

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD QUERETARO**

**Fabricación de blancos cerámicos a partir de polvos  
nanoestructurados de BaTiO<sub>3</sub> para la obtención de películas  
delgadas por RF-sputtering**

Tesis que presenta

**Victor Elias Torres Heredia**

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV I.P.N.  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

Directores de la Tesis:

**Dr. Juan Muñoz Saldaña**

**Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán**

Santiago de Querétaro, Qro.

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Abril del 2005

CLASIF.: 1404.2 T67 2005  
ADQUIS.: SSI-053  
FECHA: 12-I-2006  
PROCED.: Don. 2006  
\$

LD: 122077-2001



## **AGRADECIMIENTOS**

**Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el apoyo para la realización de la maestría en Ciencias, otorgándome una beca crédito durante el este periodo.**

**Mis más sinceros agradecimientos a todos los profesores-investigadores que se tomaron el tiempo de enseñarnos, que nunca dejen de transmitir el conocimiento a las nuevas generaciones. Al igual a todos los auxiliares, en especial aprecio al Ing. Pedro García Jiménez, Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, Ing. J. Alfredo Muñoz S., Ing. Francisco Rodríguez M., Q. A. Martín Adelaido Hernández L., por su apoyo y atención en el uso de equipos del laboratorio, durante el desarrollo de esta tesis.**

**Gracias al Dr. Álvaro Zapata Navarro y al Ing. Alfredo Márquez Herrera, del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), Unidad Altamira, por su apreciable atención durante mi estancia en Altamira, Tamaulipas, así como por su colaboración en la preparación de las muestras.**

**Mis más sinceros agradecimientos a los doctores Francisco J. Espinoza Beltrán y Juan Muñoz Saldaña, por haberme permitido ser parte de la realización de esta tesis.**

**Finalmente, gracias al CINVESTAV, Unidad Querétaro, por fomentar el desarrollo de los jóvenes en la investigación.**

## DEDICATORIAS

*“Este trabajo es dedicado a todos los futuros jóvenes investigadores, que tienen la inquietud de conocer más allá de lo superficial”*

Gracias a mi padre Dios, por haberme permitido alcanzar y terminar esta etapa de mi vida.

Quiero agradecer a mis queridos padres por su apoyo y confianza, a mis hermanos, a Delia por todo su cariño, a todos mis amigos y compañeros, en especial a Ana Maria, Lupita, Don Pedro, Álvaro, Elvia, por su constante preocupación y atención durante mis estudios; así como por su amistad sincera.

Un abrazo especial con mucho cariño a Raquel e Irene, “que siempre exista una sonrisa en ustedes”

*“Gracias, no los olvidare”  
vether.....*

## CONTENIDO GENERAL

<b>RESUMEN</b> .....	1
<b>SUMMARY</b> .....	2
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION</b> .....	4
<b>CAPITULO 2. DESCRIPCIÓN GENERAL</b> .....	7
<b>2.1. ANTECEDENTES</b> .....	7
<b>2.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	9
2.2.1. <i>Estructuras cristalinas del titanato de bario</i> .....	9
2.2.2. <i>Estructura cúbica del BaTiO<sub>3</sub></i> .....	11
2.2.3. <i>Estructura tetragonal del BaTiO<sub>3</sub></i> .....	12
2.2.4. <i>Propiedades ferroeléctrica</i> .....	14
2.2.4.1. <i>Polarización de saturación y espontánea</i> .....	16
2.2.5. <i>Teoría de fases ferroeléctricas</i> .....	19
<b>2.3. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACION DE CERAMICOS</b> .....	21
2.3.1. <i>Proceso de molienda de alta energía</i> .....	21
2.3.2. <i>Prensado de polvos cerámicos de BaTiO<sub>3</sub></i> .....	22
2.3.3. <i>Sinterización</i> .....	24
2.3.4. <i>Texturización y Configuración de Dominios</i> .....	28
2.3.4.1. <i>Efecto de esfuerzos externos en la configuración de dominios</i> .....	35
2.3.5. <i>Técnica de erosión catódica (RF-magnetron sputtering)</i> .....	37
2.3.6. <i>Microscopio de fuerza piezoeléctrica (PFM)</i> .....	41
<b>CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	46
<b>3.1. OBTENCIÓN DE LA PASTILLA (BLANCO)</b> .....	47
<b>3.2. PREPARACIÓN DE SUSTRATOS</b> .....	48
<b>3.3. MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADO</b> .....	51
<b>3.4. CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE BaTiO<sub>3</sub> POR RF-SPUTTERING</b> .....	52
<b>3.5. TRATAMIENTO TÉRMICO</b> .....	53
<b>3.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELICULAS DELGADAS DE BaTiO<sub>3</sub></b> .....	55
3.6.1. <i>Difracción de rayos X</i> .....	55

3.6.2. <i>Morfología y composición química</i> .....	55
3.6.3. <i>Respuesta piezoeléctrica y topografía de las películas delgadas</i> .....	55
3.6.3.1. <i>Calibración del sistema PFM con monocristales de BaTiO<sub>3</sub></i> .....	57
<b>CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	<b>59</b>
<b>4.1. FABRICACIÓN DE BLANCOS DE BATIO<sub>3</sub> POR MOLIENDA, PENSADO Y SINTERIZACIÓN A PARTIR DE POLVOS DE TAMAÑO NANOMÉTRICO</b> .....	<b>60</b>
4.1.1. <i>Caracterización de los polvos de BaTiO<sub>3</sub></i> .....	60
<b>4.2. ANALISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL DE LOS BLANCOS</b> .....	<b>71</b>
4.2.1. <i>Análisis Morfológico de los blancos</i> .....	71
4.2.2. <i>Determinación del tamaño de grano de los blancos</i> .....	72
<b>4.3. ANALISIS MICROESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE BaTiO<sub>3</sub></b> .....	<b>82</b>
4.3.1. <i>Análisis morfológico de las películas delgadas</i> .....	82
4.3.2. <i>Análisis de composición química por EDS (espectroscopia de energía Dispersa)</i> .....	84
4.3.3. <i>Análisis de topografía de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub></i> .....	86
4.3.4. <i>Análisis de tamaño de grano como función de la temperatura y del tiempo de deposito</i> .....	88
4.3.6. <i>Análisis de la rugosidad en función de la temperatura y del tiempo de depósito</i> .....	90
4.3.4. <i>Determinación de los picos de difracción de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub></i> .....	91
4.3.7. <i>Análisis de respuesta eléctrica de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub></i> .....	95
<b>4.5. ANALISIS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> .....	<b>98</b>
<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b> .....	<b>101</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>104</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>110</b>



## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Estructura cristalina del  $\text{BaTiO}_3$ , que corresponde a la Perovskita.

**Figura 2.** Transformación de la estructura debido al efecto de la temperatura.

**Figura 3.** Estructura tetragonal y formación de dipolos en el  $\text{BaTiO}_3$ .

**Figura 4.** Esquematización del comportamiento ferroeléctrico en una curva Polarización-Campo eléctrico de cerámicos ferroeléctricos.

**Figura 5.** (a)  $\text{ABO}_3$ , celda unitaria de la perovskita; (b) curva de histéresis de un material ferroeléctrico.

**Figura 6.** Diagrama de fases de equilibrio del sistema  $\text{BaO-TiO}_2$ .

**Figura 7.** Esquema de un molino de bolas de alta energía, en el recuadro: “dial” o recipiente para depositar el polvo y las bolas de molienda.

**Figura 8.** Esquema teórico del proceso de prensado uniaxial para la pre-consolidación de polvos por compresión.

**Figura 9.** Mecanismos de formación del tamaño de grano durante la sinterización compacto.

**Figura 10.** Cambios en la forma del poro, no necesariamente requieren encogimiento.

**Figura 11.** Descripción esquemática de la inversión de dominios de  $90^\circ$ , observado con los patrones de difracción (002)/ (200) para cerámicos.

**Figura 12.** Esquema de barreras de dominios de (a)  $180^\circ$ , (b) y (c)  $90^\circ$ .

**Figura 13.** Tipos básicos de barreras de dominio en un cubo con distorsión tetragonal (a) tipo  $\alpha$ , (b) tipo  $\beta$ .

**Figura 14.** Tipos básicos de barreras de dominio en un cubo con distorsión tetragonal.

**Figura 15.** Esquema de dominios-a y -c en base a la dirección de los dipolos.

**Figura 16.** Representación rectangular de las celdas unitarias tetragonales y la formación de dominios-  $90^\circ$ , debido a esfuerzos mecánicos unidireccionales, la tetragonalidad esta exagerada.

**Figura 17.** Descripción del proceso físico del sputtering.

**Figura 18.** Representación esquemática de las interacciones del ión ( $\text{I}^+$ ) en una superficie.

**Figura 19.** Esquema de un sistema RF-magnetron sputtering.

**Figura 20.** Esquema del funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

**Figura 21.** Técnica de modo contacto del AFM.

**Figura 22.** Esquema del “Dado” de prensado uniaxial para la fabricación de blancos.

**Figura 23.** Esquema del sustrato ITO/SiO<sub>2</sub>/Si a ser utilizado para el crecimiento de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>.

**Figura 24.** Esquema de la rampa de calentamiento usada durante el tratamiento térmico de las películas ferroeléctricas de BaTiO<sub>3</sub>, para 600°C, 700°C y 800°C.

**Figura 25.** Descripción esquemática de la conexión externa de una fuente de voltaje alterna, amplificador Lock-in y el modulo de acceso de señal (SAM).

**Figura 26.** Imágenes de formación de dominios en un monocristal (001) embebido en un cerámico policristalino de BaTiO<sub>3</sub>, mediante una huella Vickers; (a) Deflexión, (b) Fricción.

