

Universidad de Valladolid

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE
TELECOMUNICACIÓN**

TRABAJO FIN DE GRADO

**Estudio de dieléctricos de alta
permitividad que exhiben conmutación
resistiva para su posible aplicación en
memorias ferroeléctricas**

Grado en Ingeniería de Tecnologías Específicas de Telecomunicación
Mención en Sistemas Electrónicos

Autor:
Miriam Benito Díez

Tutor:
Helena Castán Lanaspá

Valladolid, 3 de julio de 2018

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE TELECOMUNICACIÓN

Resumen

Departamento de electricidad y electrónica

Grado en Ingeniería de Tecnologías Específicas de Telecomunicación
Mención en Sistemas Electrónicos

**Estudio de dieléctricos de alta permitividad que exhiben conmutación resistiva
para su posible aplicación en memorias ferroeléctricas**

por Miriam Benito Díez

La ferroelectricidad ha sido uno de los fenómenos más utilizados y estudiados en la comunidad científica. Es una propiedad de ciertos dieléctricos que favorece la presencia de polarización eléctrica espontánea en ausencia de campo eléctrico. La característica más importante de los materiales ferroeléctricos es que la polarización puede invertirse, si se desea, mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. Cuando esto ocurre, los dipolos de cada dominio ferroeléctrico se van orientando en la dirección del campo a medida que aumenta su intensidad. De esta forma, el material se va polarizando hasta que todos los dipolos están alineados paralelamente a la dirección del campo. Un cambio en el campo eléctrico provoca un cambio en la dirección de los dipolos. Sin embargo, los dipolos no cambian instantáneamente, sino que se retrasan un poco con respecto al campo eléctrico aplicado. Este retardo en la orientación de los dipolos es la histéresis ferroeléctrica. Es decir, la relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado no es lineal. El bucle de histéresis, que representa la polarización con respecto al campo eléctrico aplicado, es una característica fundamental de un ferroeléctrico.

En ausencia de campo eléctrico aplicado, en un ferroeléctrico se tienen dos estados estables de polarización con signos opuestos. Esta característica hace posible la aplicación de estos materiales en dispositivos tales como memorias microelectrónicas no volátiles.

Palabras Clave:

Material ferroeléctrico, bucle de histéresis, histéresis ferroeléctrica, dominio ferroeléctrico, pared de dominio, polarización espontánea, polarización remanente, caracterización ferroeléctrica, circuito Sawyer-Tower, circuito de tierra virtual, PUND.

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE TELECOMUNICACIÓN

Abstract

Departamento de electricidad y electrónica

Degree in engineering specific telecommunication technologies, mention in Electronic Systems

Study of high permittivity dielectrics that exhibit resistive switching for their possible application in ferroelectric memories

by Miriam Benito Díez

Ferroelectricity has been one of the most widely used and studied phenomena in the scientific community. It is a property of certain dielectrics that favours the presence of spontaneous electrical polarisation in the absence of an electric field. The most important feature of ferroelectric materials is that the polarization can be reversed, if desired, by the application of an external electric field. When this occurs, the dipoles of each ferroelectric domain are oriented in the direction of the field as their intensity increases. In this way, the material is polarized until all the dipoles are aligned parallel to the direction of the field. A change in the electric field causes a change in the direction of the dipoles. However, dipoles do not change instantaneously, but they lag a little behind the applied electric field. This delay in the orientation of the dipoles is the ferroelectric hysteresis. That is, the relationship between polarization and the applied electric field is not linear. The hysteresis loop, which represents the polarization with respect to the applied electric field, is a fundamental characteristic of a ferroelectric.

In the absence of an applied electric field, a ferroelectric has two stable polarization states with opposite signs. This feature makes it possible to apply these materials in devices such as non-volatile microelectronic memories.

Keywords:

Ferroelectric material, hysteresis loop, ferroelectric hysteresis, ferroelectric domain, domain wall, spontaneous polarization, remanent polarization, ferroelectric characterization, Sawyer-Tower circuit, virtual ground circuit, PUND.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero dar las gracias a todos los miembros del Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos porque me han tratado como si fuese una más desde el principio. Valoro mucho sus conocimientos, pero también valoro sus cualidades como personas.

En particular, quiero dar las gracias a Helena por ofrecerme la oportunidad de formar parte del equipo y vivir esta experiencia; y a Salva, porque siempre responde con una sonrisa y siempre está dispuesto a echar una mano en lo que haga falta.

A todos mis compañeros de trabajo, pero en especial a Óscar y a Alfredo porque han participado de forma directa en el proyecto y porque han estado a mi lado tanto en la cafetería como en el laboratorio. No solo han sido compañeros, sino que también han sido amigos.

También quiero dar las gracias a mis padres, por su gran apoyo y cariño durante todos los años del recorrido académico y por hacerlo posible; y a Guillermo por su paciencia y ánimos en el día a día.

Estoy orgullosa de la experiencia que he vivido.

Muchísimas gracias a todos por esos buenos momentos, y también por los malos.

Índice general

Resumen	III
Abstract	V
Agradecimientos	VII
1. Introducción: contextualización del proyecto, motivación y objetivos	1
2. Ferroelectricidad	3
2.1. Conceptos de interés	3
2.1.1. Estructura cristalina. Materiales piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos	3
2.1.2. Dieléctrico. Constante dieléctrica. Polarización	6
2.1.3. Temperatura de Curie	10
2.2. Fundamentos	12
2.3. Materiales Ferroeléctricos	17
2.3.1. Octaedros de oxígeno con esquinas compartidas (<i>Corner-Sharing Oxygen Octahedra</i>)	17
2.3.1.1. Perovskite	19
2.3.1.2. Lithium Niobate and Tantale	24
3. Equipos utilizados	27
3.1. Decade Capacitance Box	27
3.2. Function Generator / Arbitrary Waveform Generator	29
3.3. Osciloscopio	31
3.4. Microscopio	34
3.5. Conjunto de elementos <i>probe tip + tip holder + micropositioner</i>	36
3.5.1. Probe tip	36
3.5.2. Tip holder	37
3.5.3. Micropositioner	38
4. Caracterización Ferroeléctrica	41
4.1. Procedimiento	41
4.2. Métodos de medida del bucle <i>P-E</i>	47
4.2.1. Sawyer-Tower	49
4.2.1.1. Fundamentos	49
4.2.1.2. Algunas consideraciones de interés	53
4.2.2. Método <i>Shunt</i>	57
4.2.3. <i>Virtual ground circuit</i>	58
4.2.4. PUND: <i>Positive Up - Negative Down</i>	62

5. Resultados obtenidos	69
5.1. Resultados favorables	70
5.2. Resultados desfavorables	82
5.3. Conclusiones	83
6. Conclusiones y trabajo futuro	85
6.1. Valoración del trabajo realizado	85
6.2. Posibles mejoras o líneas futuras	86
Bibliografía	87

Índice de figuras

2.1.	<i>Lattice + Pattern = Crystal.</i>	3
2.2.	32 clases o grupos de puntos de un cristal.	4
2.3.	Agrupación de las clases de cristales según sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas, ferroeléctricas y electrostrictivas.	5
2.4.	Clasificación de los grupos cristalográficos según sus propiedades eléctricas.	6
2.5.	Esquema de un dieléctrico durante la aplicación de un campo eléctrico externo: los dipolos se crean en el material dieléctrico.	6
2.6.	<i>Dielectric loss tangent.</i>	8
2.7.	Dependencia de la constante dieléctrica con el campo eléctrico aplicado.	8
2.8.	Dependencia del comportamiento ferroeléctrico con la temperatura de Curie	11
2.9.	Varias propiedades del titanato de bario en función de la temperatura.	12
2.10.	Seis posibles direcciones de polarización ferroeléctrica en PZT tetragonal a temperatura ambiente.	13
2.11.	Representaciones esquemáticas de estructuras de dominio típicas observadas en cerámica ferroeléctrica (a) monocristalina y (b) policristalina.	14
2.12.	Comportamiento de los dominios antes, durante y después de la polarización.	14
2.13.	Bucle de histéresis típico de los materiales ferroeléctricos	15
2.14.	Estructura perovskita cúbica ideal ABO_3	18
2.15.	Otra vista de la estructura perovskita cúbica ideal ABO_3	19
2.16.	Cambios en la estructura cristalográfica del $BaTiO_3$	20
2.17.	Celda unidad del $BaTiO_3$	21
2.18.	Estructura del $SrTiO_3$ a temperatura ambiente	21
2.19.	Celda unidad del PZT	22
2.20.	Representación de la estructura perovskita cúbica del PZT y sus deformaciones al cambiar de fase	23
2.21.	Estructura atómica del $LiNbO_3$	24
2.22.	Celda primitiva del $LiNbO_3$	25
3.1.	Capacitance Decade Box	27
3.2.	Especificaciones técnicas de la caja de capacidades 1071	28
3.3.	Conexión de la caja de capacidades al resto de equipos	29
3.4.	Function Generator / Arbitrary Waveform Generator 33250A (<i>Keysight</i>)	30
3.5.	Digital Storage Oscilloscope-X 3104A	31
3.6.	Display del osciloscopio	33
3.7.	Microscopio utilizado	35
3.8.	Ejemplo de la vista superior de una muestra	35
3.9.	Ejemplar real del laboratorio	36
3.10.	Puntas disponibles	37

3.11. Tipos de conexiones	37
3.12. Tip holder	38
3.13. Microposicionador del laboratorio	38
4.1. Lote de muestras recibido, por cortesía de la Universidad de Tartu	42
4.2. Detalle la muestra 2645	42
4.3. Fotografías del proceso	43
4.4. Etiquetado y almacenamiento de las muestras	43
4.5. Colección de muestras	44
4.6. Vista superior detallada	45
4.7. Colocación de la muestra	46
4.8. Detalle ampliado de las puntas ubicadas en la muestra	46
4.9. Vista real de la muestra con el microscopio del laboratorio	47
4.10. Sistema de medida. Configuración <i>Sawyer-Tower</i>	49
4.11. Hoja de cálculo de ORIGIN	52
4.12. Fuentes de error en la medida del bucle <i>P-E</i>	54
4.13. Capacidad parásita en el circuito Sawyer-Tower	54
4.14. Efecto que ocasiona la fatiga	55
4.15. <i>Back Voltage</i> en el circuito Sawyer-Tower	56
4.16. Método <i>shunt</i>	57
4.17. Método <i>Virtual ground</i>	58
4.18. Capacidades parásitas en el circuito de tierra virtual.	60
4.19. Ejemplo de la importancia de la estimación del ancho de banda	62
4.20. Secuencia de pulsos eléctricos aplicados en la técnica PUND	64
4.21. Señal que aplicaron en las pruebas	65
4.22. Resultados que obtuvieron	66
4.23. Representación de un <i>half loop</i> utilizando la técnica PUND	67
4.24. El problema del <i>gap</i>	67
5.1. Respuesta esquemática de la carga en función de la tensión (en unidades arbitrarias).	69
5.2. Muestra K3882, $C_S = 1000$ nF	71
5.3. Muestra K3882, $C_S = 6000$ nF	71
5.4. Muestra K3882, $C_S = 8000$ nF	71
5.5. Muestra K3882, $C_S = 9000$ nF	72
5.6. Muestra K3908, $C_S = 30$ nF	72
5.7. Muestra K3908, $C_S = 60$ nF	73
5.8. Curvas de histéresis ferroeléctrica para (a) láminas de ZrO_2 de 100 nm con diferentes contenidos de hafnio; (b) láminas de ZrO_2 con espesores comprendidos entre 195 nm y 390 nm.	74
5.9. Muestra C1145, $C_S = 56\,000$ nF, HfO_2	75
5.10. Muestra C1155, $C_S = 45\,000$ nF, ZrO_2	75
5.11. Muestra C1153, $C_S = 50\,000$ nF, $HfO_2 : ZrO_2$ (10 : 1)	76
5.12. Muestra C1153, $C_S = 65\,000$ nF, $HfO_2 : ZrO_2$ (10 : 1)	76
5.13. Muestra C1149, $C_S = 35\,000$ nF, $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 1)	76
5.14. Muestra C1149, $C_S = 40\,000$ nF, $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 1)	77
5.15. Muestra C1154, $C_S = 53\,000$ nF, $HfO_2 : ZrO_2$ (10 : 3)	77
5.16. Muestra C1150, $C_S = 42\,000$ nF, $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 3)	77
5.17. Muestra C1156, $C_S = 45\,000$ nF, $HfO_2 : ZrO_2$ (10 : 5)	78

5.18. Muestra C1151, $C_S = 78\,000$ nF, $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 5)	78
5.19. Muestra C1092, $C_S = 20\,000$ nF	79
5.20. Muestra C1089, $C_S = 16\,000$ nF	79
5.21. Muestra C1090, $C_S = 16\,000$ nF	79
5.22. Muestra C1082, $C_S = 17\,000$ nF	80
5.23. Resultados obtenidos en los lotes 36, 41, 42 y 45	81
5.24. Resultados obtenidos en los lotes 24, 39, 36, 40, 42 y 44	82
6.1. Bucles de histéresis ferroeléctrica y sus correspondientes bucles corriente-tensión.	86

Índice de tablas

4.1. Plantilla para tomar medidas	51
---	----

Capítulo 1

Introducción: contextualización del proyecto, motivación y objetivos

Debido a las limitaciones de las tecnologías actuales de almacenamiento, resulta necesario investigar los materiales más prometedores para acelerar su aplicación en la industria de los semiconductores. Para cumplir satisfactoriamente las necesidades de las tecnologías de procesamiento y almacenamiento de la información actuales, se requieren nuevas memorias, nuevas tecnologías que, a su vez, sean fiables, rápidas, económicas y de tamaño reducido. Existen diversas alternativas a las memorias DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) y FLASH que han sido estudiadas para obtener memorias más potentes y funcionales. Estas alternativas se denominan **memorias emergentes** y hay más de una docena de ellas basadas en diferentes conceptos, consideradas como futuras alternativas. El foco de la investigación de estas memorias se centra en la obtención de memorias no volátiles, rápidas, de alta densidad de integración, de bajo consumo de energía, de alta velocidad de transferencia de datos y, sobre todo, fiables [1].

Desafortunadamente, el desarrollo de una nueva tecnología de almacenamiento que combine las mejores características de las memorias actuales y que además cuente con un proceso de fabricación que sea compatible con los procesos de fabricación CMOS (*Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor*), es un gran desafío. Un ejemplo de las denominadas memorias emergentes son las **FeRAMs** (*Ferroelectric RAMs*) [1]. El comportamiento ferroeléctrico de varios dieléctricos ha atraído recientemente una considerable atención por su aplicación en dispositivos de memoria no volátil. Los ferroeléctricos son ampliamente utilizados en memorias no volátiles y en transistores a escala nanométrica para la computación de ultra baja potencia debido a la particular característica de poseer **polarización conmutable** como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico. Las memorias FeRAM y FTJs (*Ferroelectric Tunnel Junctions*) han sido consideradas como la próxima generación de memorias no volátiles [2]. Se trata de una tecnología muy prometedora que podría satisfacer los ambiciosos objetivos de la actualidad, ya que los ferroeléctricos no solo tienen una amplia gama de aplicaciones en dispositivos de memoria no volátil, sino que también forman parte de sensores y actuadores, entre otros ejemplos.

Los materiales ferroeléctricos exhiben un amplio abanico de propiedades funcionales, incluyendo la polarización conmutable, la piezoelectricidad, la piroelectricidad y el comportamiento dieléctrico no lineal. Estas propiedades son cruciales para su aplicación en dispositivos electrónicos como condensadores de alta constante dieléctrica, dispositivos piroeléctricos, detectores ultrasónicos, inyectores de combustible diesel y gasolina para automóviles, transductores para diagnóstico médico, sonar, válvulas de

luz electro-ópticas, transductores electromecánicos, sensores, microactuadores, 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].

La memoria no volátil basada en ferroelectricidad es ahora una categoría de productos de uso convencional respaldada por Ramtron, Fujitsu, Texas Instruments, IBM y Matsushita. La matriz interna de condensadores ferroeléctricos en las FeRAMs no consume energía cuando el chip está alimentado. El hecho de que apenas consuma energía combinado con un funcionamiento y unas velocidades similares a las de las SRAM, constituye una ventaja única para las memorias FeRAM en aplicaciones integradas de bajo consumo [5].

Es necesario investigar la amplia gama de propiedades que presentan los materiales ferroeléctricos para comprender los fenómenos físicos que presentan y obtener un mejor rendimiento de los dispositivos electrónicos. En los últimos años, la ferroelectricidad a nanoescala ha recibido una gran atención por parte de los científicos en el desarrollo de nuevas tecnologías. La demanda de sistemas ferroeléctricos con aplicaciones específicas obligó a realizar una investigación en profundidad, además de la mejora de las técnicas de procesamiento y caracterización. La realización del Trabajo de Fin de Grado se enmarca en este contexto y consiste en la realización de experimentos de medida sobre un conjunto de muestras con objeto de analizar su comportamiento ferroeléctrico.

La caracterización eléctrica de materiales ferroeléctricos es crucial para investigar si se trata de materiales apropiados para su uso en las diferentes aplicaciones mencionadas anteriormente. El objetivo del trabajo realizado en el GCME (Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos) consiste, fundamentalmente, en realizar medidas ferroeléctricas en una amplia gama de muestras con estructura MIM o MIS compuestas por películas delgadas de diferentes dieléctricos de alta permitividad. Todas las muestras están disponibles en el laboratorio de caracterización 1L012 y es ahí donde se han realizado los experimentos de medida.

Este informe está estructurado en cinco capítulos en total, además de este capítulo de introducción. En el capítulo 2, se hace un esfuerzo para introducir los principios básicos que rigen la ferroelectricidad y se comenta brevemente algunos de los materiales ferroeléctricos más conocidos y sus aplicaciones. Puesto que el objetivo consiste en realizar experimentos de medida sobre las muestras, resulta necesario utilizar equipos que permitan lograr este propósito. En el capítulo 3 se describen todos los equipos utilizados y en el capítulo 4 se describe todo el proceso de principio a fin que se debe llevar a cabo a la hora de caracterizar una muestra, incluyendo también las técnicas y montajes de medida posibles. El capítulo de descripción de los equipos sirve de acompañamiento al capítulo de caracterización para facilitar su entendimiento. Finalmente, en el capítulo 5 se muestran las gráficas obtenidas en las medidas. El último capítulo, el 6, se centra en las conclusiones del trabajo realizado y en las posibles líneas futuras.

Capítulo 2

Ferroelectricidad

Con este capítulo se pretende recoger toda la información de utilidad que sirva para adquirir los conocimientos fundamentales necesarios para la comprensión de la ferroelectricidad. El capítulo comienza con la estructura cristalina de los materiales, ya que es determinante en la existencia del fenómeno de la ferroelectricidad. También se hace hincapié en la definición de dieléctrico y de polarización, abordando los mecanismos fundamentales por los que un dieléctrico se polariza. También se describe minuciosamente el bucle de histéresis típico de los materiales ferroeléctricos y, finalmente, se enumeran algunos de los materiales ferroeléctricos de mayor importancia.

2.1. Conceptos de interés

2.1.1. Estructura cristalina. Materiales piezoeléctricos, piroeléctricos y ferroeléctricos

Las nociones de piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad están estrechamente relacionadas con la naturaleza cristalina de los materiales. De hecho, el estudio de la estructura cristalina de los materiales nos permite ver qué configuraciones de los átomos son susceptibles de mostrar una u otra propiedad. Un cristal no es más que una red más un patrón (ver figura 2.1). Los átomos que componen un cristal forman un patrón que se repite periódicamente en las tres dimensiones espaciales. La periodicidad de su estructura hace que las propiedades del cristal sean idénticas sin importar el punto de referencia inicial. Teniendo en cuenta todo esto, existen varias combinaciones de estructura cristalina matemáticamente posibles para la transformación de un cristal en sí mismo (teoría de grupos). Cada una de las posibilidades se denomina grupo espacial o grupo de punto, son 32 y se representan en la figura 2.2. Estas 32 clases de cristales son particularmente interesantes ya que permiten anticipar las propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas de las estructuras cristalinas [6].

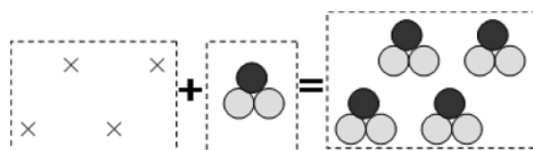


FIGURA 2.1: *Lattice + Pattern = Crystal* [6].

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
	4 2m	4 2m	8	No	Piezo
	4/m	4/m	8	Yes	No
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	4	No	Pyro
	$\bar{4}$	$\bar{4}$	4	No	Piezo
Trigonal	$\bar{3}m$	$\bar{3}2m$	12	Yes	No
	32	32	6	No	Piezo
	3m	3m	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
	$\bar{6}$	$\bar{6}$	6	No	Pyro
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: Clases de cristal con su sistema de cristal, elementos de simetría, grado de simetría, aquellos que muestran un centro de simetría (*Laue classes*), y aquellos que son piezoeléctricos y piroeléctricos [6].

Atendiendo únicamente a las dos últimas columnas de la figura 2.2, se puede realizar un esquema desde el punto de partida hasta llegar al cristal ferroeléctrico (ver figura 2.3). De los 32 grupos de puntos cristalográficos que describen todos los sistemas cristalinos, 11 son centrosimétricos y contienen un centro de simetría o de inversión. En este caso las propiedades ferroeléctricas no son posibles porque cualquier vector polar (dipolo) puede ser invertido por una transformación de simetría existente. Los 21 grupos restantes no son centrosimétricos, por lo que no tienen centro de inversión y son los que pueden presentar piezoelectricidad. De estas 21 clases, una de ellas no muestra ningún efecto piezoeléctrico (el grupo de puntos 432) porque el movimiento de las cargas durante la excitación del material no induce la aparición de un dipolo. Por lo tanto,

20 clases son piezoeléctricas: mientras se aplica presión mecánica, el cristal se deforma y los centros de gravedad de las cargas positivas se separan de los de las cargas negativas a nivel de cada red cristalina, cuyo efecto es la producción de un momento dipolar. De estas 20 clases, 10 son piroeléctricas, es decir, tienen una polarización eléctrica espontánea en ausencia de un campo eléctrico aplicado. La dirección preferida de polarización se denomina eje polar. Estas clases se denominan piroeléctricas debido a que experimentan cambios en la polarización eléctrica espontánea (amplitud del momento dipolar) cuando cambia la temperatura. Finalmente, entre los cristales piroeléctricos se encuentran los ferroeléctricos para los que el eje polar (el soporte de un dipolo permanente) es móvil en la red cristalina bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Es posible invertir la dirección de la polarización remanente si el campo aplicado es suficientemente fuerte. Si es posible reorientar la polarización espontánea, entonces se habla de materiales ferroeléctricos. Es decir, la posibilidad de cambiar la dirección de polarización es lo que diferencia a los materiales ferroeléctricos de los materiales piroeléctricos. En ausencia de un campo eléctrico aplicado, un material ferroeléctrico puede presentar dos estados estables de polarización con signos opuestos. De ahí la aplicación directa de la ferroelectricidad en memorias no volátiles. En definitiva, un material ferroeléctrico no se define solo por la existencia de polarización espontánea, sino también por la “conmutabilidad” de la misma cuando se aplica un campo eléctrico externo [3, 6, 7].

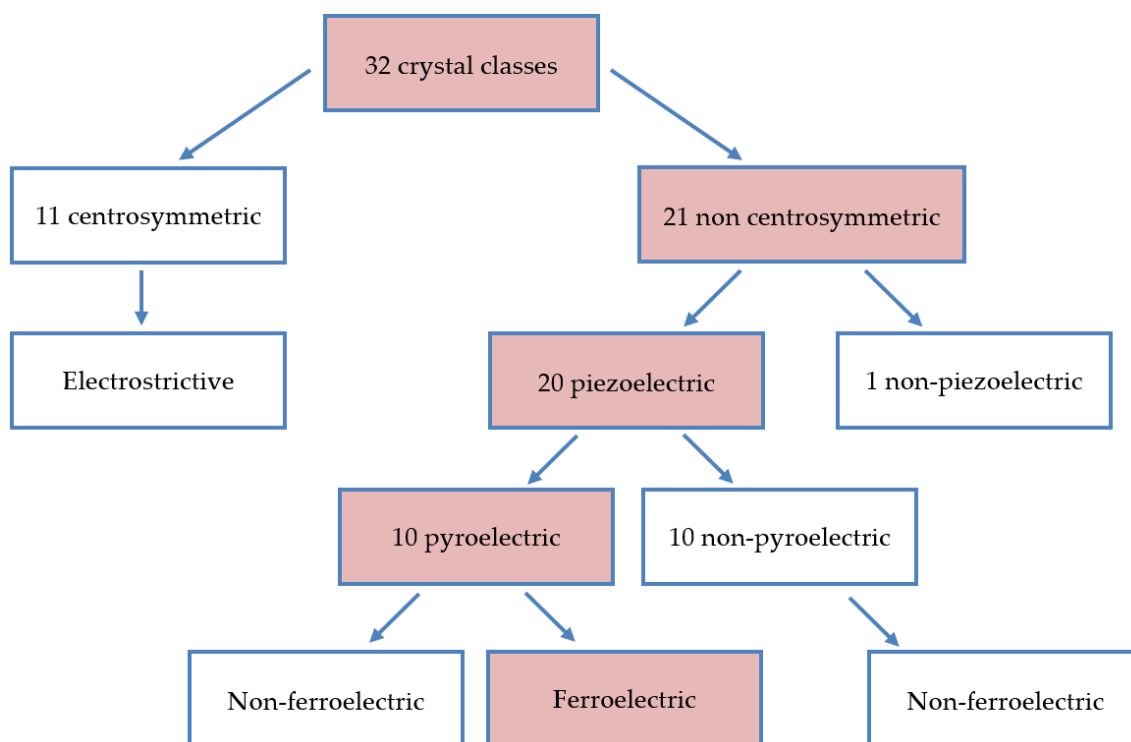


FIGURA 2.3: Agrupación de las clases de cristales según sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas, ferroeléctricas y electrostrictivas [6].

En la figura 2.4 se muestra un bucle de histéresis característico que ocurre durante la inversión o conmutación de la polarización en un ferroeléctrico. Este bucle que describe la variación de la polarización en función del campo eléctrico aplicado se describe en profundidad en el apartado 2.2.

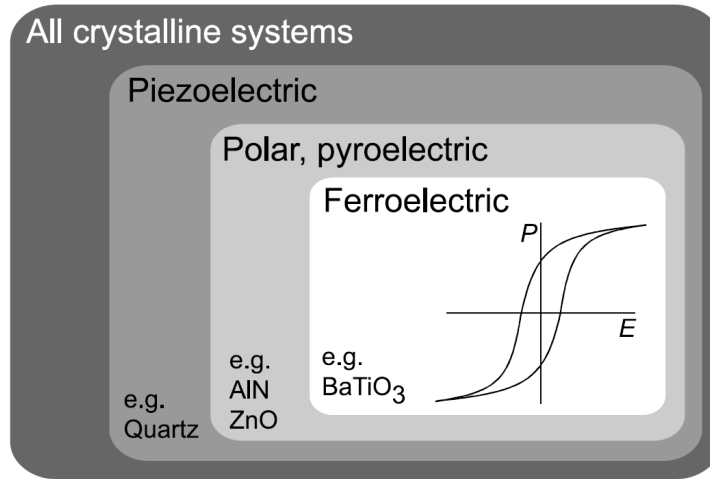


FIGURA 2.4: Clasificación de los grupos cristalógicos según sus propiedades eléctricas [7].

2.1.2. Dieléctrico. Constante dieléctrica. Polarización

Un dieléctrico es un material aislante que se caracteriza por la presencia de un momento dipolar inducido por la aplicación de un campo eléctrico. Tal material colocado entre dos electrodos forma un condensador. En general, el comportamiento de un dieléctrico se explica con la configuración de un condensador de placas plano-paralelas (ver figura 2.5) [6].

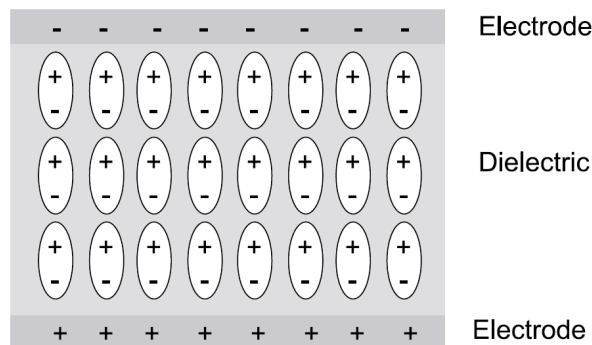


FIGURA 2.5: Esquema de un dieléctrico durante la aplicación de un campo eléctrico externo: los dipolos se crean en el material dieléctrico [6].

Al aplicar un campo eléctrico entre los electrodos, se crean momentos dipolares en el dieléctrico. El dipolo eléctrico se define como la agrupación de dos cargas puntuales iguales y de signo opuesto separadas por una cierta distancia, generalmente del orden de las dimensiones atómicas. Uno de los aspectos más característicos de los dipolos eléctricos es que su comportamiento eléctrico está determinado fundamentalmente por la magnitud del *momento dipolar*, μ , definido como: $\mu = q \cdot \mathbf{d}$, donde q es el valor absoluto de una de las cargas eléctricas y \mathbf{d} representa el vector distancia dirigido desde la carga negativa hacia la carga positiva [8].

Para un condensador de placas plano-paralelas, la capacitancia C se expresa de la forma:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \quad (2.1)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ_r es la permitividad relativa del material, S es el área superficial y d es el espesor del dieléctrico. Dos magnitudes permiten caracterizar un material dieléctrico: su **constante dieléctrica** y sus **pérdidas dieléctricas**. La permitividad relativa o constante dieléctrica ϵ_r se define como la relación entre la carga almacenada en un volumen determinado del material y la carga para un volumen idéntico colocado entre dos electrodos separados por el vacío. Así, indica la capacidad del material para almacenar energía electrostática: cuando entre los electrodos se inserta un material dieléctrico diferente del aire (cuya permitividad es prácticamente la del vacío), la capacidad de almacenamiento de carga del condensador aumenta. Así pues, la relación entre la capacidad inicial C_i y la capacidad final C_f viene dada por la constante dieléctrica:

$$\epsilon_r = \frac{C_f}{C_i} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.2)$$

Las pérdidas dieléctricas corresponden a la existencia de un desfase entre la corriente de desplazamiento y la tensión alterna aplicada al material. Por lo tanto, las pérdidas dieléctricas indican el comportamiento del material bajo una tensión alterna. Un material dieléctrico puede contener carga eléctrica fija y también móvil (libre). Un material dieléctrico ideal no permite el transporte de carga a través de él. En el caso de los dieléctricos reales, es posible que pase carga a través del dieléctrico y contribuyan a la corriente (corriente de fuga). Esta pequeña cantidad de corriente depende del campo eléctrico, del espesor del dieléctrico, del estado químico del aislante, de la temperatura, etc. Así pues, la corriente total que atraviesa un condensador hecho de un dieléctrico real es la suma de dos contribuciones: la corriente de conducción y la corriente de desplazamiento. Este efecto se modela añadiendo una resistencia en paralelo con el condensador ideal o mediante el uso de una permitividad dieléctrica compleja cuya parte imaginaria modela estas pérdidas. Para tener en cuenta las pérdidas dieléctricas que aparecen en el material cuando la frecuencia de la señal eléctrica aumenta, la constante dieléctrica se escribe de la forma [6, 8]:

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.3)$$

Sin embargo, para caracterizar las pérdidas dieléctricas se utiliza, a menudo, la tangente de pérdidas dieléctricas: $\tan \delta$. Es una magnitud sin dimensiones que refleja las pérdidas dieléctricas y se calcula (teniendo en cuenta la figura 2.6) mediante la expresión [6]:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (2.4)$$

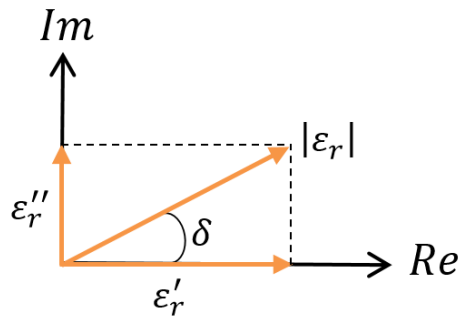


FIGURA 2.6: Dielectric loss tangent.

Los materiales utilizados como dieléctricos de condensadores evidentemente necesitan un valor de la $\tan \delta$ tan bajo como sea posible en un margen amplio de frecuencias. Para ello, conviene que la componente real de la ecuación 2.3 sea alta. El factor de calidad de un dieléctrico (Q), también está relacionado con la tangente de pérdidas: $Q = \frac{1}{\tan \delta}$ [8].

La constante dieléctrica, que varía con la frecuencia y con la temperatura, también varía con el campo eléctrico aplicado, como se muestra en la figura 2.7. Este comportamiento es ampliamente utilizado en microelectrónica de radiofrecuencia, por ejemplo, en dispositivos como varactores que cambian su capacidad (gracias al cambio de la permitividad) en función de la tensión aplicada.

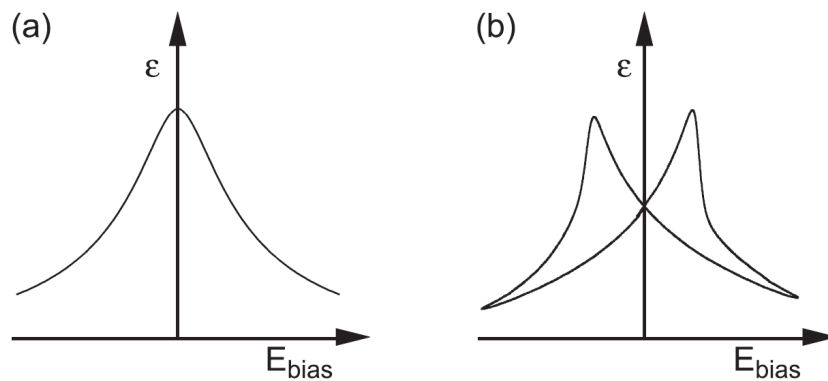


FIGURA 2.7: Dependencia de la constante dieléctrica con el campo eléctrico aplicado en un material (a) paraeléctrico y (b) ferroeléctrico [6]

La densidad de carga superficial \mathbf{D} (vector desplazamiento eléctrico) acumulada en la superficie de los electrodos se expresa mediante la ecuación:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.5)$$

El vector polarización \mathbf{P} también se puede definir mediante la expresión:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.6)$$

donde χ es la susceptibilidad dieléctrica y el valor de \mathbf{E} representa el campo eléctrico macroscópico medio que actúa en el interior del dieléctrico. Su valor está determinado por el campo eléctrico externo que polariza el dieléctrico y por el campo eléctrico originado por las cargas de polarización (de superficie y de volumen). Este último campo generalmente está dirigido en dirección opuesta al campo externo aplicado, por lo que el campo macroscópico medio es menor que el campo eléctrico externo [8].

Se puede obtener una relación entre la constante dieléctrica y la susceptibilidad dieléctrica juntando las ecuaciones 2.5 y 2.6:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2.7)$$

con $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi)$. Teniendo en cuenta esto y que $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, se tiene que la constante dieléctrica se relaciona con la susceptibilidad de la siguiente forma:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi \quad (2.8)$$

Las ecuaciones 2.5 y 2.6 describen las propiedades medias del dieléctrico. Este punto de vista macroscópico no tiene en cuenta el origen microscópico de la polarización. La polarizabilidad, α , que representa en qué medida un átomo o molécula se polariza bajo la presencia de un campo, es una magnitud de tipo microscópico. Es decir, se refiere a los componentes microscópicos de la materia: electrones, iones, dipolos, etc. La relación entre la polarización \mathbf{P} (macroscópica) y la polarizabilidad α (microscópica) viene dada por [8]:

$$\mathbf{P} = N \langle \mu_{\mathbf{E}} \rangle = N \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}} \quad (2.9)$$

donde N es el número de átomos o moléculas que contribuyen a la polarización por unidad de volumen, $\langle \mu_{\mathbf{E}} \rangle$ es el momento dipolar medio y \mathbf{E}_{loc} es el campo eléctrico que actúa en cada una de las agrupaciones de carga.

