTADOS Y MEDIDAS EXPERIMENTALES

Con la ayuda del software ORIGIN, se representa las gráficas de corriente de la parte positiva y de la negativa en una, para tener una mejor visualización de los datos y una interpretación más legible.

LOTE 46 y 49: Estructura $SiO_2-Nb_2O_5$ (óxido de silicio y pentaóxido de Dionibio)

El SiO_2 , basado en películas delgadas, ha sido crecido e investigado para varios propósitos diferentes, incluyendo membranas porosas, catalizadores, filtros ópticos. Respecto a las aplicaciones contemporáneas del SiO_2 han avanzado en concepto de memoria a la nanoelectrónica, como memristor, óxidos de metal bien explorados y buenos candidatos para memristores dieléctricos. Sin embargo, además el SiO_2 ha sido seriamente considerado como un material memristivo que exhibe conmutación resistiva solo, o combinado con metales u óxidos de metales.

Se encuentran muchos trabajos en los que se combinan capas y polvos de SiO_2 con metales y óxidos metálicos, por ejemplo, Hf, Cu, Pt, Pd, FeO_x , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 . La porosidad del SiO_2 , después de combinarlo con óxidos externos o metales, podría, en este acto, promover la conmutación resistiva.

Las películas de Ta_2O_5 han sido consideradas como los mayores potenciales para fabricar memristores, y las películas de Nb_2O_5 son menos frecuentemente estudiadas para este objetivo, aunque el Nb_2O_5 se relaciona con Ta_2O_5 desde el punto de vista de las propiedades de abundancia, cristalografía, electrónicas y ópticas. Se ha propuesto el concepto de memristors expansible a las estructuras neuromórficas basado en Nb_2O_5 . Sin embargo, la expansión de la composición de las películas de la conmutación resistiva que consiste en ambos, Nb_2O_5 y Ta_2O_5 , ha sido depositada por depósito de pulso de láser. Las películas de Nb_2O_5 han sido investigadas separadas en algunos estudios RRAM en la forma de óxido esparcido con cantidades de defectos internos aumentados artificialmente, en la forma de óxido anódico, o en una capa de óxido sintetizado en un proceso de sol-gel en el que se utiliza el Nb (OC_2H_5) como precursor. Nb_2O_5 ha sido laminado alternativamente con TiO_2 para reducir la carga conmutable y el voltaje necesario.

Nb_2O_5 podría ser considerado un óxido metálico con un gap bajo en el rango de 3.6-4.2 eV en comparación con otros óxidos más aislantes como por ejemplo el Al_2O_3 o SiO_2 . La anchura del gap y, al mismo tiempo, las propiedades de aislamiento característica de los óxidos metálicos podrían ser ampliadas en las películas Nb_2O_5 mezclándolas con cantidades aumentadas de óxidos de gap más amplio como el Al_2O_3 .

Respecto al método ALD, las películas Nb_2O_5 se han expandido desde Nb (OC_2H_5) y agua. ALD de Nb_2O_5 desde $NbCl_5$ y H_2O no ha tenido éxito debido a la formación inmediata de oxicloruro de niobio volátil durante las reacciones de intercambio de superficie y el grabado concurrente. Anteriormente ha sido estudiado el comportamiento de conmutación resistiva de Nb_2O_5 crecido por ALD a partir de Nb (OC_2H_5) y agua. También han sido estudiadas las