**Figura 27.** Tamaño de partícula de polvos de BaTiO<sub>3</sub> (a) sin moler, (b) 30 min/mol., y (c) 120 min/mol.

**Figura 28.** Comportamiento del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda de los polvos de BaTiO<sub>3</sub>.

**Figura 29.** Relación del tamaño de partícula en función del porcentaje de partículas de polvos de BaTiO<sub>3</sub> (a) sin moler, (b) 120 minutos / molienda.

**Figura 30.** Difractograma de rayos X del proceso de molienda de los polvos de BaTiO<sub>3</sub>.

**Figura 31.** Desplazamiento del Parámetro de red debido a esfuerzos residuales en los polvos de BaTiO<sub>3</sub>.

**Figura 32.** Posible distorsión de la estructura cristalina y variación del parámetro reticular de los cristales de los polvos de BaTiO<sub>3</sub>, debido a esfuerzos residuales.

**Figura 33.** Deconvolución de los picos correspondientes a los planos (002) y (200) de polvos de BaTiO<sub>3</sub> (a) sin moler, (b) sin moler/rec-300°C/5hrs, (c) 120 min-mol/rec-300°C/5hrs.

**Figura 34.** Liberación de esfuerzos en polvos de BaTiO<sub>3</sub> recocidos a 300°C por 5 hrs.

**Figura 35.** Microestructura del blanco fabricado, (a) porosidades, (b) blanco compactado.

**Figura 36.** Comparación de blancos de BaTiO<sub>3</sub>, (a) fabricado en el laboratorio (blanco-a), (b) blanco comercial (blanco-b), (c) Ampliación de los planos (002)/(200) para observar las fases presentes y el efecto de Texturizado.

**Figura 37.** Formación de dominios en fase tetragonal en función del tamaño de partículas de polvos de BaTiO<sub>3</sub>.

**Figura 38.** Cambios en la configuración de dominios con el tamaño de grano.

**Figura 39.** Formación de los planos característicos (002) y (200) a altas temperaturas, típicos de la fase tetragonal del BaTiO<sub>3</sub>.

**Figura 40.** Variación del parámetro de red de los planos (002) y (200) para los cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> en bulto sinterizados a diferentes temperaturas.

**Figura 41.** Mecanismo de formación de cerámicos libres de esfuerzos en el proceso de sinterización en, (a) estado sólido, (b) estado líquido.

**Figura. 42.** Deconvolución de los planos (002) y (200) para los cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> sinterizados (a) 950°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C.

**Figura. 43.** Porcentaje de texturizado de los planos (002) y (200) para la formación de dominios en los cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> sinterizados a diferentes temperaturas.

**Figura. 44.** Formación de dominios con orientaciones preferenciales en los cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> sinterizados a diferentes temperaturas.

**Figura. 45.** Micrografías obtenidas por SEM de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de ITO-1 min./SiO<sub>2</sub>/Si(111), tratadas a, (a)600°C, (b) 700°C, (c) 800°C.

**Figura. 46.** Micrografías de SEM de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de ITO-2 min./SiO<sub>2</sub>/Si, tratadas a, (a)600°C, (b) 700°C, (c) 800°C.

**Figura 47.** Espectro EDS de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de Silicio recubiertos con ITO, (a) matriz, (b) aglomerado.

**Figura 48.** Imágenes de Topografía de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de (a) ITO-1min/SiO<sub>2</sub>/Si, (b) ITO-2min/SiO<sub>2</sub>/Si, tratadas a diferentes temperaturas.

**Figura 49.** Tamaño de grano versus Temperatura, para las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas a diferentes tiempos.

**Figura 50.** Tamaño de grano versus Tiempo de deposito, para las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> expuestas a diferentes temperaturas.

**Figura 51.** Rugosidad (RMS) versus Temperatura de las películas delgadas para diferentes tiempos de deposito.

**Figura 52.** Rugosidad (RMS) versus Tiempo de deposito de las películas delgadas bajo condiciones diferentes de sustrato.

**Figura 53.** Patrones de difracción de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>, depositadas sobre Si(111) a diferentes condiciones y tratadas a diferentes temperaturas: (a) BaTiO<sub>3</sub>/ITO-1min./Si, (b) BaTiO<sub>3</sub>/ITO-2min./Si.

**Figura 54.** Deconvolución de los planos (002) y (200) para las películas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de (a) ITO<sub>1min</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, (b) ITO<sub>2min</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, y tratadas a 800°C.



**Figura 55.** Parámetro de red de las películas tratadas a tres diferentes temperaturas (600°C, 700°C, 800°C) y aparición de los planos (002) y (200).

**Figura 56.** Respuesta piezoeléctrica de los dominios “in plane” y “out of plane” de las películas de BaTiO<sub>3</sub>.

**Figura 57.** Representación esquemática de una estructura interfacial, a) coherente, b) semi-coherente, y c) incoherente.

**Figura 58.** Espectros de micro-Raman de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de Ti-Al/Si(111) oxidados.



## LISTA DE TABLAS

**Tabla-A.** Posiciones de los átomos de la estructura perovskita, dentro de una celda unitaria cúbica.

**Tabla-B.** Patrones de difracción del BaTiO<sub>3</sub> con estructura tetragonal.

**Tabla-C.** Condiciones de Operación del DC-magnetron sputtering, para el crecimiento de In-Sn sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si.

**Tabla-D.** Características del sustrato recubierto con una capa de Ti-Al oxidado.

**Tabla-E.** Condiciones de Operación del rf-magnetron sputtering, para el crecimiento de BaTiO<sub>3</sub> sobre sustratos Si recubiertos.

**Tabla F.** Series de muestras sometidas a tratamiento térmico.

**Tabla-G.** Parámetros reticulares correspondiente al plano (200), determinado por medio de la ley de Bragg.

## RESUMEN

En este trabajo se presentan detalles de la preparación de películas delgadas ferroeléctricas de  $\text{BaTiO}_3$  (BT) por rf-magnetron sputtering; partiendo desde la fabricación de un blanco con polvos comerciales, los cuáles fueron primeramente molidos mediante un proceso de molienda de alta energía, luego prensado y sinterizado, así como también se describe la caracterización microestructural tanto de los blancos como de las películas. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de Si (111) previamente oxidadas a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  para formar una capa de  $\text{SiO}_2$ , y posteriormente recubiertos con ITO (óxido de indio estaño) mediante la técnica de dc-magnetron sputtering. Las películas fueron preparadas teniendo como variable el tiempo de depósito. La razón de depósito de las películas depende de las siguientes condiciones: *la potencia de radiofrecuencia, la presión total de los gases durante el crecimiento de la película, la ubicación del sustrato y el tiempo de crecimiento.* También se discute el efecto de algunos de esos parámetros de preparación sobre el espesor, tamaño de grano, rugosidad superficial y propiedades piezoeléctricas de las películas depositadas. Las películas de BT, fueron posteriormente sinterizadas por un proceso de calentamiento lento a  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$ . Particularmente se presentan evidencias del efecto de la temperatura de sinterización y del tiempo de depósito sobre el proceso de crecimiento, midiendo tamaño de grano y rugosidad superficial, mismos que se discuten. A través de análisis de imagen obtenidas por SEM y AFM, se observó la formación de aglomerados y rugosidad superficial, las cuáles se atribuyen al tiempo de depósito de las películas. Patrones de difracción de rayos X y análisis de imagen de micrografías de AFM de las películas delgadas fueron empleados para medir el tamaño de grano. Se prepararon películas delgadas de BT depositadas sobre sustratos de óxido(Ti-Al)/ $\text{SiO}_2$ /Si, para caracterizarlas mediante Espectroscopia de Dispersión Raman. Las películas delgadas de BT fueron también caracterizadas por medio del microscopio de fuerza piezoeléctrica (PFM). Este método fue previamente calibrado con un monocristal de BT con orientación (001), embebido en un cerámico policristalino de BT.

## SUMMARY

In this work the details of the preparation of BaTiO<sub>3</sub> (BT) ferroelectric thin films by rf-magnetron sputtering from the fabrication of a target with commercial powders are presented. These powders were firstly milled by means of a process of high energy ball milling, pressing and sintering, as well as the microstructural characterization are here presented. The films were deposited on substrate of Si(111) recovered with ITO (Indium tin oxide) varying the time of deposition. The deposition rate of the films depends strongly on the following conditions: the radiofrequency power, the total pressure of the gases during the growth, the position of the substrate and the time of growth. The effect of some preparation parameter on the thickness, grain size, surface roughness, and piezoelectric properties of thin films are discussed. A sintering process under slow heating at 600°C, 700°C and 800°C were used for the films. The effects of sinterization temperature and of the deposit time of the thin films on the growth process measuring grain size, surface roughness are discussed. Through image analysis obtained by SEM and AFM, the formation of agglomerates and surfaces roughness were observed, which are attributed at the time of deposition. X-ray diffraction patterns of thin films and image analysis of AFM micrographs were used to measure the grain size. Thin films of BT deposited on substrate of oxide (Ti-Al)/SiO<sub>2</sub>/Si were prepared to be characterized by means of Raman Dispersion Spectroscopy. The prepared thin films of BT were also characterized by piezoelectric force microscopy (PFM). This method was previously calibrated with an oriented in (001) direction crystallite embedded in a polycrystal of BT.

# ***CAPITULO I***



## ***INTRODUCCION***



## ***CAPITULO 1. INTRODUCCION***

Los grandes logros que ha tenido la electrónica exige cada vez el desarrollar componentes más densos, esto ha propiciado grandes saltos en la tecnología y ha dado gran auge a la investigación en materiales. Esto ha hecho posible la reducción en tamaño de muchos elementos y la mejora de otros gracias a la creación de nuevos materiales como lo son los ferroeléctricos.

Hace unos pocos años las propiedades de numerosas sustancias conocidas como ferroeléctricos habían sido estudiadas. En la actualidad, son conocidas diversas sustancias como son: Salt Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Fosfato de potasio hidrogenado ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), el Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), el Titanato Zirconato de Plomo ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ), entre otros; además de presentar ciertas propiedades en común\*.