La relación entre la polarizabilidad, α , de la sustancia y su constante dieléctrica, ϵ , es relativamente simple si se admite que la interacción eléctrica de las moléculas entre sí es pequeña comparada con la interacción con el campo eléctrico externo. Esto implica que el campo eléctrico que actúa sobre las moléculas, \mathbf{E}_{loc} , coincide con el campo eléctrico macroscópico en el interior del dieléctrico, \mathbf{E} : $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{loc}}$. Por lo tanto, se tiene que [8]:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E} = N \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}} = N \alpha \mathbf{E} \quad (2.10)$$

Por otro lado, resulta interesante comentar brevemente los diferentes tipos de mecanismos de polarización que pueden contribuir a la respuesta dieléctrica [7, 8]:

- **Polarización electrónica.** Existe en todos los dieléctricos. Se origina como consecuencia de la deformación elástica de la nube electrónica que rodea los núcleos atómicos. Se produce un dipolo inducido al aplicar el campo eléctrico. Tratándose de cargas eléctricas, su desplazamiento bajo la acción del campo es prácticamente

instantáneo. La polarizabilidad electrónica, α_{el} , es aproximadamente proporcional al volumen de la nube electrónica que rodea los núcleos atómicos. En general, es independiente de la temperatura. Los átomos grandes, presentan gran polarizabilidad electrónica.

- **Polarización iónica.** Se observa en cristales iónicos. Se debe al desplazamiento elástico de los iones que componen la molécula. Se produce un dipolo inducido al aplicar el campo eléctrico. Tratándose de cargas eléctricas, su desplazamiento bajo la acción del campo es prácticamente instantáneo (al igual que en la polarización electrónica).
- **Polarización orientacional.** Se presenta únicamente cuando las moléculas poseen momento dipolar permanente con libertad de rotación. La orientación de los dipolos permanentes bajo la acción de un campo externo aplicado es, quizás, una de las mayores contribuciones a la polarizabilidad en un gran número de materiales. A temperatura ambiente, normalmente todos los momentos dipolares tienen una distribución estadística de sus direcciones. La presencia de un campo eléctrico, hace que los dipolos permanentes tiendan a orientarse en la dirección del campo. Simultáneamente, la agitación térmica se opone, mediante colisiones, a que exista una orientación preferencial. Después de un cierto tiempo de aplicación del campo, se alcanzará una situación de equilibrio en la que en cualquier instante existirá un mayor número de moléculas orientadas en una dirección próxima al campo que en la dirección opuesta. A diferencia de las polarizaciones anteriores, la polarización orientacional depende fuertemente de la temperatura del sistema (α_{or} es inversamente proporcional a $3k_B T$ según la función de *Langevin*).
- **Polarización de carga espacial.** Podría existir en materiales dieléctricos que muestren inhomogeneidades espaciales de las densidades portadoras de carga.
- **Polarización de las fronteras entre dominios.** Juega un papel decisivo en los materiales ferroeléctricos y contribuye a la respuesta dieléctrica global. El movimiento de una pared de dominio, que separa regiones con diferente orientación de la polarización, se produce por el hecho de que los dominios orientados a favor del campo aplicado tienden a crecer. Así, se tiene un único dominio con la misma orientación.

La polarización total del material dieléctrico es una agrupación de todas las contribuciones discutidas anteriormente. En la ecuación 2.11 se agrupan teniendo en cuenta si dichas contribuciones son intrínsecas al material o extrínsecas.

$$\epsilon = \underbrace{\epsilon_{elec} + \epsilon_{ion}}_{intrinsic} + \underbrace{\epsilon_{or} + \epsilon_{dw} + \epsilon_{sc}}_{extrinsic} \quad (2.11)$$

2.1.3. Temperatura de Curie

La mayor parte de los ferroeléctricos muestran una temperatura T_c , denominada temperatura ferroeléctrica de Curie o temperatura de transición. Por encima de la temperatura de Curie la histéresis desaparece y el material muestra la relación normal

lineal entre la polarización y el campo eléctrico. A esta temperatura de transición de la fase ferroeléctrica a la no ferroeléctrica ocurre un cambio de la estructura de la red cristalina del material. Sin embargo, puede ocurrir que algunos ferroeléctricos se descompongan o se fundan antes de alcanzar dicha temperatura. Por encima de T_c , la variación de la constante dieléctrica relativa con la temperatura obedece la ley de *Curie-Weiss* [8]:

$$\epsilon_r - 1 = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.12)$$

donde C es la denominada constante de Curie. En un ferroeléctrico, la constante dieléctrica aumenta y alcanza su punto máximo a la temperatura de Curie como se muestra en la figura 2.8.

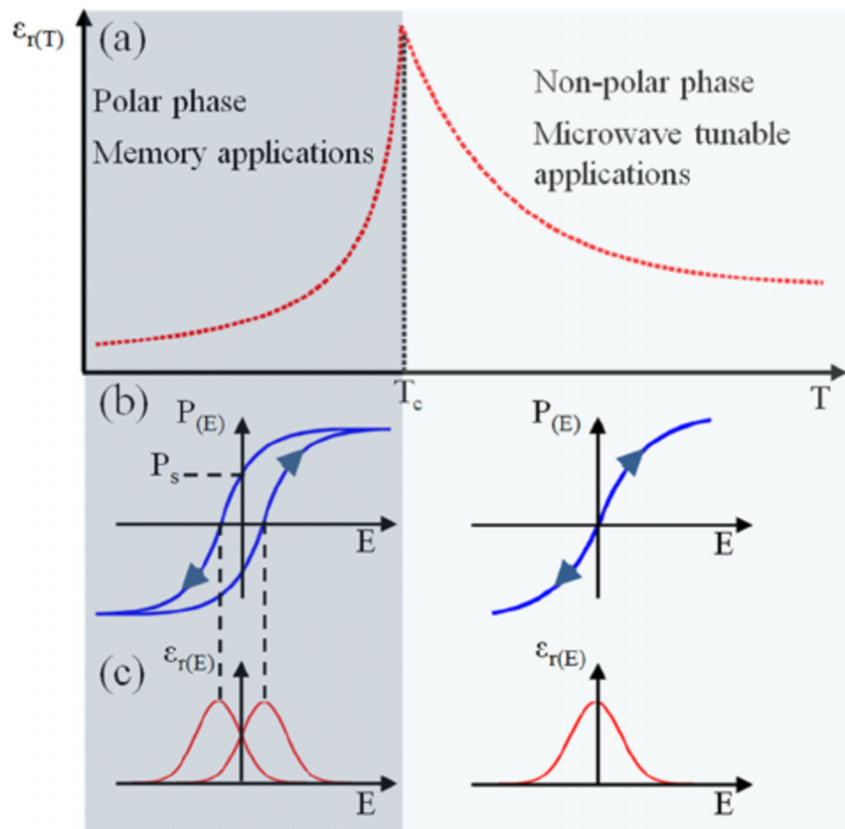


FIGURA 2.8: (a) Dependencia de la constante dieléctrica de un material con la temperatura. A la temperatura de Curie tiene lugar la transición del material entre una fase paraeléctrica y una fase ferroeléctrica; (b) y (c) representa la polarización y la constante dieléctrica correspondientes en función del campo eléctrico aplicado por debajo y por encima de T_c [9].

Un ejemplo de un material ferroeléctrico es el titanato de bario $BaTiO_3$. Su temperatura de Curie característica es de 120°C (unos 395 K). Por encima de esta temperatura, el $BaTiO_3$ posee la estructura cúbica simple de las perovskitas y es una fase paraeléctrica (este material se explica posteriormente en la sección 2.3.1.1). A temperaturas inferiores de T_c , posee varias fases cristalográficas (ver figura 2.9).

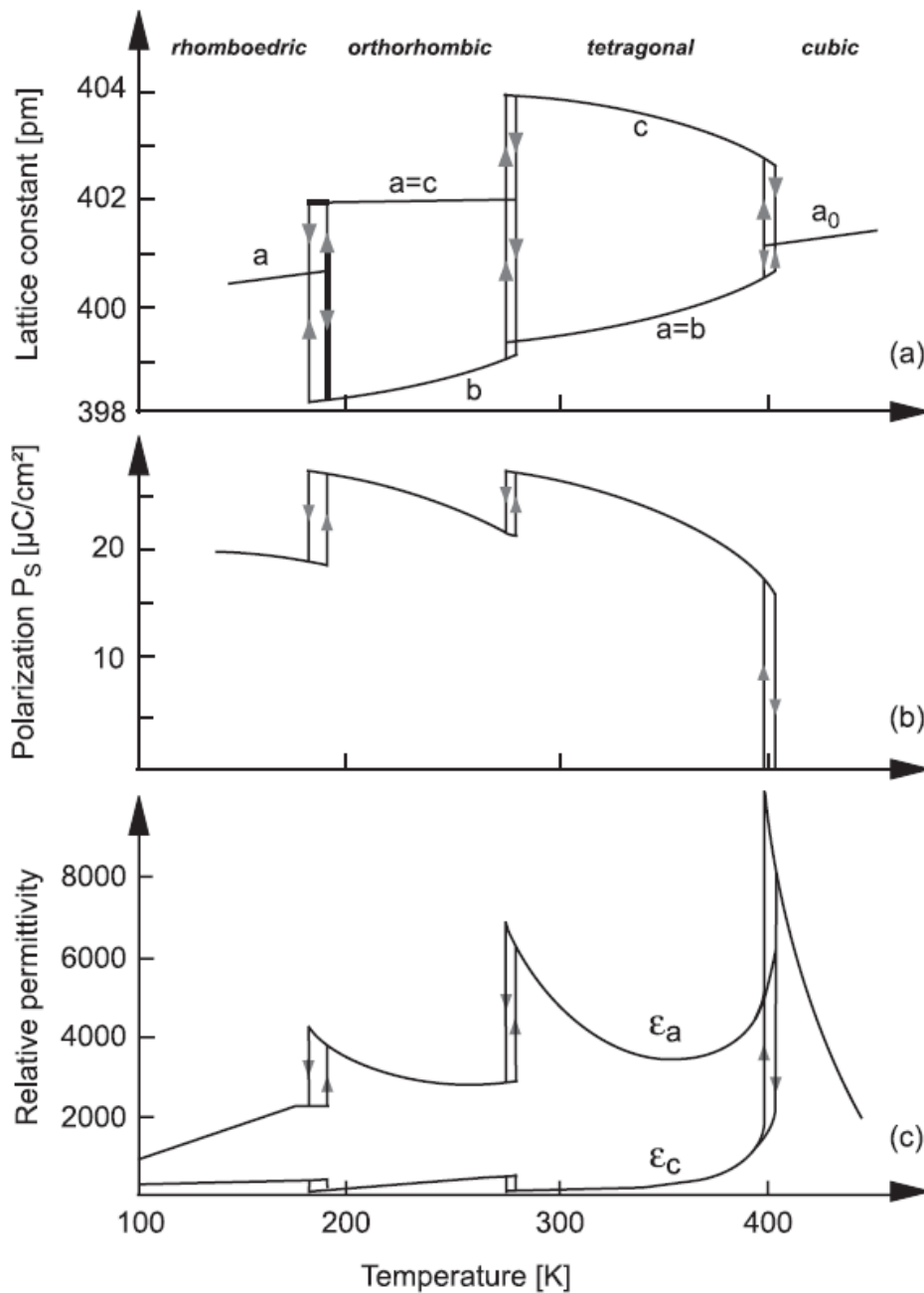


FIGURA 2.9: Varias propiedades del titanato de bario en función de la temperatura [7].

2.2. Fundamentos

En algunos cristales ferroeléctricos, los dipolos eléctricos se alinean espontáneamente en *clusters*. Un cristal ferroeléctrico consiste en regiones de polarización uniforme que difieren sólo en la dirección de polarización. Estas regiones se denominan **dominios ferroeléctricos**. Dentro de un dominio, todos los dipolos eléctricos están alineados en la misma dirección. Es posible que dentro de un cristal haya muchos dominios separados por interfaces denominadas **paredes de dominio** (*domain walls*). A su

vez, estos múltiples dominios se pueden convertir en uno solo gracias al movimiento de las paredes de dominio al aplicar un campo eléctrico apropiado. Un campo eléctrico lo suficientemente fuerte, puede invertir la polarización que existe en el dominio (*domain switching*) y obligar a que los dominios estén orientados predominantemente en una dirección (en la dirección del campo). Esta es la principal diferencia entre un material ferroeléctrico y un material piezoeléctrico o piroeléctrico: en los ferroeléctricos se puede invertir o conmutar la dirección de la polarización espontánea, mientras que en los otros no [3].

La polarización espontánea se presenta dentro de los materiales ferroeléctricos con igual probabilidad a lo largo de cualquiera de las direcciones cristalográficas cuando el material se encuentra por debajo de la temperatura de transición de fase paraeléctrica a ferroeléctrica (la temperatura de Curie). En la figura 2.10 se representa un ejemplo de las seis posibles direcciones que puede tomar la polarización espontánea en la fase tetragonal del PZT ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$) a temperatura ambiente [10].

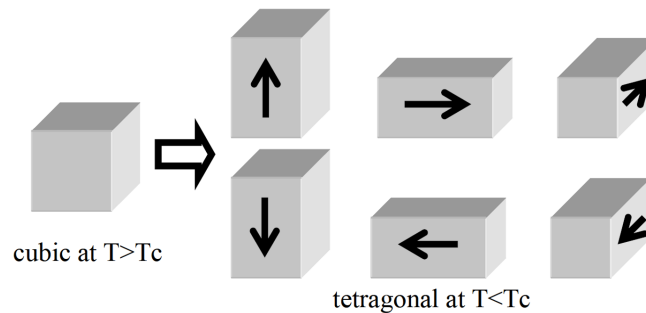


FIGURA 2.10: Seis posibles direcciones de polarización ferroeléctrica en PZT tetragonal a temperatura ambiente [10].

Dado un dominio, los dominios adyacentes pueden tener sus vectores de polarización en direcciones antiparalelas o en ángulos rectos entre sí. Las paredes que separan los dominios con polarización opuesta se denominan $180^\circ walls$ y las que separan dominios con polarización perpendicular se denominan $90^\circ walls$. Los tipos de paredes de dominio que pueden ocurrir en un cristal ferroeléctrico dependen de la simetría de las fases no ferroeléctrica y ferroeléctrica del cristal [3]. En la figura 2.11 se representa un ejemplo gráfico en el que se observan los dominios y las paredes de dominio.

Como se ha explicado anteriormente, un campo eléctrico suficientemente fuerte puede invertir la polarización existente en los dominios y obligar a todos los dipolos a orientarse en la dirección del campo. En la figura 2.12 se representa el comportamiento de los dipolos en las diferentes fases de polarización. A la izquierda se observa una estructura policristalina antes de aplicar un campo. Posteriormente, se aplica el campo y el material se polariza, los dipolos se reorientan en la dirección del campo y el material se deforma provocando un cambio en la longitud ΔS . Finalmente, se deja de aplicar el campo eléctrico y la particularidad de los materiales ferroeléctricos es que algunos de los dominios vuelven a su estado anterior, mientras que otros permanecen orientados en la dirección del campo. Esto es lo que se denomina polarización remanente, porque permanece en ausencia de campo externo.

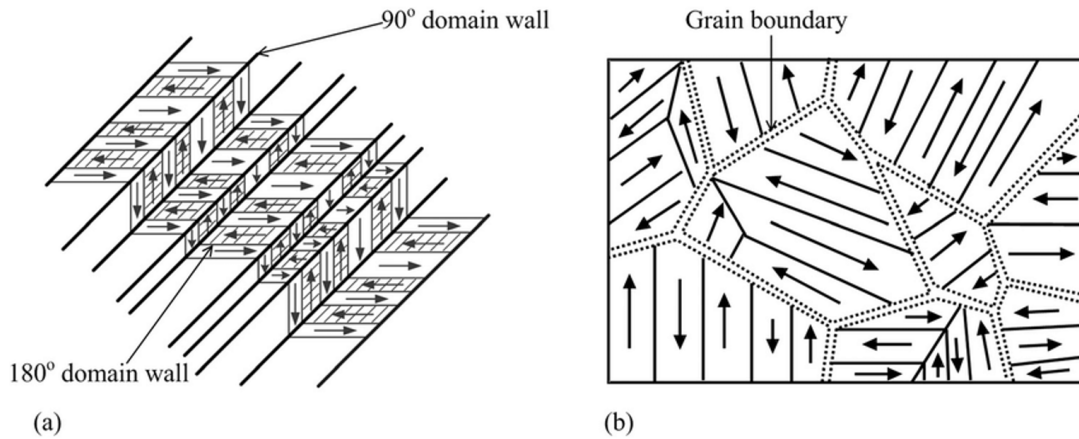


FIGURA 2.11: Representaciones esquemáticas de estructuras de dominio típicas observadas en cerámica ferroeléctrica (a) monocristalina y (b) policristalina [11].

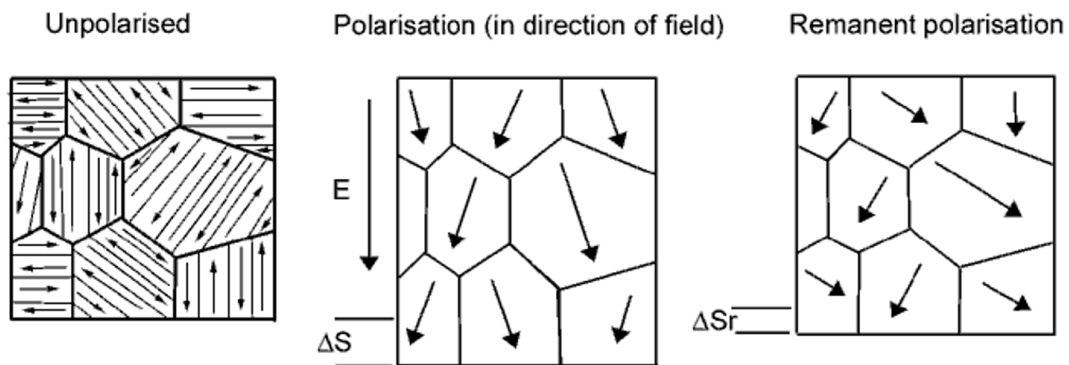


FIGURA 2.12: Comportamiento de los dominios antes, durante y después de la polarización [12].

Los dieléctricos, por lo general, exhiben una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico aplicado. Sin embargo, para algunos dieléctricos, denominados **ferroeléctricos**, la relación entre polarización y campo eléctrico aplicado no es lineal y exhibe fenómenos de **histéresis**. Como se ha explicado anteriormente, la noción de ferroelectricidad se basa en el hecho de que un material ferroeléctrico puede encontrarse polarizado espontáneamente incluso si el campo eléctrico aplicado es nulo y esta polarización espontánea puede variar en función del campo eléctrico aplicado. Los dipolos de cada dominio se pueden redirigir para que estén orientados predominantemente en una dirección concreta (en la dirección del campo aplicado). A su vez, invertir el campo eléctrico externo, invierte la orientación predominante de los dominios ferroeléctricos, aunque el cambio en la dirección de dichos dominios a una nueva dirección se retrase un poco respecto al cambio en el campo eléctrico aplicado. Este retardo de polarización eléctrica tras el campo eléctrico aplicado es la **histéresis ferroeléctrica**. Esto es una consecuencia de la resistencia de los dipolos a redirigirse de forma inmediata con el campo. El estado de polarización macroscópica de un material ferroeléctrico en función del campo eléctrico de excitación representa, por tanto, un **bucle de histéresis**.

En la figura 2.13 se representa la polarización (P) del material ferroeléctrico en función del campo eléctrico aplicado (E). En esta figura se observa el mismo concepto que en la figura 2.12, solo que ahora se tiene en cuenta el retardo de los dipolos respecto del campo, es decir, ahora se tiene en cuenta el bucle de histéresis o bucle $P - E$. Este bucle es característico de los materiales ferroeléctricos.

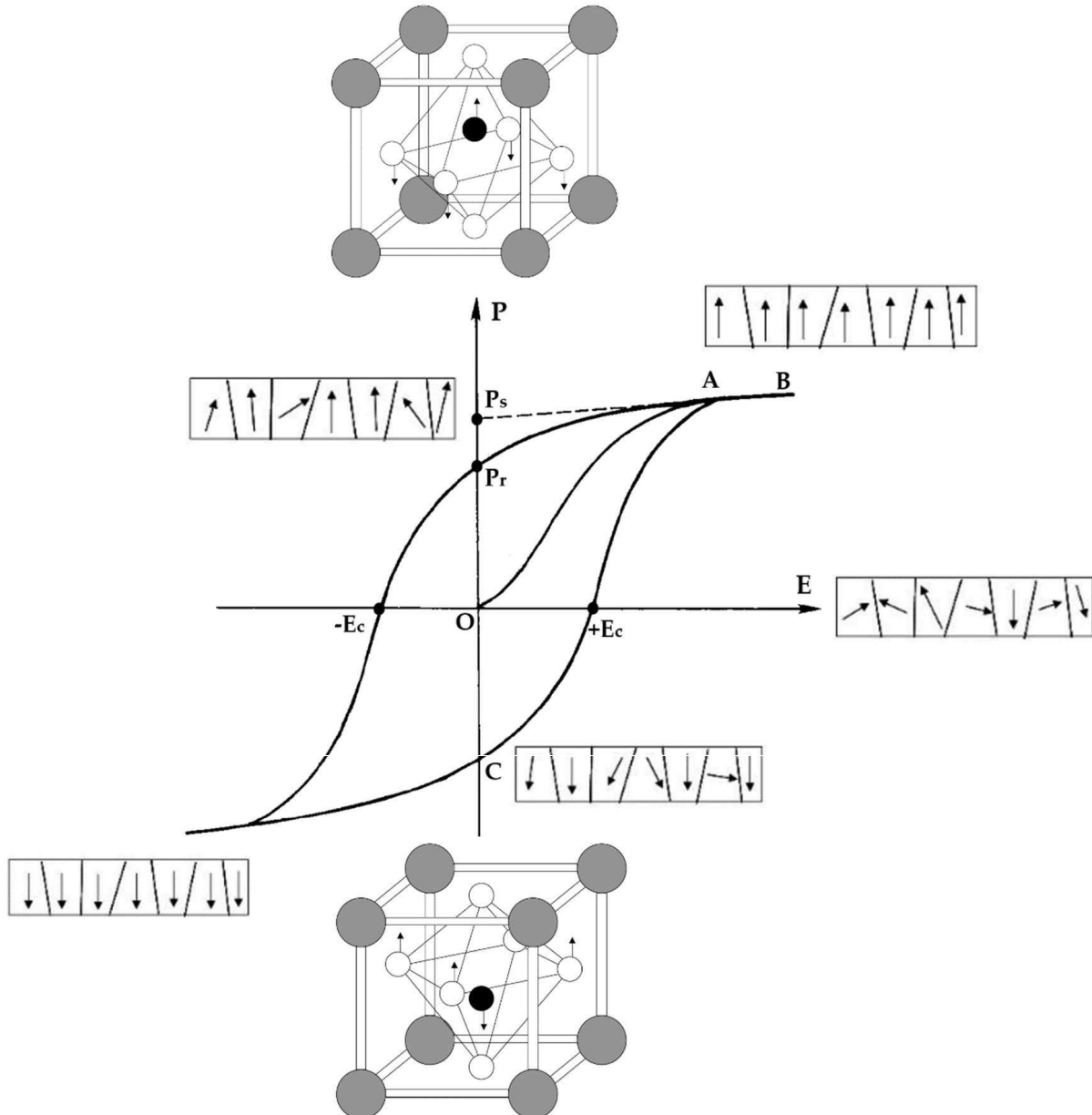


FIGURA 2.13: Bucle de histéresis típico de los materiales ferroeléctricos. Polarización de un material ferroeléctrico según el campo eléctrico aplicado. Son posibles dos estados de polarización: $+P_r$ y $-P_r$

En primer lugar, se considera un cristal ferroeléctrico en el que los dipolos de los dominios están polarizados espontáneamente. Esta situación se trata de la situación inicial y se corresponde con el punto O . Si se aplica un campo eléctrico positivo pequeño, únicamente se observa una relación lineal entre P y E (primer tramo de la curva

OA). Esto es porque el campo no es lo suficientemente grande como para conmutar ninguno de los dominios y el cristal se comporta como un material dieléctrico normal (paraeléctrico). A medida que la fuerza del campo eléctrico aumenta, el material se polariza: los dominios que tienen una polarización opuesta a la dirección del campo, comienzan a alinearse en la dirección positiva. Cuanto más fuerte es el campo, mayor es el número de dipolos que cambian, aumentando su contribución a la polarización macroscópica. Esto resulta en un fuerte aumento de \mathbf{P} a medida que aumenta el campo \mathbf{E} : la polarización crece rápidamente hasta llegar al punto A. Una vez en este punto, se aplica el campo hasta que todos los dominios estén alineados en la dirección positiva (segmento AB). De esta forma, a niveles de campo aplicado suficientemente altos y cuando todos los dominios se encuentran alineados en la dirección del campo aplicado, la polarización alcanza un valor de saturación en el cual el cristal se compone de un único dominio. Si se traza una línea recta entre los puntos A y B (zona lineal de saturación de la polarización) y se extrapola al valor en el cual el campo externo es cero, se obtiene la **polarización espontánea** (P_s). La polarización espontánea $\pm P_s$ tiene lugar cuando todos los dipolos eléctricos del material están orientados paralelamente al campo eléctrico aplicado [3, 6, 8].

A medida que la intensidad del campo disminuye, la polarización del cristal suele disminuir. Sin embargo, cuando el campo eléctrico se reduce hasta el valor cero, la polarización del cristal no sigue disminuyendo, sino que se mantiene en un valor denominado **polarización remanente** (P_r). Cuando el campo externo es cero, no todos los dominios vuelven a su estado anterior, sino que algunos de los dominios permanecen alineados en la dirección positiva. Por lo tanto, el cristal mostrará una polarización remanente, siendo $\pm P_r$ el valor de la polarización en ausencia de campo eléctrico aplicado [3, 6, 8].

La polarización remanente en un cristal no se puede eliminar hasta que el campo aplicado en la dirección opuesta alcance un valor concreto: E_c . Es decir, para despolarizar el cristal completamente, es necesario aplicar un campo de magnitud suficiente en la dirección negativa. Para eliminar la polarización remanente, debe invertirse la polarización del cristal y este fenómeno únicamente ocurre cuando se aplica un campo denominado **campo coercitivo** (E_c). El campo coercitivo es el campo eléctrico necesario para reducir a cero la polarización remanente del material. Para eliminar la polarización remanente, se aplica siempre un E_c en la dirección opuesta al anterior campo aplicado para polarizar el ferroeléctrico. Una vez se ha reducido a cero la polarización, si el campo aumenta a un valor más negativo, la dirección de la polarización se invierte hacia el sentido negativo. Estando en la polarización de saturación negativa, una vez más, la polarización tiende a disminuir a medida que disminuye el campo eléctrico hasta que llega a cero y queda la polarización remanente negativa. En este momento, el ferroeléctrico se encuentra en el punto C con un valor de polarización remanente igual y contrario al anterior. A partir de aquí, el ciclo puede completarse invirtiendo la dirección del campo una vez más, esto es, aplicando otro campo positivo pasando por el valor $+E_c$ para despolarizar de nuevo al material. Este proceso se repite continuamente [3, 6, 8].

En la figura 2.13 también se representa un ejemplo de una fase ferroeléctrica de perovskita en sus dos estados estables posibles cuando el campo eléctrico es nulo. Es decir, se representa el momento dipolar remanente. En estos dos estados, el baricentro de las cargas positivas en la red (los iones en color negro de Ti^{4+} o Zr^{4+}) se desplaza

en relación al baricentro de las cargas negativas (los iones O^{2-} en color blanco). Este tipo de estructuras se explica con más detalle en el siguiente apartado.

La posibilidad de cambiar la dirección de la polarización es lo que diferencia a los materiales ferroeléctricos de los materiales piroeléctricos [3]. En ausencia de un campo eléctrico aplicado, un material ferroeléctrico puede presentar dos estados estables de polarización con signos opuestos. De ahí la aplicación directa de la ferroelectricidad en **memorias no volátiles**.

2.3. Materiales Ferroeléctricos

Muchos materiales ferroeléctricos fueron encontrados en el pasado. Sin embargo, hay un número limitado de estructuras que son adoptadas por la mayoría de los materiales ferroeléctricos comercialmente importantes. En cada una de estas estructuras, la ferroelectricidad está relacionada con la distorsión de la coordinación poliédrica de uno o más de los cationes de la estructura. Un ejemplo es la estructura perovskita. Cationes que parecen ser especialmente susceptibles a formar tales poliedros distorsionados incluyen *Ti*, *Zr*, *Nb*, *Ta*, y *Hf*. Los cationes polarizables como el *Pb* y el *Bi* también son comunes a muchos materiales ferroeléctricos [7].

La ferroelectricidad fue descubierta inicialmente en materiales compuestos de hidrógeno, en la sal de *Rochelle* y, posteriormente en el KDP (*Potassium dideuterium phosphate*). El descubrimiento en 1949 de la ferroelectricidad en el óxido de perovskita $BaTiO_3$ (es mucho más simple y no contiene hidrógeno), cambió drásticamente la comprensión física del fenómeno de la ferroelectricidad. El $BaTiO_3$ es el ejemplo típico de la familia de óxidos de perovskita, ahora muy amplia y ampliamente estudiada, que incluye no sólo compuestos de perovskita, sino también soluciones sólidas ordenadas y desordenadas. La relativa simplicidad de la estructura de la perovskita llevó a una comprensión más profunda del origen de la ferroelectricidad. Existen familias de importantes materiales ferroeléctricos que están estrechamente relacionadas con las perovskitas y también hay otras familias que no [13].

En esta sección se ofrece una visión general de las principales familias de óxidos ferroeléctricos. Los tipos de materiales ferroeléctricos se agrupan según su estructura. Hay cuatro tipos principales de estructuras: los octaedros de oxígeno con esquinas compartidas, compuestos que contienen radicales enlazados con hidrógeno, polímeros orgánicos y compuestos de polímeros cerámicos [3]. De entre estas cuatro grandes agrupaciones, la que resulta más interesante teniendo en cuenta los materiales caracterizados en el proyecto, es la de octaedros de oxígeno. Además, es una estructura particularmente importante porque está formada por compuestos muy conocidos, estudiados y utilizados en diferentes aplicaciones.

2.3.1. Octaedros de oxígeno con esquinas compartidas (*Corner-Sharing Oxygen Octahedra*)

Una gran clase de cristales ferroeléctricos está compuesta por óxidos diferentes que contienen octaedros cuyas esquinas son iones O^{2-} y están compartidas, como se puede

observar en la figura 2.14. Presentan una estructura con forma ABO_3 , donde **A** es un catión con un gran radio iónico que ocupa los vértices, **B** es también un catión pero con un radio más pequeño y se encuentra en el centro del octaedro de oxígeno; y, finalmente, el oxígeno ocupa el centro de las seis caras del cubo. Así pues, dentro de cada octaedro hay un catión B^{b+} , donde b puede tomar valores desde 3 hasta 6. El espacio entre octaedros está ocupado por cationes A^{a+} , donde a puede tomar valores desde 1 hasta 3. Los cationes **A** tienen 12 átomos de oxígeno vecinos y los cationes **B** tienen 6 [3].

En las diferentes formas prototípicas (relativas a este prototipo), los centros geométricos de los iones A^{a+} , B^{b+} y O^{2-} coinciden dando lugar a una red no polar. Cuando están polarizados, los iones **A** y **B** se desplazan de sus centros geométricos con respecto a los iones O^{2-} para dar una polaridad neta a la red. Estos desplazamientos se producen debido a los cambios en la estructura de la red cuando se producen transiciones de fase al cambiar la temperatura. La formación de dipolos por el desplazamiento de iones no conducirá a la polarización espontánea si hay un patrón de compensación de los dipolos formados que producen un momento dipolar neto nulo [3].

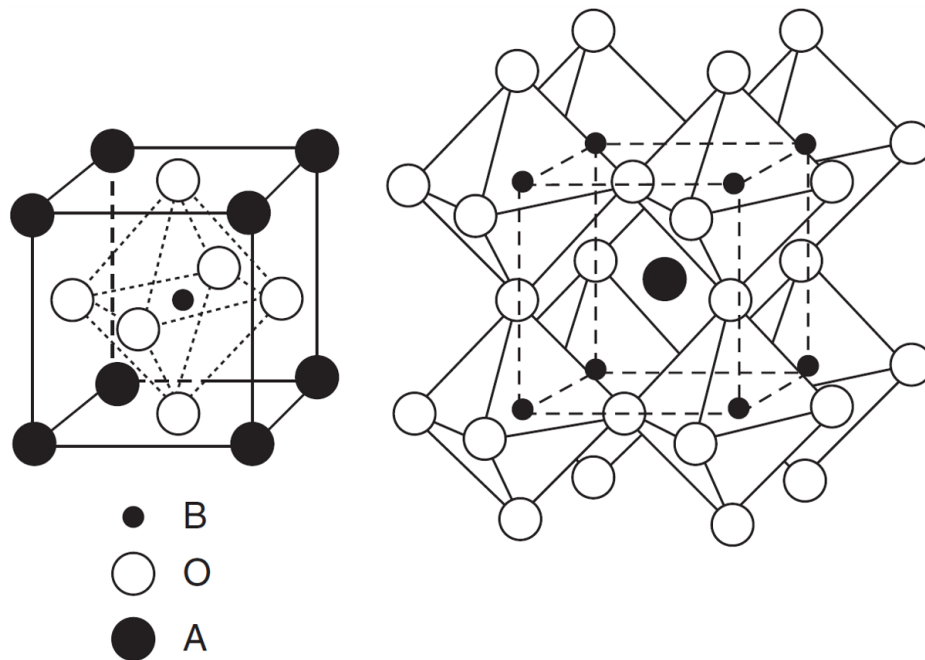


FIGURA 2.14: A la izquierda: celda unidad de la estructura perovskita cúbica ideal ABO_3 . A la derecha: red tridimensional con las esquinas O^{2-} compartidas [3].

En la figura 2.14 se representa la estructura tridimensional reducida, mientras que en la figura 2.15 se representa la red completa.

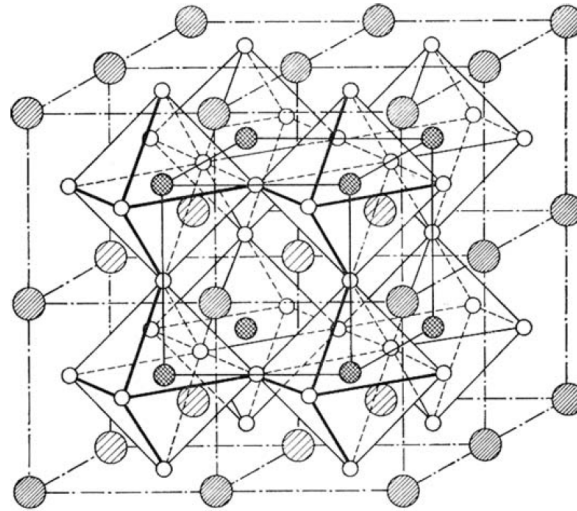


FIGURA 2.15: Otra vista de la estructura perovskita cúbica ideal ABO_3 [13].

Esta gran familia (octaedros de oxígeno con esquinas compartidas) engloba los compuestos tipo perovskita, los compuestos tipo bronce de tungsteno, compuestos estructurados en capas de óxido de bismuto, niobato de litio (LN) y niobato de tántalo (LT). A continuación, se describen los compuestos de tipo perovskita y los niobatos, por ser los compuestos más citados.