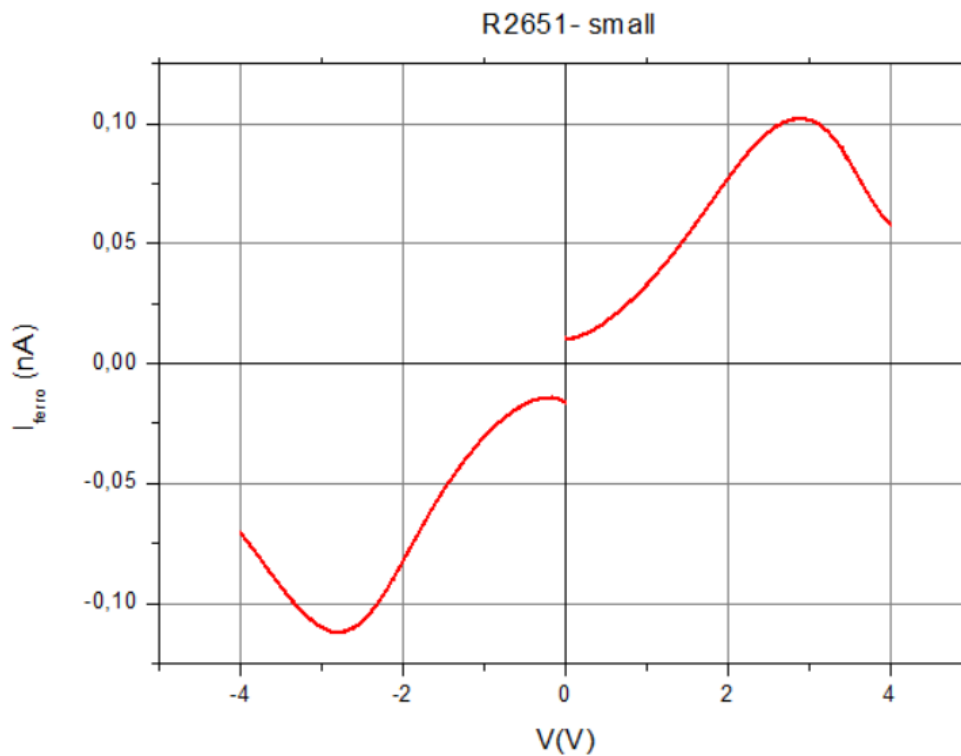
propiedades electrónicas del gap de Al_2O_3 dopadas por Nb también por ALD usando $Nb(OC_2H_5)_5$ y agua como precursores de Nb_2O_5 .