Las películas delgadas ferroeléctricas de estructura perovskita, fueron primeramente depositadas por evaporación térmica del  $\text{BaTiO}_3$  en 1950, después del descubrimiento de los monocristales de  $\text{BaTiO}_3$ . En 1960, se empleó el proceso de sputtering para depositar estos tipos de materiales. [Fel55, Rev01]

Los ferroeléctricos son de gran interés para los usos industriales, debido a sus características electrónicas y ópticas, así como el hecho de que pueden ser crecidas como películas finas que permiten que sean integradas en circuitos modernos. Dentro de las características de interés incluyen la conmutación de la polarización, altas constantes dieléctricas, piroelectricidad, la piezoelectricidad, efectos opto-eléctricos y foto-refractivos.

Los materiales ferroeléctricos, son utilizados ampliamente en algunas aplicaciones tales como memorias permanentes DRAM (Dynamic Random Access Memory), FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [Sco88, Sco89], detectores infrarrojos, mecanismos electro-ópticos, sensores piroeléctricos, microactuadores, condensadores de películas delgadas y dispositivos de onda acústica superficial, entre otros. La confiabilidad, la eficiencia y la mejora de tales dispositivos dependen fuertemente de la calidad y de la estructura de los dominios de las películas finas. [Rej03, Mar03, Moo03, Viv03, Bla99]

---

\* [www.phy.mtu.edu/~raghava/ferro.html](http://www.phy.mtu.edu/~raghava/ferro.html)

El actual estudio es motivado, por un lado por el interés cada vez mayor en los materiales ferroeléctricos para los numerosos usos industriales y, por otra parte la motivación de estudiar películas delgadas de cerámicos ferroeléctricos, como es el caso del titanato de bario. Esta es la única sustancia pura conocida, aunque la solución sólida del titanato de bario con plomo ó titanato de estroncio muestren las mismas propiedades. [Foe99]

Dentro de los métodos de preparación de películas de  $\text{BaTiO}_3$  están, RF-magnetron sputtering [Pro68], depósito por vapor químico metal-orgánico (CVD), Sol-Gel, arco pulsado, por mencionar algunos [Mai70]. Una de las técnicas de obtención de nuevos materiales con mayores aplicaciones en la industria, es el RF-magnetron sputtering donde al aplicar radiofrecuencia en una atmósfera controlada, generalmente de un gas inerte, se crea un plasma con el que se bombardea un blanco del material que se desea depositar. Por medio de procesos que involucran intercambios de energía cinética, las partículas que bombardean al blanco ocasionan la eyección del material que lo compone y éste va a depositarse sobre un sustrato.

Otro de las condiciones a considerar es el tipo de sustrato a emplear, ya que este puede tener un fuerte efecto sobre la microestructura de la película depositada. Trabajos relacionados con el crecimiento de películas ferroeléctricas de  $\text{BaTiO}_3$  sobre sustratos de  $\text{Pt/SiO}_2/\text{Si}$  [Wan98, Lee04] han mostrado buenos resultados, así como también se han preparado películas de BT sobre sustratos de otros materiales como  $\text{MgO}$  [Che00], óxido de Titanio-Aluminio [Bla99],  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LaNiO}_3/\text{SrTiO}_3$  [Cui02], ITO [Jan99, Zen99].

Varias aproximaciones han sido realizadas para aumentar la magnitud de la polarización, ya sea empleando diversas técnicas de depósito, o sustituyendo otros elementos. Otra cosa que ha incrementado la ferroelectricidad, ha sido observada a través del uso de electrodos de óxido conductor. Estos electrodos son muy favorables por su uso en investigación de dispositivos FeRAM. El ITO encontró algunas aplicaciones de interés tecnológico e industrial, así como aplicaciones en “displays”, celdas solares y dispositivos electrocrómicos, entre otros. Por lo antes mencionado, el ITO se ha vuelto un excelente candidato para numerosos campos de aplicación. [Jae04]

En este trabajo se realizaron crecimientos de películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$  sobre sustratos de Si, previamente sometidas a un proceso de limpieza, calentamiento, recubiertas con una capa delgada de In-Sn y tratadas térmicamente para obtener una película de ITO. Los procesos de crecimiento fueron realizados por la técnica de rf-magnetron sputtering para el depósito de  $\text{BaTiO}_3$  y dc-magnetron sputtering para el depósito de In-Sn; y posteriormente las películas de  $\text{BaTiO}_3/\text{ITO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  fueron caracterizadas por DRX y AFM para determinar el tamaño de grano y rugosidad superficial, SEM para observar su morfología, Micro-Raman para determinar su cambio de estructura cristalina, y PFM, para analizar la respuesta piezoeléctrica de las películas. Primero realizaremos una descripción sobre su estructura, su cambio de estructura cristalina en un diagrama Constante dieléctrica-Temperatura, se describirá el comportamiento de la polarización en una curva de histéresis P-E, texturización, y topografía. Además se hará un estudio descriptivo de la configuración de dominios en estos materiales ferroeléctricos, así como una breve descripción del comportamiento de las barreras de dominios de películas delgadas y monocristales.

Como objetivo general es la preparación de películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$ , sobre un sustrato recubierto con un óxido conductor que sirva como electrodo, para este trabajo se propuso la preparación de sustratos de Si recubiertos con ITO. Las películas preparadas serán caracterizadas mediante AFM en el modo PFM, para describir como afecta el tamaño de grano y el tiempo de depósito en la microestructura de las películas de  $\text{BaTiO}_3$ . Dentro de este objetivo general, también se consideró como parte primordial en el desarrollo de la tesis, el proceso de preparación del blanco, que comprende una serie de etapas que son: la molienda de los polvos mediante un molino de bolas de alta energía, el vaciado y compresión de los polvos mediante un dado de prensado uniaxial, y la sinterización del compacto en verde.



# ***CAPITULO II***

---

## ***DESCRIPCIÓN GENERAL***



## ***CAPITULO 2. DESCRIPCIÓN GENERAL***

### **2.1. ANTECEDENTES.**

Las promisorias propiedades de materiales ferroeléctricos, para aplicaciones en memorias no volátiles, han incrementado las actividades de investigación sobre películas delgadas ferroeléctricas. Un particular interés tienen las técnicas que permiten la incorporación de películas ferroeléctricas en circuitos integrados sobre sustratos semiconductores, para la fabricación de celdas de memorias ferroeléctricas.

Entre los diferentes materiales que son candidatos potenciales para aplicaciones en películas delgadas ferroeléctricas, los más prometedores son los que tienen estructura Perovskita, de la familia de los óxidos ferroeléctricos como, el titanato de Bario [Sha99]; ya que presenta una elevada polarización remanente y bajo campo despolarizante. Además se exploraron algunos fenómenos en los materiales ferroeléctricos, entre ellos la piezoelectricidad, piroelectricidad, y actividad electro-óptica.

Los cerámicos piezoeléctricos han atraído mucho la atención durante los últimos años, debido al uso de dichos materiales para actuadores electromecánicos, transductores entre otras aplicaciones. Estos materiales son siempre ferroeléctricos debido a que es necesario inducir una orientación de polarización preferencial en un cerámico policristalino con orientación cristalina aleatoria para obtener comportamientos piezoeléctricos macroscópicos, entre los cerámicos ferroeléctricos están el titanato-zirconato de plomo (PZT) y el titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), los cuáles tienen estructura perovskita, además de mostrar un comportamiento ferroeléctrico y ferroelástico.[Joh03,]

Se ha reportado que las propiedades eléctricas como constantes dieléctricas, coeficiente piroeléctrico y curvas de histéresis P-E, pueden ser mejoradas controlando las orientaciones preferenciales; se encontró que en la fase tetragonal, la constante piezoeléctrica efectiva tiene el máximo valor en la dirección de polarización espontánea [002] y [200].

## 2.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

### 2.2.1. Estructuras cristalinas del BaTiO<sub>3</sub>.

En la estructura cristalina del titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>), la estructura perovskita (nombrado por el mineral CaTiO<sub>3</sub>), presenta constantes dieléctricas altas como resultado de la estructura cristalina que posee (ver Figura1).

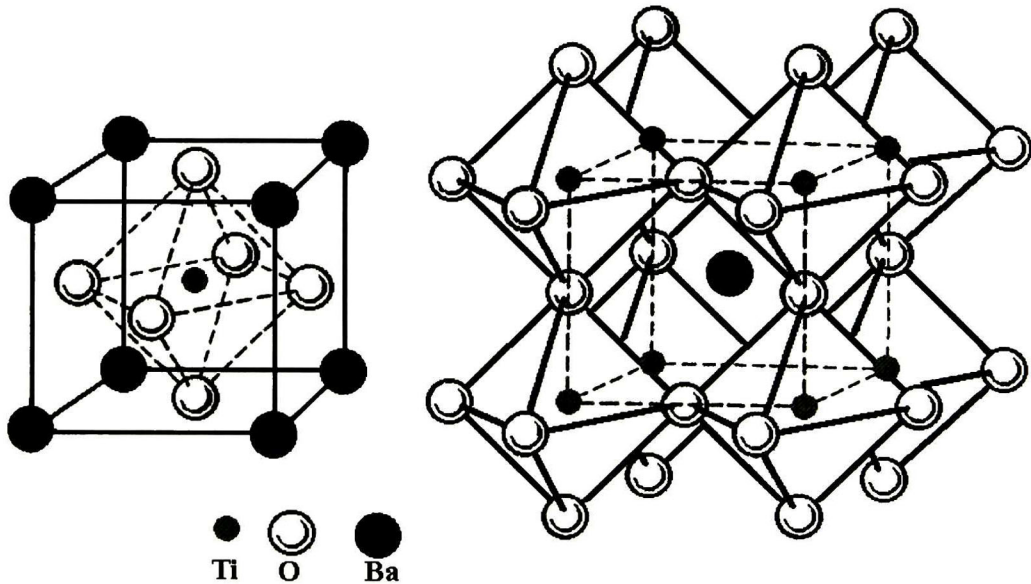


Figura 1. Estructura cristalina del BaTiO<sub>3</sub>, que corresponde a la Perovskita<sup>[Mer49]</sup>.