2.3.1.1. Perovskite

“Perovskita” es un nombre que engloba a toda una familia del grupo de materiales bajo el nombre del titanato de calcio ($CaTiO_3$) que presenta la estructura del tipo ABO_3 explicada anteriormente. Es la estructura más conocida y estudiada. Muchos materiales piezoeléctricos, incluyendo cerámicas ferroeléctricas como el titanato de bario $BaTiO_3$, titanato de estroncio $SrTiO_3$ (STO), titanato de estroncio de bario (BST), titanato de plomo $PbTiO_3$, PZT , $PLZT$, PMN , niobato de potasio $KNbO_3$ (KN), niobato de potasio y sodio ($K_xNa_{1-x}NbO_3$) y niobato de tántalo de potasio ($KTa_xNb_{1-x}O_3$), tienen estructura de tipo perovskita [3]. Para explicar las características fundamentales de las perovskitas se describen únicamente los materiales: $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ y PZT .

Titanato de bario ($BaTiO_3$)

El titanato de bario en estructura de perovskita es un material ferroeléctrico común con alta constante dieléctrica y se utiliza ampliamente para fabricar componentes electrónicos como condensadores de capas múltiples (MLCs), termistores PTC, transductores piezoeléctricos y una variedad de dispositivos electro-ópticos. El titanato de bario puro es un aislante, mientras que al doparse se transforma en un semiconductor y es cuando se utiliza en sensores. La ferroelectricidad observada en el titanato de bario se utiliza en aplicaciones de memoria, es decir, RAMs. La piroelectricidad y la

piezoelectricidad de este compuesto también se utilizan en los detectores IR y en los sonar [3].

El titanato de bario sólido puede existir en cinco fases, desde alta temperatura hasta baja temperatura: cúbica, tetragonal, ortorrómbica y estructura cristalina romboédrica. Todas las fases muestran el efecto ferroeléctrico excepto la fase cúbica que aparece por encima de la temperatura de Curie y presenta un centro de simetría y, por lo tanto, no es ferroeléctrico (aunque a menudo se utiliza esta fase porque permite realizar una descripción más simple) [3].

Las dimensiones cristalográficas de la red de titanato de bario cambian con la temperatura, debido a la distorsión del octaedro de TiO_6 al bajar la temperatura desde la cual se encuentra en su fase cúbica. Debido a que los octaedros distorsionados están unidos, hay una polarización espontánea muy grande, dando lugar a una gran constante dieléctrica. Por encima de los 120°C (su temperatura de Curie) la cerámica de titanato de bario es isotrópica y tiene estructura cúbica. Los átomos de Ti están todos en posiciones de equilibrio en el centro de su octaedro. Sin embargo, si se aplica un campo eléctrico, el desplazamiento del átomo de Ti podría alterar la estructura creando dipolos eléctricos. Por ejemplo, cuando la temperatura está por debajo de la temperatura de Curie, la estructura octaédrica cambia de simetría cúbica a tetraédrica, y la posición del ion de titanio se convierte en una posición descentrada correspondiente a un dipolo eléctrico permanente [3]. En la figura 2.17 se observa este movimiento del ion de titanio respecto del centro.

A medida que cambia la temperatura, las dimensiones cristalográficas cambian debido a la distorsión del octaedro, lo que hace que los octaedros se acoplen entre sí y tengan una polarización espontánea muy grande, que conduce a una gran constante dieléctrica. La constante dieléctrica también depende de la temperatura, de la frecuencia y de los dopantes [3]. Estas fluctuaciones cristalográficas sensibles con la temperatura, se representan en la figura 2.16.

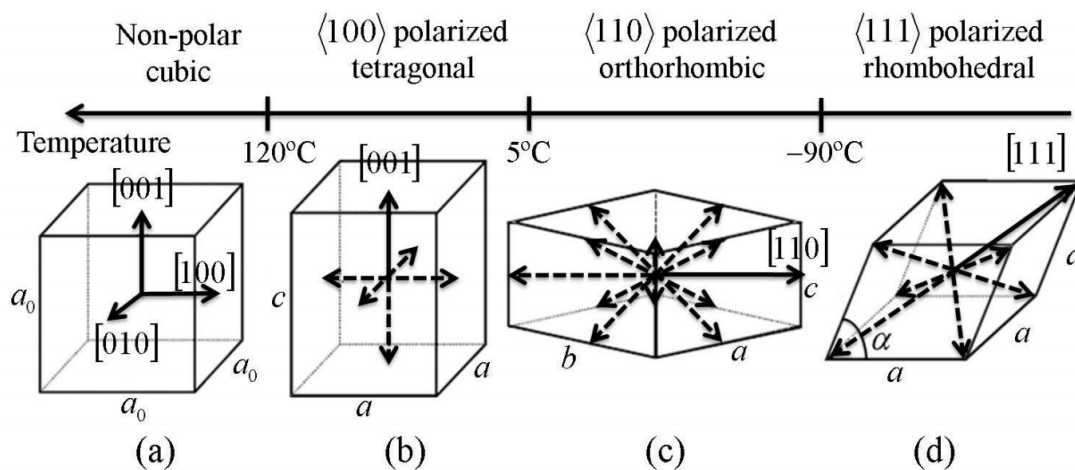


FIGURA 2.16: Cambios en la estructura cristalográfica del $BaTiO_3$. (a) sistema de cristal cúbico; (b) sistema tetragonal con 6 variantes cristalinicas; (c) sistema ortorrómbico con 12 variantes; (d) sistema romboédrico con 8 variantes [14]

En la figura 2.17 se muestra un ejemplo gráfico del comportamiento de la red cristalina por encima de la temperatura de Curie y por debajo (fase ferroeléctrica). Se detallan una serie de valores numéricos con el objetivo de mostrar que el desplazamiento de los iones para formar dipolos es mínimo, aunque es suficiente para presentar una polarización concreta.

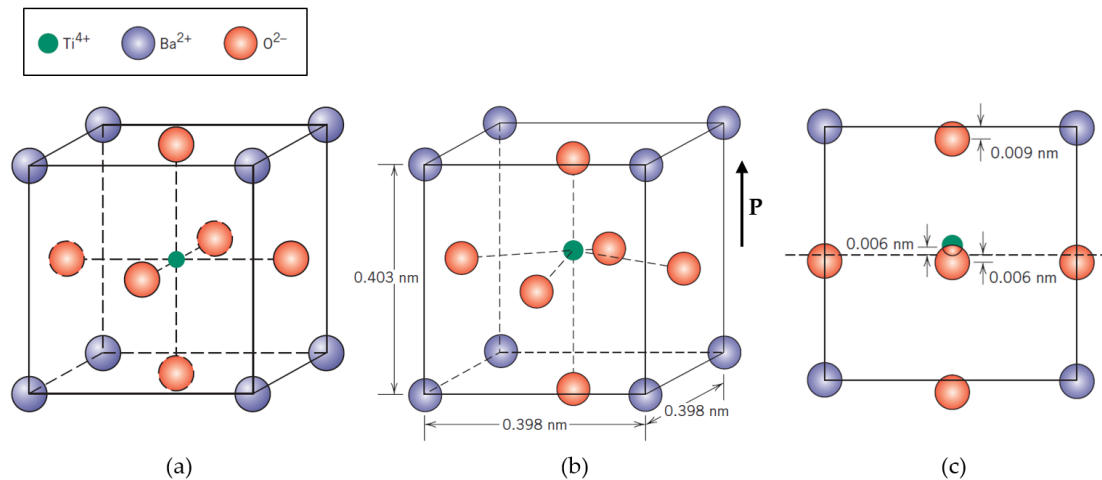


FIGURA 2.17: Celda unidad del $BaTiO_3$. (a) Alta temperatura ($T > T_c$): fase paraeléctrica cúbica; (b) Fase ferroeléctrica tetragonal ($T < T_c$); (c) Vista de una de las caras. Representa los desplazamientos de los iones de Ti^{4+} y O^{2-} respecto del centro de la cara [15].

Titanato de estroncio ($SrTiO_3$)

El titanato de estroncio (STO) es un material complejo con estructura de perovskita. A temperatura ambiente se cristaliza en la estructura cúbica con un parámetro de red de 3,905 Å. Si se observa la figura 2.18 se puede comprobar que los iones de Ti^{4+} tienen 6 átomos vecinos de iones O^{2-} , mientras que cada uno de los iones de Sr^{2+} está rodeado por cuatro octaedros de TiO_6 , por lo que cada ion de Sr^{2+} tiene 12 átomos vecinos de iones O^{2-} [3].

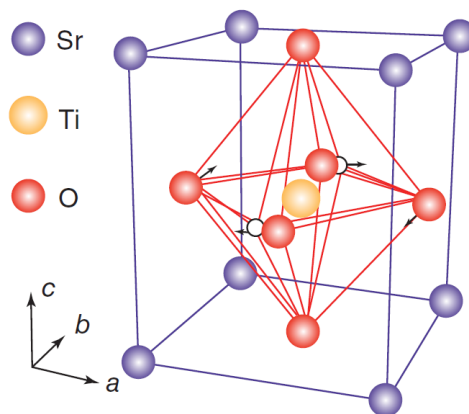


FIGURA 2.18: Estructura del $SrTiO_3$ a temperatura ambiente [3].

A medida que la temperatura disminuye, el STO experimenta una transición de cúbica a tetragonal no ferroeléctrica a temperatura $T_c = 105$ K, y de tetragonal a ortorrómbica a $T_c = 37$ K. Finalmente, experimenta una transición de ortorrómbica a romboédrica a temperaturas por debajo de los 10 K [3].

El titanato de estroncio ha atraído especial atención para su aplicación en la electrónica moderna debido a su alta capacidad de almacenamiento de carga, buenas propiedades aislantes, excelente transparencia óptica en la región visible y estabilidad química. Se ha demostrado que posee fotoconductividad persistente: cuando se expone el cristal a la luz aumentará su conductividad eléctrica en más de dos órdenes de magnitud. Lo más curioso es que después de apagar la luz, la conductividad aumentada persiste durante varios días. Por otro lado, el STO se convierte en superconductor a temperaturas por debajo de 0.35 K siendo este material el primer aislante y óxido descubierto. Es un excelente sustrato para el crecimiento epitaxial de superconductores a alta temperatura y de muchas películas delgadas a base de óxido. Si se dopa al STO con niobio, el STO se hace eléctricamente conductor, siendo uno de los únicos sustratos monocristalinos disponibles comercialmente para el crecimiento de óxidos de perovskita. Su parámetro de red (3,905 Å) permite que el STO sea muy adecuado como sustrato para el crecimiento de muchos otros óxidos, como los titanatos, aluminato de lantano ($LaAlO_3$), rutenato de estroncio ($SrRuO_3$), entre otros [3].

Durante la última década, el STO ha sido un material prometedor para investigaciones fundamentales sobre ferroelectricidad, piezoelectricidad y paraelectricidad a nanoscala. También tiene una amplia gama de aplicaciones en memorias dinámicas de acceso aleatorio de alta densidad, memorias no volátiles, microscopías de barrido a temperatura ultra baja, sensores de oxígeno, etc [3].

Lead Zirconate Titanate (PZT)

El PZT es un compuesto inorgánico intermetálico cuya fórmula química es: $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, con $0 \leq x \leq 1$. Como se puede observar en la figura 2.19, también presenta una estructura del tipo ABO_3 , donde el ion A es Pb^{2+} y el ion B puede ser Ti^{4+} ó Zr^{4+} .

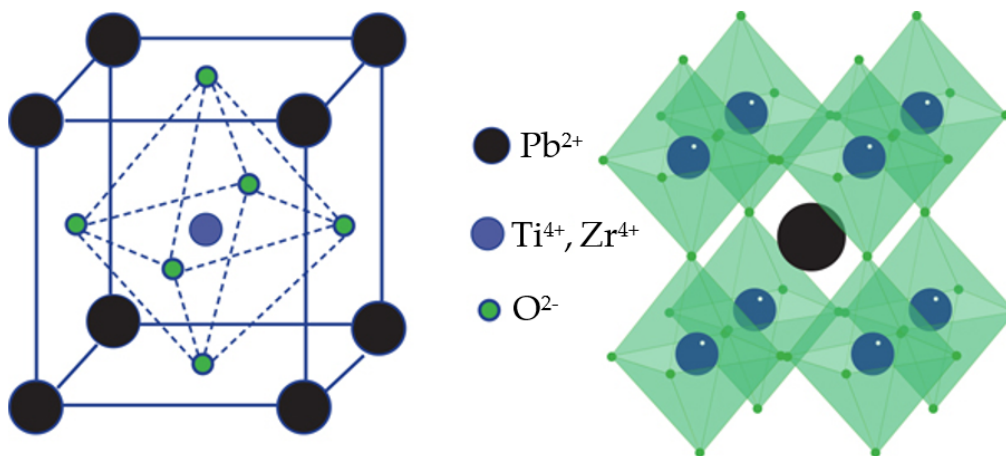


FIGURA 2.19: Celda unidad del PZT [16]

Básicamente, la estructura de la red del PZT puede ser de tres formas diferentes, en función de la temperatura y de la relación entre Zr y Ti [6]:

- Cúbica (punto de grupo $m\bar{3}m$): cuando la temperatura es superior a la temperatura de Curie (T_c). Se trata de una fase paraeléctrica que no muestra un momento dipolar.
- Tetragonal (punto de grupo $4mm$): cuando la temperatura es inferior a la temperatura de Curie y además $x < 0,45$ (más composición de titanio que de circonio). Esta fase muestra un momento dipolar permanente.
- Romboédrica (punto de grupo $3m$): cuando la temperatura es inferior a la temperatura de Curie y además $x > 0,5$ (más composición de circonio que de titanio). Esta fase también muestra un momento dipolar permanente.

En la figura 2.20 se muestra una representación gráfica de los cambios de fase que experimenta el PZT y un ejemplo de direcciones de polarización espontánea que puede tomar en cada fase. Se puede observar que la dirección de polarización no es la misma en una fase que en otra. Cuando la simetría es tetragonal, el eje de polarización sigue la dirección $\langle 100 \rangle$ de la red cúbica original, es decir, siguiendo el eje c de la fase tetragonal. Cuando la simetría es romboédrica, el eje de polarización sigue la dirección $\langle 111 \rangle$ de la red cúbica original [6].

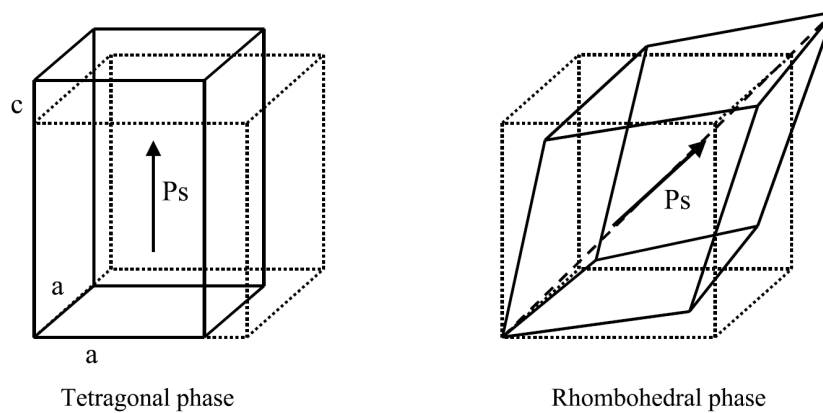


FIGURA 2.20: Representación de la estructura perovskita cúbica del PZT y sus deformaciones al cambiar de fase [6].

Gracias a las propiedades tan deseables de las láminas delgadas de PZT ferroeléctricas, se pueden encontrar hoy en día en aplicaciones para dispositivos MEMS (microelectromechanical system), como microactuadores o microsensores. También se utiliza el PZT en aplicaciones como memorias y condensadores sintonizables, que utilizan la propiedad no lineal del material ferroeléctrico para cambiar la capacitancia en función de la sintonización realizada y además son muy pequeños [3].

2.3.1.2. Lithium Niobate and Tantalate

El comportamiento ferroeléctrico del LN ($LiNbO_3$) y del LT ($LiTaO_3$) se descubrió por primera vez en el 1949. Pertenecen a un pequeño grupo de materiales ferroeléctricos que son importantes para aplicaciones en muchos campos tecnológicos. Sus cristales son muy estables a temperaturas muy altas de la temperatura de Curie: 1210 °C para el LN y 620 °C para el LT [3].

Como todo material ferroeléctrico típico, el $LiNbO_3$ tiene fases tanto paraeléctricas como ferroeléctricas. La figura 2.21 (a) muestra la estructura cristalina del $LiNbO_3$ en su fase paraeléctrica a temperaturas superiores a su temperatura de Curie ferroeléctrica. En la fase paraeléctrica, los iones de litio se encuentran en un plano de oxígeno y los iones de niobio se centran entre dos planos de oxígeno. Estas posiciones hacen que la fase paraeléctrica no sea polar. Cuando la temperatura disminuye a partir de la temperatura de Curie, los iones de litio y los iones de niobio se ven obligados a desplazarse a nuevas posiciones. Es igualmente probable que las posiciones de los iones de litio estén por encima o por debajo del plano de oxígeno, como se muestra en las figuras (b) y (c) de 2.21. La separación de cargas que resulta de este desplazamiento de iones en relación con los octaedros de oxígeno hace que el $LiNbO_3$ muestre una polarización espontánea. La polarización espontánea se invierte cuando los iones de litio se mueven desde arriba del plano de oxígeno hacia abajo del plano de oxígeno (al mismo tiempo que los iones de niobio se mueven en la misma dirección con un desplazamiento menor) bajo la influencia de, por ejemplo, un campo eléctrico externo. Este proceso se denomina “inversión de dominio” [17].

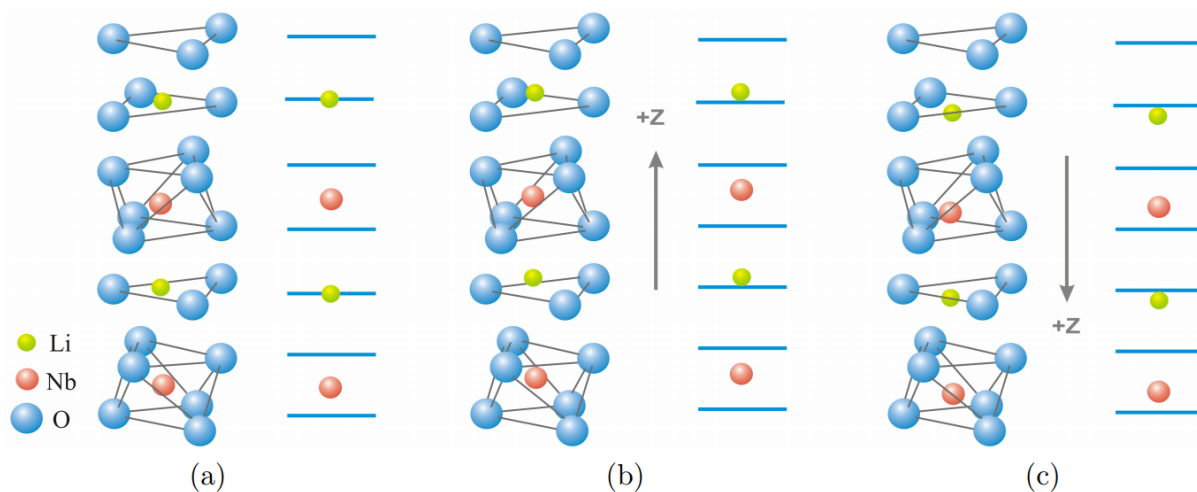


FIGURA 2.21: Estructura atómica del $LiNbO_3$ en (a) fase paraeléctrica; (b) y (c) fases ferroeléctricas [17].

La fase paraeléctrica tiene una celda unidad romboédrica (ver figura 2.22). Si bien esta estructura puede, en principio, obtenerse mediante una distorsión de la estructura de perovskita cúbica, la distorsión necesaria es bastante grande, de modo que estos compuestos no vuelven a la fase de perovskita cúbica a altas temperaturas, y la estructura de perovskita cúbica ya no es adecuada como estructura de referencia. Por este motivo, a menudo no se considera una perovskita. Cada átomo **B** está situado en el

centro de un octaedro formado por 6 átomos de oxígeno y los octaedros están rodeados por los átomos A. Esto es igual que en las perovskitas. Sin embargo, en la celda primitiva, los octaedros de oxígenos se rotan respecto de la estructura de la perovskita original, de modo que los átomos A solo tienen 6 átomos de oxígeno vecinos, en vez de los 12 que tenían en la estructura cúbica de la perovskita [13].

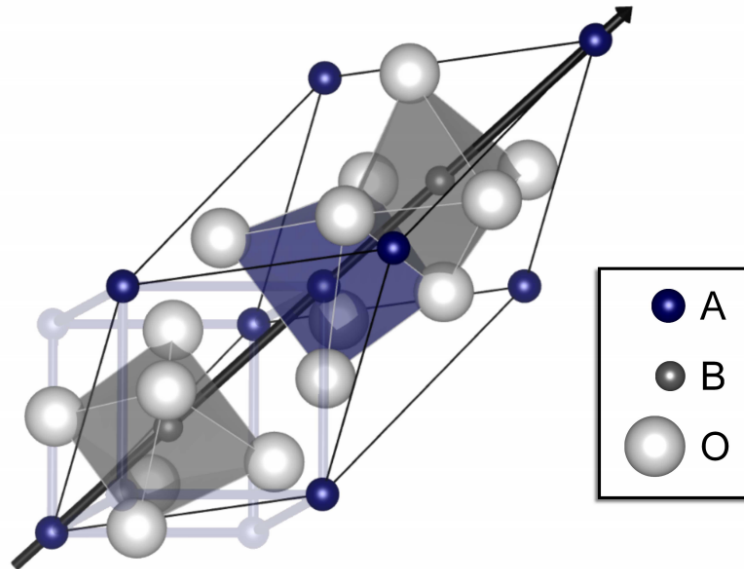


FIGURA 2.22: Celda primitiva del $LiNbO_3$. La dirección de la distorsión está indicada por la flecha negra [18].

Capítulo 3

Equipos utilizados

En este capítulo se pretende realizar una descripción de todos los aparatos utilizados, atendiendo únicamente a los detalles y aspectos más relevantes de cada equipo y a la función que desempeña cada uno de ellos en el proyecto. Es decir, se trata de destacar las funcionalidades y características más notables que tengan especial relación con su utilidad en la caracterización de las muestras. Este capítulo sirve como complemento al capítulo 4, en el que se hace referencia a los equipos aquí descritos a la hora de explicar el procedimiento de medida y los montajes realizados. De esta forma, se facilita la comprensión de lo que se explica, ya que se sabe exactamente de qué equipo se trata.

3.1. Decade Capacitance Box

Las cajas de décadas son instrumentos de ensayo altamente útiles y ampliamente utilizados en los laboratorios porque permiten simular valores eléctricos muy específicos. Existen varios tipos de cajas de décadas, que son: *Resistance Decade Boxes*, *Inductance Decade Boxes* y *Capacitance Decade Boxes*.



FIGURA 3.1: Caja de capacidades del laboratorio [19]

Se trata de dispositivos pasivos que consisten en interruptores y, dependiendo del tipo de caja, se componen de resistencias, condensadores o inductores de diferentes valores dispuestos para formar décadas. Las décadas se configuran en factores de diez y se escalonan de tal manera que se puede seleccionar cualquier valor de 0 a 9 simplemente accionando el interruptor. En el desarrollo del proyecto se ha utilizado una caja de capacidades, concretamente la **1071 Decade Capacitance Box** de *Time Electronics*. En la figura 3.1 se puede observar que consta de siete décadas, lo cual permite un rango más amplio y preciso.

Las cajas de décadas se caracterizan por su alcance, máxima resolución y precisión (*accuracy* $\simeq 1\%$). Además, pueden sustituirse rápida y fácilmente en un circuito y reemplazar cualquier componente de valor estándar. Su facilidad para ser configuradas con casi cualquier valor de resistencia, capacitancia o inductancia, hace de las cajas de décadas una forma conveniente de encontrar el valor óptimo para el funcionamiento de cualquier montaje. En el capítulo 4, en el que se detallan los montajes de medidas ferroeléctricas, se puede comprobar la importancia que adquieren las características que presentan las cajas de décadas para realizar de forma correcta y rápida la caracterización de las muestras.

El uso de una caja de décadas para las pruebas consiste en conectar la caja al resto del circuito y en realizar un ajuste sencillo y preciso del valor de la capacitancia deseado, gracias a los interruptores de rueda que lleva incorporados. El modelo utilizado ofrece un rango de capacidades comprendido entre los 0 y los 100 μF , con una resolución de 10 pF cada salto (9 saltos por década). Además, para facilitar la selección y la lectura del valor, incorpora dígitos con código de colores: los μF en color rojo, los nF en color blanco y los pF en color amarillo.

El sistema completo está alojado en una caja metálica para proporcionar un apantallamiento completo, aunque existe la posibilidad de colocar una cubierta protectora de goma para proteger la unidad contra el desgaste diario. No se debe olvidar que todas las cajas de capacidades tienen una capacidad residual: incluso cuando los indicadores se configuran a valor cero, todavía existe un valor de capacidad a la salida que es de aproximadamente 55 pF [19] en el modelo utilizado. El resto de especificaciones del modelo **1071 Decade Capacitance Box** están recogidas en la figura 3.2.

Decade	10pF	100pF	1nF	10nF	100nF	1 μF	10 μF
Accuracy @ 1kHz	1% \pm 5pF	1% \pm 5pF	1% \pm 5pF	1%	1%	1%	5%
Capacitor Type	Silver mica	Silver mica	Silver mica	Silver mica	Polycarbonate	Polycarbonate	Polyester
Max Voltage	300V DC 200V AC	300V DC 200V AC	300V DC 200V AC	100V DC 72V AC	100V DC 72V AC	100V DC 115V AC	63V DC 50V AC
Max Temp Coefficient	200ppm/ $^{\circ}\text{C}$	200ppm/ $^{\circ}\text{C}$	50ppm/ $^{\circ}\text{C}$	50ppm/ $^{\circ}\text{C}$	75ppm/ $^{\circ}\text{C}$	75ppm/ $^{\circ}\text{C}$	300ppm/ $^{\circ}\text{C}$
Power Factor @ 1kHz	< 0.0025	< 0.0015	< 0.002	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Insulation Resistance	> 50G Ω	> 50G Ω	> 50G Ω	> 30G Ω	> 30G Ω	> 30G Ω	> 30G Ω

FIGURA 3.2: Especificaciones técnicas de la caja de capacidades 1071 [19]

La conexión a la caja se puede hacer a través de conectores recubiertos de 4 mm, con conectores tipo banana, o incluso con cables pelados. Como se puede observar en la figura 3.1, existen tres terminales destinados a las conexiones. Los dos primeros

son necesarios para la capacidad y el tercer terminal, el de tierra, está conectado internamente a la carcasa para fines de apantallamiento. En el laboratorio se utiliza un conector BNC (*Bayonet Neill-Concelman*) a doble conector banana de 4 mm para las dos conexiones de la capacidad (ver figura 3.3).



FIGURA 3.3: Conexión de la caja de capacidades al resto de equipos

3.2. Function Generator / Arbitrary Waveform Generator

Los equipos generadores de señal surgieron debido a la necesidad de disponer de equipos que suministraran señales *test* para indagar en el comportamiento de cualquier sistema electrónico, tratando de llegar a su pleno conocimiento realizando numerosas pruebas para estudiar su respuesta ante diferentes estímulos. De esta forma, el generador de señales se utiliza para proporcionar condiciones de prueba conocidas y así poder evaluar adecuadamente los diferentes sistemas electrónicos. Para ello, la señal generada debe ser estable y debe estar libre de distorsión. Los equipos generadores de funciones se pueden clasificar en dos categorías básicas:

◇ Generadores de función analógicos

Únicamente generan los tipos básicos de ondas eléctricas: sinusoidal, cuadrada y triangular. La producción de los tipos de onda sinusoidal y cuadrada se basa en la producción de una señal triangular, por lo que es la señal que se debe generar primero. Para ello, los generadores de función analógicos utilizan un VCO (*Voltage-Controlled Oscillator*) de forma que se pueda controlar la frecuencia fundamental de la señal generada controlando el valor de la tensión en la entrada. La onda triangular se produce por la carga y descarga de un condensador a corriente constante controlada por tensión. Así, un VCO consta típicamente de un circuito integrador inversor, dos VCCS (*Voltage Controlled Current Source*), dos comparadores y un flip-flop RS, que sirve para generar la señal cuadrada partiendo de la señal triangular. La señal sinusoidal también se obtiene partiendo de la señal triangular, mediante aproximación por tramos rectos utilizando un amplificador en configuración inversora y una red de diodos y resistencias [20].

◇ **Generadores de función digitales**

A diferencia de los generadores de señal analógicos, los digitales pueden generar cualquier forma de onda. Utilizan un convertidor DAC (*Digital to Analog Converter*) para generar las diferentes formas de onda desde valores almacenados en una memoria. Hasta las formas de onda más complejas pueden ser fácilmente creadas o reproducidas utilizando métodos de generación de señal digitales.

El generador de funciones utilizado en el laboratorio es digital y es el modelo 33250A de *Keysight Technologies*. En la figura 3.4 se representa el panel frontal de dicho modelo, que utiliza una técnica de generación de señal llamada Síntesis Digital Directa (DDS, *Direct Digital Synthesis*) para crear una salida estable y precisa en todas las formas de onda, con una resolución de frecuencia de hasta 1 μ Hz [21].



FIGURA 3.4: Generador de funciones del laboratorio [21]

El modelo 33250A es capaz de generar varias formas de onda estándar: *sine*, *square*, *pulse*, *ramp*, *noise*, $\sin(x)/x$, *exponential rise*, *exponential fall*, *cardiac* y *DC volts* [21]. Además de las funciones de onda estándar, incorpora la generación de ondas arbitrarias (AWG, *Arbitrary Waveform Generator*) para aplicaciones especiales. Concretamente, puede almacenar en memoria no volátil hasta cuatro formas de onda arbitrarias de 64K de profundidad con nombres definidos por el usuario, para ayudarle a encontrar la forma de onda correcta cuando más la necesite.

Habitualmente, los generadores digitales son capaces de proporcionar las señales sinusoidales y cuadradas a la máxima frecuencia disponible; mientras que las señales triangulares, las arbitrarias y otras señales, las suministran a mucha menor frecuencia. El modelo utilizado es capaz de generar la señal sinusoidal y la cuadrada hasta frecuencias de 80 MHz; mientras que las señales arbitrarias están limitadas a 25 MHz y la señal rampa únicamente hasta 1 MHz [21].

El hecho de que el generador de funciones permita obtener formas de onda arbitrarias es una gran ventaja porque posibilita la puesta a prueba una nueva técnica basada en la medida de corriente para la evaluación a nanoescala de ferroelectricidad:

PUND (*Positive Up, Negative Down*). Esta técnica requiere un tipo de señal de excitación concreto, como se detalla más adelante en el capítulo 4. El software *Keysight IntuiLink* incluido permite crear, editar y descargar fácilmente formas de onda complejas utilizando el editor de formas de onda arbitrarias *IntuiLink* [21]. De esta forma, se tiene la ventaja de poder generar formas de onda personalizadas y, además, la interfaz gráfica del 33250A permite modificar dichas formas de onda rápida y fácilmente. La física y la electrónica son campos que pueden beneficiarse ampliamente de la versatilidad de un generador de formas de onda arbitrarias.

3.3. Osciloscopio

El osciloscopio es el instrumento habitualmente utilizado para visualizar, medir, analizar y registrar, mediante un trazo no permanente, tensiones variables en el tiempo [22]. El osciloscopio de almacenamiento digital, DSO (*Digital Storage Oscilloscope*), es el tipo de osciloscopio más utilizado y preferido en la mayoría de las aplicaciones. Los osciloscopios digitales toman muestras de la señal que se desea estudiar, cuantifican su valor y almacenan el resultado numérico en una memoria digital hasta tener un número de puntos suficiente para representar la señal de una forma coherente [22]. El DSO utilizado en el laboratorio es el 3104A de *Agilent Technologies* (ahora denominado *Keysight*). Como se puede observar en la figura 3.5, tiene disponibles cuatro canales verticales analógicos, un ancho de banda (ampliable) de 1 GHz y una frecuencia de muestreo máxima de 5 GSa/s [23]. El criterio de Nyquist dice que para reconstruir una señal muestreada, la frecuencia de muestreo debe ser al menos el doble del ancho de banda de la señal (incluyendo el ruido que tenga superpuesto, a pesar de que no interese). El ancho de banda del osciloscopio del laboratorio es de 1 GHz y la frecuencia de muestreo máxima es de 5 GSa/s, luego utiliza una frecuencia de muestreo de hasta cinco veces el ancho de banda de la señal.

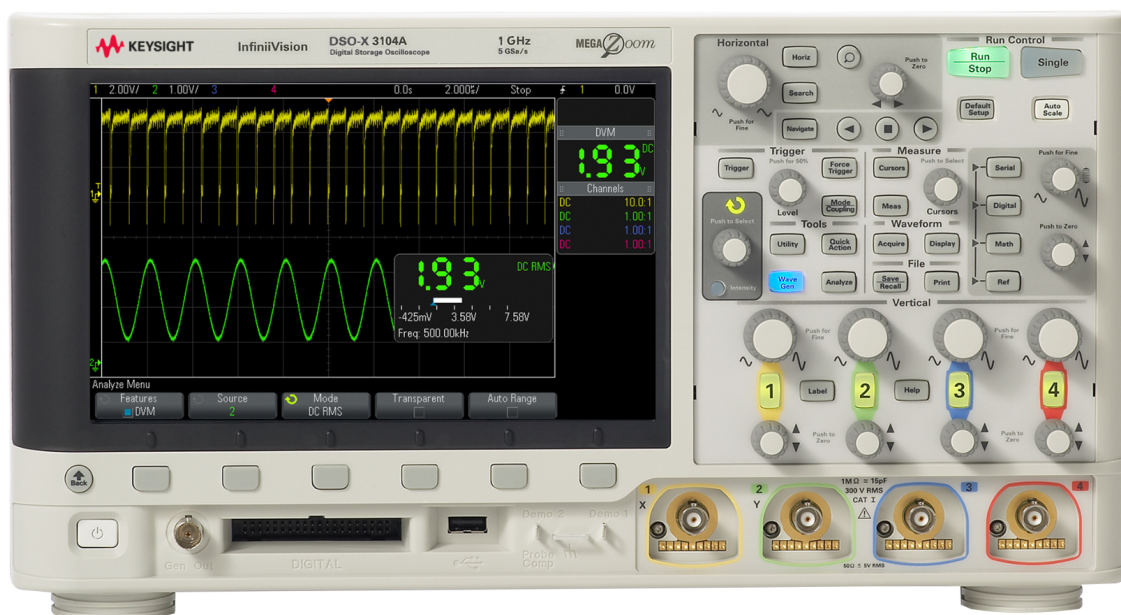


FIGURA 3.5: Osciloscopio del laboratorio [24]

La ingeniería para obtener la mejor visualización de la señal comienza simplemente con disponer de una pantalla más grande. El osciloscopio tiene una pantalla WVGA (*Wide Video Graphics Array*) de 8,5 pulgadas con un formato de 800(H)×480(V) píxeles, que ofrece más área de observación con mayor resolución para mejorar la percepción de las señales en pantalla. El área de la pantalla es de 8 divisiones verticales por 10 divisiones horizontales y se puede controlar la intensidad de la traza en pantalla, existiendo 64 niveles de intensidad diferentes. Además, la tasa de actualización de la pantalla es elevada, siendo ésta de un millón de veces por segundo. Las rápidas tasas de actualización de la forma de onda pueden mejorar la calidad de visualización del osciloscopio para mostrar detalles sutiles de la forma de onda como el ruido o el *jitter*. Además, las tasas elevadas mejoran la probabilidad de capturar eventos aleatorios e infrecuentes que no se capturarían utilizando un osciloscopio con una tasa de actualización de forma de onda más baja [23].