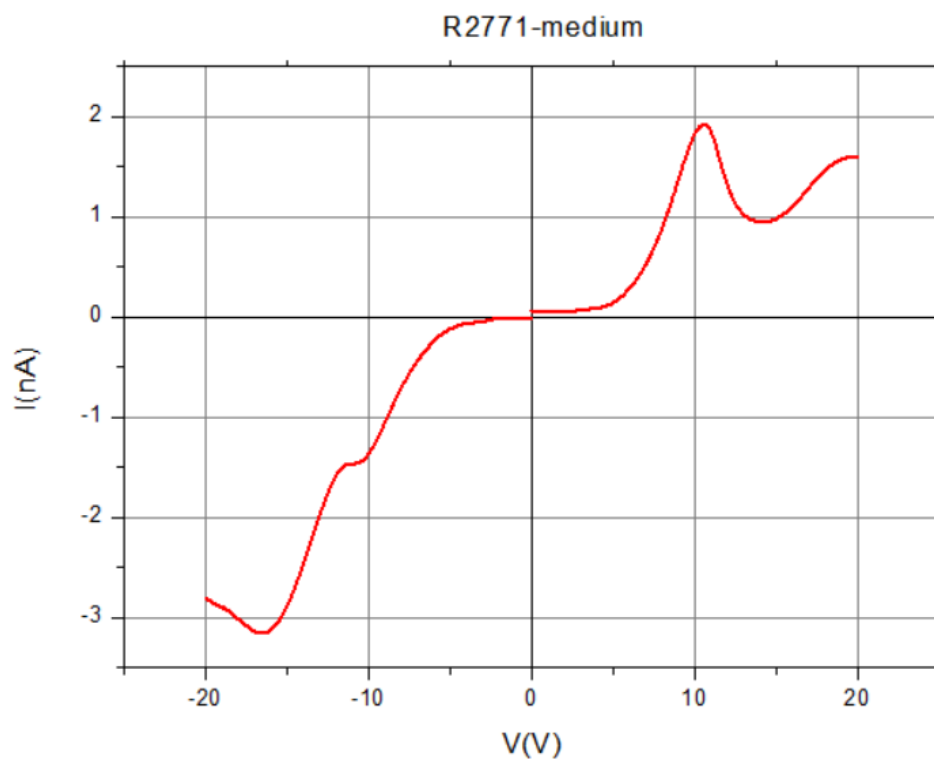
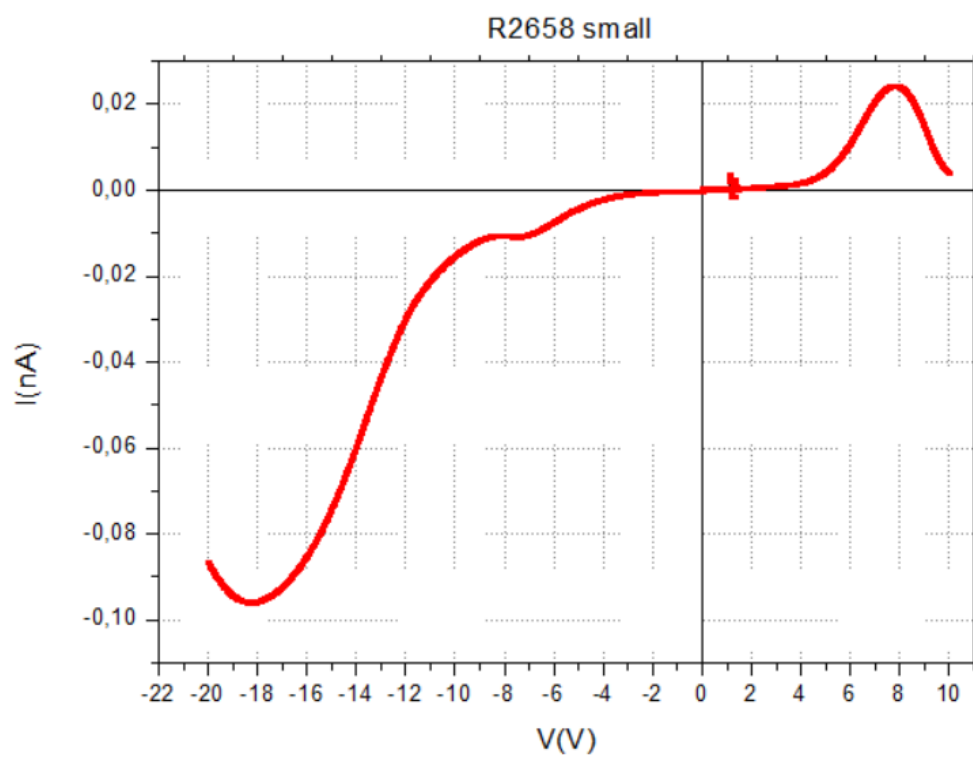
Se adjunta una tabla con las características de cada muestra estudiada, por cortesía de la Universidad de Tartu (Estonia)