Como puede verse cada ión bario (Ba) está rodeado por 12 iones de oxígeno equidistantes, cada oxígeno es adyacente a 2 iones de titanio y 4 iones de Bario, los átomos de Ti residen en las posiciones octaédricas intersticiales rodeados por 6 iones O<sup>2-</sup>, los iones O<sup>2-</sup> más los iones Ba forman una red cúbica centrada en las caras. La estructura puede verse como un empaquetamiento de grandes átomos, un cuarto del ión Bario y tres cuartos del ión oxígeno, con pequeñas iones de titanio en sus intersticios octaédricos. [Xu91, Ahm]

Dado que los iones Ti tienen carga +4, el grado de polarización es muy alto; de esta manera cuando el campo eléctrico es aplicado, los iones Ti pueden invertir sus posiciones aleatorias a posiciones alineadas, resultando una polarización y constante dieléctrica alta del material. La temperatura tiene un fuerte efecto sobre la estructura cristalina y las características de polarización de los cerámicos con estructura perovskita (*Fig.2*).

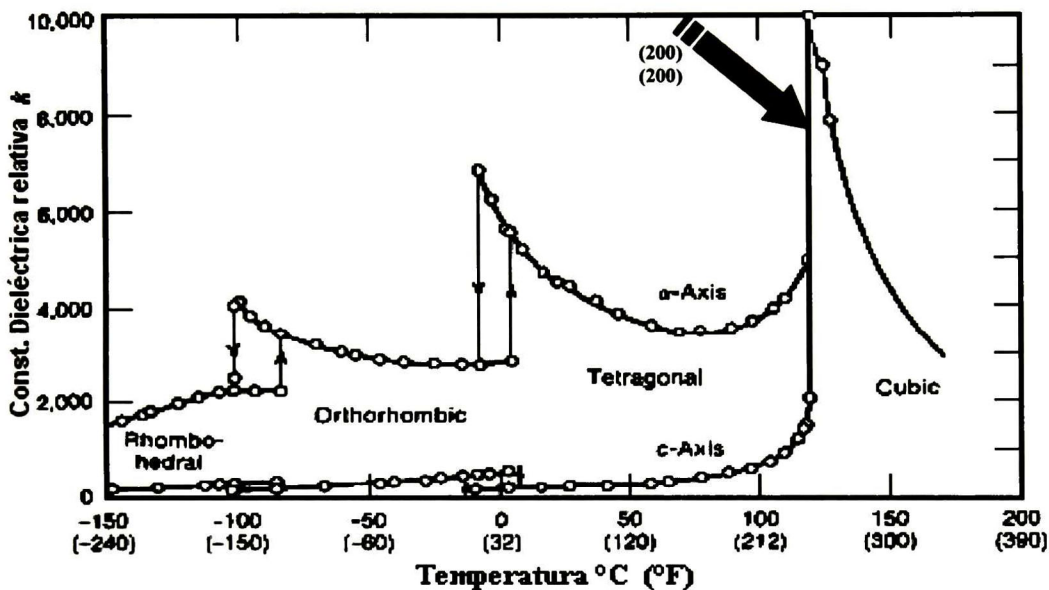


Figura 2. Transformación de la estructura debido al efecto de la temperatura<sup>[Mer49]</sup>.

Se puede observar que arriba de 120°C (250°F), se tiene una estructura cúbica la cuál es una fase paraeléctrica; ahora si la temperatura decrece por debajo de 120°C, la estructura cambia a tetragonal, así como también tenemos estructuras ortorrómbica y romboédrica a muy bajas temperaturas (fases ferroeléctricas). Los sitios octaédricos están distorsionados con los iones Ti en una posición fuera del centro, lo que resulta en un dipolo permanente. La temperatura de transformación de cúbica a tetragonal y de la polarización espontánea de los dominios aleatorios a un dipolo permanente es llamada “*Temperatura de Curie*”.

Se encontró que la constante dieléctrica depende del tamaño de grano, para granos ( $\geq 1\mu\text{m}$ ), muestran una constante dieléctrica extremadamente alta en punto de curie, esto es debido a la formación de múltiples dominios en un solo grano, el movimiento de cualquier barrera incrementa la constante dieléctrica. Para cerámicos de  $\text{BaTiO}_3$  con tamaño de grano fino ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) un solo dominio es formado dentro de cada grano y el movimiento de las barreras de dominios son restringidos por la frontera del grano, así que conducen a una baja constante dieléctrica en el punto de curie. La constante dieléctrica de granos gruesos ( $\geq 10\mu\text{m}$ ) se ha reportado que esta comprendida entre 1500-2000; por otro lado, granos finos exhiben un rango de 3500-6000.

El efecto del tamaño de grano sobre la constante dieléctrica a sido explicado por los trabajos de Buessem et. al. y Arlt et. al. [Arl87, Ahm]. Ambos propusieron que los esfuerzos internos en granos finos ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) deben ser mucho más grandes que en los granos de tamaño superior ( $\geq 10\mu\text{m}$ ).

### 2.2.2. Estructura Cúbica del $\text{BaTiO}_3$ .

Arriba de  $120^\circ\text{C}$ , el Titanato de Bario ( $\text{BaTiO}_3$ ), tiene la estructura perovskita ideal como se ilustra en la figura 1. Dicha estructura corresponde a la cúbica, con grupo espacial  $Pm3m$  y longitud de la celda unitaria alrededor de  $4 \text{ \AA}$ . Los átomos tienen posición espacial como se muestra en la tabla-A, enseguida:

**Tabla-A. Posiciones de los átomos de la estructura perovskita, dentro de una celda unitaria cúbica.**

Ti	0,0,0
Ba	1/2,1/2,1/2
O	1/2,0,0 ; 0,1/2,0 y 0,0,1/2



### 2.2.3. Estructura tetragonal del BaTiO<sub>3</sub>.

La transición de fase del titanato de bario había sido tratada a detalle por Forsbergh (1949) por métodos ópticos, así como también por Rhodes (1949) por medio de difracción de rayos X. La estructura cúbica simple, transforma a tetragonal a 120°C, ortorrómbica a -5°C y romboédrica a -90°C; todas las formas por debajo de 120°C son polares y ferroeléctricas.

El grupo espacial del titanato de bario tetragonal es P4mm ( $C_{4v}^1$ ), los parámetros de la celda unitaria son:  $a = 3.992 \text{ \AA}$  y  $c = 4.036 \text{ \AA}$  y contiene una formula unitaria de BaTiO<sub>3</sub> (Rhodes) [How61], los átomos están localizados como siguen:

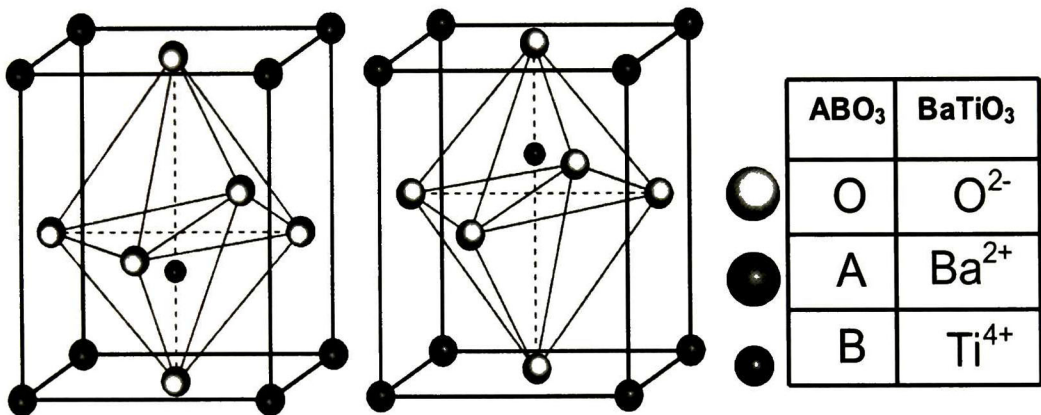


Figura 3. Estructura tetragonal y formación de dipolos en el BaTiO<sub>3</sub>.

El momento dipolar resulta de los desplazamientos relativos de los iones O<sup>2-</sup> y Ti<sup>4+</sup> de sus posiciones simétricas, tal como se muestra en la vista lateral de la celda unitaria. Los iones están colocados cerca, pero ligeramente por debajo, de los centros de cada una de las seis caras, mientras que los iones de Ti<sup>4+</sup> están desplazados hacia arriba (o hacia abajo) respecto del centro de la celda unitaria. Por lo tanto, el momento iónico dipolar permanente está asociado a cada celda unitaria.

Un dipolo puede ser entendido como un par de igual y cargas opuestas, el producto de la carga y separación nos dará el momento dipolar, hay un momento dipolar por celda unitaria, pero no puede ser desacoplado para separar los dipolos sin considerar el enlace interatómico entre ellos. La razón para esto es clara, si queremos saber el significado físico del dipolo, las cargas deben ser enlazadas unos a otros más rígidamente que a otras cargas que no formen el dipolo.

Por ejemplo, en un gas donde cada molécula tiene terminales cargadas opuestamente, las moléculas son dipolos; en un cristal iónico sometido a un campo eléctrico externo, tal que hay un desplazamiento relativo de cargas positivas y negativas dentro del mismo ión, cada ión es un dipolo. En una estructura cristalina conteniendo moléculas las cuáles pueden cambiar de orientación como un todo con respecto al resto de la estructura, dichas moléculas pueden ser dipolos.