La tecnología innovadora de la serie de osciloscopios *3000X* supuso un cambio en cuanto a versatilidad e integración. Los osciloscopios tradicionales son fijos en el sentido en el que se obtiene lo que se paga en el momento de la compra. Sin embargo, las exigencias de los proyectos cambian pudiendo ocasionar que algunos instrumentos se queden obsoletos. Con la llegada de la serie *3000X*, *Keysight* proporciona la máxima protección de la inversión en sus productos y asegura que los equipos no se queden obsoletos gracias a la integración de cinco instrumentos en uno, completamente actualizables: osciloscopio, analizador lógico, función *WaveGen* integrada de 20 MHz y generador de forma de onda arbitraria, voltímetro digital integrado y, finalmente, analizador de protocolos. Así, se ofrecen más posibilidades para el mismo presupuesto y se pueden añadir en el momento de la compra o en el futuro cuando se necesiten. El contenido digital está en todas partes en los diseños de hoy en día y los osciloscopios tradicionales de 2 y 4 canales no siempre proporcionan los canales suficientes para determinadas tareas. Para solventar este problema, se puede adquirir un DSO (*Digital Storage Oscilloscope*) de 2 ó 4 canales como el modelo *3104A* del laboratorio y, en cualquier momento, actualizarlo a un MSO (*Mixed Signal Oscilloscope*) con una licencia para activar los canales digitales integrados. De esta forma, se tiene un osciloscopio de 4 + 16 canales de entrada, con 8 bits de resolución vertical los canales analógicos y 1 bit los digitales [23]. El conector lógico digital de 40 pines destinado a la expansión del número de canales se puede observar en la figura 3.5, debajo de la pantalla. Con 16 canales de temporización digitales integrados, se dispone de hasta 20 canales para visualización y para adquisición. Estos 20 canales también permiten la configuración de puntos de disparo (*trigger*) complejos.

El osciloscopio ha sido de gran utilidad en el desarrollo del proyecto por varias razones. En primer lugar, con la configuración en el modo *xy*, se puede visualizar instantáneamente el comportamiento de las muestras a caracterizar; es decir, se puede comprobar si presentan el ciclo de histéresis típico de los materiales ferroeléctricos en cuanto se aplica la señal de entrada, y si la forma del ciclo de histéresis cambia al cambiar alguno de los parámetros (capacidad, tensión de entrada, forma de onda, etc). En la figura 3.6 se puede observar la pantalla del osciloscopio en la que se muestra un ejemplo de un ciclo de histéresis.

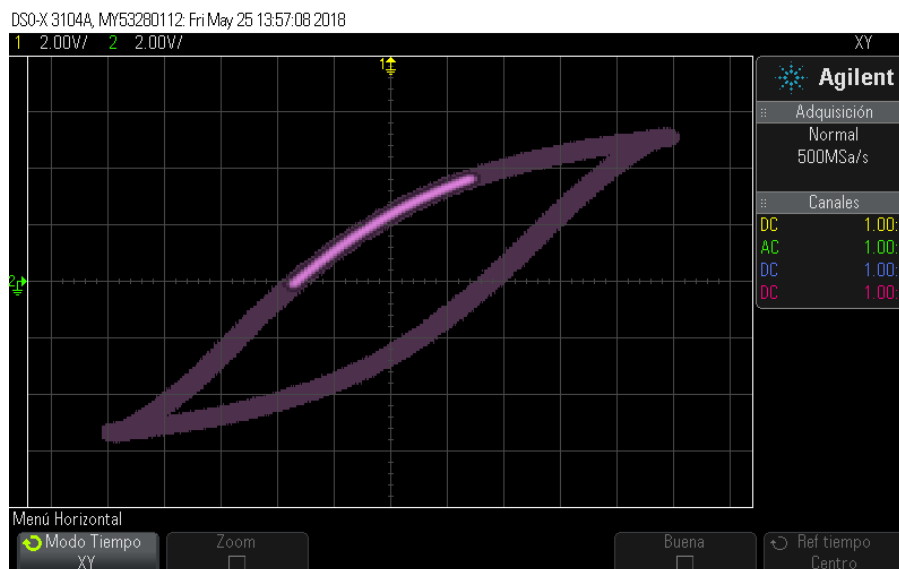


FIGURA 3.6: Display del osciloscopio

La tecla de acción rápida (*Quick Action*) situada en el panel frontal en el apartado de *tools* (ver figura 3.5), permite realizar diferentes acciones a elegir entre una lista de posibles opciones: *Quick Measure All*, *Quick Print*, *Quick Save*, *Quick Recall*, *Quick Freeze Display*, *Quick Trigger Mode*, *Quick Clear Display* y, finalmente, *Off* para desactivar la tecla de acción rápida [25]. Hay que configurar la tecla de acción rápida seleccionando la acción deseada para cada ocasión. Se puede configurar fácilmente presionando el botón *Utility*, situado a la izquierda del botón *Quick Action*, y después seleccionando la acción que se quiere realizar. Esta herramienta permite llevar a cabo acciones o medidas comunes y repetitivas mediante el simple hecho de presionar un botón. Esta es la segunda razón por la cual el osciloscopio ha sido de gran utilidad para la caracterización de las muestras, ya que se realizan numerosos *test* y en cada *test* se ejecuta la misma acción y se requieren los mismos datos. Previamente se configura el botón *Quick Action* para realizar la acción *Quick Save* y se guardan los datos de la forma de onda rápidamente. Los datos adquiridos se pueden guardar en diferentes formatos: valor separado por comas (*.csv, *Comma-Separated Values*), ASCII XY (*.csv) y binario (*.bin). De esta forma, se puede seleccionar el tipo de archivo que se desea guardar, ya que no sólo se pueden guardar datos, sino que también se pueden almacenar imágenes de mapa de bits (*.bmp) e imágenes PNG (*.png) [25, pág 270]. Para realizar la caracterización de las muestras, se ha decidido guardar la información deseada en el formato *.csv. De esta forma, se crea un archivo de valores separados por comas en forma de pares de datos XY de todos los canales que se visualicen, siendo el eje X el tiempo y el eje Y la tensión (un valor para el canal 1 y otro valor para el canal 2, puesto que se utilizan siempre dos canales como se verá posteriormente en el capítulo 4).

Los datos adquiridos pueden guardarse en la memoria interna del osciloscopio o en un dispositivo de almacenamiento USB extraíble. Los *USB 2.0 hi-speed host port* integrados (uno en el panel frontal y otro en el panel posterior) [23], soportan dispositivos de memoria, impresoras y teclados; por lo que hacen que sea fácil guardar el trabajo y también actualizar el *software* del sistema rápidamente. Esto constituye el tercer motivo por el cual el osciloscopio ha sido de gran utilidad en el desarrollo del proyecto. En

primer lugar, ofrece una percepción instantánea del ciclo de histéresis; posteriormente, permite llevar a cabo reiteradas medidas gracias al botón *Quick Action* y, finalmente, posibilita el almacenamiento de los datos medidos en un dispositivo USB, lo que permite su posterior análisis en un PC.

3.4. Microscopio

El microscopio es una de las partes más importantes en cualquier laboratorio de investigación. El Laboratorio de Caracterización 1L012 perteneciente al GIR GCME (*Electronic Materials and Devices Characterization Group*) cuenta con varias unidades de microscopios. El puesto de trabajo donde se ha realizado la caracterización ferroeléctrica de las muestras, está compuesto, entre otros instrumentos, por un microscopio estereoscópico trinocular de la empresa **Euromex Microscopes Holland**.

Un microscopio estereoscópico, conocido también como lupa binocular, es un microscopio óptico con un objetivo de aumento fijo o ajustable (*zoom*), diseñado para la observación de muestras 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, una imagen para cada ojo. Posteriormente, el cerebro humano combina las dos imágenes en una imagen tridimensional con mayor profundidad de enfoque. El microscopio estereoscópico se utiliza con frecuencia en las universidades y en laboratorios para la caracterización de muestras, para la inspección de placas de circuito impreso o para el estudio de todo tipo de objetos en el campo de las ciencias biológicas y de las ciencias de los materiales [26].

El modelo disponible en el laboratorio es de la serie *NexiusZoom EVO*. Este tipo de microscopios se suministran con gran variedad de soportes, con o sin iluminación por LED, con oculares y lentes adicionales, con cabezales intercambiables, etc. Gracias a esta gran variedad de opciones, se puede tener el microscopio ideal para cada aplicación, permitiendo examinar las muestras con gran precisión y profundidad y facilitando su observación. El modelo utilizado se representa en la figura 3.7a y se puede observar que se compone de una base plana de gran formato, con columna y soporte de cabezal desplazable en altura. Además, cuenta con un sistema de iluminación LED de 3 W con regulación de intensidad independiente. Por otro lado, también se puede apreciar una platina con dos pinzas destinadas a la sujeción de las muestras. En la figura 3.7b, se representa una ampliación del cabezal trinocular del *NexiusZoom EVO*, con oculares de gran campo HWF (*High Wide Field*) 10x/23 mm y corrección de dioptrías integrada. El tercer ocular se utiliza fundamentalmente para colocar una cámara digital y tomar fotografías o realizar vídeos. Este modelo se suministra de serie con un objetivo *zoom* cuyo rango de aumento está entre 0,65x y 5,5x, y un campo de visión entre 35.4 mm y 4.2 mm, siendo la distancia de trabajo (distancia máxima en la cual el objetivo es capaz de enfocar) de 110 mm. Todos los componentes ópticos tienen un tratamiento anti-moho y recubrimiento anti-reflexión para un máximo rendimiento de la luz [27].



FIGURA 3.7: Microscopio utilizado

Para realizar la caracterización de las muestras, es necesario poder contactar tanto por la parte superior de la estructura MIM, como por la parte inferior. La parte inferior no presenta problema porque se trata de una placa de cobre de tamaño suficientemente grande como para poder colocar la punta de medida sin necesidad de microscopio (más información en el capítulo 4). Sin embargo, la parte superior de las muestras está formada por pequeños contactos circulares de diferentes tamaños (ver figura 3.8) y resulta imposible colocar la punta de medida a simple vista. Así pues, el microscopio se utiliza con este fin, con el de conectar la muestra al circuito de caracterización ferroeléctrica.

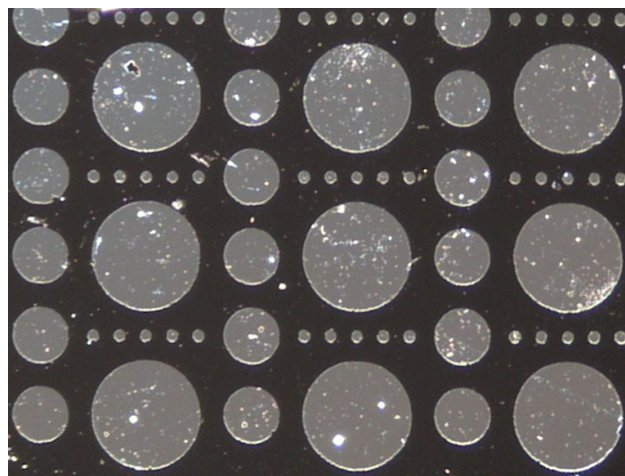


FIGURA 3.8: Ejemplo de la vista superior de una muestra. Nota: imagen tomada con una cámara digital colocada en el tercer ocular del microscopio.

3.5. Conjunto de elementos *probe tip* + *tip holder* + *micropositioner*

Tal y como se ha comentado anteriormente, es necesario el microscopio para poder colocar correctamente la punta de medida en los contactos circulares de la muestra. A su vez, la punta de medida necesita un soporte que impida que se caiga o se mueva y que, al mismo tiempo, permita al usuario realizar con ella los movimientos requeridos para colocarla en el lugar concreto. En la figura 3.9 se puede observar el sistema completo, del cual se detallan algunas características a continuación.

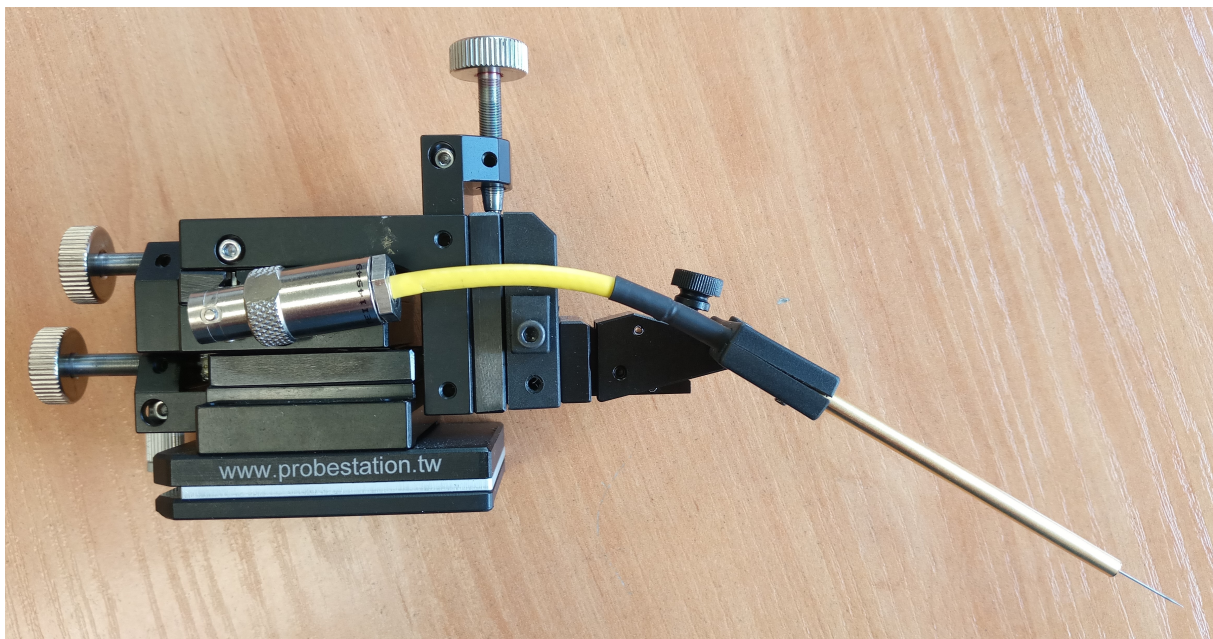


FIGURA 3.9: Ejemplar real del laboratorio

3.5.1. Probe tip

La empresa **Everbeing** ofrece una amplia gama de puntas para diferentes aplicaciones: *Tungsten tips*, *BeCu tips*, *Cat-whiskers tips*, *Gold Plated tips* y *Bended tips* [28]. Como se puede observar en la figura 3.10, las puntas utilizadas en las medidas realizadas son las de tungsteno, con tamaños de 15 μm y 5 μm . El tungsteno es un buen conductor y funciona bien para la mayoría de los requerimientos de sondeo. Cada caja suele contener 10 piezas y la única diferencia existente entre las dos cajas es el diámetro de la punta (5 μm ó 15 μm), ya que ambas tienen forma recta y una longitud total de 32 mm. Con el uso, la punta se desgasta y puede llegar a doblarse ligeramente; cuando esto ocurre, se retira y se coloca una nueva.



FIGURA 3.10: Puntas disponibles

3.5.2. Tip holder

Los porta-puntas de **Everbeing** se clasifican en tres tipos de montura diferentes que se pueden integrar con dos tipos de conexión diferentes, lo que confiere un total de 6 configuraciones disponibles. Los **tipos de montura** son: *Screw-locked*, *Spring-loaded* y *Tubular*. En la primera montura se asegura la sujeción de la punta mediante un tornillo y en la segunda montura mediante un mecanismo con muelle. Finalmente, en la tercera montura se sostiene firmemente la aguja mediante una abrazadera situada dentro del tubo de cobre, lo que a su vez sirve de apantallamiento eléctrico.

Los **tipos de conexión** son: *Coaxial* y *Triaxial* (ver figura 3.11). En la primera conexión, el cable termina con un BNC macho, mientras que en la segunda conexión el cable termina con un triaxial macho. Otra diferencia entre estas dos conexiones es que en la primera se puede medir el nivel de corriente hasta los 10 pA con un buen blindaje; mientras que en la segunda conexión se puede medir el nivel de corriente hasta los 100 fA.



(A) Conexión triaxial

(B) Conexión coaxial

FIGURA 3.11: Tipos de conexiones

En la figura 3.12 se representa el porta-puntas utilizado en el laboratorio, que tiene una montura de las del tipo *tubular* y una conexión triaxial al final del cable. Todas las unidades vienen con una longitud por defecto, la cual hay que ajustar debidamente a las necesidades de cada equipo de medida, tal y como se ha hecho en este caso. En la figura 3.9 se puede observar el *tip-holder* correctamente recortado y adaptado con el resto de equipos.



FIGURA 3.12: Tip holder utilizado en el laboratorio

3.5.3. Micropositioner

Los microposicionadores **Everbeing** son de alto rendimiento, fáciles de utilizar y se instalan rápidamente en las mesas de medida. Existen varios modelos cuyas diferencias fundamentales se pueden encontrar en aspectos como el peso, las dimensiones, la resolución, la forma de sujeción y la compatibilidad con los demás elementos (*tip holder* y *probe tip*).

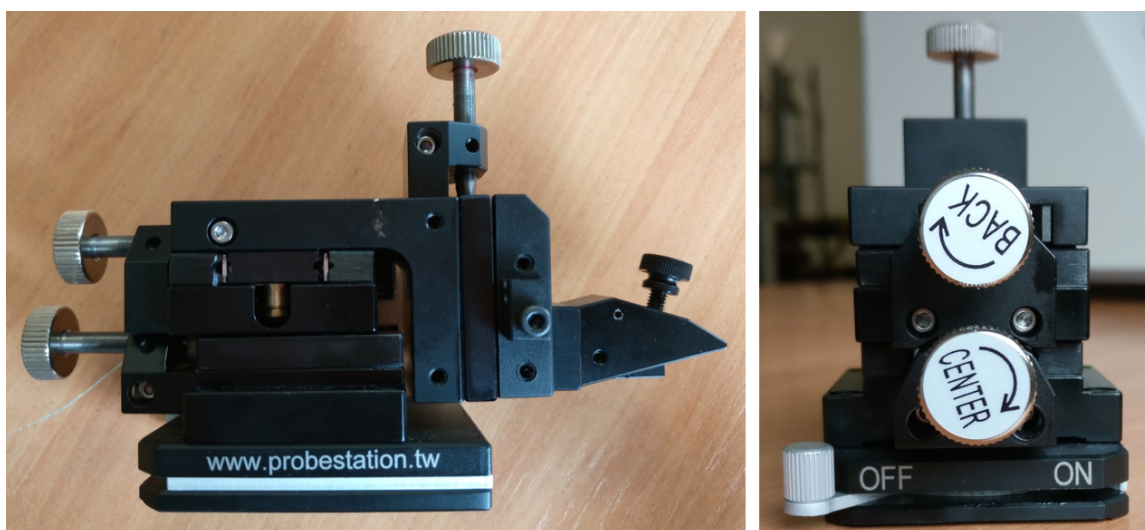


FIGURA 3.13: Microposicionador del laboratorio

En la figura 3.13 se representa la vista lateral y la vista posterior del modelo utilizado. Se trata de un microposicionador de $0.8\ \mu\text{m}$ de resolución, con un peso de 550 g y unas dimensiones de 52 mm (ancho) x 96 mm (largo) x 76 mm (alto). Es capaz de realizar desplazamientos lineales X-Y-Z sin contragolpes, con movimientos de 12 mm x 12 mm x 12 mm [29]. Para que el usuario pueda controlar los movimientos y desplazar la punta a su menester, se tienen disponibles un total de cuatro mandos, cada uno de ellos destinado a un movimiento. Los mandos *back* y *center* situados en la cara posterior, sirven para realizar todos los desplazamientos en las direcciones X e Y. Los dos mandos restantes se utilizan para los movimientos en la dirección Z: el que está situado en la zona superior realiza movimientos más precisos, mientras que el otro ofrece un movimiento más rápido y acentuado.

Para dejar bien sujeto el microposicionador en la superficie deseada, existen varias opciones: *Magnet ON/OFF Switch*, *Vacuum Secure* y *Magnet Permanent*. Como se puede observar en la figura 3.13, el modelo utilizado cuenta con un interruptor magnético para conmutar entre ON y OFF, luego se puede fijar con seguridad únicamente en superficies magnéticas.

Capítulo 4

Caracterización Ferroeléctrica

El objetivo de este capítulo consiste en explicar detalladamente todos los pasos que se deben llevar a cabo a la hora de caracterizar una muestra, adaptándola para que cumpla con las condiciones adecuadas para tal fin. Dependiendo de las medidas que se vayan a efectuar, se realizará un acondicionamiento u otro. No obstante, algunas partes del procedimiento son comunes, sea cual sea la prueba realizada. En este capítulo únicamente se explica el modo ordenado y sistemático de proceder para llegar a un fin determinado, que es el de la caracterización ferroeléctrica. Así pues, en el primer apartado se describen los pasos iniciales desde que se recibe una muestra hasta que está preparada para ser medida; mientras que en el segundo apartado se especifican las técnicas de medida concretas para detectar si las muestras presentan o no ferroelectricidad.

4.1. Procedimiento

El Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos colabora con otros grupos de investigación, compartiendo muestras y resultados con el objetivo de contribuir al desarrollo científico. Una de las instituciones con las que colaboran es la Universidad de Tartu (Estonia), que con frecuencia envía lotes de muestras a la Universidad de Valladolid para que el GCME las analice también. Esto es altamente beneficioso porque así el trabajo de ambas partes se unifica y se pueden obtener resultados más completos y fiables.

El procedimiento se inicia con la llegada de un lote de muestras. Cada lote nuevo es diferente a los anteriores y el protocolo para nombrarlos es seguir un orden de numeración ascendente. El número de muestras que contienen los lotes es variable y cada una de ellas viene con un nombre o código asignado para que puedan ser identificadas. Además, cada lote tiene su propia hoja de especificaciones en la que se indican datos relevantes como los materiales de cada capa de la muestra, el espesor del dieléctrico que contienen, los precursores empleados para el depósito de capas delgadas por ALD u otros métodos, el número de ciclos o la temperatura y la presión de crecimiento.

En la figura 4.1 se representa una fotografía del último lote recibido de la Universidad de Tartu. En la figura 4.2 se observa que las muestras vienen empaquetadas individualmente en tubos de plástico debidamente etiquetados y, a su vez, están organizadas en *packs* de dos. Esto no tiene por qué ser igual en todos los lotes que se reciben, ya que

cada lote es independiente de los demás y se preparan según las características concretas de cada uno.



FIGURA 4.1: Lote de muestras recibido, por cortesía de la Universidad de Tartu



FIGURA 4.2: Detalle la muestra 2645

Como se ha comentado anteriormente en el capítulo 3, la parte superior de las muestras está formada por contactos metálicos circulares de diferentes tamaños que permiten poder acceder a la muestra para realizar medidas. Aunque la última capa de la parte inferior también es conductora o semiconductor, resulta inviable colocar la punta de medida en la cara posterior de la muestra. Una posible solución es colocar en la cara posterior una placa conductora de cobre más grande que la propia muestra para que se puedan colocar las dos puntas de medida en la misma cara (esto se puede observar en las figuras 4.7 y 4.8). Por lo tanto, el primer paso consiste en escoger una placa

de cobre de entre todas las disponibles en el laboratorio. En la figura 4.3 se muestra una imagen real de las placas mencionadas. Posteriormente, entre la muestra y la placa de cobre se coloca una cantidad suficiente de pintura conductora de plata (*Silver Conductive Paint*) agitando el bote previamente. Este adhesivo conductor es fácil de aplicar con un pincel y se seca en aproximadamente 10 min, pudiéndose utilizar a los 30 min [30]. La placa de cobre junto con la muestra adherida se puede observar en la figura 4.3.

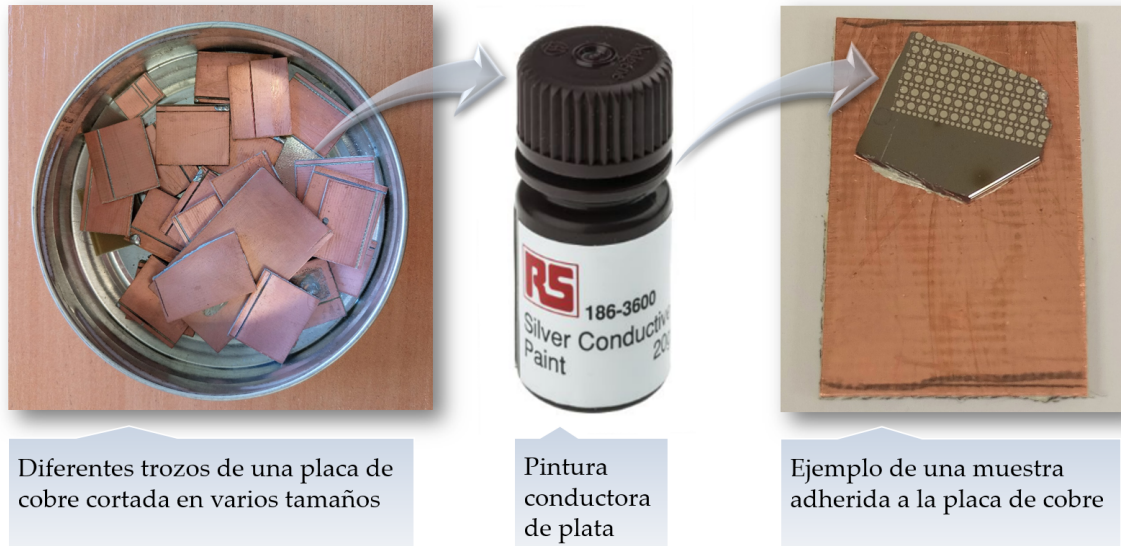


FIGURA 4.3: Fotografías del proceso

La siguiente tarea a desempeñar consiste en tomar nuevas cajas de plástico redondas y también cajoneras verdes (tantas como sean necesarias), y etiquetar con pegatinas todas y cada una de ellas con el número de lote que corresponda y el nombre de la muestra. Finalmente, se colocan todas las muestras en su caja individual y en su cajonera correspondiente al lote al que pertenece, tal y como se observa en la figura 4.4.

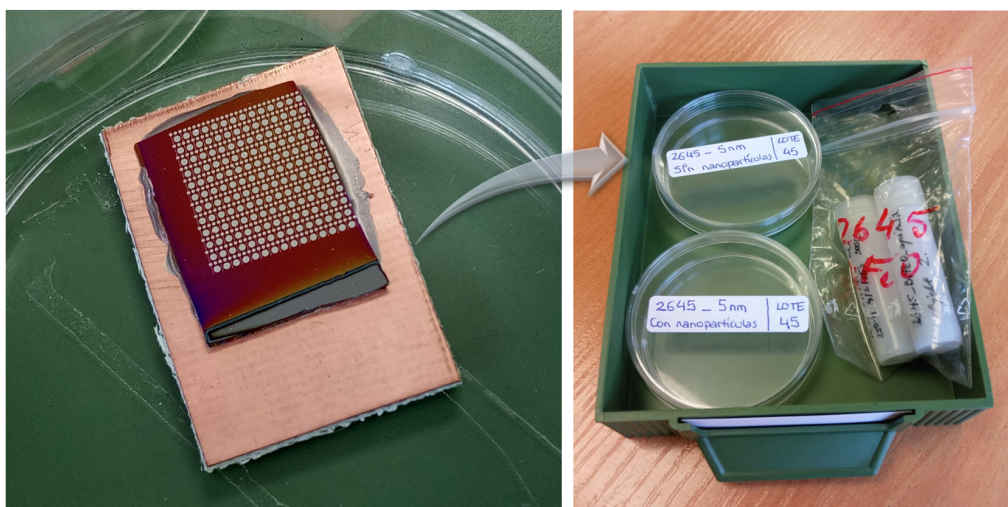


FIGURA 4.4: Etiquetado y almacenamiento de las muestras

La organización meticulosa de los lotes es fundamental porque las muestras por sí solas no tienen ningún rasgo identificativo. Es decir, si se extravía una de ellas no habría forma de saber de qué materiales está compuesta ni a qué lote pertenece. Esta forma de organizar los lotes no solo es ventajosa en cuanto a eso, sino que también facilita a los investigadores la tarea de encontrar rápidamente la muestra que se quiere. A veces, determinadas circunstancias obligan a repetir alguna de las medidas anteriormente realizadas y si las muestras están almacenadas como se observa en la figura 4.5, resulta sencillo y rápido encontrarlas.



FIGURA 4.5: Colección de muestras

Además del procedimiento llevado a cabo etiquetando las cajas, se utilizan papeles impresos con el detalle de los contactos circulares según su manera de estar dispuestos (ver figura 4.6). Sobre el papel se delimita únicamente la región en la que hay contactos, ya que el resto de la superficie de la muestra es “irrelevante”. También se realiza un pequeño dibujo de la muestra y se etiquetan las esquinas de la región dibujada para que se tenga en cuenta a la hora de colocar las puntas sobre la muestra. Si se colocan sin tener en cuenta la orientación de la muestra, no habría correspondencia entre el punto marcado sobre el papel y el punto realmente medido. El objetivo de esta parte concreta del proceso es el de poder realizar anotaciones sobre el papel para identificar el contacto o los contactos utilizados en las diferentes medidas realizadas, ya que los resultados pueden no ser los mismos de un contacto al otro. Por ejemplo, en la figura 4.6 se observan dos de los contactos marcados junto con las letras **ST** que son las siglas de *Sawyer-Tower*, un circuito de medida típico para la caracterización ferroeléctrica. Gracias a este procedimiento se puede saber con certeza qué contactos se han utilizado y qué medida se ha realizado en ellos.

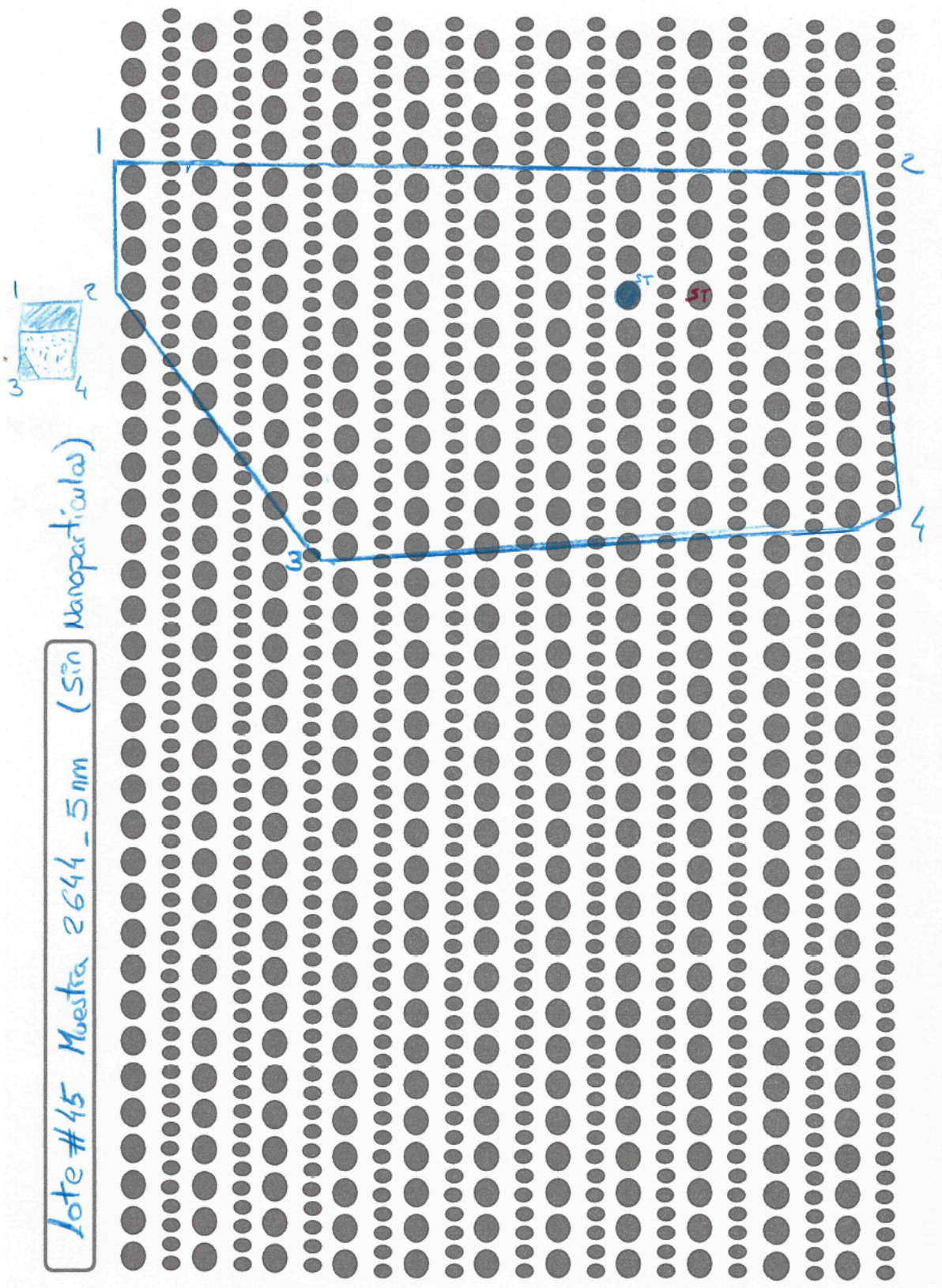


FIGURA 4.6: Vista superior detallada

El paso final consiste en escoger la muestra que se desea caracterizar, colocarla correctamente en el plato del microscopio y marcar sobre la hoja de papel el contacto utilizado.

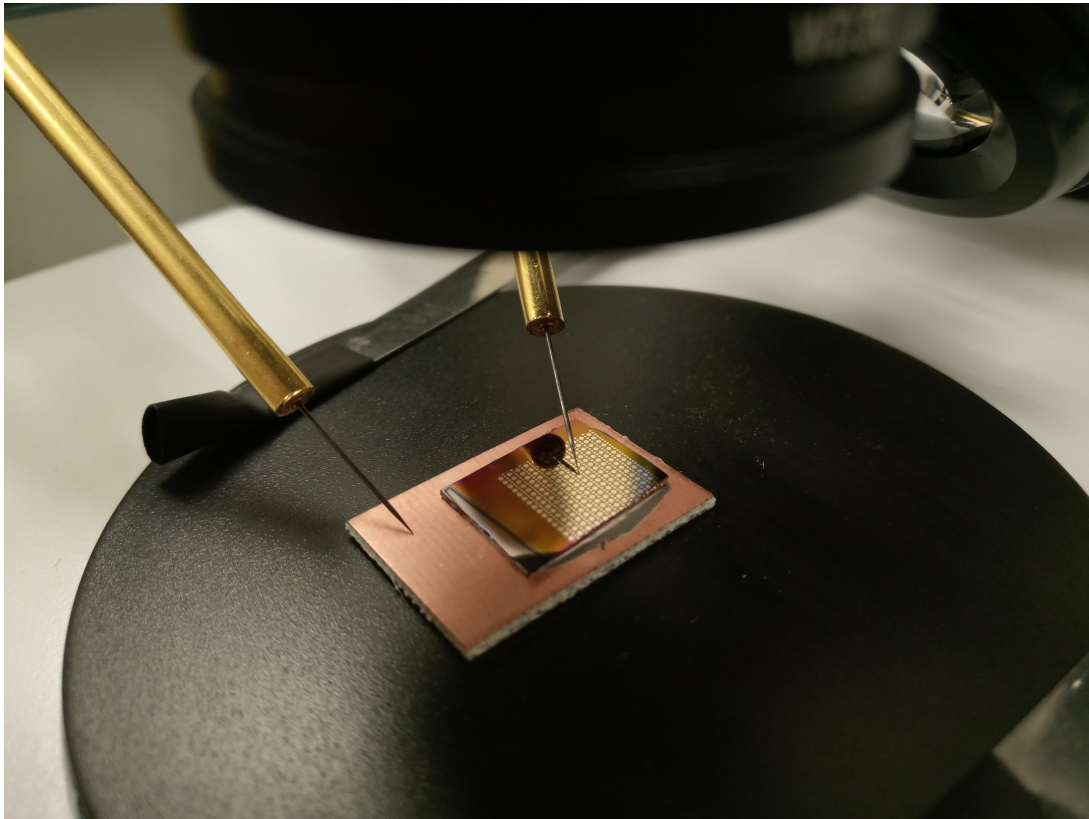


FIGURA 4.7: Colocación de la muestra

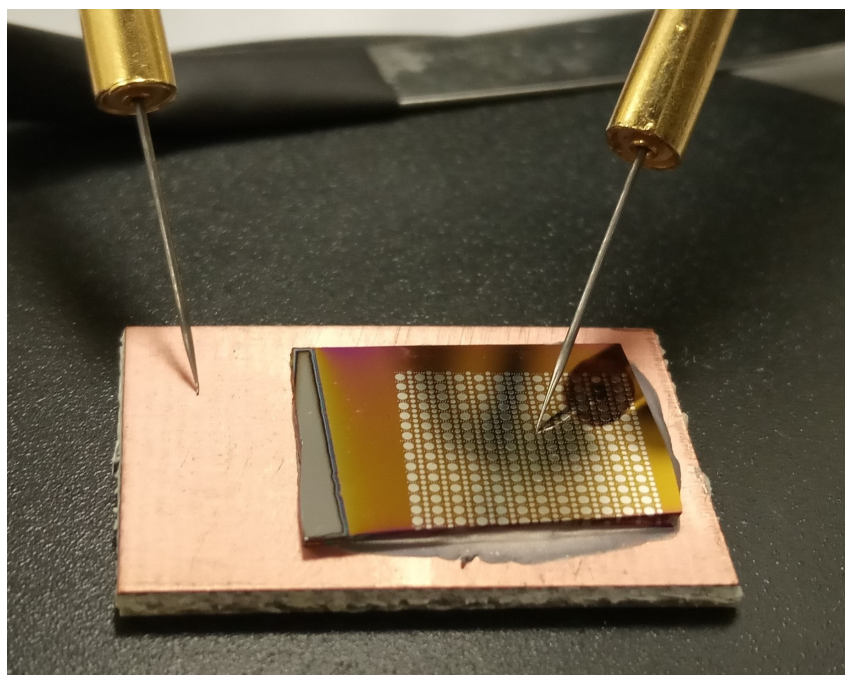


FIGURA 4.8: Detalle ampliado de las puntas ubicadas en la muestra

En la figura 4.7 se representa una fotografía del escenario de trabajo con la muestra colocada sobre el plato del microscopio, el cual está sujeto con dos pinzas situadas en los laterales. Tanto en la figura 4.7 como en la figura 4.8, se puede apreciar que una de las puntas está fija en uno de los contactos de la cara superior, mientras que la otra está colocada en la placa de cobre, es decir, esto equivale a colocarla en la cara posterior de la muestra. Así, la señal de entrada aplicada fluye verticalmente a través de todas las capas de la muestra.