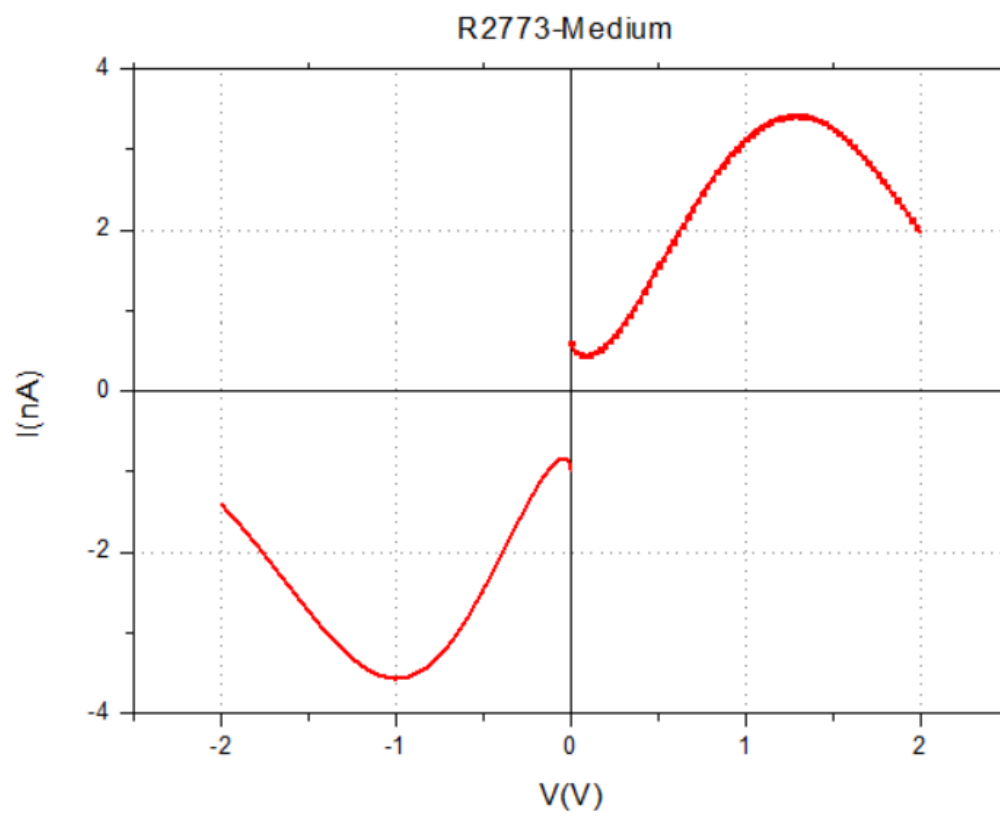
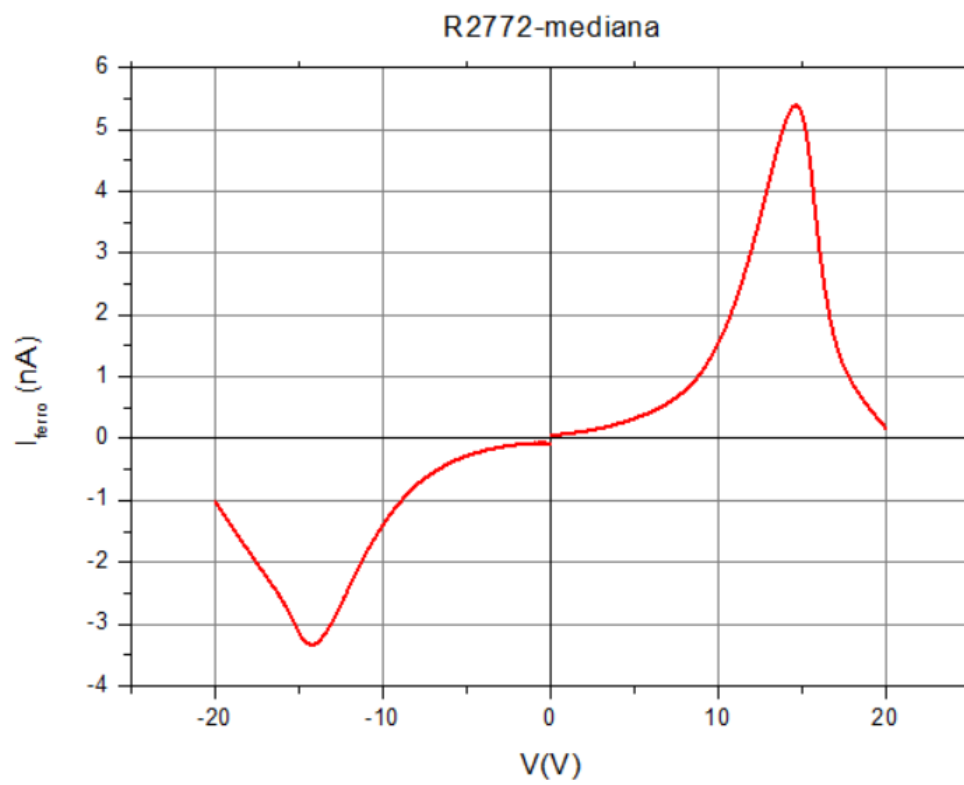
lote/Nombre	Secuencia de ciclos	Notas	Proporción Nb/Si	espesor
46/R2651	$20 * [10 * SiO_2 + 2 * Nb_2O_5] + 10 * SiO_2$	Nb_2O_5 dopado de SiO_2	0.11	19 nm
46/R2658	$50 * [5 * SiO_2 + 1 * Nb_2O_5] + 5 * SiO_2$	"	0.13	22 nm
49/R2771	$100 * [5 * SiO_2 + 1 * Nb_2O_5] + 5 * SiO_2$	"	0.16	23 nm
49/R2772	$75 * [5 * SiO_2 + 1 * Nb_2O_5] + 5 * SiO_2$	"	0.14	20 nm
49/R2773	$25 * [5 * SiO_2 + 1 * Nb_2O_5] + 5 * SiO_2$	"	0.12	19 nm
49/R2774	$35 * [5 * SiO_2 + 1 * Nb_2O_5] + 5 * SiO_2$	"	0.12	20 nm