Mason y Matthias (1948), presentaron una teoría respecto a los dipolos permanentes capaces de ocupar una de las 6 posiciones diferentes a altas temperaturas (fase cúbica), en el cuál todas las posiciones son igualmente probables, en cambio a bajas temperaturas hay un arreglo ordenado. Debido al gran volumen que tiene disponible el Ti dentro del octaedro, su posición de equilibrio estará fuera del centro, desplazado hacia uno de los 6 oxígenos [Meg57], como se muestra en la figura 3.

Dentro de los espaciamientos interplanares del titanato de bario, tenemos que los patrones de difracción de las fases presentes, la que nos interesa en este caso son para la fase ferroeléctrica tetragonal, las cuáles se muestran en la siguiente tabla-B.

Tabla-B. Patrones de difracción del  $\text{BaTiO}_3$  con estructura tetragonal.

<b>Tetragonal <math>\text{BaTiO}_3</math></b>							
<b>D</b>	4.058	4.022	2.840	2.305	2.018	1.998	1.804
<b>I/I<sub>0</sub></b>	20	50	100	60	55	80	15
<b>2<math>\theta</math></b>	21.9	22.09	31.49	38.89	<b>44.916</b>	<b>45.439</b>	50.58
<b>(hkl)</b>	001	100	101	111	<b>002</b>	<b>200</b>	102

#### **2.2.4. Propiedades Ferroeléctricas.**

*Piezoelectricidad.* La polarización ocurre en cristales individuales de un material, cuando un esfuerzo es aplicado. De un lado del cristal deriva una carga neta positiva y el lado opuesto deriva una carga neta negativa. Este efecto es definido como *piezoelectricidad* (presión eléctrica); la aplicación de una presión resulta en un potencial eléctrico que puede ser medido; inversamente, la aplicación de un campo eléctrico resulta en una cantidad muy pequeña de deformación mecánica.

*Piroelectricidad.* Los materiales piroeléctricos son una clase especial de cristales piezoeléctricos. Estos contienen dentro de su estructura cristalina una polarización espontánea preexistiendo, a lo largo de al menos una dirección cristalográfica. El calentamiento del cristal resulta en una deformación mecánica debido a la expansión térmica, lo cuál resulta en un cambio en la extensión de polarización.

*Ferroelectricidad.* Los materiales ferroeléctricos son una subclase de los cristales piroeléctricos. Estos cristales contienen una polarización espontánea, es decir, ellos mantienen un dipolo aún después de que un voltaje aplicado ha sido removido; la característica principal de un cristal ferroeléctrico es, que la dirección de polarización puede ser revertida aplicando un campo eléctrico, de la cuál resulta una curva de Histéresis como el que se muestra en la figura 4, el cuál será analizada mas adelante.

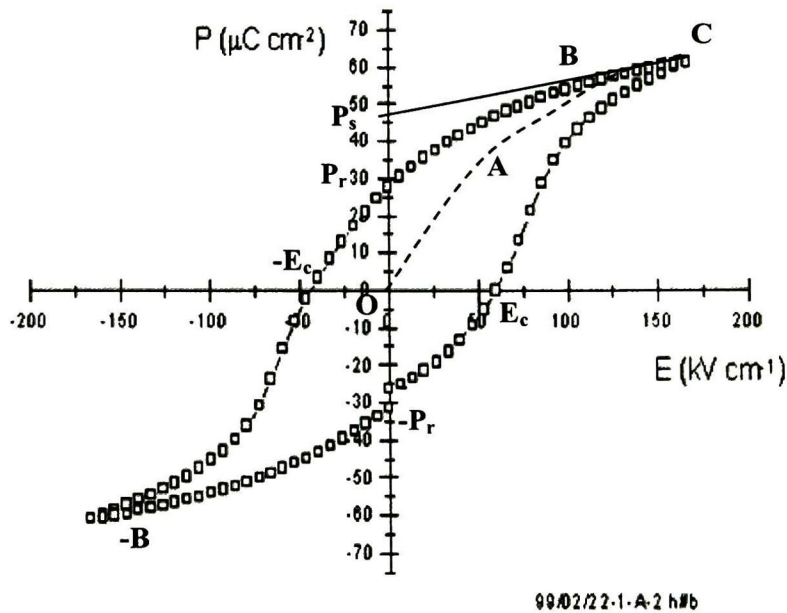


Figura 4. Esquematzación del comportamiento ferroeléctrico en una curva Polarización-Campo eléctrico de cerámicos ferroeléctricos.

Dónde E es el campo eléctrico (Kv/cm),  $E_c$  el campo coercitivo, P la polarización ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ),  $P_r$  la polarización remanente, y  $P_s$  polarización espontánea.

El comportamiento ferroeléctrico depende de la estructura cristalina, el cuál debe de ser no simétrico y debe contener posiciones de átomos alternados u orientaciones moleculares para permitir la inversión del dipolo y la retención de polarización después de que el voltaje fue removido.



### 2.2.4.1. Polarización de Saturación y Espontánea.

#### Polarización de saturación.

Los materiales ferroeléctricos son generalmente definidos por su polarización espontánea reversible en ausencia del campo eléctrico [Kin76, Meg57]. La polarización espontánea, es generada del arreglo no simétrico de los iones centrales en la celda unitaria, la cuál produce un momento dipolar eléctrico por unidad de volumen o por el valor de la carga por unidad de área sobre la superficie perpendicular al eje de la polarización espontánea. Por lo tanto, la dirección de la polarización espontánea es usualmente a lo largo de un eje cristalino. Las celdas unitarias adyacentes son orientadas en la misma dirección y forman una región llamado dominio ferroeléctrico, este tema de dominios será aunado más a detalle.

La celda unitaria de un material ferroeléctrico típico,  $ABO_3$ , está ilustrado en la figura 5, donde los átomos A, B y oxígenos ocupan las esquinas, el centro del cuerpo y el centro de las caras, respectivamente. Los materiales ferroeléctricos exhiben una curva de histéresis característica como la que se muestra en la figura 4; cuando un campo eléctrico es aplicado al material ferroeléctrico, el átomo B, el cuál tiene dos posiciones termodinámicamente estables dentro de la estructura octaédrica que forman los oxígenos, este desplazamiento relativo al oxígeno del átomo B, hacia arriba o hacia abajo, dependen de la polaridad del campo eléctrico.

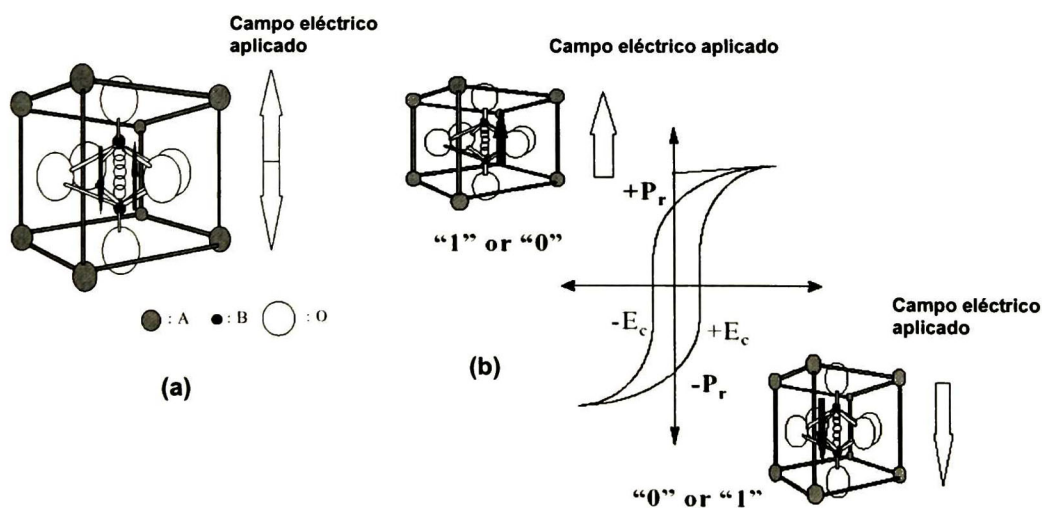


Figura 5. (a)  $ABO_3$ , celda unitaria de la perovskita; (b) curva de histéresis de un material ferroeléctrico.

Este desplazamiento genera un momento dipolar dentro de la estructura octaédrica formado por los oxígenos, el cuál es conocido como **polarización de saturación ( $\pm P_s$ )**. Cuando el campo eléctrico es removido, el átomo B permanece en la posición desplazada y genera una **polarización residual o polarización remanente ( $\pm P_r$ )** en la ausencia de este campo eléctrico. Por otro lado, para invertir la dirección de polarización, necesitamos aplicar un **campo eléctrico coercitivo ( $\pm E_c$ )**, el cuál es definido como un campo eléctrico mínimo para invertir la polarización (switching); por lo tanto, la característica base de un material ferroeléctrico que lo hace ideal para aplicaciones en memorias no volátiles, es su habilidad para retener dos valores de estados de polarización remanente estables en ausencia de un campo eléctrico, probando así su no volatilidad. El estado de polarización puede ser detectado y controlado por reinversión de la polarización de arriba (+1) a abajo (0) ó viceversa, como una función del voltaje aplicado.

#### *Polarización Espontánea ( $P_s$ ).*

Un cristal es ferroeléctrico si presenta una polarización espontánea  $P_s$ , el cuál puede ser invertido en sentido u/o reorientados por la aplicación de un campo eléctrico necesario para vencer el campo eléctrico coercitivo, esta reorientación o inversión de sentido es también conocido como “switching”. Los estados resultantes por cada orientación son simétricamente y energéticamente equivalentes en un campo eléctrico externo cero.