En este momento, la muestra ya está preparada para realizar las medidas pertinentes. En la figura 4.9 se representa una fotografía hecha con un *smartphone* colocado en los oculares del microscopio. No se debe olvidar que hay que apagar la iluminación LED del microscopio una vez se hayan colocado las puntas, ya que si se mantiene encendida durante las pruebas, se podrían alterar los resultados (algunas muestras cambian su comportamiento en función de la incidencia de la luz).

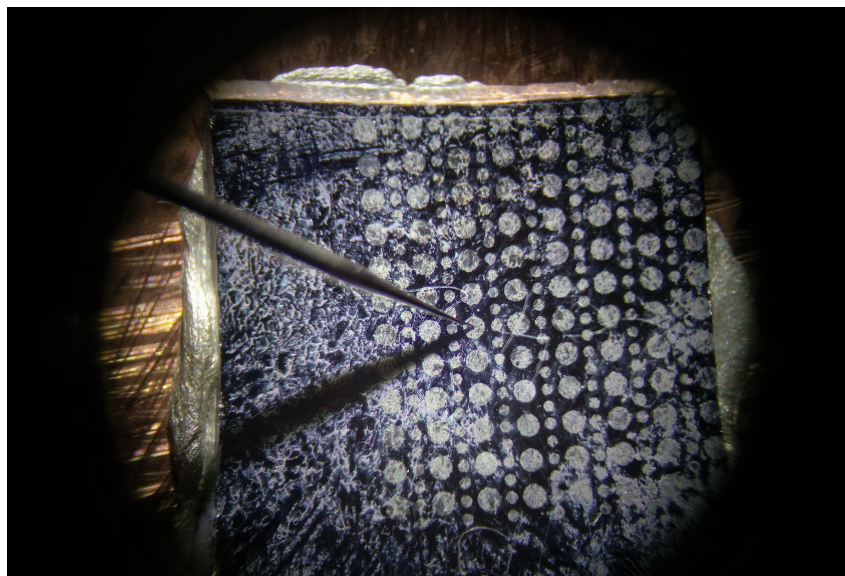


FIGURA 4.9: Vista real de la muestra con el microscopio del laboratorio
Nota: El aspecto de la muestra se debe a que ésta en concreto tiene nanopartículas incrustadas en una película delgada de Bi_2O_3 . Si se observa la figura 3.8 correspondiente a una muestra SIN nanopartículas, claramente se puede ver la diferencia que presentan ambas muestras, ya que su aspecto es mucho más "limpio" comparado con las imperfecciones de la muestra aquí representada.

4.2. Métodos de medida del bucle P-E

Hasta ahora se han discutido las propiedades y el significado de un bucle de histéresis, pero no se ha reflexionado sobre cómo hacer las medidas correspondientes. Los métodos de medida utilizados se han ido desarrollando a lo largo de los años con avances tanto en hardware como en software electrónico.

Como se ha explicado anteriormente, la característica primordial que indica la ferroelectricidad del material es la existencia de polarización espontánea y de un bucle

de histéresis ferroeléctrica, en el que la polarización P puede ser conmutada mediante un campo eléctrico externo E . Como resultado, el bucle de histéresis ferroeléctrica también se denomina bucle P - E . Por lo tanto, si el bucle P - E es una condición necesaria en los materiales ferroeléctricos, su medida es un método importante para caracterizar las propiedades ferroeléctricas. Esto es precisamente lo que se pretende en este apartado: describir algunos métodos o técnicas que permitan **visualizar el bucle de histéresis**.

El punto de partida para cualquier medición de este tipo es darse cuenta de que las propiedades eléctricas de una película ferroeléctrica sólo se pueden medir cuando se fabrica como un dispositivo (más típicamente un condensador). Las muestras analizadas tienen precisamente estructura de condensador (MIM o MIS), ya que se trata de láminas delgadas de dieléctricos de alta permitividad comprendidas entre películas conductoras o semiconductoras. Así, cualquier medición involucra realmente a todo un sistema con electrodos, cables e interfaces. A veces, son estos otros componentes del sistema los que dominan en la respuesta eléctrica, más incluso que las propiedades intrínsecas del material de interés [13]. En esta sección se describen las principales formas en que se realizan las medidas de histéresis ferroeléctrica, con especial atención a los posibles errores que se puedan cometer y a los métodos que se pueden utilizar para evitarlos.

La medida de las propiedades eléctricas de un material es una herramienta importante en la identificación de la ferroelectricidad y en la caracterización de las propiedades ferroeléctricas de un material. En general, para la caracterización del material se debe medir la respuesta de la muestra cuando se aplica una señal de excitación. Debido al hecho de que todos los ferroeléctricos son también piroeléctricos y piezoeléctricos [7], se podrían utilizar señales de excitación eléctricas, térmicas o mecánicas. La caracterización eléctrica de las muestras disponibles en el laboratorio 1L012 se ha realizado utilizando una señal de excitación eléctrica, típicamente una señal triangular de 10 Hz. Para visualizar instantáneamente el comportamiento de las muestras a caracterizar tras aplicar la señal de entrada y comprobar si presentan el bucle P - E típico de los materiales ferroeléctricos, se ha utilizado el osciloscopio descrito en el capítulo 3 con la configuración en el modo xy . Cada método de medida presenta unas características y unos requerimientos propios, pero todos ellos tienen un elemento en común y es la utilización del osciloscopio como herramienta indispensable para observar fácilmente el bucle P - E en la pantalla del mismo (un ejemplo del *display* del osciloscopio se muestra en la figura 3.6).

La polarización en un material no puede medirse directamente por métodos eléctricos. Sin embargo, sí que se puede medir la carga que fluye a través de un circuito externo. Esto constituye la base de las técnicas para la medida de la polarización en un material. La medida de la carga no resulta muy difícil, pero hay varias opciones destinadas a tal fin. Existen una serie de métodos conocidos para medir el bucle de histéresis que presentan los condensadores ferroeléctricos (estructuras MIM). Todos ellos se basan en la medida del comportamiento del dieléctrico al paso de la corriente. Dichos métodos son: *Sawyer-Tower circuit*, *Shunt measurement* y *Virtual Ground circuit* [7], siendo el *Sawyer-Tower circuit* el método escogido para la realización del proyecto.

A mayores de estos métodos, existe una técnica que se basa en un modo de operación concreto. Se trata de la técnica PUND y es especialmente útil cuando las corrientes parásitas son demasiado grandes comparadas con la corriente de interés.

4.2.1. Sawyer-Tower

4.2.1.1. Fundamentos

El método de medida del bucle de histéresis más citado se basa en un artículo de Sawyer and Tower [31] que incluye algunas medidas esenciales de la sal de Rochelle. 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.

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 4.10.

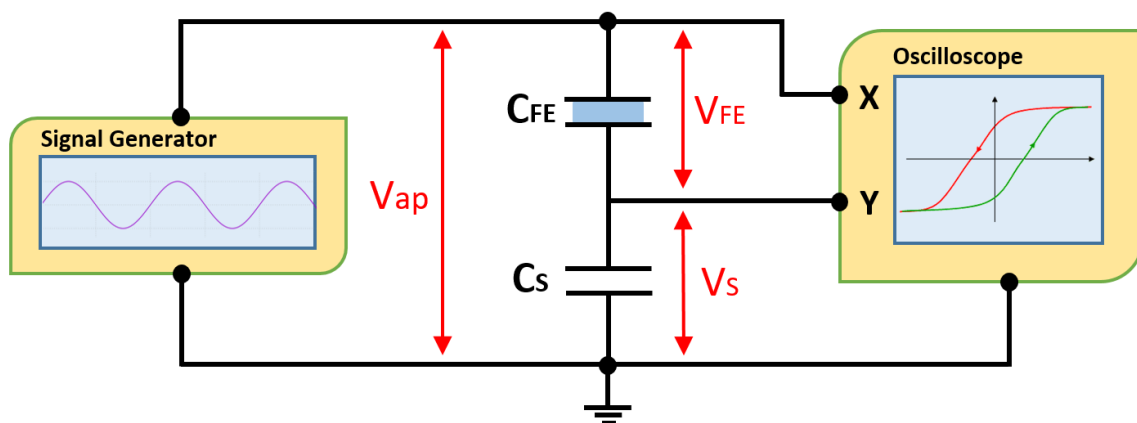


FIGURA 4.10: Sistema de medida. Configuración *Sawyer-Tower*

El principio básico y el modo de operación detallado se explica a continuación. 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 4.1 [6, 32]:

$$Q_S = C_S \cdot V_S \simeq Q_{FE} \quad (4.1)$$

El condensador sensor para el método Sawyer-Tower debe estar hecho de un material dieléctrico de bajas pérdidas como polipropileno, poliéster o sulfuro de polifenileno, entre otros. Esto es particularmente importante para las medidas de baja frecuencia, donde las corrientes de fuga a través del condensador podrían degradar los resultados [4]. En la figura 3.2 se especifican los materiales de fabricación del condensador sensor utilizado, en función de la capacitancia del mismo. Se puede comprobar que C_S está fabricado con materiales como la mica de plata o el policarbonato, que son capaces de proporcionar niveles muy altos de precisión, estabilidad y bajas pérdidas. Además, los condensadores de mica de plata muestran muy poca variación de la capacitancia con la tensión aplicada. Así pues, un condensador de referencia de alta calidad (de bajas pérdidas) proporciona una relación estable y lineal entre la carga y la tensión, de modo que la tensión medida puede convertirse en carga únicamente si se multiplica por la capacidad, tal y como se ha visto en la ecuación 4.1. Para una buena aproximación, esta carga será igual a la carga sobre la muestra [4].

El circuito Sawyer-Tower permite medir la densidad de carga superficial \mathbf{D} acumulada en los electrodos. El vector *desplazamiento eléctrico*, \mathbf{D} , tiene las mismas unidades que la polarización, es decir, se mide en C/m^2 (unidades de densidad superficial de carga) y se define mediante la ecuación 4.2 [6]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (4.2)$$

El vector desplazamiento también se puede relacionar con la carga y con la superficie del condensador ferroeléctrico a través de la ecuación 4.3 [6].

$$Q_{FE} = \mathbf{D} \cdot S_{FE} \quad (4.3)$$

Despejando la densidad de carga superficial \mathbf{D} de la ecuación 4.3 y sustituyendo Q_{FE} por el valor descrito en la ecuación 4.1, se tiene finalmente que [6, 32]:

$$\mathbf{D} = \frac{Q_{FE}}{S_{FE}} \simeq \frac{C_S \cdot V_S}{S_{FE}} \simeq \mathbf{P} \quad (4.4)$$

En los materiales ferroeléctricos la contribución de la polarización \mathbf{P} es mucho mayor que la del campo eléctrico \mathbf{E} en la ecuación 4.2, especialmente si son dieléctricos de alta permitividad¹. Por este motivo, la ecuación 4.2 puede reducirse a que $\mathbf{D} \simeq \mathbf{P}$.

¹Si $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ y $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, entonces $\mathbf{D} = \frac{\epsilon}{\epsilon_r} \mathbf{E} + \mathbf{P}$. De esta forma, cuanto mayor sea la permitividad del dieléctrico ϵ_r , mayor es la contribución de la polarización \mathbf{P} respecto a la del campo eléctrico \mathbf{E} , logrando mayor semejanza entre \mathbf{D} y \mathbf{P} , que es lo que se pretende. En muchas situaciones esto no importa, pero cuando se trata de materiales de polarización relativamente baja, o alrededor de interfaces y límites, es importante hacer una distinción clara [4].

Gracias a esta aproximación, de la ecuación 4.4 puede deducirse que, en general, la polarización \mathbf{P} de la muestra es proporcional a la tensión V_S en bornas del condensador de referencia C_S ; por lo que la señal eléctrica V_S puede utilizarse para representar de forma aproximada la polarización \mathbf{P} , ya que es proporcional a ésta [6].

Una vez se tienen entendidos los conceptos anteriores y teniendo presente que la medida de V_S es fundamental para la medida de la polarización, el bucle de histéresis ferroeléctrica puede visualizarse directamente en el osciloscopio. Tal y como está representado en la figura 4.10, en el canal X del osciloscopio se visualiza la señal de excitación y en el canal Y se visualiza la tensión V_S , que representa la polarización. De esta forma, con ambas tensiones introducidas en el osciloscopio y activando el modo XY del mismo, se visualiza el bucle de histéresis. En realidad, en el osciloscopio no se observa el bucle de histéresis $P - E$ como tal, sino que se observa el bucle $V_{Applied} - V_S$, que ya se ha visto que es proporcional al original y para una primera búsqueda rápida del ciclo de histéresis típico, es más que suficiente. Después, ya se realizarán en un PC los cálculos necesarios para obtener en los ejes del bucle de histéresis los valores deseados, es decir, para obtener el bucle $Q_{FE} - V_{FE}$ (este procedimiento se explica posteriormente).

Una vez se tiene el circuito bien montado, hay que realizar un barrido en el valor del condensador de referencia C_S con la ayuda de la caja de capacidades descrita en el capítulo 3, mientras que se va observando el bucle de histéresis en la pantalla del osciloscopio. Esto permite sondear el comportamiento de la muestra para diferentes valores de C_S y realizar una primera aproximación del rango de valores óptimo que debe tomar el condensador de referencia, ya que si C_S es demasiado grande, el bucle se pierde. Cuando ya se conoce el rango de valores aproximado, se rellena manualmente una plantilla en la que se apuntan los valores concretos que se han elegido para realizar las medidas. Un ejemplo de la plantilla utilizada se muestra en la tabla 4.1.

LOTE	MUESTRA	CAPACIDAD (nF)	VOLTAJE (Vpp)	ARCHIVO	TEST N°
24	K3882	1000	9	Scope 0	1
			12	Scope 1	
			15	Scope 2	
		3000	9	Scope 3	2
			12	Scope 4	
			15	Scope 5	
	

TABLA 4.1: Plantilla para tomar medidas

Lo primero que se rellena en la plantilla es el lote y la muestra que se pretende caracterizar. Después, se apuntan los valores de la capacidad de referencia escogidos y, para cada uno de esos valores, se apuntan también las diferentes amplitudes que va a tener la señal de entrada. Por lo tanto, en cada *test* de medida se tiene un único valor de capacidad y tres valores diferentes de tensión. Cuando se tienen rellenos estos campos, se introduce un *pen-drive* en el osciloscopio con el objetivo de poder almacenar los datos de cada medida. De esta forma, para cada uno de los tres valores de tensión diferentes de cada *test*, hay que pulsar el botón *Quick Action* del osciloscopio tal y como se ha descrito en el capítulo 3. Una vez se ha pulsado, se observa por pantalla

el nombre del archivo en el que están guardados los datos. Si se acaba de encender el osciloscopio, por defecto el nombre del primer archivo será *Scope 0*. Después, según se va pulsando el botón, el número del *Scope* va aumentando tal y como se observa en la tabla 4.1. Es muy importante rellenar bien la plantilla e ir comprobando que cada *Scope* se corresponde con sus valores concretos de capacidad y de tensión porque si no se apunta correctamente, no habría forma de recuperar esos datos.

Así pues, la información visualizada en el osciloscopio es extraída en formato **.csv* por medio de los diferentes *Scope* y se representa posteriormente de forma adecuada en un PC gracias al *software* ORIGIN, que permite importar los datos en formato **.csv*, entre otros. El osciloscopio proporciona información sobre tres valores diferentes: el tiempo en segundos, la tensión $V_{Applied}$ medida en el canal X y la tensión V_S medida en el canal Y. Estos tres parámetros se organizan en columnas en una hoja de cálculo de ORIGIN de forma que en la columna **A** están los diferentes instantes temporales, en la columna **B** se encuentra la tensión $V_{Applied}$ para cada instante temporal y en la columna **C** se halla la tensión V_S también medida para instante temporal, tal y como se representa en la figura 4.11. A mayores, son necesarias dos columnas más porque en el osciloscopio se observa el bucle $V_{Applied} - V_S$ y el que interesa es el bucle $Q_{FE} - V_{FE}$. Si $V_{Applied} = V_{FE} + V_S = V_{sample} + V_{sense}$, entonces $V_{sample} = V_{Applied} - V_{sense} = col(B) - col(C)$. De esta forma, se puede calcular la tensión aplicada en la muestra respecto de la total, realizando la resta de las columnas **B** y **C**. El resultado de este cálculo se almacena en la columna **D**. Finalmente, la columna **E** se utiliza para calcular la carga almacenada tal y como se ha explicado anteriormente: $Q_S = C_S \cdot V_S \simeq Q_{FE} = col(C) \cdot C_S$, siendo C_S el valor de la capacidad de referencia en cada caso en nC. De esta forma, ya se tienen todos los datos necesarios organizados en columnas para poder representarlos utilizando unos *scripts* programados en el lenguaje *LabTalk*.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Long Name					
Units	s	V	V	V	nC
Comments	x-axis	Vapp	Vsense	Vsample	Qsense
1	x-axis	1	1	0	3000
2	second	Volt	Volt	--	--
3	-0,25	0,1657	-0,00625	0,17195	-18,75
4	-0,24975	0,17073	-0,04017	0,2109	-120,5088
5	-0,2495	0,1858	-0,02635	0,21215	-79,0515
6	-0,24925	0,18078	-0,04645	0,22723	-139,353
7	-0,249	0,18455	-0,0653	0,24984	-195,8856
8	-0,24875	0,17073	-0,02635	0,19708	-79,0515
9	-0,2485	0,1657	-0,04645	0,21215	-139,353
10	-0,24825	0,1456	-0,06153	0,20713	-184,5792
11
12					

FIGURA 4.11: Hoja de cálculo de ORIGIN

Finalmente, para obtener el bucle de histéresis $P - E$ basta con dividir la carga almacenada Q_{FE} en el condensador ferroeléctrico entre el área del mismo, tal y como

se expresa en la ecuación 4.4. De esta forma, se obtiene \mathbf{P} . Por otro lado, se puede obtener \mathbf{E} mediante la expresión 4.5, siendo d el espesor del dieléctrico [33].

$$E(t) = \frac{V_{Applied}(t) - V_S(t)}{d} = \frac{V_{FE}(t)}{d} \quad (4.5)$$

No obstante, estos dos últimos cálculos no se han contemplado en el proyecto ya que con el bucle $Q_{FE} - V_{FE}$ es más que suficiente para determinar si la forma del bucle de histéresis es la adecuada. Entre el bucle $P - E$ y el bucle $Q_{FE} - V_{FE}$ únicamente existen diferencias numéricas.

El tamaño del condensador de referencia depende fundamentalmente de dos factores: de la capacitancia del dispositivo bajo prueba (que ésta, a su vez, depende del espesor del dieléctrico $C = \epsilon \frac{A}{d}$), y de la polarización esperada del material ferroeléctrico [4]. En el diseño del circuito Sawyer-Tower, el valor de la capacitancia de referencia C_S debe elegirse de un valor lo suficientemente grande como para que su impedancia sea despreciable comparada con la del condensador ferroeléctrico ($C_S \gg C_{FE} \Rightarrow Z_S \ll Z_{FE} \Rightarrow V_{FE} \gg V_S$) [6]. Esto es para asegurar que la tensión a través del condensador de referencia es mucho más pequeño que el de la muestra, ya que una gran tensión en extremos de C_S reduciría la tensión aplicada a la muestra. De esta forma, la tensión total aplicada es prácticamente la tensión en la muestra:

$$V_{Applied} = V_{FE} + V_S \simeq V_{FE} \quad (4.6)$$

Por un lado, debe escogerse un valor de C_S de al menos 10 veces más grande que el valor de C_{FE} para que $V_{FE} \gg V_S$; pero por otro lado, el valor de V_S debe ser lo suficientemente grande como para ser fácilmente medible pero no tan grande como para introducir un error significativo en el voltaje aplicado a la muestra y así no reducir la precisión en la medida de \mathbf{P} [4]. Es decir, cuanto más grande sea el valor de C_S , más similares son las tensiones $V_{Applied}$ y V_{FE} y no se producirá un error significativo en el voltaje aplicado a la muestra; pero al mismo tiempo la tensión V_S será más pequeña y, por lo tanto, existe mayor ruido en la medida de \mathbf{P} . Esto ocasiona que la elección del condensador de referencia no sea trivial. De hecho, resulta complicado porque además de la limitación anterior, hay que tener en cuenta que el valor de C_S debe estar adaptado a cada muestra.

4.2.1.2. Algunas consideraciones de interés

Aunque el circuito Sawyer-Tower (el método original para medir la histéresis ferroeléctrica) es simple en concepto, conviene tener presentes algunas de las características más relevantes que hay que tener en cuenta a la hora de realizar medidas.

En un experimento ideal, toda la corriente medida fluye hacia los electrodos del condensador ferroeléctrico y no hay transporte de carga a través del material ni tampoco hay fuentes o sumideros de carga en el circuito de medida, es decir [4]:

$$D = \int idt \quad (4.7)$$

En este caso, el movimiento externo de carga corresponde a un cambio en D en el ferroeléctrico. Es decir, que en el caso ideal de que el flujo de corriente durante la medida sea puramente debido al vector desplazamiento, entonces esta medida proporcionará valores precisos de polarización ferroeléctrica [4, 13].

En las medidas prácticas de laboratorio, la idealización de que todo el flujo de carga se relaciona con cambios en D (y por lo tanto en P) nunca se cumple. La figura 4.12 muestra algunas de las fuentes de error que pueden surgir en las medidas reales. Puede haber fugas de carga a través de la impedancia del instrumento de medida de tensión, a través de la capacitancia del cable y en el aislamiento del propio cable. Debido a que ningún material es un aislante perfecto, la corriente también fluirá a través de la muestra ferroeléctrica. Este es un problema particular a temperaturas elevadas. Estos caminos de corriente no ideales implican que la ecuación 4.7 ya no se sostiene y el montaje experimental debería diseñarse de manera que se reduzcan al mínimo sus efectos [4].

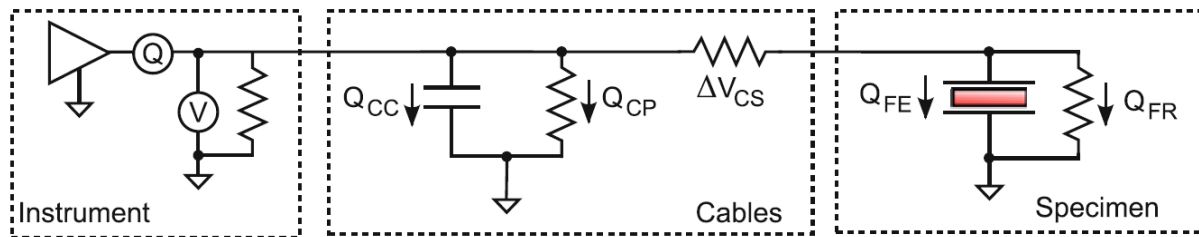


FIGURA 4.12: Fuentes de error en la medida del bucle P - E [4]

La capacitancia parásita contribuye de forma importante en los *test* de prueba ya que se trata de la capacitancia inherente al circuito de medida. Estos efectos parásitos (fundamentalmente debidos al cableado entre la muestra, las sondas y los equipos de medida) están en paralelo con el condensador de referencia, como se representa en la figura 4.13.

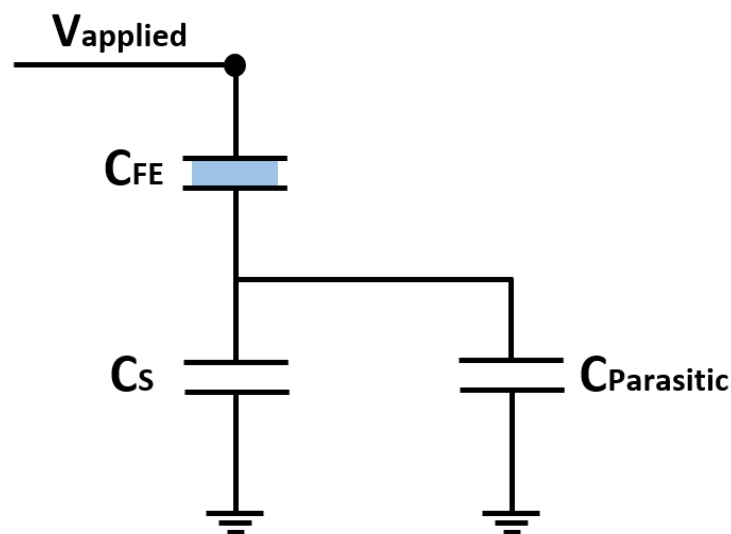
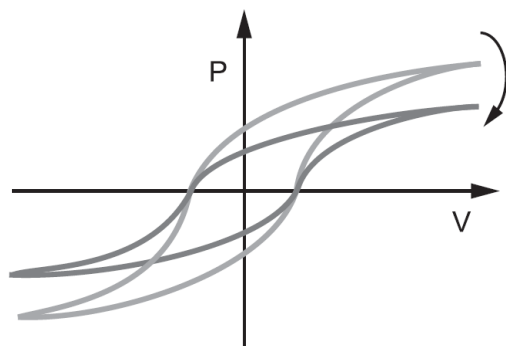


FIGURA 4.13: Capacidad parásita en el circuito Sawyer-Tower

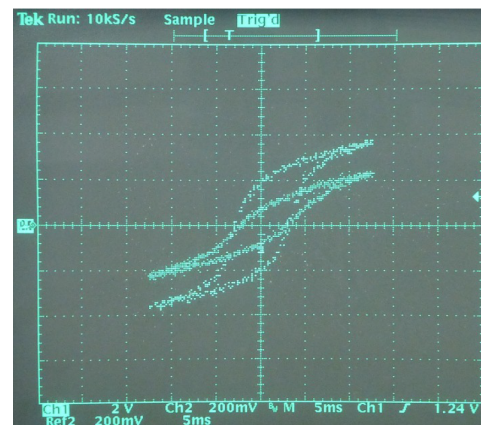
Los valores típicos de capacitancia del cable están entre 33 pF y 100 pF por metro [7]. La precisión de las medidas realizadas con Sawyer-Tower depende directamente de la precisión con la que el usuario conoce el valor exacto de C_S [34]. El error introducido por el valor de la capacidad parásita puede ser significativo si C_S no es lo suficientemente grande comparado con las capacidades parásitas, puesto que están en paralelo con C_S y se suman directamente. Además, es difícil obtener condensadores de referencia precisos ya que normalmente tienen un porcentaje de tolerancia que también se suma a la capacitancia parásita del cable. La tolerancia de los condensadores de referencia utilizados se encuentra especificada en la figura 3.2.

Por otro lado, la resistencia de entrada del dispositivo de medida de la tensión (el osciloscopio), también es paralela al condensador de referencia C_S y permite que se descargue con la constante de tiempo correspondiente ($\tau = R_{in} \cdot C_S$) [7]. Típicamente R_{in} suele ser elevada, así que la descarga del condensador de referencia será lenta. Por este motivo, el circuito Sawyer-Tower es menos adecuado para medidas a muy baja frecuencia, las cuales favorecerían la descarga de C_S .

La fatiga describe el cambio del bucle de histéresis en función del número de ciclos de conmutación por los que ha pasado el condensador ferroeléctrico. El efecto principal de la fatiga es una pérdida en la polarización de saturación (polarización máxima) y en los valores de polarización remanente ($\pm P_r$) [7]. Este efecto se manifiesta como un achatamiento del bucle de histéresis como se muestra en la figura 4.14. Además, la fatiga no es reversible, no se puede recuperar un condensador fatigado [35].



(A) Pérdida de polarización por fatiga [7]



(B) Ejemplo real de fatiga: antes y después de 6 millones de ciclos [35]

FIGURA 4.14: Efecto que ocasiona la fatiga

Además de medir el ciclo de histéresis y sus valores característicos, también puede interesar medir la fatiga para la caracterización de los materiales ferroeléctricos, ya que existen películas con fatiga prematura (10^4 ciclos de polarización, por ejemplo). En un dispositivo de memoria se realizan ciclos de conmutación durante las operaciones de escritura y lectura destructiva, por lo que la fatiga provocaría una pérdida en el margen de la señal para determinar entre los estados polarizados positivos y negativos y, por tanto, un fallo posterior de la celda de memoria. El número total de ciclos de conmutación está relacionado con la condición de operación deseada. Por ejemplo, en un dispositivo de memoria ferroeléctrico se desea alcanzar hasta 10^{16} ciclos, lo que es

comparable con una vida útil de operación de la memoria de 10 años. Una desventaja importante de utilizar el circuito Sawyer-Tower para las medidas ferroeléctrica es que el condensador ferroeléctrico C_{FE} se cicla continuamente durante el tiempo de medición. Por lo tanto, este circuito no está adaptado al estudio de la fatiga de los materiales ferroeléctricos [6, 7].

En el sistema de medida Sawyer-Tower, la muestra se somete a tensiones procedentes del condensador sensor (figura 4.15). Esto ocurre si C_S no es lo suficientemente grande comparado con C_{FE} y cuando la tensión de entrada es estrictamente cero, es decir, después de que el voltaje aplicado haga la transición al voltaje máximo y luego regrese a cero voltios. Si se dan estas dos circunstancias, la muestra sufre una tensión no despreciable. Esto es debido a que la carga que ha sido acumulada en el condensador sensor genera una tensión que se aplica en la dirección opuesta a la última tensión aplicada utilizada para programar el dispositivo bajo prueba (DUT). Esta tensión residual aplicada a la muestra se denomina *Back Voltage* y no permite que la muestra se relaje completamente. El usuario puede minimizar los efectos de la tensión de retorno mediante la selección adecuada del valor del condensador sensor. Como regla general, el condensador sensor debe ser al menos 10 veces la capacitancia del dispositivo bajo prueba ($C_S \geq 10 \cdot C_{FE}$) [6, 34].

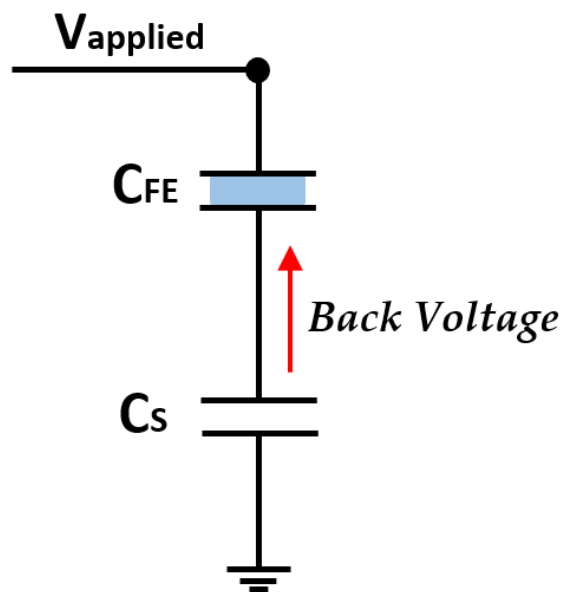


FIGURA 4.15: *Back Voltage* en el circuito Sawyer-Tower

Este suceso es debido a que el circuito Sawyer-Tower es un circuito divisor de tensión capacitivo. **Si el valor del condensador sensor es grande comparado con el condensador ferroeléctrico, la tensión a través del condensador sensor** (que es generada por la carga que fluye a través de la muestra: $V_S = \frac{Q_S}{C_S} \simeq \frac{Q_{FE}}{C_S}$), **será pequeña**. Si la tensión a través del condensador sensor es pequeña, **entonces la tensión de retorno** (que puede ser lo suficientemente severa como para reprogramar la muestra) **se minimiza**. Si por el contrario C_S no es lo suficientemente grande comparado con C_{FE} , la muestra se somete a una tensión no despreciable y es cuando se tienen problemas de *back voltage*.

4.2.2. Método *Shunt*

En este caso, se sustituye el condensador de referencia C_S del circuito Sawyer-Tower por una resistencia de referencia (*shunt resistor*) como se observa en la figura 4.16. Este método es tan sencillo como medir la corriente en lugar de la carga y utilizar el ordenador para integrar la corriente con respecto al tiempo. Esto significa que, en el caso más simple, la corriente de conmutación puede determinarse midiendo la caída de tensión a través de la resistencia de referencia colocada en serie con la muestra ($V = R \cdot I$) y, posteriormente, se integra para obtener la carga de polarización ($Q = \int I dt$). Por lo general, este método únicamente es práctico para corrientes en el rango de mA, mientras que para corrientes más bajas se necesitan algunos sistemas de amplificación adicionales [7, 36].

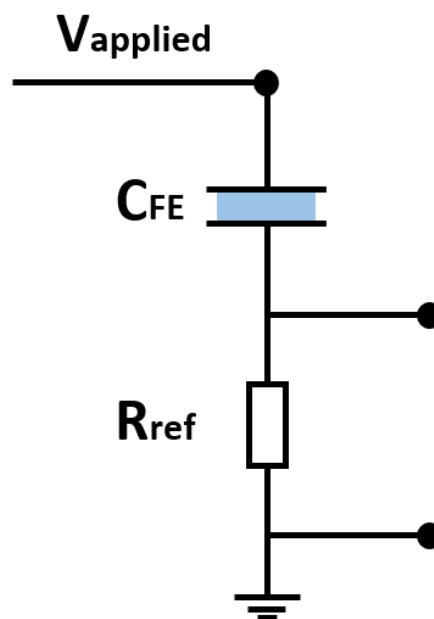


FIGURA 4.16: Método *shunt*

Con este método aparecen dificultades similares a las del circuito Sawyer-Tower. El valor de la resistencia elegido sigue dependiendo de la capacitancia de la muestra, aunque es más fácil obtener resistencias cuyo valor sea preciso. El valor de la resistencia elegido también depende de la frecuencia de la señal de excitación: la caída de tensión aumenta con el aumento de la frecuencia [7, 36]. Al aumentar la frecuencia, la resistencia que ofrece la muestra al paso de la corriente disminuye, mientras que la resistencia de referencia permanece constante y va siendo cada vez más grande en comparación con la de la muestra; por lo que la caída de tensión en ella aumenta.

No se debe olvidar que en este método también están las capacidades parásitas del cable y la capacidad de entrada del instrumento de medida de la tensión en paralelo con la resistencia de referencia.