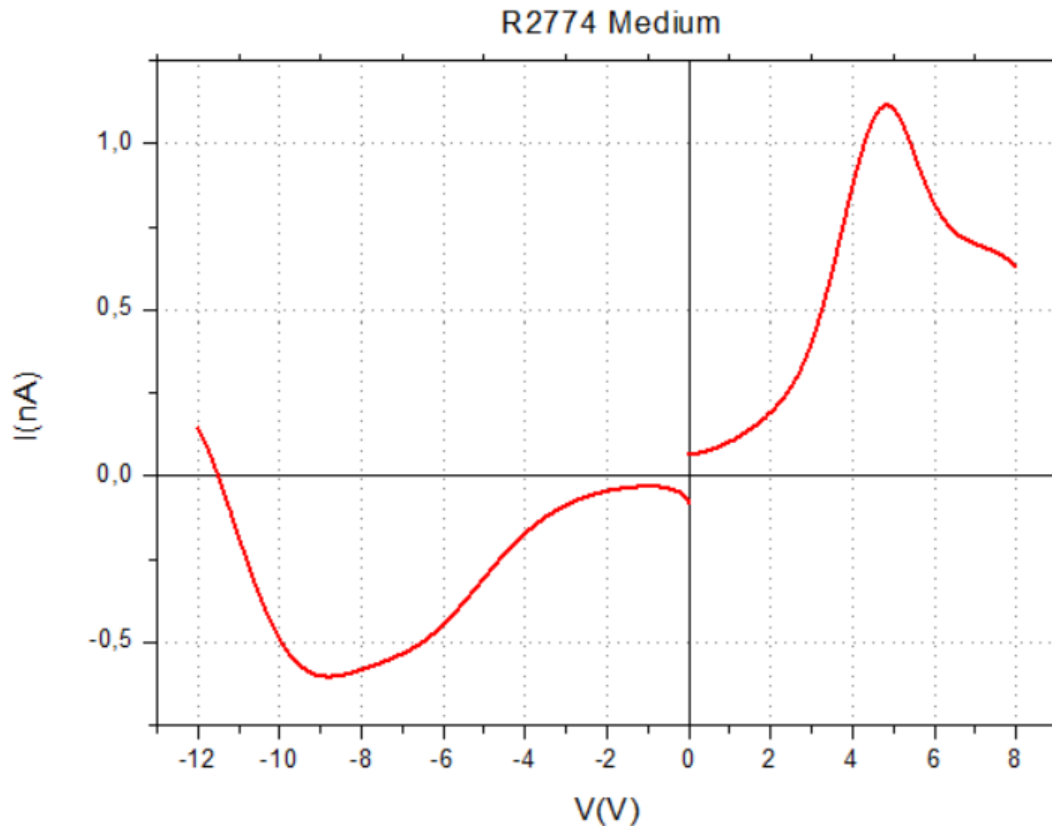
Tabla 1: Nombre y características de las muestras

En las figuras siguientes se muestran los resultados obtenidos para estas muestras mediante la técnica de *Corriente Cuasiestática*.









Se puede observar las características ferroeléctricas gracias a los picos de corriente. Cada pico muestra su forma, más pronunciado como R2772, otros más ensanchados como R7223. Obviamente es más fácil determinar la tensión coercitiva de los picos más estrechos. Cabe destacar la diferencia abrupta que puede existir entre las tensiones coercitivas de la parte positiva y la parte negativa, como es el caso de R2658, que muestra unos picos en tensiones de $8V$ y $-18V$, respectivamente.