Las propiedades cristalinas, tales como distribución de defectos y conductividad, junto con la temperatura, la presión y las condiciones del electrodo pueden afectar la ferroelectricidad; muchos materiales ferroeléctricos tienen un valor característico de  $P_s$  y  $T_c$ . Algunos materiales se funden o descomponen antes de haber alcanzado la temperatura de curie  $T_c$ . La inversión o reorientación de  $P_s$  es siempre el resultado del desplazamiento atómico, su dirección conforma la simetría del cristal y tiene restricciones idénticas a los coeficientes piroeléctricos  $p_i$ .

En muchos cristales ferroeléctricos la polarización espontánea depende de la temperatura, si bien, pueden presentar una polarización espontánea más grande a temperaturas por debajo de la  $T_c$  y decrecer a cero cuando esta llega a la temperatura de curie. Si la fase a altas temperaturas es también polar, la polarización espontánea puede pasar a través de un mínimo a la temperatura de

curie  $T_c$ ; de igual forma, si otras formas de fase a temperaturas más bajas, pueden hacer que  $P_s$  disminuya, se incremente o llegue a cero por debajo de esta transición. Ahora bien, en una transición de fase paraeléctrica-ferroeléctrica de primer orden, la polarización espontánea puede tener un valor substancial a temperaturas muy cercanas a la temperatura de curie, mientras que en una transición de fase de segundo orden, la disminución en la polarización espontánea es más gradual, conforme la temperatura se aproxima a la  $T_c$ <sup>†</sup>.

La principal diferencia entre materiales ferroeléctricos y piroeléctricos es que la dirección de la polarización espontánea en materiales ferroeléctricos puede ser invertido en sentido con la aplicación de un campo eléctrico. Este cambio de sentido en la polarización puede ser observado midiendo la histéresis ferroeléctrica como se muestra en la figura 4. Cuando la resistencia al campo eléctrico es incrementada, los dominios comienzan a alinearse en la dirección positiva, dando alcance a un rápido incremento en la polarización (OB). A niveles muy altos del campo, la polarización alcanza un valor de saturación ( $P_{sat}$ ), y cuando el campo externo es removido la polarización no disminuye a cero, sino que algunos de los dominios permanecen alineados en la dirección positiva; por consiguiente el cristal mostrara una polarización remanente (Pr).

El cristal no puede ser completamente despolarizado, hasta que un campo de magnitud (OF) es aplicado en la dirección negativa; por lo tanto el campo externo necesario para reducir la polarización a cero es llamado campo coercitivo ( $E_c$ ). Si el campo es incrementado a un valor más negativo, la dirección de polarización es invertida y por consiguiente se obtiene una curva de histéresis. El valor de la polarización espontánea  $P_s$  (OE) es obtenida por extrapolación de la curva hacia el eje de polarización (CE). [Ahm]

---

<sup>†</sup> [www.sou.edu/physics/ferro/nsf\\_wht.html](http://www.sou.edu/physics/ferro/nsf_wht.html)



### 2.2.5. Teoría de fases ferroeléctricas.

La acumulación de evidencia de buenas mediciones sobre dominios en cristales, parece no dejar duda que la transición a 120°C en cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> es esencialmente discontinua, es decir una transición de primer orden (lo mismo es para las transiciones a temperaturas mucho más bajas). Sin embargo, la temperatura de transición puede ser alterada por esfuerzos mecánicos o eléctricos, así como también su textura se ve afectada a temperaturas cercanas al punto de curie. En particular, estos materiales cerámicos son sensibles a esfuerzos asociados con la formación de dominios; Caspari y Merz (1950) notaron diferencias de este modo entre diferentes cristales. La existencia de dominios no es de alguna forma la causa de la transición, la cuál es como ya se mencionó anteriormente un proceso discontinuo de dominios, pero ellos influyen en este proceso y en los valores de algunas de las propiedades en las cercanías del punto de transición. [Meg57, Ras55]

En el sistema BaTiO<sub>4</sub> – TiO<sub>2</sub> (diagrama de fase) como se muestra en la figura 6, encontramos dos eutécticos en el sistema que ocurren entre el Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> y BaTiO<sub>3</sub> a 1563°C, así como entre BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y BaTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub> a 1317°C; cinco compuestos intermedios: Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, y BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>; y una limitada área de solución sólida; de estos compuestos el metatitanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>) es el único que funde congruentemente a 1618°C, los demás funden a temperaturas bajas y se disocian en TiO<sub>2</sub>.

La temperatura de transición cúbica-hexagonal en el metatitanato de bario fue determinada a 1460°C, dentro de metatitanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>) se obtuvieron tres formas poli fórmicas estables: la tetragonal (por debajo de 120°C), la cúbica es estable hasta 1460°C arriba de esta tenemos la fase hexagonal.

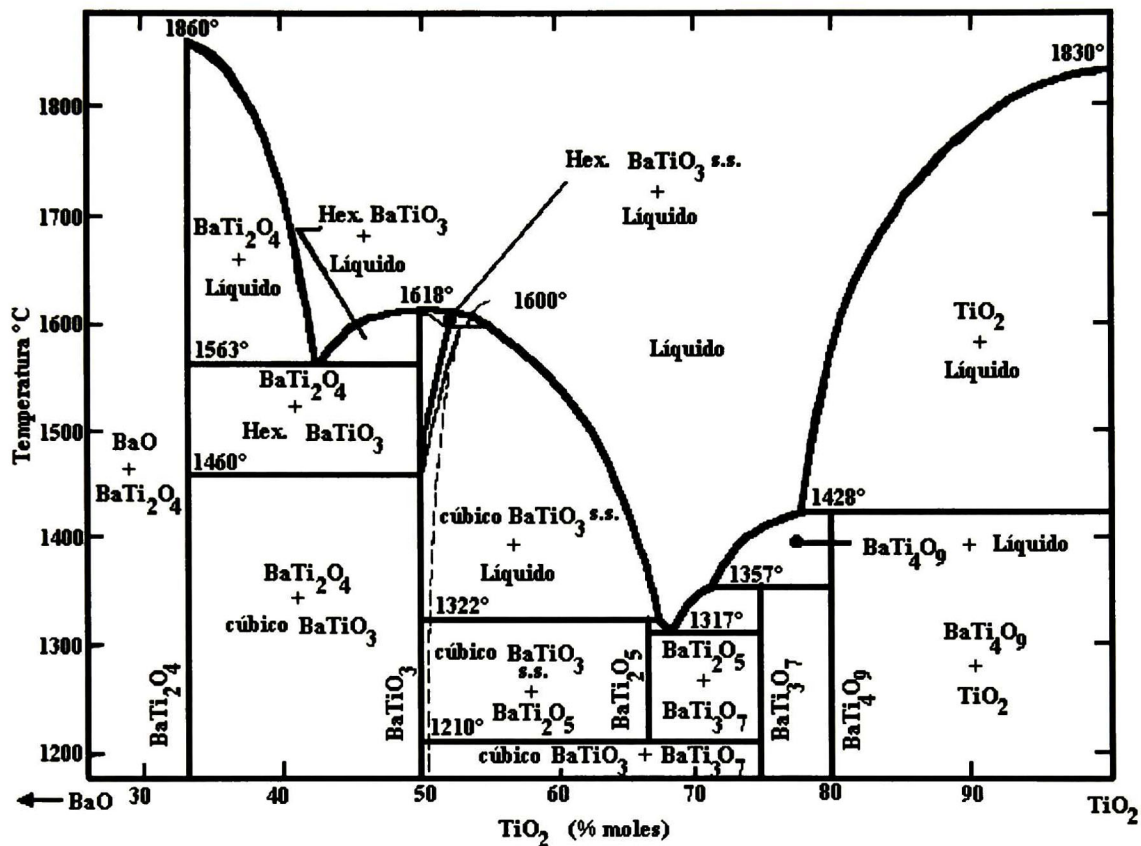


Figura 6. Diagrama de fases de equilibrio del sistema BaO-TiO<sub>2</sub> [Ras55].

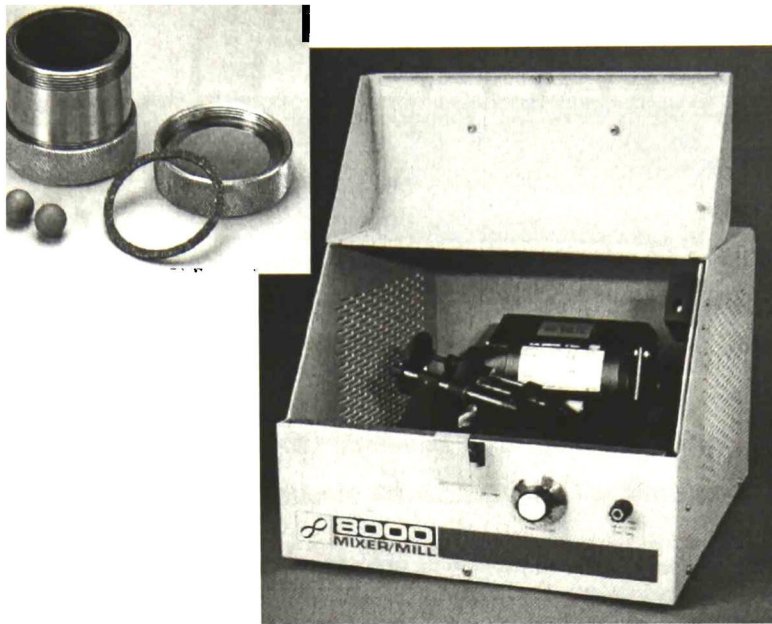
## 2.3. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACION DE CERAMICOS.

### 2.3.1. Proceso de molienda de alta energía.

Es una técnica de fabricación mecánica, especificada para materiales frágiles como son las cerámicas. La molienda consiste en la fractura de los granos de material por el impacto de sucesivo de las bolas en un molino de bolas. La reducción conseguida, en el tamaño de partícula del polvo, es función directa de la velocidad y tiempo de molienda.