4.2.3. *Virtual ground circuit*

En el sistema de medida denominado *Virtual ground*, el condensador sensor C_S es reemplazado por un amplificador operacional que, a su vez, forma parte de un circuito de medida completo. Como se puede observar en la 4.17, el método de tierra virtual utiliza un amplificador operacional como convertor de corriente a tensión (amplificador de transimpedancia). Para medir la corriente que circula a través de la muestra, se coloca una resistencia conocida de alta precisión en el lazo de realimentación. Dicha resistencia conecta la salida del amplificador operacional con la entrada inversora del mismo, mientras que la entrada no inversora se conecta a tierra. De esta forma, al haber realimentación negativa, la diferencia de tensión existente entre ambas entradas (in_+ e in_-) es idealmente 0 V y, en realidad, de unos pocos μV [7]. Por lo tanto, este método se denomina tierra virtual porque la entrada inversora (el condensador ferroeléctrico) está a 0 V sin existir conexión física que lo conecte a tierra.

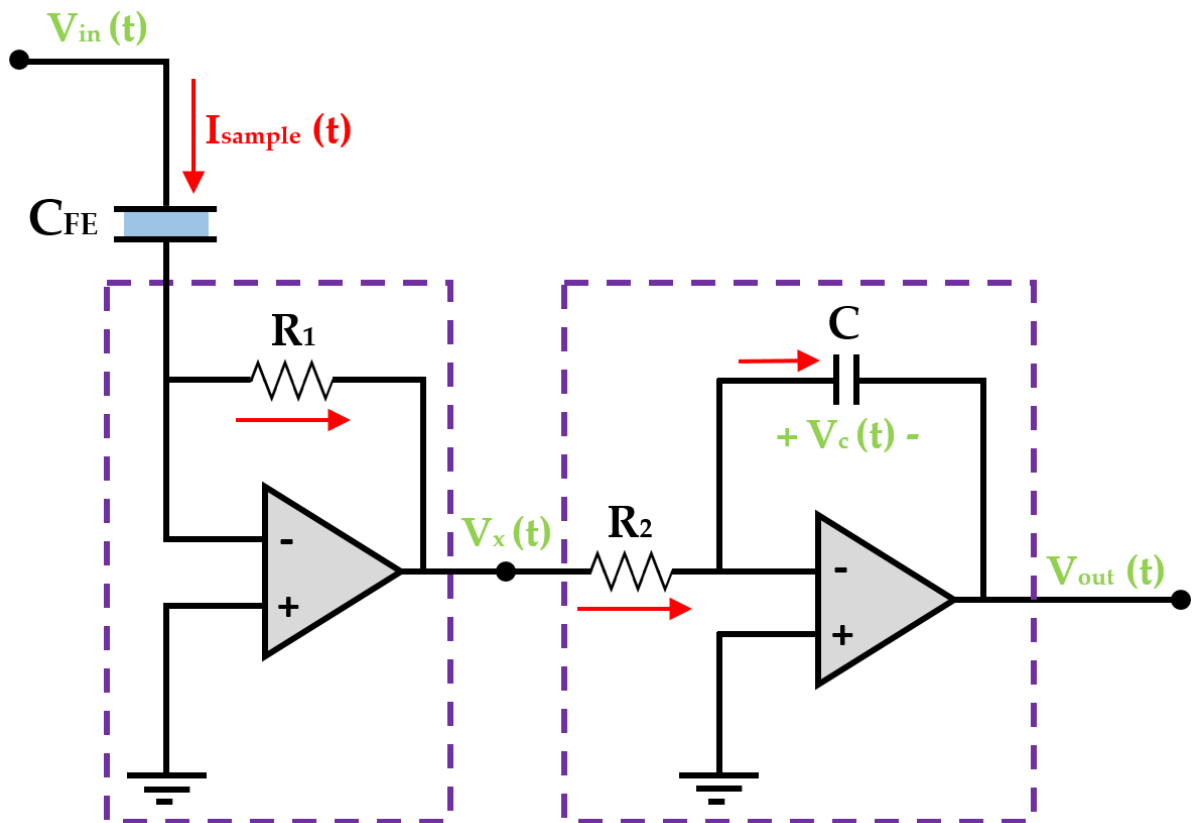


FIGURA 4.17: Método *Virtual ground*. El circuito está formado por la muestra y por dos etapas en cascada: la etapa 1 se compone de un amplificador inversor de transimpedancia y la etapa 2 es un integrador inversor.

Tras la etapa amplificadora de transimpedancia, se conecta en cascada una etapa más, que también se compone de un amplificador operacional. La única diferencia existente entre ambas etapas es que en la nueva etapa se sustituye la resistencia del lazo de realimentación por un condensador de valor conocido. Se trata de una etapa en configuración integradora cuya finalidad es recoger toda la carga Q_{FE} que fluye a través de la muestra en el condensador de valor conocido (C) tras aplicar la señal de

entrada. Es decir, en esta etapa se integra la corriente que fluye a través de la muestra para obtener la carga y así poder representar el bucle $P - E$. Como la impedancia de entrada del amplificador de transimpedancia es elevada, la corriente que fluye a través de C_{FE} es transferida directamente al circuito integrador a través de la resistencia de realimentación R_1 . La tensión generada en la salida del integrador es proporcional a la carga, lo cual se demuestra a continuación en el desarrollo del circuito de medida.

De la primera etapa se puede obtener una ecuación que relaciona la corriente que fluye a través de la muestra con la tensión a la salida de dicha etapa:

$$V_X(t) = -I_{sample}(t) \cdot R_1 \quad (4.8)$$

Por otro lado, de la segunda etapa se extraen dos ecuaciones más:

$$I_{sample}(t) = \frac{V_X(t)}{R_2} \quad (4.9)$$

$$V_C(t) = \frac{1}{C} \int I_{sample}(t) dt \quad (4.10)$$

Sustituyendo la ecuación 4.9 en la ecuación 4.10 se tiene que:

$$V_C(t) = \frac{1}{C} \int \frac{V_X(t)}{R_2} dt \quad (4.11)$$

Como $V_{out}(t) = -V_C(t)$, se obtiene una expresión que relaciona las tensiones a la entrada y a la salida de la segunda etapa:

$$V_{out} = -\frac{1}{R_2 \cdot C} \int V_X(t) dt \quad (4.12)$$

El valor de la tensión $V_X(t)$ se conoce de la expresión procedente de la primera etapa. Así pues, sustituyendo la ecuación 4.8 en la ecuación 4.12, se obtiene finalmente que:

$$V_{out} = -\frac{1}{R_2 \cdot C} \int V_X(t) dt = -\frac{1}{R_2 \cdot C} \int -I_{sample}(t) \cdot R_1 dt = \frac{R_1}{R_2 \cdot C} \cdot Q_{FE} \quad (4.13)$$

$$V_{out} = \frac{R_1}{R_2 \cdot C} \cdot Q_{FE} \quad (4.14)$$

En la ecuación 4.14 se puede observar que si se mide la tensión de salida del circuito *Virtual Ground*, se obtiene una tensión proporcional a la carga. Como los valores de R_1 ,

R_2 y C son conocidos, fácilmente se puede despejar la carga. Una vez se tiene la carga, la polarización \mathbf{P} se obtiene mediante la aproximación deducida en la ecuación 4.4:

$$\mathbf{D} = \frac{Q_{FE}}{S_{FE}} \simeq \mathbf{P} \quad (4.15)$$

Una de las muchas ventajas del sistema de medida de tierra virtual frente al circuito Sawyer-Tower tiene que ver con las capacidades parásitas. El método *Virtual Ground* minimiza el efecto de las capacidades parásitas inherentes al circuito de medida. En el método Sawyer-Tower, la capacidad parásita está en paralelo con el condensador sensor, mientras que en el método de tierra virtual está conectada entre la entrada inversora del amplificador operacional y tierra. Esta capacidad parásita se representa en la figura 4.18.

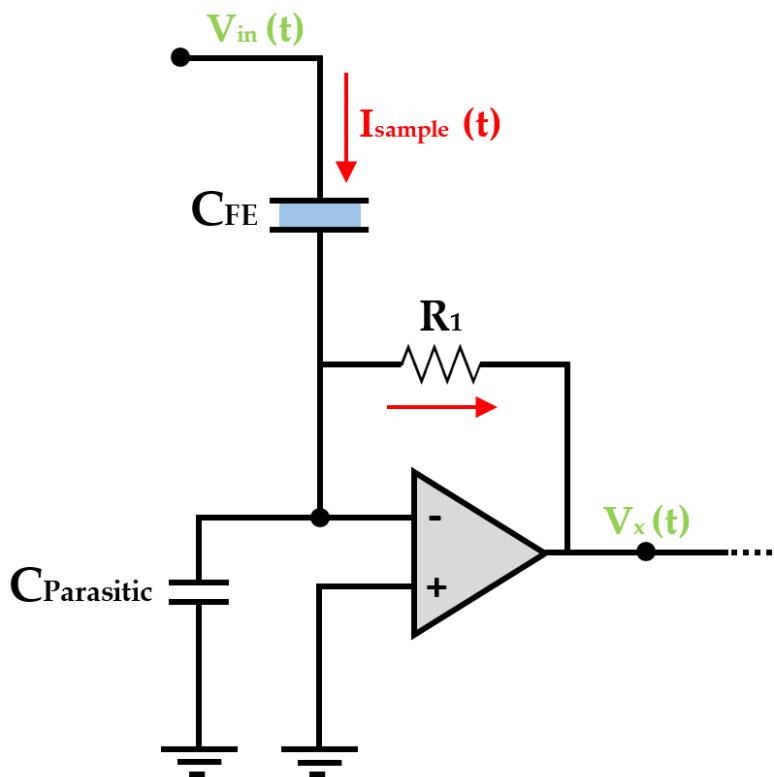


FIGURA 4.18: Capacidades parásitas en el circuito de tierra virtual.

Gracias a la realimentación negativa de la primera etapa, aunque la capacitancia parásita esté “físicamente” conectada en ese lugar, es eléctricamente ineficaz porque los dos extremos del condensador $C_{Parasitic}$ están conectados al mismo potencial: a tierra. De esta forma, el nodo correspondiente a la entrada inversora nunca adquiere un potencial mayor de 0 V y, por lo tanto, la acumulación de carga en $C_{Parasitic}$ también es cero. En el caso de que se desee medir condensadores ferroeléctricos pequeños, en los que su capacidad sea comparable con las capacidades parásitas, este método es muy útil. Sin embargo, en el circuito Sawyer-Tower el error introducido por las capacidades parásitas puede ser significativo si C_S no es lo suficientemente grande comparado con $C_{Parasitic}$.

Por otro lado, con el circuito de tierra virtual, la muestra ferroeléctrica nunca se somete a la tensión de retorno (*back voltage*) existente en el método Sawyer-Tower. Esto es debido a que el extremo de la muestra en el que se realiza la medida está conectado a la entrada inversora del amplificador de transimpedancia, que a su vez está virtualmente conectada a tierra [34]. Además, al no haber *back voltage*, toda la tensión de entrada se aplica a la muestra; al contrario que en el circuito Sawyer-Tower que parte de la tensión de entrada se aplica al condensador sensor C_S . Esto supone una ventaja porque permite tener mayor control sobre la tensión que realmente se aplica a la muestra.

Todas estas características en conjunto hacen que el método *virtual ground* permita la máxima precisión en las medidas ferroeléctricas. No obstante, también se debe tener en cuenta la estabilidad, el ancho de banda y el desplazamiento de fase del amplificador operacional [7].

En primer lugar, se debe realizar una estimación del rango de la magnitud de los parámetros relevantes para determinar los requisitos del amplificador. Los parámetros relevantes son carga, corriente, tensión aplicada, frecuencia y relación señal a ruido. La carga de polarización total está determinada por la geometría del condensador ferroeléctrico, el material y la tensión aplicada. La magnitud del flujo de corriente I durante una inversión de polarización (conmutación) en un condensador ferroeléctrico puede calcularse mediante la ecuación 4.16, donde S_{FE} es el área del condensador ferroeléctrico, P es la polarización del material, V es la tensión aplicada y dV/dt describe el *slew rate* de la forma de la señal que se aplica (por ejemplo una señal triangular, que es una señal típica para registrar el ciclo de histéresis) [7]:

$$Q_{FE} = D \cdot S_{FE} \simeq P \cdot S_{FE} \Rightarrow I = \frac{dQ}{dt} = S_{FE} \cdot \frac{dP}{dV} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (4.16)$$

Además de la magnitud de la corriente, se necesita conocer su ancho de banda aproximado, ya que el espectro determina los requisitos del ancho de banda del amplificador y la información del espectro puede ayudar a seleccionar el tipo de amplificador más adecuado para cada propósito. En la figura 4.19 se representan dos gráficas que muestran un ejemplo concreto de una señal de entrada aplicada a un material ferroeléctrico. Atendiendo a la gráfica de la derecha, se puede observar que el espectro de la corriente presenta muchos más armónicos de orden superior que el espectro de la señal de entrada. Estos armónicos de orden superior dependen de la forma del bucle de histéresis y presentan un ancho de banda de 30 a 50 veces mayor que la frecuencia base de la señal de excitación. El espectro es dependiente de la forma del bucle de histéresis: un bucle muy rectangular requiere más ancho de banda que un bucle más inclinado. Un amplificador que ofrezca menos ancho de banda del requerido causará un aumento del voltaje coercitivo debido al desplazamiento de fase entre la entrada y la salida. Por lo tanto, es muy importante separar este error de medida de la dependencia de la tensión coercitiva con respecto a la frecuencia inherente de por sí al material [7].

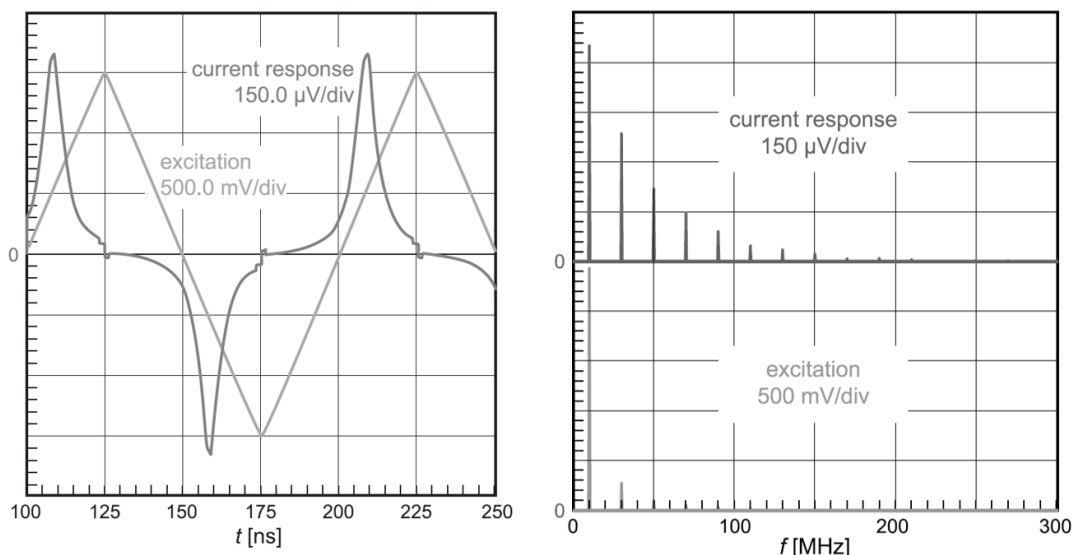


FIGURA 4.19: Ejemplo de la importancia de la estimación del ancho de banda. En la figura de la izquierda se representa la señal de excitación y la respuesta de la corriente en la medida del bucle de histéresis. En la figura de la derecha se representa el espectro en frecuencia de la corriente (gráfico superior) y de la tensión aplicada (gráfico inferior) [7].

Por otro lado, la ganancia del amplificador de transimpedancia de la primera etapa del circuito de la figura 4.17 depende de la resistencia de realimentación (R_1). Cuanto mayor sea el valor de la resistencia, y por tanto el valor de la ganancia, es más probable que se introduzca una gran cantidad de ruido en la salida: la generación de ruido puede ser significativa. Aunque la integración de la carga elimina parte de este problema, a menudo se necesita colocar un condensador adicional en el bucle de realimentación en paralelo con la resistencia R_1 . Este nuevo condensador (C_f) actúa como filtro paso bajo para eliminar parte del ruido de alta frecuencia que, a menudo, está presente. El valor de C_f depende también de la resistencia R_1 (de la ganancia). Por lo general, la constante de tiempo de este filtro $\tau_F = R_1 \cdot C_f$ debe ajustarse al menos a dos órdenes de magnitud menores que el período de la señal aplicada, es decir, que la frecuencia de corte del filtro sea 100 veces mayor que la frecuencia de trabajo (la de la señal de entrada). Un valor demasiado grande de C_f puede llevar a un desplazamiento de fase espurio en la forma de onda de la corriente, lo que conduce a un bucle $P - E$ aparentemente con pérdidas [4].

4.2.4. PUND: *Positive Up - Negative Down*

Es importante destacar que las medidas eléctricas de los bucles de histéresis únicamente permiten determinar una cantidad de carga conmutada, Q [6]:

$$Q = 2P_r A + \sigma E A t \quad (4.17)$$

Siendo P_r la polarización remanente, A el área superficial del condensador, σ la conductividad eléctrica, E el campo eléctrico aplicado y t el tiempo de medida. Para un

dieléctrico lineal no ferroeléctrico Q no es cero, sino que viene dado por $Q = \sigma EAt$. Sin embargo, si se tiene un condensador de placas plano-paralelas formado por un dieléctrico perfecto, se puede decir que $Q = 2P_r A$ [37]. El problema está en que esto no es correcto para un dieléctrico real en el que las pérdidas dieléctricas son proporcionales a la conductividad y pueden contribuir de forma significativa a la polarización aparente del ciclo de histéresis [6]. De ahí que haya que tener en cuenta al completo la ecuación 4.17. En el caso de las muestras medidas a lo largo de las prácticas, muchas de ellas son, precisamente, estructuras MIM muy conductoras.

Los resultados de la medida del bucle de polarización ferroeléctrica se malinterpretan con demasiada frecuencia debido a la presencia de defectos tales como corrientes de fuga que pueden alterar las medidas [6]. Hay varias opciones disponibles para distinguir la conmutación ferroeléctrica. Existen algunas técnicas basadas también en la medida de la corriente para la detección de ferroelectricidad a escala nanométrica, que sirven para solventar algunas de las limitaciones del circuito Sawyer-Tower o del circuito de tierra virtual. Por ejemplo, la técnica denominada como PUND (*Positive Up - Negative Down*) permite una determinación más precisa de la polarización remanente (P_r) de películas delgadas que presentan fugas. Se trata de realizar un *test* que consiste en aplicar una secuencia concreta de pulsos eléctricos [2].

La conmutación ferroeléctrica se caracteriza por la presencia de una corriente de desplazamiento I_F debida al movimiento de los dipolos dieléctricos bajo la acción de un campo eléctrico. La medida del pico de corriente debido a la conmutación de la polarización es, a menudo, una prueba que determina la existencia de ferroelectricidad. Sin embargo, tal pico puede ser ocultado por otras contribuciones a la corriente medida: la corriente de desplazamiento puramente dieléctrica I_D (que surge de la variación de la tensión aplicada con respecto al tiempo y que es proporcional a la capacitancia total del sistema: $I_D = C \cdot \frac{\partial V}{\partial t}$) y la corriente de fuga I_L (que puede surgir de cualquier mecanismo de transporte activo dentro de la capa). La amplitud de I_D depende directamente de la capacidad total del sistema de medida, por lo que se debe tener especial precaución a la hora de escoger un método u otro. Además, en el caso de películas muy delgadas, la presencia de I_L es inevitable debido a la corriente túnel [38].

En definitiva, las contribuciones parásitas a la corriente total medida pueden llegar a ser una parte importante no despreciable respecto de la señal total, e incluso pueden llegar a ser de varios órdenes de magnitud superior a la corriente puramente debida al desplazamiento ferroeléctrico I_L . En estos casos, especialmente cuando las corrientes parásitas son demasiado grandes, la técnica PUND resulta ser muy útil para separar las diferentes componentes de la respuesta eléctrica de un dispositivo ferroeléctrico. La corriente total medida es una suma de todas las contribuciones a la corriente [38]:

$$I = I_F + I_D + I_L \quad (4.18)$$

La técnica PUND se basa en utilizar una señal *test* con forma de onda específica (secuencia de cinco pulsos) que se aplica a la muestra cuyo objetivo es el de eliminar del bucle de histéresis los efectos debidos a las contribuciones de las corrientes I_L e I_D . Si esto se logra, en el bucle $P - E$ únicamente se observaría el efecto debido a la corriente de conmutación causada por la inversión de polarización I_F . La señal *test* aplicada a fin de lograr estos propósitos, se representa en la figura 4.20.

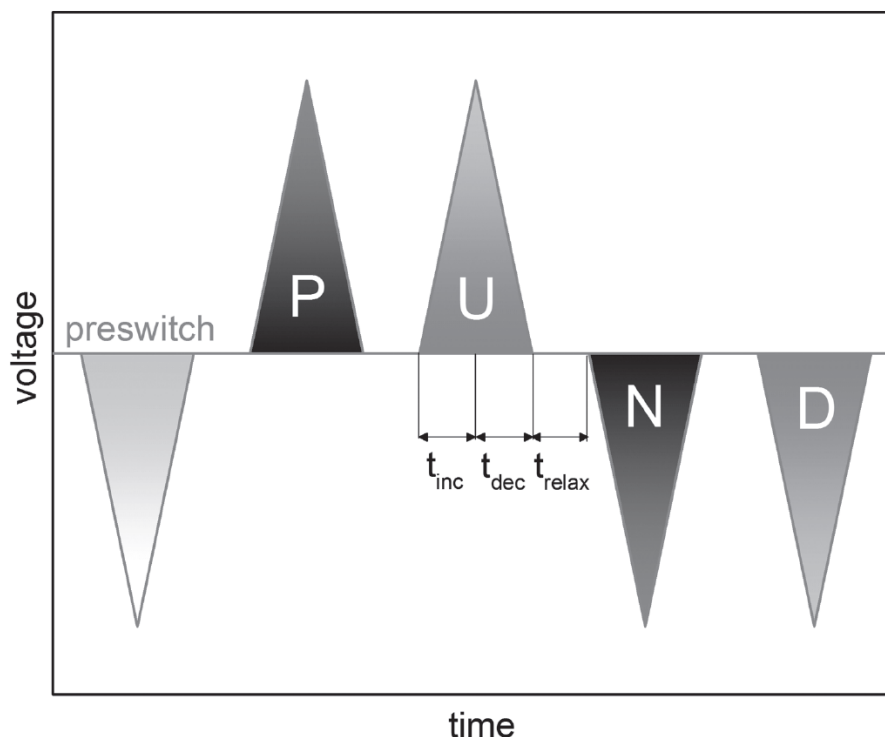


FIGURA 4.20: Secuencia de pulsos eléctricos aplicados en la técnica PUND. Se aplica un primer pulso de pre-conmutación y después se aplican consecutivamente dos series de pulsos dobles caracterizados por su tiempo de subida (t_{inc}), su tiempo de bajada (t_{dec}) y teniendo en cuenta el tiempo de relajación (t_{relax}) entre pulsos positivos y negativos [38].

El hecho de que se aplique esa señal y no otra tiene su explicación. En primer lugar, se aplica un primer pulso de tensión para forzar, en la medida de lo posible, que todos los dipolos de los dominios ferroeléctricos se orienten en la misma dirección. Este pulso es denominado *preswitch* [38]. Si no se ejecutase este pulso, la polarización podría empezar en cualquier parte del bucle. Los otros cuatro pulsos conducen la muestra a un estado de polarización y retienen este estado durante la duración del pulso. El intervalo de tiempo entre los diferentes pulsos debe ser suficiente para eliminar la componente no-remanente antes de realizar cada medida (relajación de la muestra) [6].

A continuación, se aplica una serie de dos pulsos de tensión consecutivos y de signo opuesto al pulso de *preswitch*. Estos dos primeros pulsos se denominan **P** y **U** que son las siglas de *Positive Up*. Tras aplicar el pulso **P** se mide la corriente que fluye a través de la muestra. En este caso, durante el tiempo que dura el primer pulso, todos los mecanismos activos aportarán su contribución a la corriente medida. Es decir, la corriente medida tras el pulso **P** será [38]:

$$I_P = I_F + I_D + I_L \quad (4.19)$$

Posteriormente se aplica el segundo pulso de tensión de la misma polaridad, el pulso **U**, y se vuelve a medir la corriente que fluye a través de la muestra. En este

caso, como ya se han conmutado todos los dipolos en el pulso **P**, únicamente I_D e I_L contribuyen a la corriente medida tras el pulso **U** [38]:

$$I_U = I_D + I_L \quad (4.20)$$

Una vez se tienen medidas las corrientes tras los dos primeros pulsos positivos, si se resta la corriente I_U de la corriente I_P , solo permanece la contribución de I_F (con la excepción de los pocos dipolos que puedan haber vuelto a su orientación original). Así es cómo la técnica PUND logra separar las diferentes componentes de la respuesta eléctrica de un dispositivo ferroeléctrico, ya que al final se tiene que [38]:

$$I_F = I_P + I_U \quad (4.21)$$

Los otros dos pulsos aplicados, el pulso **N** y el pulso **D** (Negative Down) realizan la misma función pero con la polarización opuesta.

Aunque la señal triangular sea la señal más común en la medida de la ferroelectricidad, en el capítulo 9 del libro [6] se explica también la técnica PUND pero utilizando una secuencia de cinco pulsos cuadrados.

Con el fin de determinar con precisión los valores de la polarización remanente (P_r) de películas delgadas de ZrO_2 , *Bo-Ting Lin, Yu-Wei Lu* y colegas, redactaron el artículo [2] en el que indican que emplearon la técnica PUND para evaluar las corrientes de fuga. La secuencia de los pulsos eléctricos que aplicaron se muestra en la figura 4.21 y los resultados que obtuvieron se pueden ver en la figura 4.22.

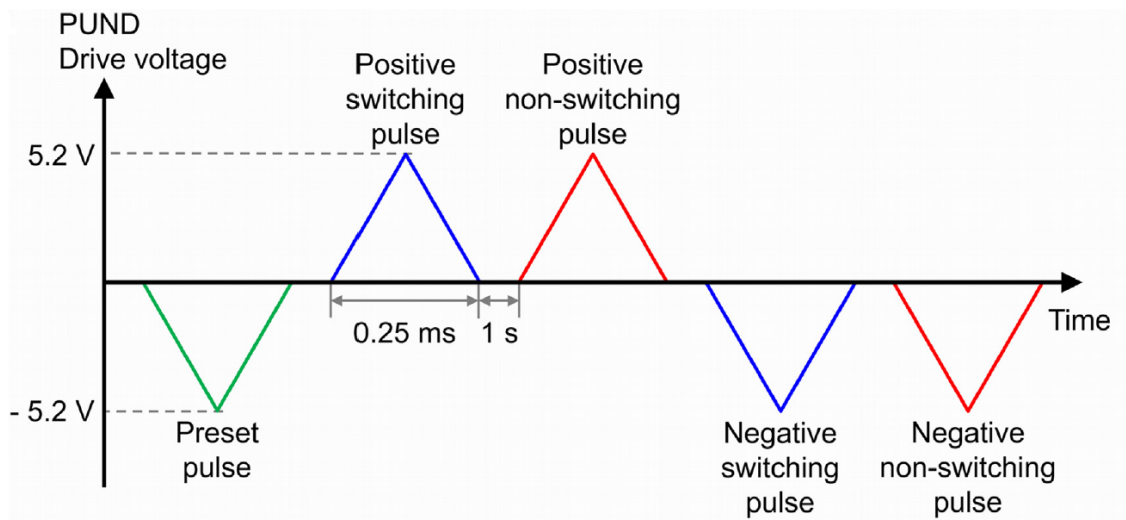


FIGURA 4.21: Señal que aplicaron en las pruebas [2].

La señal aplicada queda caracterizada por tres parámetros: el voltaje aplicado (cuya amplitud es idéntica para cada uno de los cinco pulsos), la duración de los pulsos (en este caso 25 ms) y el intervalo de tiempo entre pulsos consecutivos.

En la figura 4.22 se observa que la técnica funciona. El trazado en color azul representa las medidas realizadas cuando todos los factores contribuyen a la corriente ($I_P = I_F + I_D + I_L$). El trazado en color rojo representa las medidas realizadas tras el pulso **U**, cuando la polarización ya ha sido conmutada por el pulso **P** y, por lo tanto, la contribución a la corriente únicamente es de $I_U = I_D + I_L$. Finalmente, el trazado en color negro representa la resta de los valores de polarización obtenidos en ambos pulsos ($I_F = I_P + I_U$), es decir, únicamente permanece la contribución de la componente debida a la corriente de desplazamiento I_F causada por el movimiento de los dipolos dieléctricos bajo la acción del campo eléctrico. La carga medida a partir de los pulsos que no conmutan la orientación de los dipolos, lo atribuyeron a las componentes resistivas y capacitivas presentes en las películas delgadas de ZrO_2 .

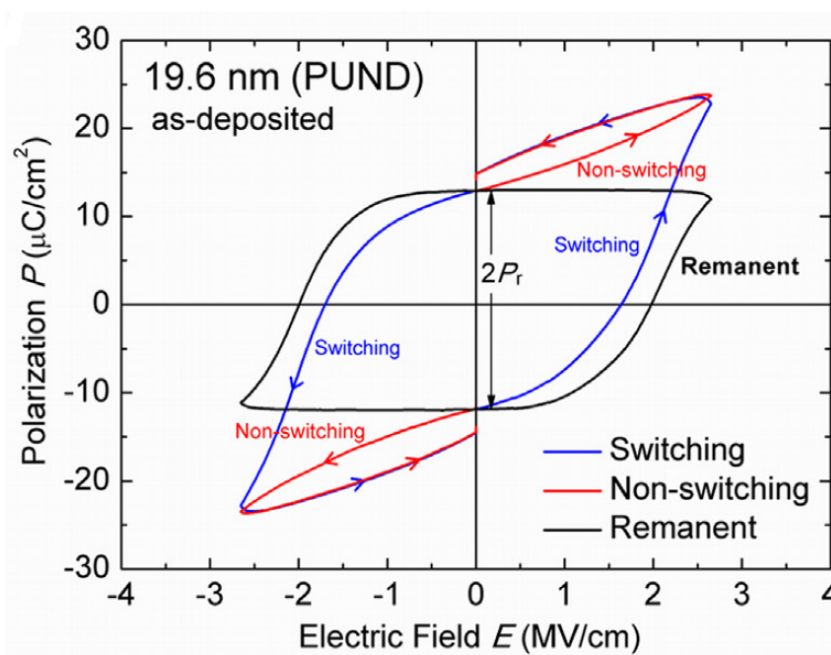


FIGURA 4.22: Resultados que obtuvieron [2].

A veces puede resultar interesante obtener medio bucle de histéresis en vez del bucle completo. Para ello, no hace falta aplicar al completo la señal representada en la figura 4.20. Basta con aplicar el pulso *preswitch* y los dos pulsos **P** y **U**, en caso de que se desee representar el bucle del lado positivo. En este caso, se obtiene el *half loop* representado en la figura 4.23.

Muchas veces, el bucle de histéresis no se cierra sobre sí mismo, sino que se detiene en una zona diferente a la que comenzó tras aplicar el pulso de *preswitch* (ver figura 4.24). Esta separación, denominada *gap* sigue produciéndose incluso si se tiene un condensador perfecto sin fugas. Se desconoce la causa de este *gap*, pero es real y está directamente relacionado con los resultados medidos en las pruebas que emplean la técnica PUND. Es la pesadilla de los diseñadores de memorias FRAM, ya que deben lidiar con su presencia durante las operaciones de lectura [39].

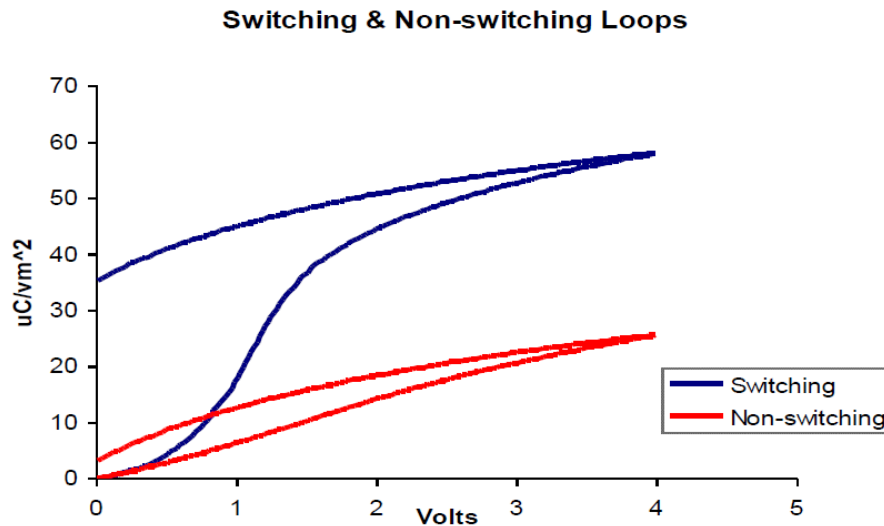


FIGURA 4.23: Representación de un *half loop* utilizando la técnica PUND [39].

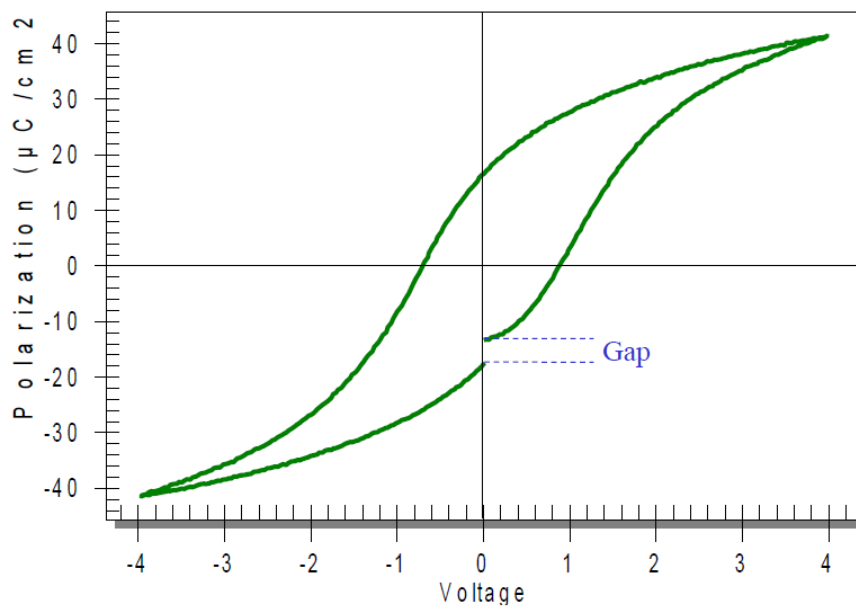


FIGURA 4.24: El problema del *gap* [39].

En definitiva, la técnica PUND es muy prometedora ya que ofrece los mejores resultados. Sin embargo, la reducción de los *test* PUND a escala nanométrica se enfrenta al difícil obstáculo de la relación señal a ruido. Las contribuciones extrínsecas a la corriente (corriente de desplazamiento debido a capacidades parásitas del sistema de medida: muestra, puntas, sondas, etc) no se escalan de la misma forma que las contribuciones intrínsecas (corriente de conmutación). Esto significa que en el caso de muestras ferroeléctricas, incluso en ausencia de corriente de fuga I_L , la amplitud de I_F será sumamente pequeña en la nanoescala y tenderá a ser oculta por I_D [38].