Aunque todas las muestras estén fabricadas con los mismos elementos, la diferencia en los resultados experimentales recae en el proceso de fabricación, que son diferentes, como el número de ciclos de depósito de capas delgadas y el espesor (ver Tabla 1).

Esta presentación de resultados son los que han sido favorable para el lote 46, mientras que para el lote 49 no ha habido ninguno que no haya sido satisfactorio. Un ejemplo desfavorable es la que se interpretó en la muestra R2659, que asemeja su comportamiento a un diodo de unión P-N (ver figura 5.1)

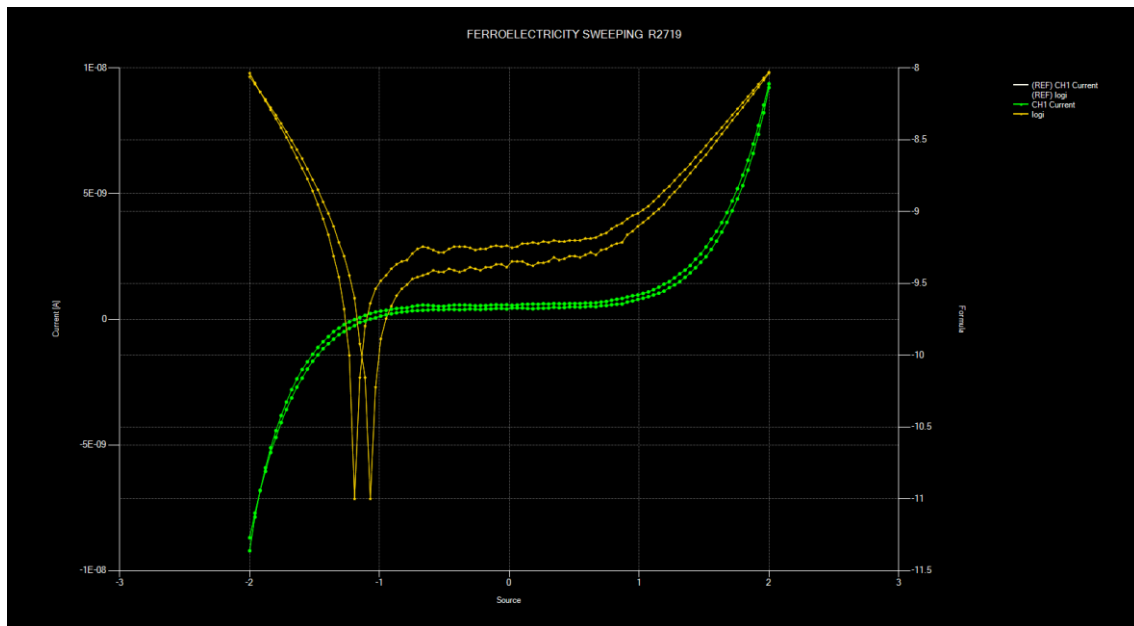


Figura 5.1: Datos obtenidos de la muestra R2659.

Aunque esta técnica novedosa es prematura, se ha logrado resultados deseado a base de corrección de errores, trabajo y constancia por parte del grupo de investigación. Los resultados obtenidos son muy satisfactorios y esperanzadores, y ello a pesar de las elevadas corrientes de fuga del lote de muestras estudiado.

En definitiva, un buen aspirante para aplicaciones de memorias es la estructura de $SiO_2-Nb_2O_5$, ya que posee características ferroeléctricas a escala nanométrica, tamaño idóneo para la fabricación de dispositivos electrónicos avanzados. El principal inconveniente son los altos valores de tensión a los que se produce la conmutación ferroeléctrica. Un trabajo en marcha por parte de la Universidad de Tartu es el probar nuevas condiciones de crecimiento que proporcionen muestras con menores corrientes de fuga y que presenten los picos de corriente de polarización a tensiones más bajas (en el rango de $\pm 5 V$).

CAPITULO 6: CONCLUSIONES, POSIBLES MEJORAS Y VALORACIÓN PERSONAL.