Para una densificación correcta durante la sinterización, una mezcla de tamaños de partícula induce la densificación con menos fracción vacía (huecos) en un tiempo de sinterización más corto. Las partículas finas, de un tamaño homogéneo de alrededor de 100 nm dan por resultado un empaquetamiento denso y ordenado, sumamente reactivo, que favorece la obtención de piezas cerámicas de grano fino uniforme, con poca tendencia al crecimiento exagerado de los granos. Sin embargo, el empaquetamiento deja todavía alrededor del 30% del Volumen vacío intersticial, que requiere mucho tiempo de sinterización, así como grandes fuerzas de compresión para alcanzar la densificación completa. Otra opción es una distribución de tamaños de partícula desde aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  hasta tamaños de partícula menores de 50 nm, esto permite un empaquetamiento muy eficiente que deja un volumen de poros intersticiales de menos del 5%. Por lo tanto, esta mezcla requiere menos tiempo de sinterización para conseguir la densificación, aunque las partículas tienden a crecer con exceso, lo que da por resultado una microestructura no ideal. Por lo tanto, es más conveniente un tamaño de partícula intermedia entre los dos, para que produzca un resultado óptimo. [Pat01, Mel92]

Por ende, optamos por realizar un proceso de molienda de los polvos de  $\text{BaTiO}_3$  para determinar el tiempo de molienda necesario que nos permita obtener una distribución de tamaños de partícula adecuada, el cuál nos dé buenas características de densificación y con tiempos cortos de sinterización. En la figura que se muestra a continuación, es un molino de bolas de alta energía, en el cuál se emplean contenedores “viales” que pueden ser de acero ó de nylamid, y bolas de diferentes materiales (zirconia, acero, alúminas, etc.) dependiendo del tipo de polvos a moler. Este molino de alta energía nos permite obtener en tiempos cortos de molienda, tamaños de partícula nanométricas.

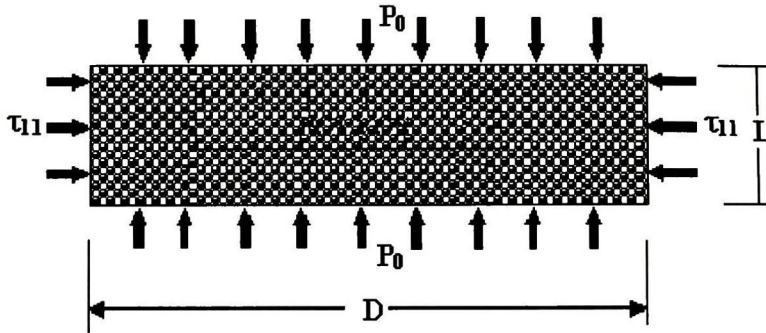


**Figura 7. Esquema de un molino de bolas de alta energía, en el recuadro: “dial” o recipiente para depositar el polvo y las bolas de molienda.**

### **2.3.2. Prensado de polvos cerámicos de $\text{BaTiO}_3$ .**

En la compactación se obtiene la forma deseada de la pieza, con dimensiones muy aproximadas, por medio de una fuerte compresión del polvo que rellena un molde que, como en la colada, es el negativo volumétrico de la pieza a obtener. En la compactación se distinguen tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión. En la fase de compresión, la presión se ejerce con prensas mecánicas o hidráulicas, esta presión es transmitida a la masa de polvos por medio de diferentes mecanismos de compactación, como son: prensado uniaxial, prensado isostático, inyección de molde, extrusión, vaciado de suspensiones. Para nuestro caso consideraremos el más simple de todos que es el prensado uniaxial. Para entender el proceso de prensado y basándose en las características del material, se hace un análisis teórico del proceso de prensado, el cuál está basado en un sistema donde las paredes son fijas y tenemos esfuerzos axiales, como el que se muestra en la figura 8.





$$\alpha = \frac{\tau_{11}}{P_0} \quad (\text{a})$$

Figura 8. Esquema teórico del proceso de prensado uniaxial para la pre-consolidación de polvos por compresión.

De la ecuación (a);

$\alpha$  = (Fluidez del polvo)

$\tau_{11}$  = (Esfuerzo normal a las paredes)

$P_0$  = (Presión de compactación).

El significado físico de  $\alpha$  para poder determinar cuando es necesario agregar un aditivo (lubricantes) a los polvos para obtener un prensado adecuado, lo podemos resumir en tres puntos importantes que son:

- I. Un polvo con un bajo coeficiente de fricción interno, está caracterizado por un alto valor de  $\alpha$ . Por lo tanto, no es recomendable añadir lubricantes a los polvos.
- II. El efecto de la forma particular sobre  $\alpha$ . Las partículas con formas de plaquetas tienen un valor de  $\alpha$  más bajo que si las partículas tuvieran formas esféricas.
- III. La distribución del tamaño de partícula, también afecta directamente al índice de fluidez de los polvos; es decir, polvos finos (libres de humedad) tienen un valor de  $\alpha$  pequeño, en comparación con polvos de tamaño superior.

Cuando el proceso de compactación inicia con una presión  $P_0$ ,  $\tau_{11}$  se incrementa hasta que los polvos alcanzan el equilibrio y la compactación termina.



### 2.3.3. Sinterización.

La fase de sinterización consiste en el tratamiento isotérmico de la pieza en verde durante el tiempo de operación,  $t_s$ , y la temperatura,  $T_s$ , habitualmente inferior a la de fusión de sus partículas, e inferior a las de cambio alotrópico si lo tuviera. Por medio de la sinterización, la pieza en verde se transforma en una pieza con la resistencia necesaria para ser aplicada con fines prácticos, lo que se logra por la consolidación y extensión de las uniones cohesivas Inter-superficiales.

En el proceso de sinterizado, donde partículas finas están en contacto unas con otras, se aglomeran a una temperatura de calentamiento conveniente. Esta aglomeración está acompañada por una disminución en la porosidad y un aumento en la densidad de las masas del bulto compactado; a la vez que el área superficial disminuye, tanto la energía libre superficial y la energía libre total del sistema se ven reducidos. Los cambios geométricos por el cuál esta disminución en el área superficial es alcanzada en el cerámico compactado son difíciles de definir con precisión ya que dependen de la forma, tamaño, distribución de tamaños y modo de empaquetamiento de las partículas. [Kuc67]

La manufactura de un componente cerámico envuelve tratamientos térmicos de sinterización de alta temperatura. Los procesos que tienen lugar durante el calentamiento del compacto en verde están controlados por las propiedades características del compacto, así como la atmósfera, la presión y la temperatura (incluyendo el proceso de calentamiento y enfriamiento) usados por la sinterización. Otras características que afectan el comportamiento de sinterización del compacto son, la composición del polvo, la densidad del compacto en verde, el contenido de poros (tamaño, distribución y forma), la distribución de tamaño de partícula, forma y alineamiento, y el grado de mezclado de cada uno de los componentes del polvo. Las características anteriores están interrelacionadas de alguna manera, por ejemplo, el empaquetamiento esta gobernada por la distribución de tamaño de partícula, la forma y alineamiento controlan la densidad del compacto en verde y la porosidad.

La sinterización de cerámicos ocurre por uno ó combinaciones de varios mecanismos [Mel92, Wil94], como son.

1. **Sinterización en estado sólido (SSS)**, el cuál envuelve reacciones en estado sólido y está relacionado con la movilidad de aditivos de difusión en la red o en el límite de grano.
2. **Sinterización en fase líquida (LPS)**, comprende la formación de un compuesto, el cuál líquido a temperaturas de sinterizado y facilita el movimiento de especies aditivas de sinterización.
3. **Sinterización en vidrio viscoso (VGS)**, es el mecanismo por el cuál los cristales de polvo densifican (también nombrado flujo viscoso), tal como ocurre en el vidriado y el esmaltado. Esto comprende únicamente líquido (vidrio fundido) y espacios de poros.
4. **Sinterización en compuestos viscosos (VCS) o Vitricación**, el cuál comprende mucho más contenido de líquido que el mecanismo LPS, y es la región relevante para la sinterización de porcelanas.

Sinterización en estado sólido.

Este mecanismo de sinterización esta relacionado con (1) los cambios en el tamaño y forma del grano, (2) cambios en la forma del poro, y (3) cambios en el tamaño del poro. Los cambios en la forma y tamaño del grano han sido empleados para describir cambios en la micro-estructura del compacto, tales como: cambios de fase, sinterización, precipitación, entre otros fenómenos que produzcan cambios en la micro-estructura. Describiremos tres procesos distintos relacionados con los cambios en la forma y tamaño de grano (figura 9): *Recristalización primaria*, es el proceso en el cuál ocurre nucleación y crecimiento de granos libre de esfuerzos, en una matriz que ha sido plásticamente deformado. *Crecimiento de grano*, es el proceso en el cuál el tamaño de grano promedio en un material libre o casi libre esfuerzos, se incrementa continuamente durante el tratamiento térmico sin ocasionar cambios en la distribución del tamaño de grano. Con el incremento en el tamaño de grano promedio, algunos granos deberán encogerse hasta desaparecer. *Recristalización secundaria*, o también llamado crecimiento de grano anormal o exagerado, en este proceso alguno pocos granos grandes son nucleados y crecen consumiendo la matriz de tamaño de granos finos. Este proceso es particularmente probable que ocurra cuando

el continuo crecimiento de grano es inhibido por la presencia de impurezas o poros, entonces las únicas fronteras capaces de moverse son aquellas con una curvatura mucho mayor que el promedio, es decir, los granos exagerados con fronteras altamente curvados son capaces de crecer, mientras que los granos de la matriz permanece en un tamaño de grano uniforme.