Capítulo 5

Resultados obtenidos

Los dieléctricos, por lo general, exhiben una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico aplicado. Sin embargo, para algunos dieléctricos, denominados **ferroeléctricos**, la relación entre polarización y campo eléctrico aplicado no es lineal y exhibe fenómenos de **histéresis** (figura 5.1). Como se ha explicado anteriormente, la característica primordial que indica la ferroelectricidad de un material dado es la existencia de polarización espontánea y de un bucle de histéresis ferroeléctrica, en el que la polarización \mathbf{P} puede ser conmutada mediante un campo eléctrico externo \mathbf{E} . Por lo tanto, si el bucle de histéresis es una **condición necesaria** en los materiales ferroeléctricos, su medida es un método importante para caracterizar las propiedades ferroeléctricas. Esto es precisamente lo que se ha tenido en cuenta a la hora de interpretar los resultados, que el bucle de histéresis obtenido sea adecuado.

Este capítulo se divide en tres apartados. En el primer apartado se incluyen los resultados obtenidos de algunas de las muestras medidas que mejores resultados han aportado; mientras que en el segundo apartado se exponen resultados de las muestras que han tenido un comportamiento diferente. En el último apartado, las conclusiones.

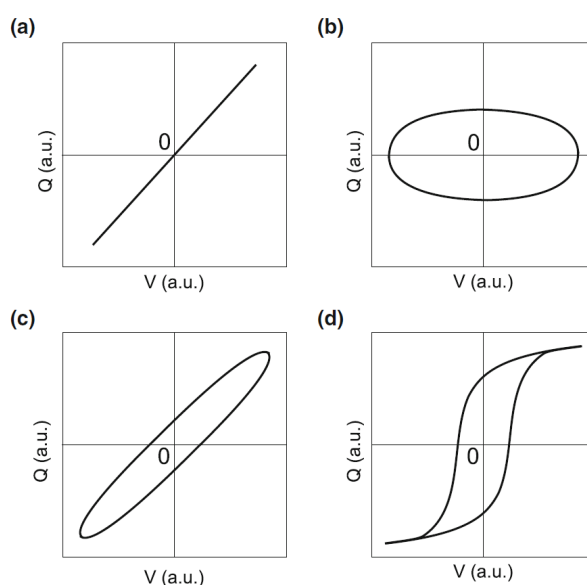


FIGURA 5.1: Respuesta esquemática de la carga en función de la tensión (en unidades arbitrarias) de (a) un condensador lineal; (b) una resistencia; (c) un condensador con pérdidas y (d) un ferroeléctrico [4].

Con el objetivo de poder contrastar resultados, se ha decidido medir todas las muestras con la misma señal de excitación. Esta señal es una señal triangular con un *duty cycle* del 50 % y una frecuencia de 10 Hz. La amplitud de la señal de entrada varía de unas muestras a otras, en función de los requerimientos de la muestra concreta que se esté analizando.

Todas las muestras se han caracterizado utilizando el circuito Sawyer-Tower explicado detalladamente en el capítulo 4.

Se han utilizado los mismos equipos en todas las muestras y se han medido todas ellas en las mismas condiciones. Además, el procedimiento llevado a cabo ha sido el mismo. Se realiza un barrido en el valor del condensador de referencia o condensador sensor C_S con la ayuda de la caja de capacidades descrita en el capítulo 3. Ya se ha explicado la importancia de escoger un valor adecuado para C_S . Se realizan varios *test* de medida para cada muestra, de forma que en cada *test* se tiene un único valor de capacidad de referencia y tres valores diferentes de amplitud de la señal de entrada. Se aplican tres valores diferentes de la señal de entrada porque esto permite poder realizar un gráfico en el que se representa una comparativa del bucle de histéresis en los tres casos, con el objetivo de visualizar la evolución de la tensión coercitiva. Un ejemplo del gráfico que compara el bucle de histéresis obtenido para las tres amplitudes se representa en la figura 5.2b.

Los resultados se muestran en gráficos cuyos ejes representan la carga almacenada en función de la tensión aplicada a la muestra: $Q_{sense} - V_{sample}$, que es lo mismo que el bucle $Q_{FE} - V_{FE}$ explicado en el capítulo 4.

5.1. Resultados favorables

LOTE 24: Titanato de estroncio (SrTiO_3)

El lote 24 se compone de un total de tres muestras: K3882 con 29.5 nm, K3908 con 22.2 nm y K3915 con 23.94 nm. Todas las muestras presentan una estructura MIM, siendo el sustrato de TiN , el dieléctrico de titanato de estroncio y los puntos circulares del electrodo superior de platino (Pt).

El titanato de estroncio (STO) es un material con estructura cristalina de la forma ABO_3 perteneciente al grupo de las perovskitas cuyas características fundamentales están explicadas en el apartado 2.3.1.1. Durante la última década, el STO ha sido un material muy prometedor para investigaciones fundamentales sobre ferroelectricidad debido a su amplia gama de aplicaciones en memorias dinámicas de acceso aleatorio de alta densidad o en memorias no volátiles, entre otras.

Por lo tanto, los resultados favorables obtenidos de esta muestra eran de esperar. En las figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5 se representan algunos de los resultados obtenidos de la muestra K3882. En este caso las amplitudes de la señal de entrada que se aplicaron fueron $1V_{pp}$, $3V_{pp}$ y $5V_{pp}$. En los gráficos de la izquierda (5.2a, 5.3a, 5.4a y 5.5a) se representa el bucle de histéresis para un valor de C_S dado y para un único valor de amplitud de la señal de entrada ($5V_{pp}$). Estos datos se pueden observar en la leyenda superior de cada gráfico. En los gráficos de la derecha (5.2b, 5.3b, 5.4b y 5.5b) se representa el bucle de

histéresis para el mismo valor de C_S y para los tres valores de amplitud de la señal de entrada, siendo el color negro la mayor amplitud aplicada y el color naranja la menor.

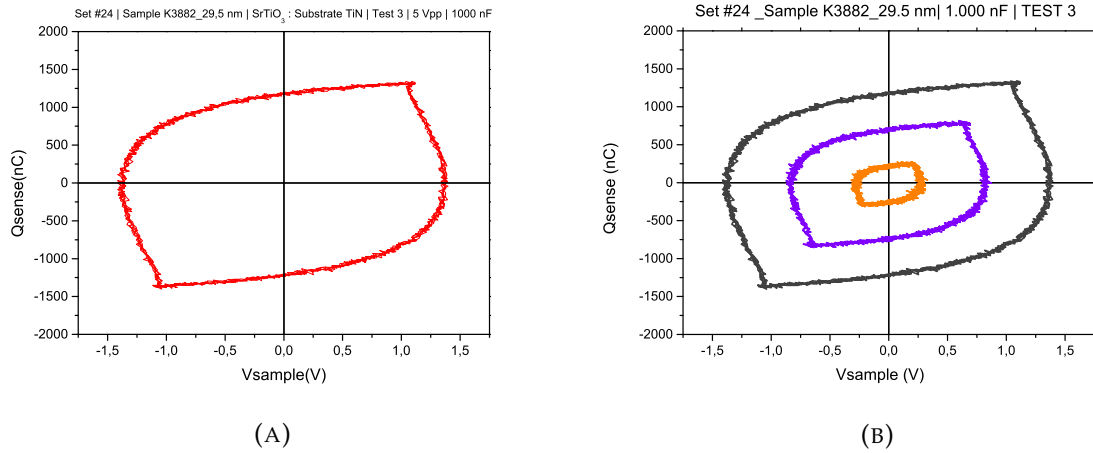


FIGURA 5.2: Muestra K3882, $C_S = 1000$ nF

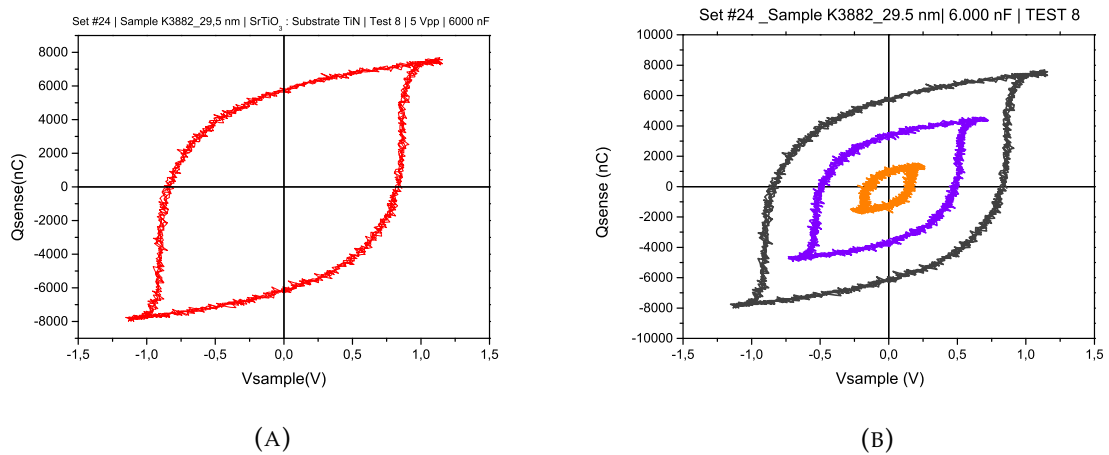


FIGURA 5.3: Muestra K3882, $C_S = 6000$ nF

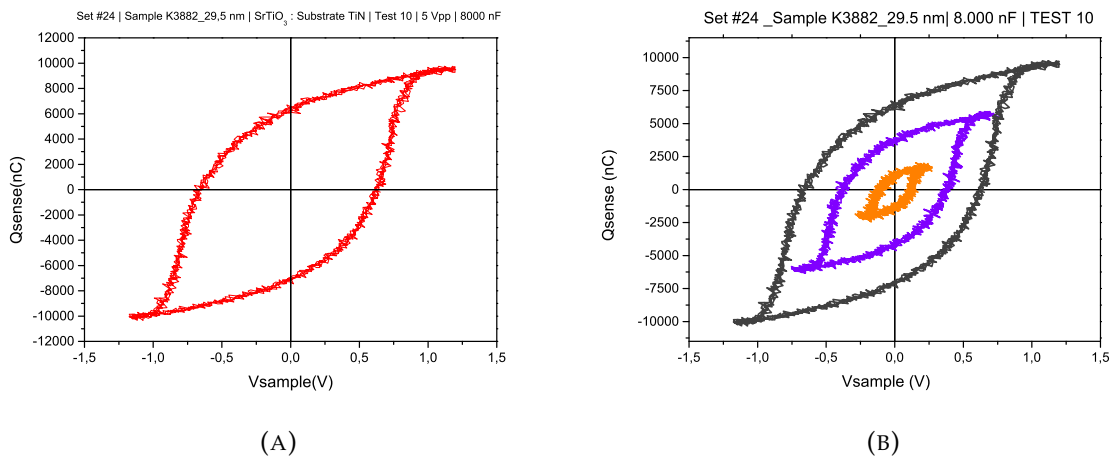
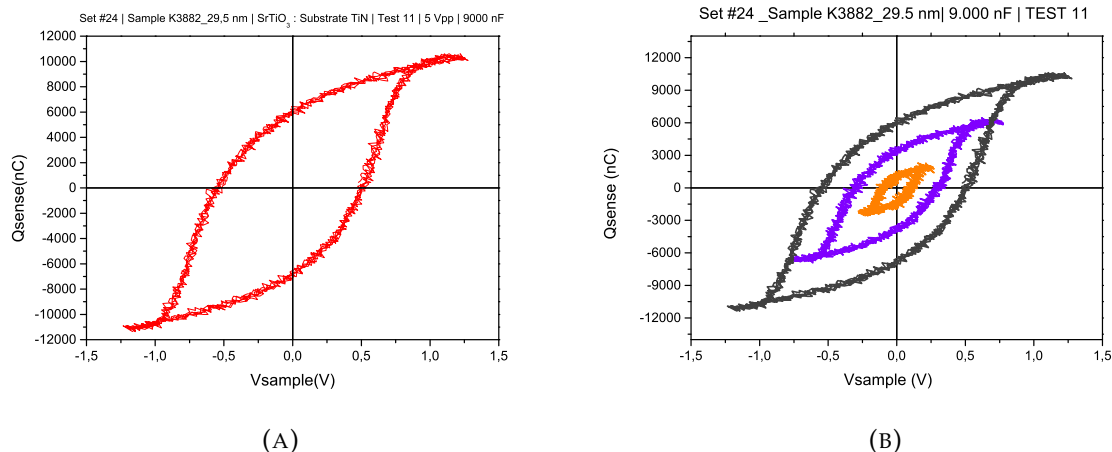
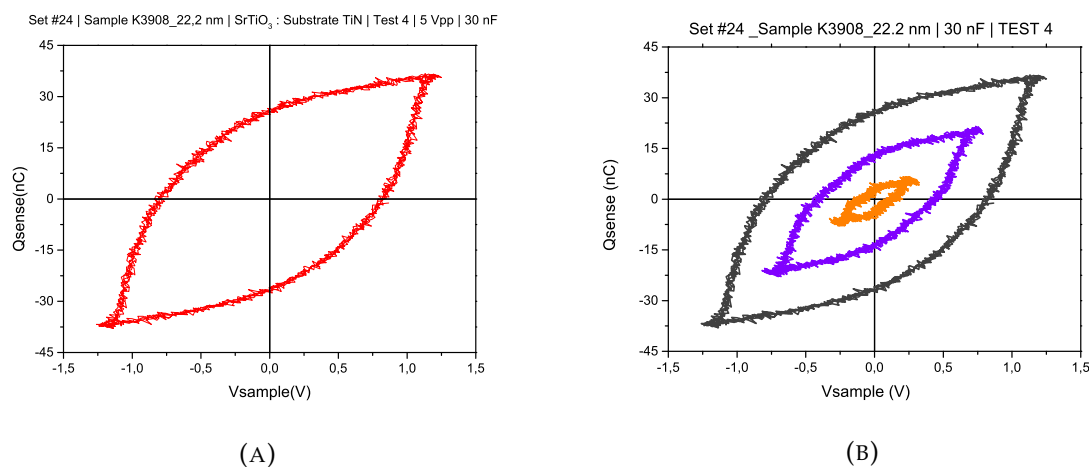


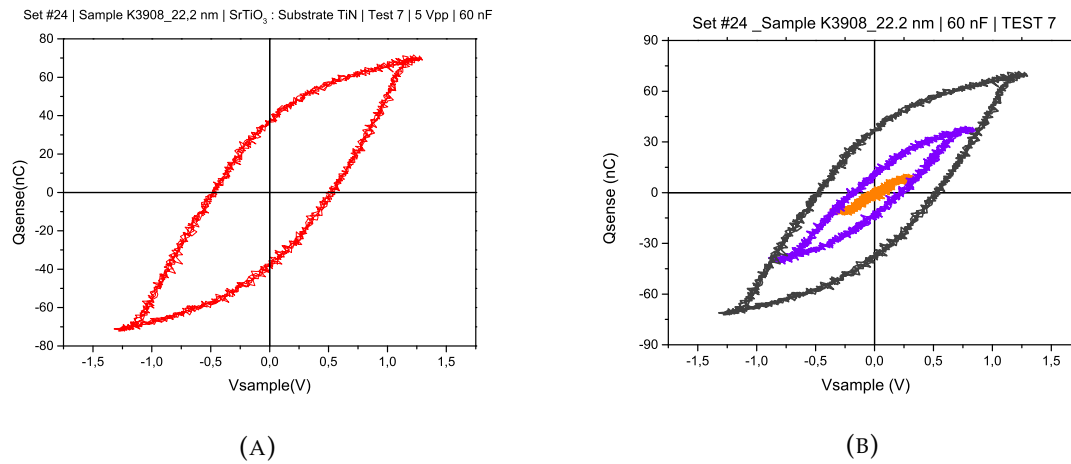
FIGURA 5.4: Muestra K3882, $C_S = 8000$ nF

FIGURA 5.5: Muestra K3882, $C_S = 9000$ nF

A la vista de los resultados obtenidos, se puede observar la clara evolución del bucle de histéresis conforme se va aumentando el valor de C_S . Puesto que C_S está en serie con la muestra, la tensión que cae en la muestra depende, precisamente, del valor de C_S . Si $C_S \ll C_{FE} \Rightarrow Z_S \gg Z_{FE} \Rightarrow V_{FE} \ll V_S$. Es decir, lo que se pretende es que prácticamente toda la tensión caiga sobre la muestra y la tensión restante que cae sobre el condensador sensor, se pretende que sea pequeña pero suficiente para poder ser medida. Un valor de C_S pequeño impide que la tensión aplicada caiga sobre la muestra y por eso en los primeros resultados del bucle de histéresis no se observa una saturación: porque la tensión aplicada no es suficiente para polarizar los dipolos de los dominios ferroeléctricos. Si por el contrario se va incrementando poco a poco el valor de C_S , la tensión aplicada sobre la muestra se va haciendo cada vez más grande, siendo suficiente para polarizar todos los dipolos. Aquí es donde se observa la importancia del valor del condensador de referencia, siendo el valor óptimo el valor más grande posible.

A continuación se representan los resultados obtenidos de la muestra K3908, que también es del lote 24.

FIGURA 5.6: Muestra K3908, $C_S = 30$ nF

FIGURA 5.7: Muestra K3908, $C_S = 60$ nF

Tanto la muestra K3882 como la muestra K3908 se han medido con los mismos valores de amplitud de la señal de entrada. En esta muestra también se puede observar la evolución del bucle de histéresis con el aumento del valor de C_S . Los bucles de histéresis obtenidos en las muestras K3882 y K3908 son diferentes en cuanto a la forma que presentan, pero los resultados de ambas muestras son buenos.

Algo que tienen en común estas muestras (y también el resto de las muestras) es que el valor numérico de la carga va aumentando conforme aumenta el valor numérico de C_S . Esto se puede observar en cualquiera de las figuras representadas hasta ahora. Por ejemplo, si se observan las figuras 5.6a y 5.7a se puede comprobar que el paso de $C_S = 30$ nF a $C_S = 60$ nF, hace que la carga aumente también en la misma proporción. Esto se debe a la ecuación explicada en el capítulo 4, que conviene tener presente:

$$\mathbf{D} = \frac{Q_{FE}}{S_{FE}} \simeq \frac{C_S \cdot V_S}{S_{FE}} \simeq \mathbf{P} \quad (5.1)$$

Como se puede observar en la ecuación 5.1, la carga Q_{FE} es directamente proporcional a C_S , por lo que un aumento del condensador sensor supone un aumento de la carga.

Una diferencia importante a tener en cuenta entre los resultados obtenidos de la muestra K3882 (figuras 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5) y los resultados obtenidos de la muestra K3908 (figuras 5.6 y 5.7) es el valor numérico de la carga almacenada en ambas muestras. En la muestra K3882 se alcanzan valores de carga de hasta 12 000 nC mientras que en la muestra K3908 no se pasa de los 80 nC. Estas diferencias tan grandes en el valor de la carga almacenada se deben, una vez más, a la ecuación 5.1. Como ya se ha dicho, el valor de la carga es directamente proporcional a C_S y en la muestra K3882 se han utilizado valores de C_S en torno a los 9000 nF, mientras que en la muestra K3908 se han utilizado valores de C_S en torno a los 60 nF. Por este motivo la carga es mayor en la muestra con mayor C_S . Como se ha explicado en el capítulo 4, **el valor del condensador de referencia debe elegirse mucho más grande que el valor del condensador ferroeléctrico** (que éste a su vez depende de la permitividad, del área y del espesor). El valor de C_S es, por tanto, dependiente de cada muestra aunque ambas muestras pertenezcan al mismo lote, ya que nunca habrá dos muestras exactamente iguales.

Todas las conclusiones explicadas en este lote utilizando estos resultados como ejemplo, son iguales para el resto de lotes. En todos los lotes el valor de C_S óptimo es el valor más grande posible, en todos los lotes está presente la necesidad de un C_S mucho más grande que el C_{FE} y que de ello depende la carga almacenada. Como estas explicaciones se mantienen independientemente de las muestras medidas, no se van a volver a explicar en el resto de los resultados.

LOTE 43 (parte 2): HfO_2 , ZrO_2 , $HfO_2 : ZrO_2$ y $ZrO_2 : HfO_2$

El lote 43 (parte 2) se compone de un total de doce muestras. Todas las muestras presentan una estructura $Al/Ti/dieléctrico/TiN/Ti/Si$. El dieléctrico puede ser solo de HfO_2 , solo de ZrO_2 o bien contener en la misma capa más circonio que hafnio ($ZrO_2 : HfO_2$) o bien más hafnio que circonio ($HfO_2 : ZrO_2$).

Puesto que el óxido de hafnio y el óxido de circonio son materiales muy prometedores, existen numerosas investigaciones en las que se estudia su ferroelectricidad y sus posibles aplicaciones: [40-46], por citar algunas de las investigaciones. Por ejemplo, en [44] se centraron en estudiar las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de películas delgadas de ZrO_2 únicamente y de películas delgadas de ZrO_2 con diferentes composiciones de hafnio (figura 5.8).

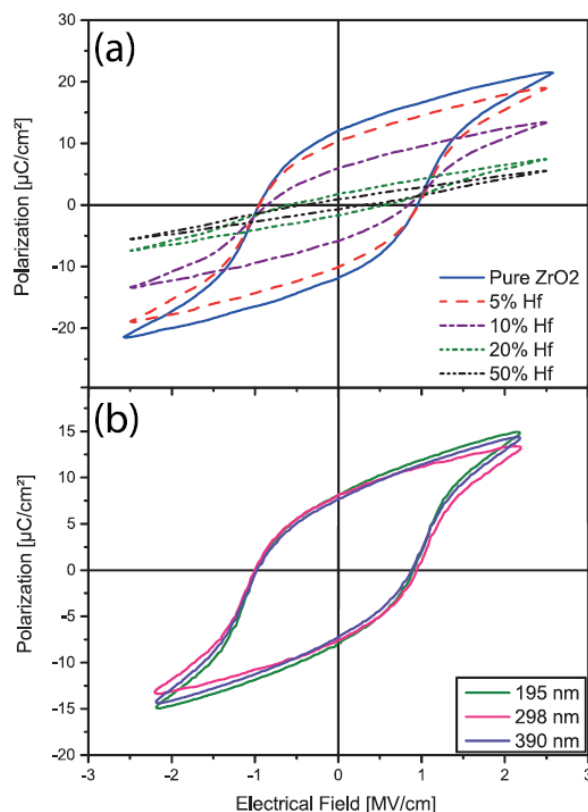


FIGURA 5.8: Curvas de histéresis ferroeléctrica para (a) láminas de ZrO_2 de 100 nm con diferentes contenidos de hafnio; (b) láminas de ZrO_2 con espesores comprendidos entre 195 nm y 390 nm [44].

Este lote resulta muy interesante porque contiene muestras fabricadas solo con ZrO_2 , solo con HfO_2 y después mezclas entre ellos. A continuación se muestran los resultados de este lote. De las doce muestras pertenecientes al lote 43, únicamente se representan resultados acerca de ocho de las doce muestras porque presentan un número de ciclos de crecimiento más claro.

En primer lugar, se representa el comportamiento ferroeléctrico del HfO_2 y del ZrO_2 individualmente. Esto se corresponde con las figuras 5.9 y 5.10. Posteriormente se representan cuatro gráficas en las que hay una relación de composición de (10 : 1). En las figuras 5.11 y 5.12 se representa una composición de $HfO_2 : ZrO_2$ (10 : 1) (más hafnio que circonio) y en las figuras 5.13 y 5.14 se representa una composición de $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 1) (más circonio que hafnio). Después, se representan dos figuras (la 5.15 y la 5.16) con una composición de $HfO_2 : ZrO_2$ (10 : 3) y $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 3), respectivamente. Finalmente, dos figuras más (la 5.17 y la 5.18) con una composición de $HfO_2 : ZrO_2$ (10 : 5) y $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 5), respectivamente.

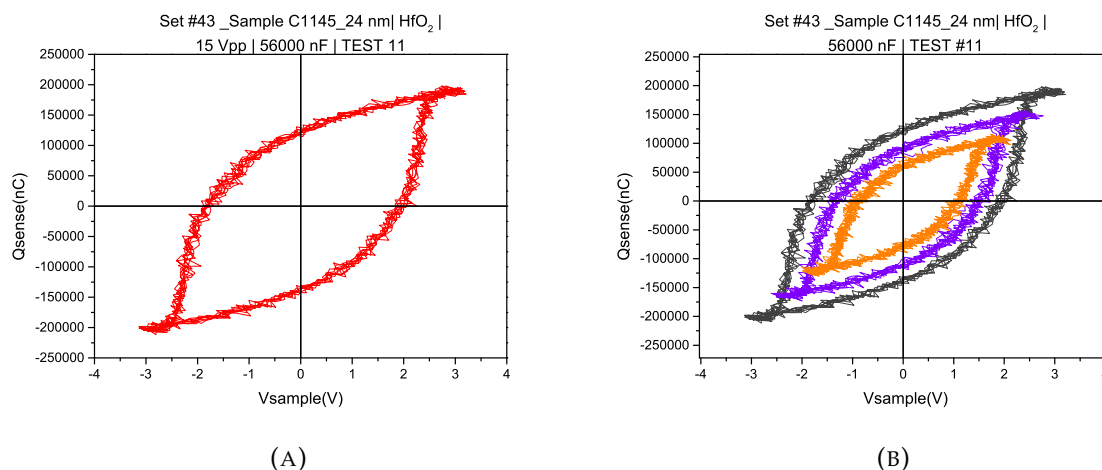


FIGURA 5.9: Muestra C1145, $C_S = 56\ 000\ nF$, HfO_2

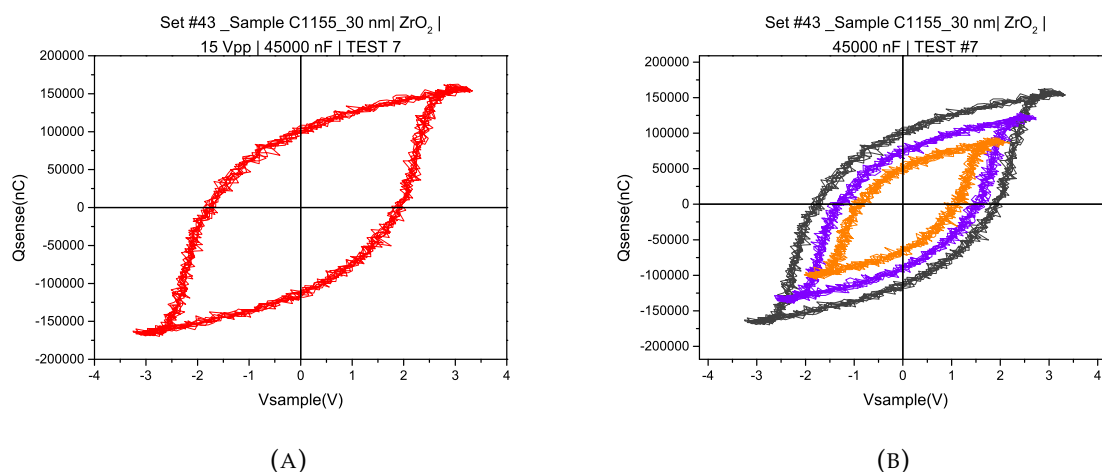
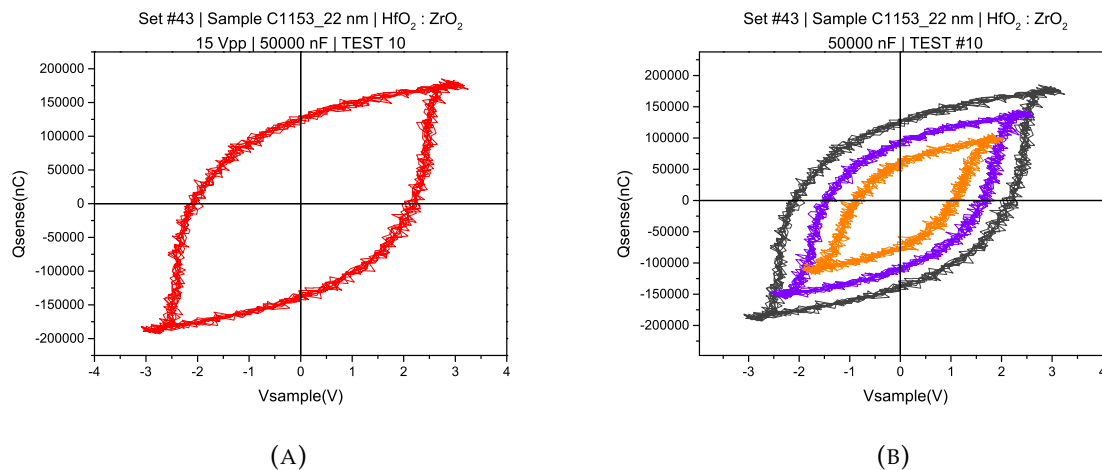
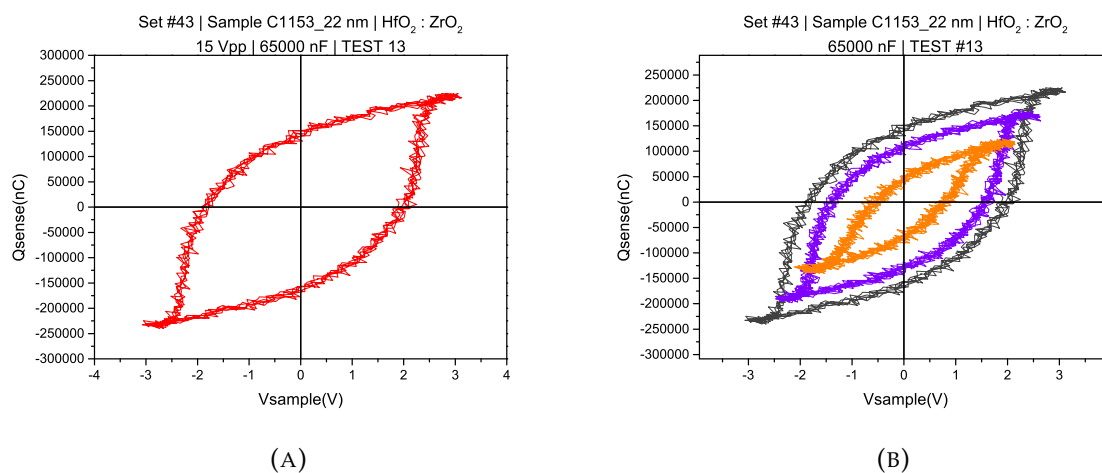
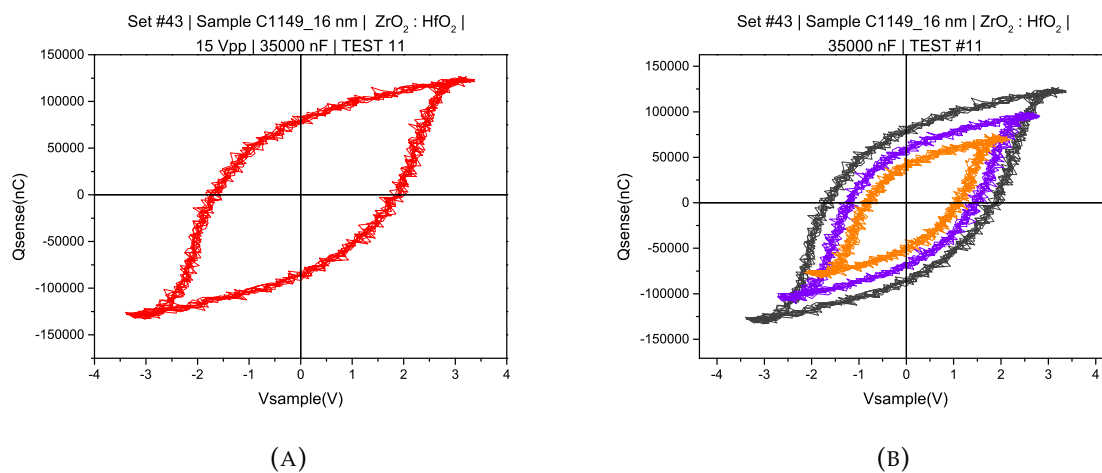
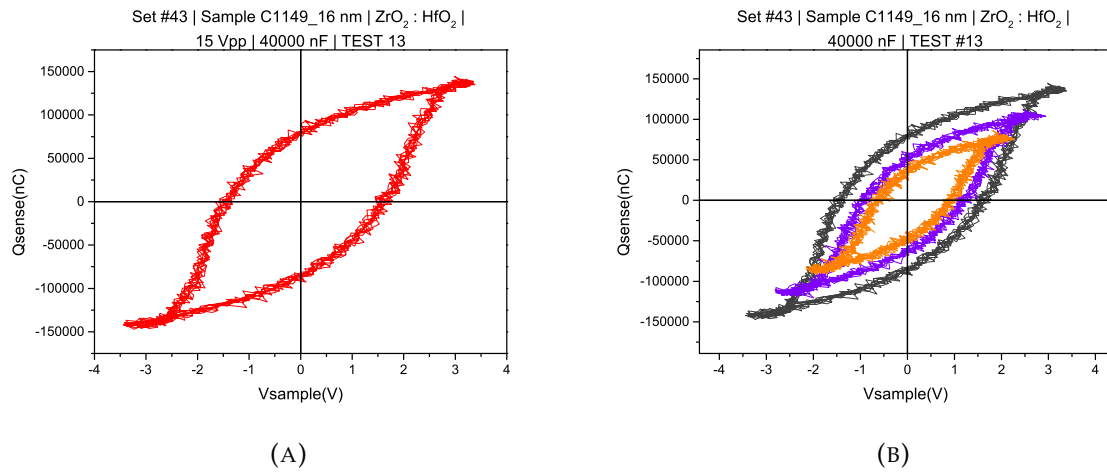
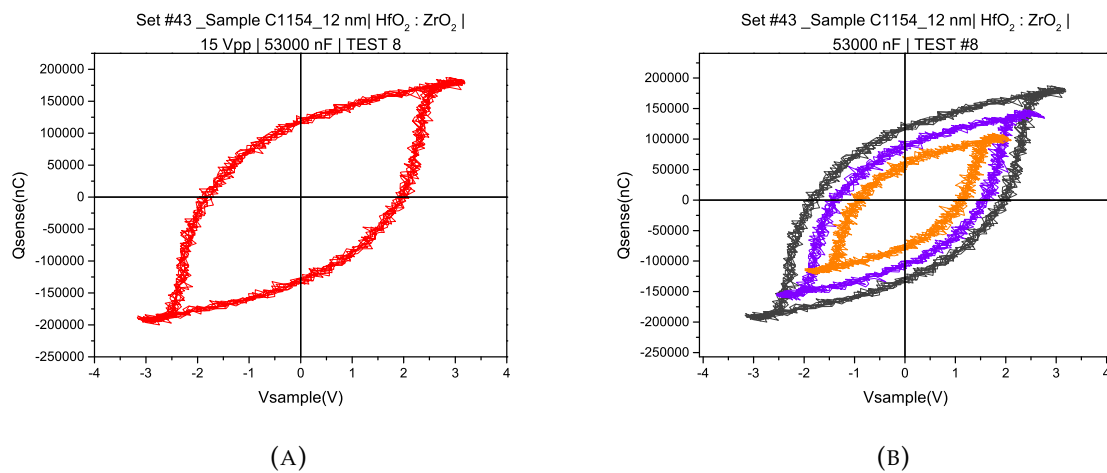
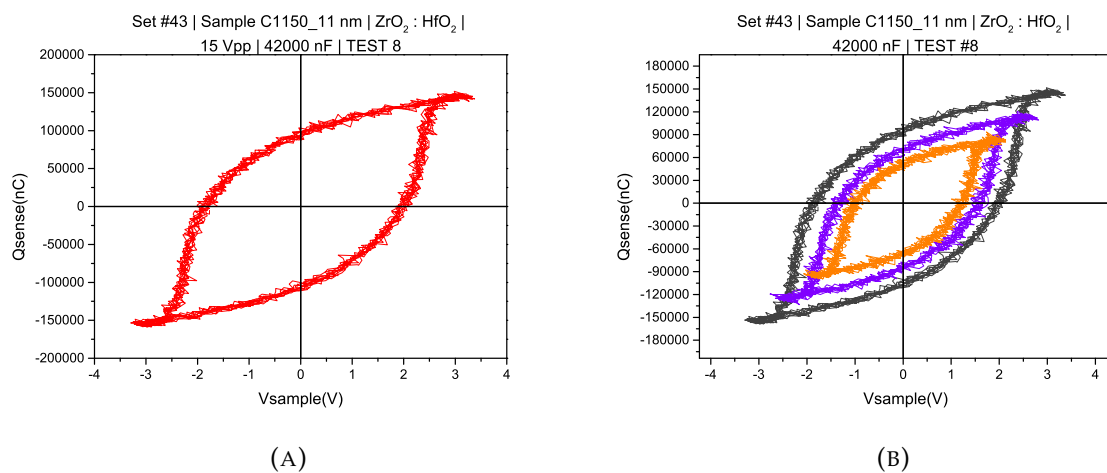