6.1. Conclusiones.

Se ha puesto a punto una nueva técnica de medida capaz de aportar información valiosa. Tal es el caso que, gracias a ella, se han obtenido resultados donde confirma que el material estudiado $SiO_2-Nb_2O_5$ tiene propiedades ferroeléctricas. Esta técnica permite medir muestras altamente conductoras. No cabe la menor duda que los próximos lotes que se reciban por la Universidad de Tartu serán tratados con el procedimiento de *Corriente Cuasiestática*.

No obstante, hay que seguir trabajando para perfeccionar este método tan innovador. De hecho, cuando se consiga mejorar, seguramente se elabore un informe más exhaustivo y se publiquen sus resultados de investigación.

En conclusión, el cometido de este Trabajo Fin de Grado era poner a punto la técnica de Corriente *Cuasiestática* y se ha realizado con éxito. Es obvio que con este cometido aparece una nueva línea de investigación para el GCME, basado en el estudio de la ferroelectricidad.

6.2. Posibles mejoras

El proyecto es el precursor de una nueva técnica de medida que con lleva a seguir perfeccionándola en los nuevos avances y descubrimientos sobre qué materiales presentan ferroelectricidad. Sería recomendable eliminar por completo las corrientes de fuga y seguir minimizando la corriente de desplazamiento. También, sería conveniente trabajar para relacionar las variables experimentales, $I - V$, en otros de interés, como $P - E$, respectivamente, con fórmulas matemáticas mediante el uso código de programación y, representarlas para obtener el lazo de histéresis.

6.3. Valoración personal.

La sociedad y grupos científicos son un modelo de investigación, desarrollo e innovación. Además de los privilegios que proporciona el intercambio de información, cómo a su vez los debates positivos y las críticas constructiva propias y compartidas. El Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos es un modelo a seguir, sin duda. Su labor, constancia, trabajo en equipo, ilusión, conocimiento, alegría y dinámica son los ingredientes perfectos para enriquecerse a nivel profesional y personal. Gracias a su dedicación en la investigación, su esfuerzo y motivación, ha logrado publicar sus resultados de investigación desde 1986 hasta

hoy, divulgando conocimiento y conclusiones de su labor. También participan en congresos científicos para el intercambio de ideas y presentación de trabajo. Desde su inicio, su objetivo es buscar respuestas y compartirlas sobre los retos que van acechando a la tecnología actual. De forma que se consiga abordar lo desconocido, descubriendo sin miedo al fracaso.

Durante todos estos años, el GCME se ha determinado y especializado en varias líneas de investigación, como es la caracterización de centros profundos en uniones P-N y estructuras *Schottky*, la caracterización de defectos en estructuras MIS (Metal-Aislante-Semiconductor), o la caracterización de materiales para dispositivos de conmutación resistiva. No se hubiera podido conseguir si no es por la buena organización de trabajo, la comunicación y el agradable ambiente que exhibe.

Pioneros de la técnica *Corriente Cuasiestática*, el GCME sigue motivado y con intención de seguir desarrollando esta nueva línea de investigación, que permite caracterizar el fenómeno de la ferroelectricidad de ciertos materiales electrónicos. Al principio fueron momentos duros porque se obtenían resultados insatisfactorios y que no coincidían con lo que publicaban otros artículos. Pero paso a paso, el estudio fue corrigiendo errores, aprendiendo conocimientos relacionados y mejorando la técnica de medida, llegando hasta lo que se expone en este proyecto. Por supuesto, queda mucho por indagar y mejorar. Es imprescindible una actitud y un trabajo constante para la investigación.