FIGURA 5.10: Muestra C1155, $C_S = 45\ 000\ nF$, ZrO_2

FIGURA 5.11: Muestra C1153, $C_S = 50\,000$ nF, $\text{HfO}_2 : \text{ZrO}_2$ (10 : 1)FIGURA 5.12: Muestra C1153, $C_S = 65\,000$ nF, $\text{HfO}_2 : \text{ZrO}_2$ (10 : 1)FIGURA 5.13: Muestra C1149, $C_S = 35\,000$ nF, $\text{ZrO}_2 : \text{HfO}_2$ (10 : 1)

FIGURA 5.14: Muestra C1149, $C_S = 40\ 000\ nF$, $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 1)FIGURA 5.15: Muestra C1154, $C_S = 53\ 000\ nF$, $HfO_2 : ZrO_2$ (10 : 3)FIGURA 5.16: Muestra C1150, $C_S = 42\ 000\ nF$, $ZrO_2 : HfO_2$ (10 : 3)

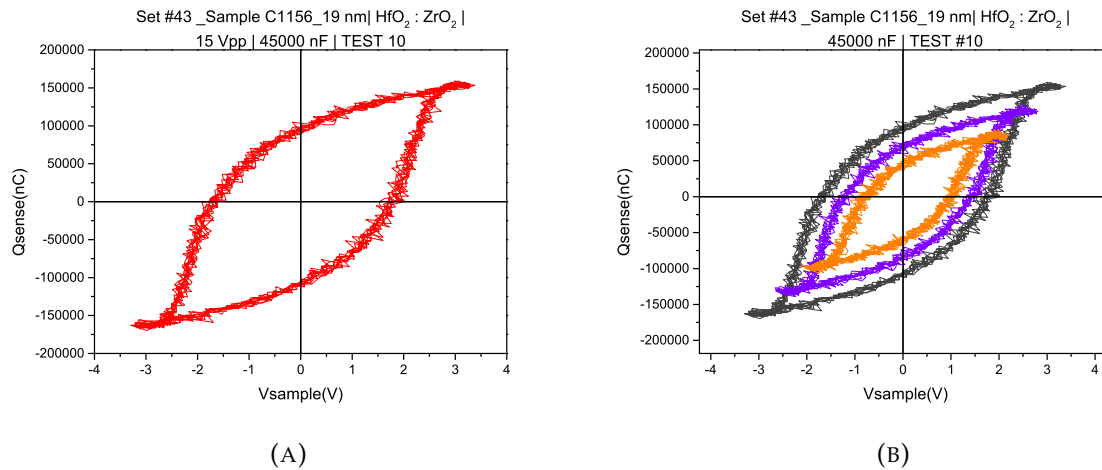


FIGURA 5.17: Muestra C1156, $C_S = 45\ 000\ \text{nF}$, $HfO_2 : ZrO_2 (10 : 5)$

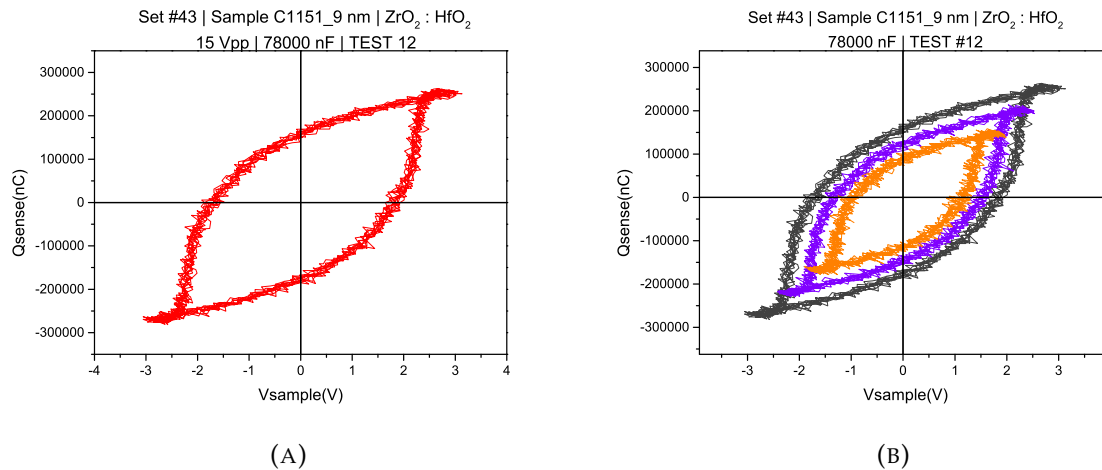


FIGURA 5.18: Muestra C1151, $C_S = 78\ 000\ \text{nF}$, $ZrO_2 : HfO_2 (10 : 5)$

Era de esperar que los resultados de este lote fueran buenos dada la participación de estos materiales en numerosas publicaciones. A la vista de los resultados, se puede comprobar que son similares las composiciones $HfO_2 : ZrO_2 (10 : 1)$, $(10 : 3)$ y $(10 : 5)$ con respecto a la de referencia que es la de únicamente HfO_2 . Lo mismo para las composiciones $ZrO_2 : HfO_2 (10 : 1)$, $(10 : 3)$ y $(10 : 5)$ con respecto a la de referencia que es la de únicamente ZrO_2 . Hay un pequeño detalle que cabe destacar y es que en las composiciones $HfO_2 : ZrO_2 (10 : 1)$ y $ZrO_2 : HfO_2 (10 : 1)$, se observa que al aumentar el valor de C_S , la distancia en tensión entre un bucle y otro no guarda la misma relación (figura 5.12 respecto de la figura 5.11, y figura 5.14 respecto de la figura 5.13).

LOTE 39: $ZrO_2 : Co_2O_3$

El lote 39 presenta una estructura compuesta por $Pt/ZrO_2 : Co_2O_3/TiN/Si/Al$. Tiene un total de quince muestras y dadas las características ferroeléctricas del ZrO_2 , con este lote se pretende comprobar qué sucede si se mezclan el óxido de cobalto con el óxido de circonio. Los resultados se muestran a continuación.

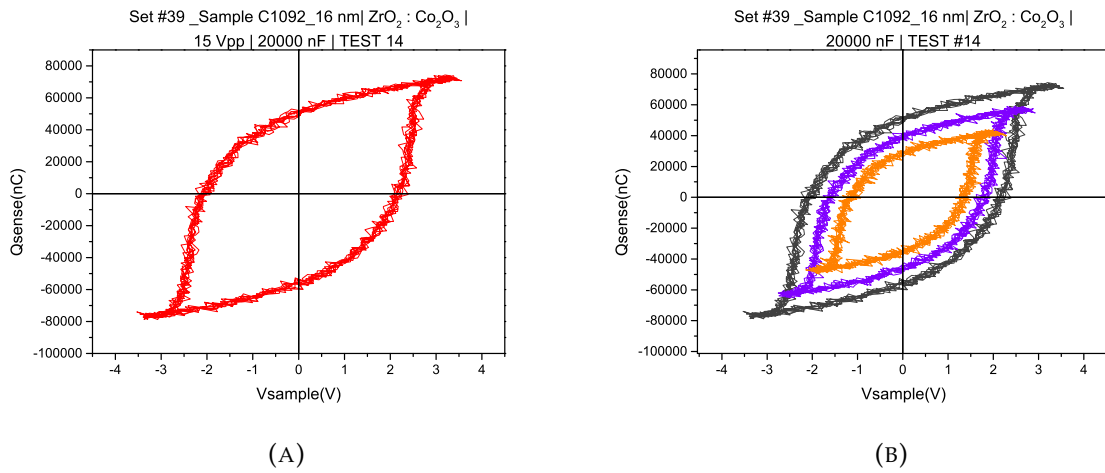


FIGURA 5.19: Muestra C1092, $C_S = 20\ 000\ \text{nF}$

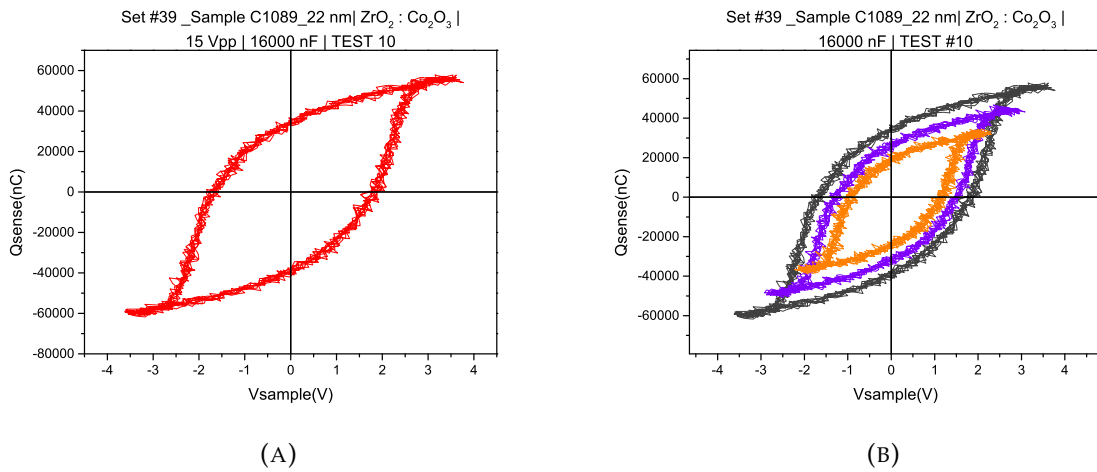


FIGURA 5.20: Muestra C1089, $C_S = 16\ 000\ \text{nF}$

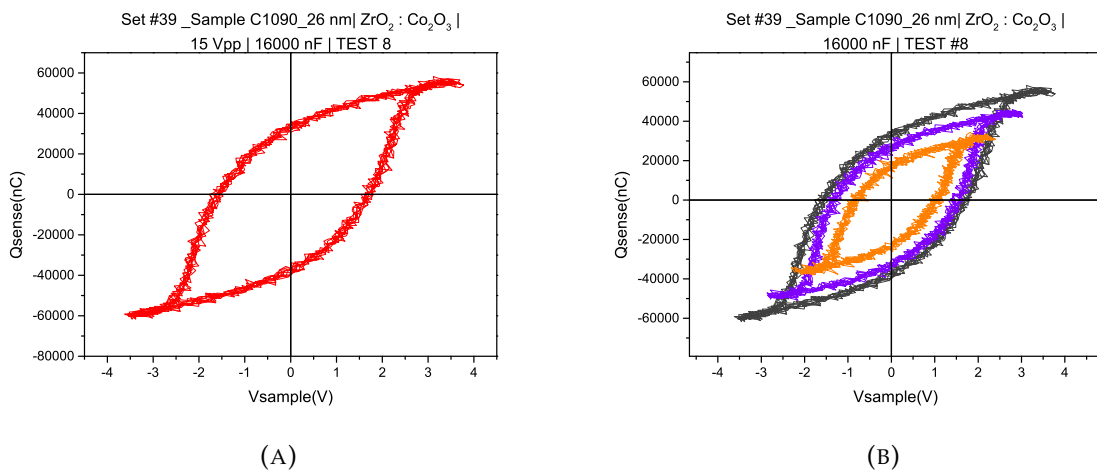


FIGURA 5.21: Muestra C1090, $C_S = 16\ 000\ \text{nF}$

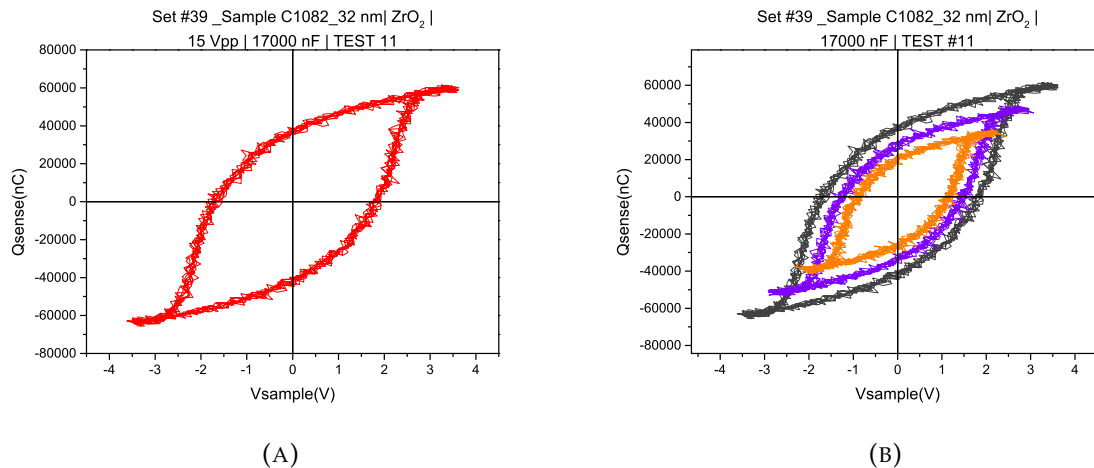


FIGURA 5.22: Muestra C1082, $C_S = 17\,000\text{ nF}$

La diferencia existente entre las figuras 5.19, 5.20, 5.21 y 5.22 es el proceso de fabricación. Todas las muestras se han fabricado mediante la técnica ALD (*Atomic Layer Deposition*) pero entre una muestra y otra cambia el número de ciclos de depósito de capas delgadas y también cambia el espesor. Por ejemplo la muestra C1090 tiene un espesor de 26 nm, siendo 14 nm de ZrO_2 y 12 nm de Co_2O_3 . La muestra C1089 tiene un espesor de 22 nm, siendo 10 nm de ZrO_2 y 12 nm de Co_2O_3 . Sin embargo, la muestra C1082 tiene un espesor de 32 nm y está hecha solamente de ZrO_2 . Como los valores de C_S son similares, la carga también es similar.

Los resultados representados son algunos de los resultados obtenidos que han sido favorables, es decir, del total de muestras que contiene el lote 39 solo se han incluido en los resultados cuatro de las muestras que presentan el bucle de histéresis. En el apartado de resultados desfavorables se muestra un ejemplo de una de las muestras de este lote que no ha aportado el bucle de histéresis a pesar de estar compuesta por ZrO_2 .

Este lote conviene analizarlo de nuevo detenidamente y con varias pruebas y métodos porque la diferencia existente entre las muestras favorables y las muestras desfavorables, es mínima.

OTROS LOTES CARACTERIZADOS

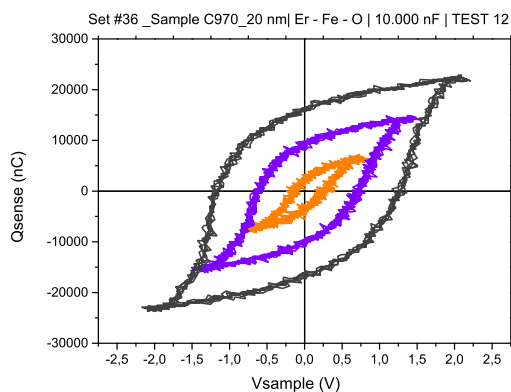
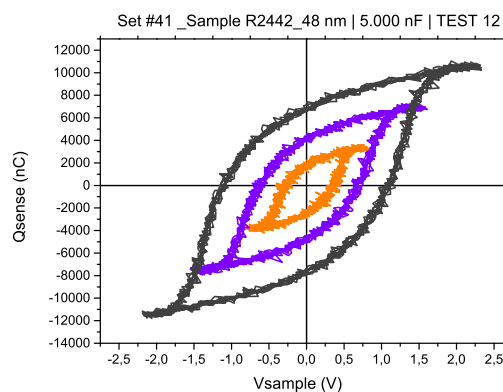
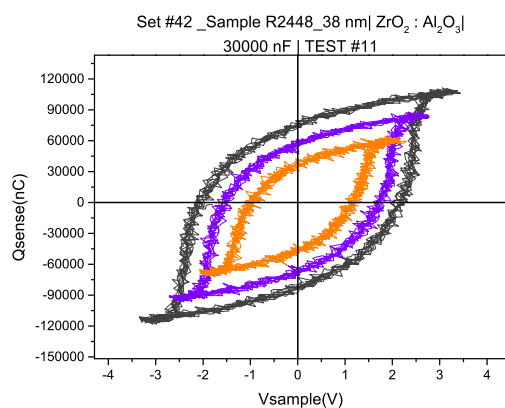
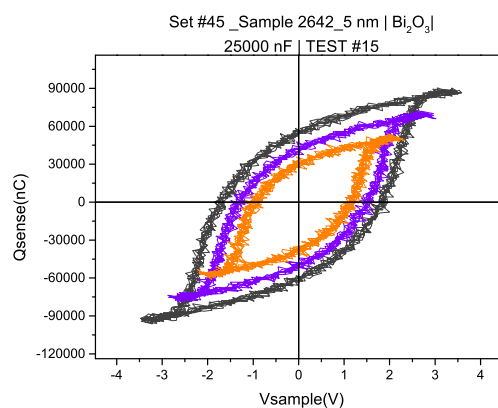
(A) $ErFeO_3$ sobre sustrato de $TiNx$ (B) $Al/Ti/HfO_2 : Al_2O_3/TiN/Ti/Si$ (C) $Al/Ti/ZrO_2 : Al_2O_3/TiN/Ti/Si$ (D) $Al/Ti/Bi_2O_3/TiN/Si/Al$

FIGURA 5.23: Resultados obtenidos en los lotes 36, 41, 42 y 45

A pesar de los numerosos esfuerzos realizados en las últimas décadas para desarrollar películas ferroeléctricas de espesor nanométrico, los materiales ferroeléctricos convencionales son difíciles de escalar si se pretende que mantengan su ferroelectricidad. Con el reciente descubrimiento del óxido de hafnio, ha surgido un interés creciente de la comunidad científica por su uso en aplicaciones lógicas y de memoria. El HfO_2 ferroeléctrico es ventajoso sobre las cerámicas ferroeléctricas convencionales como el PZT (*lead zirconate titanate*) y el SBT (*strontium bismuth tantalate*), ya que conserva las propiedades ferroeléctricas incluso por debajo de los 10 nm y es compatible con la tecnología CMOS actual. Es por esto que tanto el hafnio como el circonio se estudien mezclados con otros materiales como el óxido de aluminio [47]. En las figuras 5.23b y 5.23c se observan los resultados obtenidos de estas mezclas. Además es típico analizar este comportamiento utilizando electrodos de Si y de TiN .

5.2. Resultados desfavorables

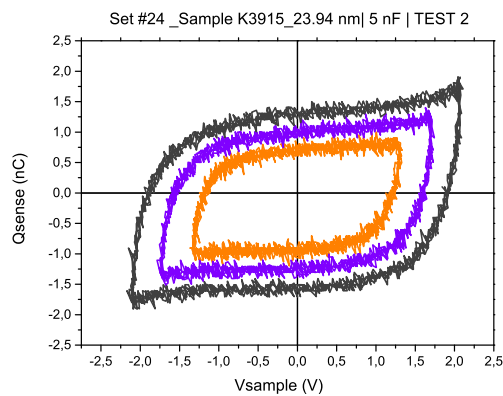
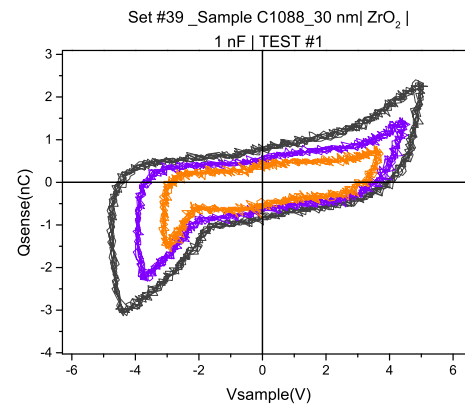
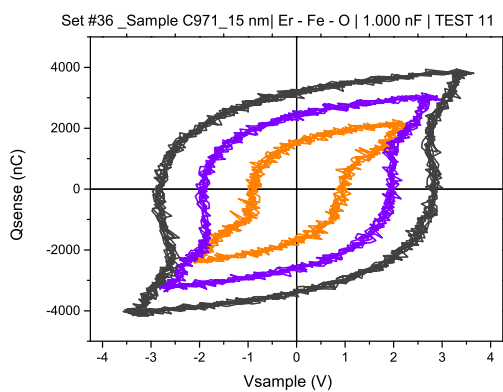
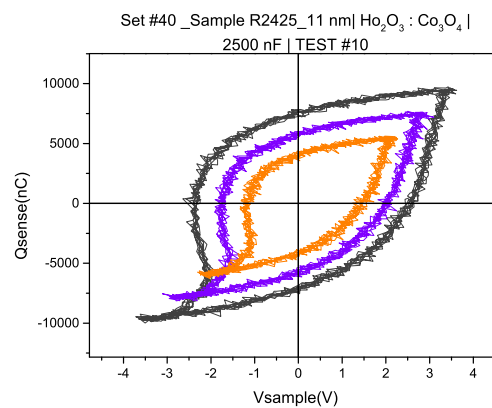
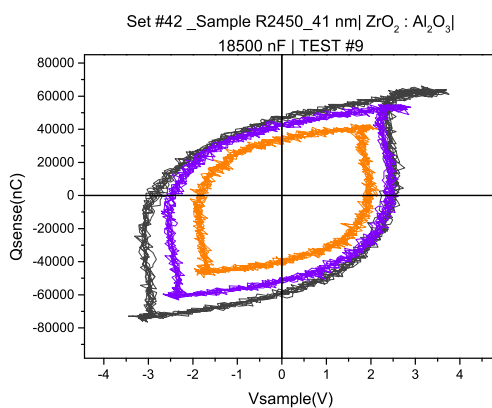
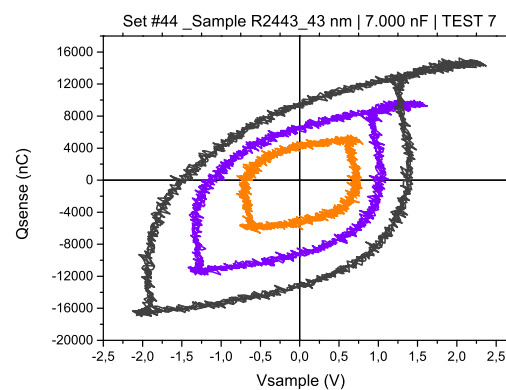
(A) $SrTiO_3/TiN$ (B) $Pt/ZrO_2/TiN/Si/Al$ (C) $Er_2O_3(amorp)/TiNx$ (D) $Al/Ti/Ho_2O_3 : Co_3O_4/TiN/Ti/Si$ (E) $Al/Ti/ZrO_2 : Al_2O_3/TiN/Ti/Si$ (F) $Al/Ti/HfO_2 : Al_2O_3/TiN/Ti/Si (100 : 1)$

FIGURA 5.24: Resultados obtenidos en los lotes 24, 39, 36, 40, 42 y 44

En la figura 5.24 se representa un conjunto de resultados obtenidos en algunas muestras pertenecientes a lotes que sí que han dado buenos resultados por los materiales de los que están compuestos. Aunque las diferencias entre una muestra y otra

dentro del mismo lote sean mínimas, conviene tener en cuenta estos pequeños cambios porque marcan la diferencia entre obtener un bucle de histéresis con dos posibles estados estables, o tener un bucle fuertemente deformado que nada tiene que ver con los resultados deseados.

Por otro lado, en las figuras 5.24d, 5.24e y 5.24f se tiene una respuesta que no llega a ser del todo satisfactoria. En estos ejemplos se observa saturación únicamente en uno de los sentidos. Es como si la muestra solo pudiese almacenar una de las polaridades. En este tipo de muestras, en las que claramente se observa saturación en un solo sentido, se realizaron pruebas variando la señal de entrada. Si por ejemplo una muestra saturaba positivamente pero no negativamente, podría ser porque la señal aplicada en sentido negativo no era suficiente para polarizar todos los dipolos. Siempre se ha utilizado una señal simétrica (+5 V, -5 V, por ejemplo) pero en estos casos se aplicó una señal cuya amplitud era mayor en el sentido en el que no se observaba saturación para ver si así cambiaba el bucle de histéresis. Sin embargo, por mucho que se ampliase la intensidad de la señal aplicada en el sentido que correspondiese, el resultado no cambiaba. Este mismo comportamiento también se ha obtenido en algunas investigaciones como en [33].

5.3. Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir en que el óxido de hafnio es un candidato prometedor para su aplicación en memorias, ya que mantiene excelentes propiedades ferroeléctricas a tamaño nanométrico, lo que garantiza la compatibilidad con la fabricación de semiconductores de última generación. Por otro lado, el titanato de estroncio ($SrTiO_3$) también presenta buenas cualidades.

No se ha observado plena continuidad en los resultados en todas las muestras de cada lote, es decir, no todas las muestras de cada lote han presentado buenos resultados. Siempre ha habido alguna muestra que se queda fuera del comportamiento esperado. Esto implica que se deben seguir investigando las características de cada material atendiendo a cada una de sus variantes en cuanto a espesor, ciclos de crecimiento, fabricación, composición, etc.

En cuanto al circuito Sawyer-Tower utilizado en las medidas, es cierto que no es la configuración que menos capacidades parásitas aporta a las medidas y que tampoco sirve para eliminar las contribuciones parásitas a la corriente total medida. Sin embargo, es una forma económica, rápida y fácil para comprobar si las muestras presentan los ciclos de histéresis típicos de un material ferroeléctrico. Ha sido muy útil para discriminar las muestras.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajo futuro

6.1. Valoración del trabajo realizado

La comunidad científica está inmersa en un proceso constante de innovación, descubrimiento e intercambio de información y de crítica constructiva al propio trabajo y al de los demás. Gracias a su ilusión, esfuerzo y dedicación a la investigación y a la ciencia, el **Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos** ha realizado diversas publicaciones desde el año 1986 hasta la actualidad, proporcionando las conclusiones de su trabajo. Además, han participado en numerosos congresos científicos presentando resultados e intercambiando ideas sobre campos de la microelectrónica muy específicos. Su finalidad es contribuir a dar respuesta a los retos que se plantean en la actualidad para ampliar el conocimiento científico y superar el miedo a lo desconocido, en la medida de lo posible.

El GCME posee una larga trayectoria investigadora y ha realizado numerosas aportaciones, motivo por el cual ha sido partícipe de multitud de noticias de la prensa en las que se aboga por el progreso en la ciencia. El trabajo realizado por el grupo a lo largo de los años se ha centrado en varias líneas de investigación, como por ejemplo la caracterización de materiales para dispositivos de conmutación resistiva, la caracterización de centros profundos en uniones P-N y estructuras *Schottky*, o la caracterización de defectos en estructuras MIS (Metal - Aislante - Semiconductor). Esto ha sido posible gracias al reparto de trabajo dentro del grupo y a la organización adecuada de tareas llevadas a cabo en reuniones periódicas.

Motivados por el desarrollo científico, el GCME se propone ampliar las actuales líneas de investigación a una línea completamente nueva que no había sido probada ni estudiada anteriormente en el grupo. Esta nueva línea de investigación ha sido el estudio del **fenómeno de la ferroelectricidad** mediante medidas experimentales realizadas en el laboratorio y mediante la lectura de un gran número de libros y de publicaciones científicas relacionadas con el tema. En un primer momento se desconocía todo lo relacionado con las técnicas de medida y con el fenómeno físico. Por este motivo, los primeros días en el laboratorio fueron algo difíciles porque no se obtenían los resultados típicos que se publicaban en artículos científicos o en los libros. Sin embargo, a medida que la investigación avanzaba, se fueron corrigiendo los errores y se fue poco a poco aprendiendo y mejorando tanto la técnica de medida como la técnica de representación de los resultados. No cabe duda que la investigación requiere de una actitud incesante y de un trabajo constante.

Se han caracterizado los lotes 24, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44 y 45 y actualmente se encuentra en proceso el lote 46. Se han medido un total de 58 muestras, todas ellas caracterizadas con el objetivo de comprobar su comportamiento ferroeléctrico. La gran mayoría de las muestras analizadas han aportado resultados satisfactorios.

En definitiva, realizar el Trabajo de Fin de Grado en el GCME ha sido una experiencia muy enriquecedora que me ha hecho valorar más la importancia de la investigación. Del mismo modo, es importante comprender que la colaboración entre varios grupos de investigación y dentro del propio grupo de investigación, resulta beneficiosa para lograr de forma conjunta los nuevos retos que se presentan en la actualidad.

6.2. Posibles mejoras o líneas futuras

Este proyecto ha sido el punto de partida para una nueva línea de investigación, por lo que posibilita nuevos avances, mejoras y descubrimientos.

- En primer lugar, sería interesante volver a realizar algunas medidas sobre las muestras más prometedoras intentando utilizar un circuito diferente al Sawyer-Tower. Por ejemplo, podría ponerse en práctica el método *shunt resistor*. Es posible medir la tensión entre extremos de la resistencia de referencia en cada instante de tiempo, por lo que se puede conocer también la corriente que fluye a través de la muestra en cada instante de tiempo. Posteriormente, se puede integrar la corriente vía *software* y así obtener la carga.
- También puede resultar interesante representar los bucles de corriente - tensión en lugar de los bucles $Q_{FE} - V_{FE}$ habituales. Los bucles que representan la corriente que fluye a través de la muestra, también sirven para identificar la presencia de características ferroeléctricas en una muestra. En la figura 6.1 se representa un ejemplo del aspecto de estos bucles, en los que se muestran claros picos de conmutación a la tensión coercitiva de la muestra.

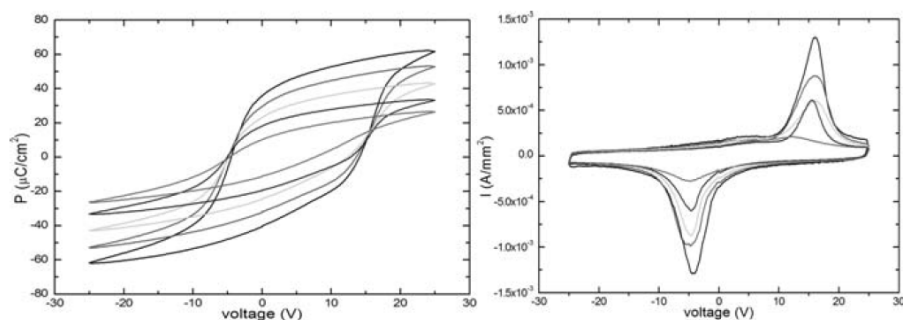


FIGURA 6.1: Bucles de histéresis ferroeléctrica y sus correspondientes bucles corriente - tensión [13].

- Se podría intentar realizar una modificación en los *scripts* para representar el bucle $P - E$ en lugar del bucle $Q_{FE} - V_{FE}$.

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 Defay. *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_eng1/3/4/2/3_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 $LiNbO_3$ 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 $LiNbO_3$ Structure». En: *Physical Review Applied* 4.5 (2015), pág. 054004.
- [19] Time Electronics. *1071 Capacitance Decade Box*. 2018. URL: <https://www.timeelectronics.com/decade-boxes/1071-7-decade-capacitance-box/>.
- [20] Lourdes Pelaz Montes. *Equipos Generadores de Señal*. URL: https://www.ele.uva.es/~lourdes/docencia/Master_IE/2Equipos%20generadores%20de%20se%C3%B1al.pdf.
- [21] Keysight Technologies. *Function/Arbitrary Waveform Generator. Data Sheet*. 2015. URL: <https://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5968-8807EN.pdf?id=1000034211:epsg:dow>.
- [22] Ramón Pallás Areny. *Instrumentos electrónicos básicos*. Marcombo, 2006.
- [23] Keysight Technologies. *InfiniiVision 3000 X-Series Oscilloscopes. Data Sheet*. 2017. URL: <https://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5990-6619EN.pdf?id=2002858>.
- [24] Keysight Technologies. *DSOX3104A Oscilloscope: 1 GHz, 4 Analog Channels*. URL: <https://www.keysight.com/en/pdx-x201897-pn-DSOX3104A/oscilloscope-1-ghz-4-analog-channels?nid=-32540.1150225&cc=ES&lc=spa&pm=ov&state=0>.
- [25] Keysight Technologies. *Keysight InfiniiVision 3000 X-Series Oscilloscopes. User's Guide*. 2017, págs. 302-303. URL: <http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/75019-97073.pdf>.
- [26] Euromex microscopes holland. *Stereo microscopes - University*. URL: <https://www.euromex.com/en/products/products/stereo-microscopes/stereo-microscopes-university/>.
- [27] 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.
- [28] Everbeing Int'l Corp. *Products*. URL: <https://everbeingprober.com/products/>.
- [29] 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).
- [30] 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>.
- [31] Charles Baldwin Sawyer y CH Tower. «Rochelle salt as a dielectric». En: *Physical review* 35.3 (1930), pág. 269.
- [32] Sen Zhang. *Electric-Field Control of Magnetization and Electronic Transport in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [33] G Le Rhun, R Bouregba y G Poullain. «Polarization loop deformations of an oxygen deficient $Pb(Zr_{0.25}, Ti_{0.75})O_3$ ferroelectric thin film». En: *Journal of applied physics* 96.10 (2004), págs. 5712-5721.

- [34] Radiant Technologies, Inc. *III. Hardware Discussion*. 2008. URL: <https://www.ferrodevices.com/1/297/files/III.HardwareDiscussion.pdf>.
- [35] Joe T. Evans, Jr. *Operating the Radiant TO-18 Sawyer-Tower Board*. Radiant Technologies, Inc. 2016. URL: <https://www.ferromems.com/1/360/files/Sawyer-TowerBoardOperation.pdf>.
- [36] M Stewart, MG Cain y DA Hall. «Ferroelectric Hysteresis Measurement & Analysis». En: (1999).
- [37] JF Scott. «Ferroelectrics go bananas». En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.2 (2007), pág. 021001.
- [38] Simon Martin y col. «A new technique based on current measurement for nanoscale ferroelectricity assessment: Nano-positive up negative down». En: *Review of Scientific Instruments* 88.2 (2017), pág. 023901.
- [39] Joe T Evans, Jr. «The Relationship between Hysteresis and PUND Responses». En: *Radiant Technologies, Inc* (2008).
- [40] TS Böske y col. «Ferroelectricity in hafnium oxide: CMOS compatible ferroelectric field effect transistors». En: *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*. IEEE. 2011, págs. 24-5.
- [41] S Mueller y col. «Next-generation ferroelectric memories based on FE-HfO₂». En: *Applications of Ferroelectric, International Symposium on Integrated Functionalities and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ISIF/PFM), 2015 Joint IEEE International Symposium on the*. IEEE. 2015, págs. 233-236.
- [42] J. Müller y col. «Ferroelectric hafnium oxide: A CMOS-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories». En: *2013 IEEE International Electron Devices Meeting*. 2013, págs. 10.8.1-10.8.4. DOI: [10.1109/IEDM.2013.6724605](https://doi.org/10.1109/IEDM.2013.6724605).
- [43] Patrick Polakowski y Johannes Müller. «Ferroelectricity in undoped hafnium oxide». En: *Applied Physics Letters* 106.23 (2015), pág. 232905.
- [44] S Starschich y col. «Ferroelectric and piezoelectric properties of $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ and pure ZrO_2 films». En: *Applied Physics Letters* 110.18 (2017), pág. 182905.
- [45] Xiahan Sang y col. «On the structural origins of ferroelectricity in HfO₂ thin films». En: *Applied Physics Letters* 106.16 (2015), pág. 162905.
- [46] TS Böske y col. «Ferroelectricity in hafnium oxide thin films». En: *Applied Physics Letters* 99.10 (2011), pág. 102903.
- [47] Karine Florent y col. «Understanding ferroelectric $Al : HfO_2$ thin films with Si-based electrodes for 3D applications». En: *Journal of Applied Physics* 121.20 (2017), pág. 204103.