En conclusión, ha sido una experiencia enriquecedora e inolvidable elaborar este Trabajo Fin de Grado con el GCME. Me ha transmitido lo fundamental que es el mundo de la investigación. A la vez, es trascendental el intercambio de información para la colaboración entre los grupos de investigación, lo cual conduce a resultados beneficiosos para combatir con los retos que se presentan en el futuro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Doo Seok Jeong y col. «Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status». En: *Reports on progress in physics* 75.7 (2012), pág. 076502.
- [2] Bo-Ting Lin y col. «Induction of ferroelectricity in nanoscale ZrO₂ thin films on Pt electrode without post-annealing». En: *Journal of the European Ceramic Society* 37.3 (2017), págs. 1135-1139.
- [3] Ashim Kumar Bain y Prem Chand. *Ferroelectrics: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [4] Markys G Cain. *Characterisation of ferroelectric bulk materials and thin films*. Springer, 2014.
- [5] Joe Evans y col. «A discrete ferroelectric memory». En: *Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS), 2012 12th Annual*. IEEE. 2012, págs. 33-36.
- [6] Emmanuel Defaÿ. *Integration of ferroelectric and piezoelectric thin films: concepts and applications for microsystems*. John Wiley & Sons, 2013.
- [7] Rainer Waser, Ulrich Böttger y Stephan Tiedke. *Polar oxides: properties, characterization, and imaging*. John Wiley & Sons, 2006.
- [8] JM Albella y JM Martínez Duart. *Física de dieléctricos*. Marcombo, 1984.
- [9] Mircea Dragoman y col. «MoS₂ thin films as electrically tunable materials for microwave applications». En: *Applied Physics Letters* 107.24 (2015), pág. 243109.
- [10] Dal-Hyun Do. «Investigation of ferroelectricity and piezoelectricity in ferroelectric thin film capacitors using synchrotron X-ray microdiffraction». En: (2006).
- [11] Daining Fang y col. «Advances in developing electromechanically coupled computational methods for piezoelectrics/ferroelectrics at multiscale». En: *Applied Mechanics Reviews* 65.6 (2013), pág. 060802.
- [12] Verband der Keramischen Industrie e.V. *Breviary Technical Ceramics. Lead zirconate titanate*. 2004. URL: http://www.keramverband.de/brevier_engl/3/4/2/3_4_2_8.htm.
- [13] Karin M Rabe, Charles H Ahn y Jean-Marc Triscone. *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*. Vol. 105. Springer Science & Business Media, 2007.
- [14] Prashant R Potnis, Nien-Ti Tsou y John E Huber. «A review of domain modelling and domain imaging techniques in ferroelectric crystals». En: *Materials* 4.2 (2011), págs. 417-447.
- [15] William D Callister y David G Rethwisch. *Materials science and engineering*. Vol. 5. John wiley & sons NY, 2011.
- [16] Frank Andorka. *Perovskite: Next Big Thing In Thin-Film Solar Cells?* 2014.

- [17] Li Gui. «Periodically poled ridge waveguides and photonic wires in LiNbO₃ for efficient nonlinear interactions». Tesis doct. PhD Thesis, University of Paderborn, Germany, 2010.
- [18] Steve M Young, Fan Zheng y Andrew M Rappe. «First-Principles Materials Design of High-Performing Bulk Photovoltaics with the LiNbO₃ Structure». En: *Physical Review Applied* 4.5 (2015), pág. 054004.
- [19] Keysight Technologies. B2987A Electrometer/High Resistance Meter. Battery <https://www.keysight.com/en/pd-2441143-pn-B2987A/electrometer-high-resistance-meter-001fa-battery?nid=-31900.1101303&cc=ES&lc=spa>
- [20] Miriam Benito Díez. «Estudio de dieléctricos de alta permitividad que exhiben conmutación resistiva para su posible aplicación en memorias». 2018, pág 049086
- [21] Euromex microscopes holland. Stereo microscopes - University. URL: <https://www.euromex.com/en/products/products/stereo-microscopes/stereo-microscopes-university/>.
- [22] Euromex microscopes holland. NexiusZoom, NexiusZoom EVO. Ficha técnica. 2017. URL: https://www.euromex.com/es/uploads/producten/producten_product_download/NexiusZoom_EVO_Ficha_Tecnica_Espanol.pdf.
- [23] Everbeing Int'l Corp. *Products*. URL: <https://everbeingprober.com/products/>.
- [24] Everbeing Int'l Corp. *Micropositioner/Manipulator*. URL: [http://www.probestation.tw/product-Micropositioner-Manipulator------\(EB-050M\)-pro-B-02-01.html](http://www.probestation.tw/product-Micropositioner-Manipulator------(EB-050M)-pro-B-02-01.html).
- [25] RS Components. *RS Pro Bottle of Silver Conductive Adhesive Paint. Datasheet*, Stock No: 186-3600. URL: <https://docs-emea.rs-online.com/webdocs/1513/0900766b815139c0.pdf>.