La recristalización secundaria es común para óxidos, titanatos, y cerámicos ferríticos, en el cuál el crecimiento de grano es frecuentemente inhibido por cantidades menores de segunda fases o porosidades durante el proceso de sinterización.[Kin76]

Los polvos compactados antes de haber sido calentados, se conforma de granos individuales separados por entre 25-60% en volumen de porosidad, el cuál debe ser eliminado para obtener buenas propiedades del cerámico compactado, tales como: resistencia, translucencia, y conductividad térmica. Los poros iniciales pueden cambiar de forma, llegando a formar canales o esferas aisladas (figura 10), sin necesariamente cambiar en tamaño. Sin embargo, tanto el tamaño como la forma de los poros presentan cambios durante el proceso de calentamiento, llegando a ser más esféricos en forma y más pequeños en tamaño conforme el calentamiento avance.

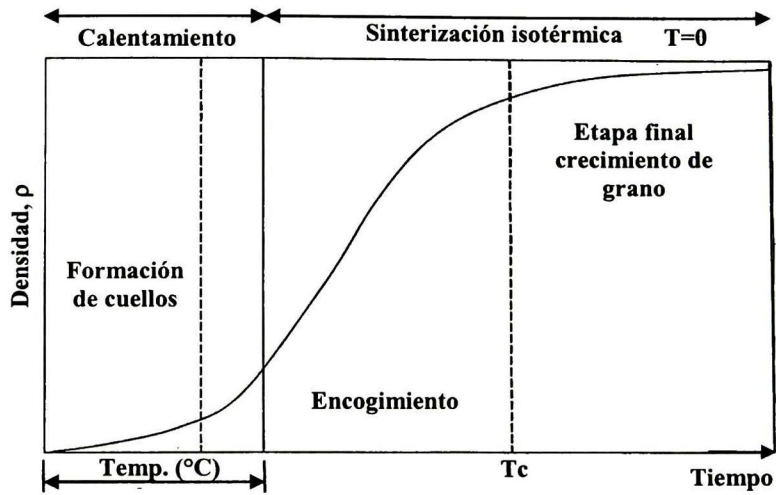


Figura 9. Mecanismos de formación del tamaño de grano durante la sinterización compacto<sup>[Kin76]</sup>.

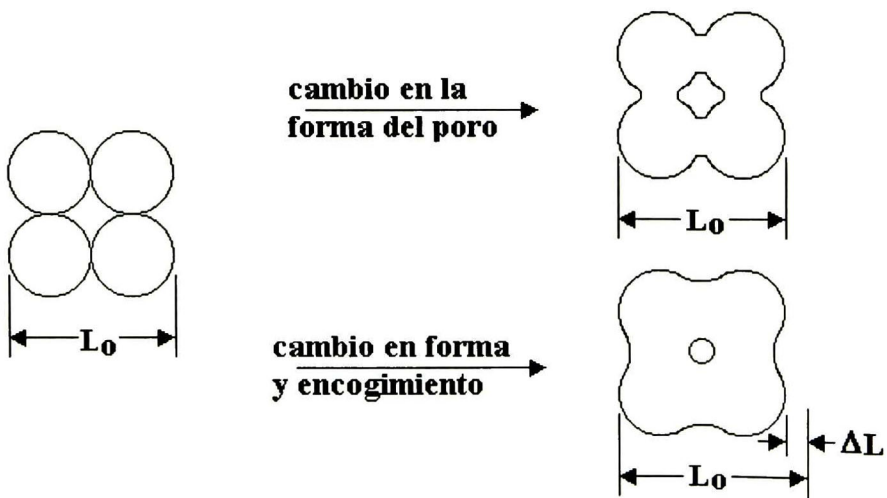


Figura 10. Cambios en la forma del poro, no necesariamente requieren encogimiento<sup>[Kin76]</sup>.



#### 2.3.4. Texturización y Configuración de Dominios.

En la literatura existen diferentes designaciones de los dominios. *Arlt* [Ar180], hizo una designación general distinta a la de *Rameika*; en el cuál describió la designación de la estructura de los dominios en base a un análisis estereográfico de los patrones de la muestra de BaTiO<sub>3</sub>.

La configuración de los dominios ferroeléctricos es el factor más importante que determina las propiedades ferroeléctricas macroscópicas, controlado por la nucleación de dominios y la movilidad de las barreras de dominio. De las imágenes de respuesta piezoeléctrica se han observado una gran variedad de dominios, partiendo del estado de los mono-dominios encontrados en cristales de BaTiO<sub>3</sub> y en granos muy pequeños (~100 nm), así como en granos aislados que contienen múltiples dominios ~30 nm de profundidad.

Una creencia común para la estructura perovskita simple, es que para tamaños de grano por debajo de 150nm deberían presentarse mono-dominios estables, y por lo tanto, exhibir malas propiedades de inversión (switching) debido a la inhibición de la inversión de los dominios nucleados.

La inversión y rotación de los dominios en cerámicos de Titanato zirconato de plomo (PZT), Titanato de plomo (PT) y Titanato de bario (BT) pueden ser causadas tanto por esfuerzos mecánicos, como por campos eléctricos; debido a que los cerámicos poseen propiedades tanto ferroeléctricas como ferroelásticas. Además de existir dominios de 90° y 180° en la fase tetragonal de los cerámicos antes mencionados, en los cuáles una deformación ferroelástica ocurre cuando existe una rotación de los dominios de 90°. [Tos04]



### *Texturización.*

Las propiedades eléctricas y mecánicas de los cerámicos ferroeléctricos (ejemplo: zirconato titanato de plomo (PZT), titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ )), están fuertemente influenciados por el movimiento de las barreras de dominios, los cuáles pueden ser conformados por la sustitución de iones dentro de la estructura perovskita. La diferente movilidad de los dominios puede ser alcanzada por las vacancias creadas por los iones de bario (plomo) u/o oxígenos de acuerdo a la valencia y al radio iónico de los dopantes.

La polarización de ferroeléctricos en la región cercana a la superficie es afectada por el acabado superficial; *Subbarao et. al.* [Sub57], descubrió los efectos que causaba el desbaste superficial de los cerámicos en los patrones de difracción del  $\text{BaTiO}_3$ . Posteriormente se han estudiado otros materiales como el PZT, en el cuál se encontró que los patrones de difracción también se veían afectados por el proceso de desbaste.

Medidas ópticas y acústicas, que evalúan la polarización como una función de la posición, muestran que la polarización se ve ligeramente disminuida en las regiones cercanas a la superficie, debido al proceso de pulido y desbaste. [Chen92]

La texturización cercana a la superficie de los cerámicos ferroeléctricos se obtiene aplicando un esfuerzo mecánico después de haberse sinterizado el material, y debido al comportamiento ferroelástico de los dominios de  $90^\circ$ . Dicha texturización puede ser cuantificada por un análisis de la intensidad de los picos (002) y (200) en fase tetragonal de difractogramas de rayos x, usando refinamientos con funciones de perfil gaussiana.

Los cerámicos ferroeléctricos son a menudo pulidos con un campo eléctrico o una fuerza mecánica para alinear los dominios en una dirección común y maximizar la polarización. Si cambiamos la orientación dipolar de un material ferroeléctrico en  $90^\circ$ , un cambio en la orientación de la celda unitaria ocurre dentro de los dominios debido a que los ejes *c* y *a* son invertidos, como se muestra en la figura 11. [Ham98]

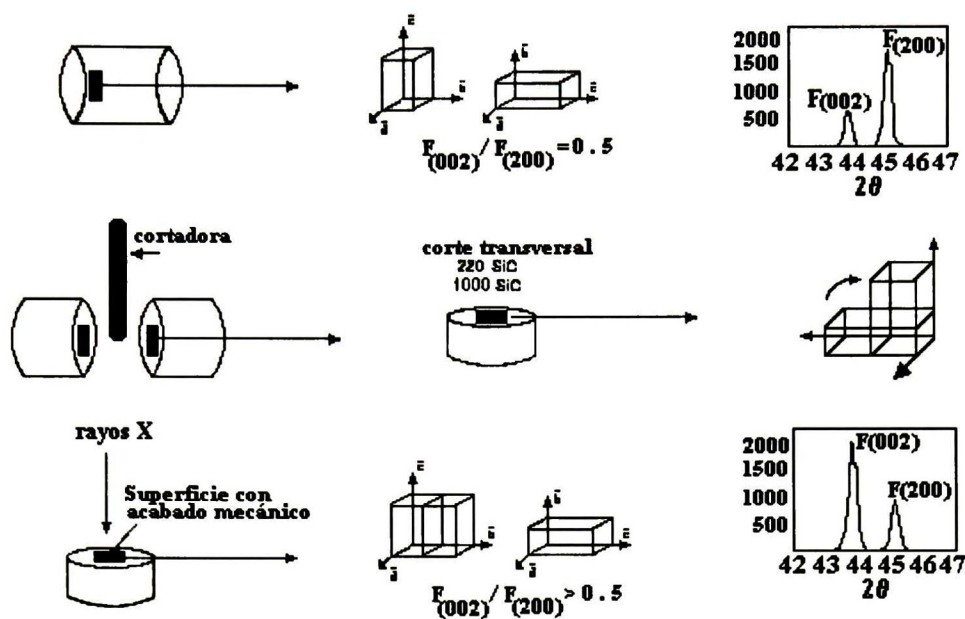


Figura 11. Descripción esquemática de la inversión de dominios de  $90^\circ$ , observado con los patrones de difracción (002)/ (200) para cerámicos<sup>[Ham98]</sup>.

Una relación relativamente pequeña de los dominios superficiales sería responsable de la disminución de la polarización, también el desbastado de la superficie de la muestra influye en la disminución de la polarización. Sin embargo, cuando los dominios superficiales son reorientados mediante esfuerzos mecánicos, dichos dominios tienden a minimizar los esfuerzos internos, generando alineaciones adyacentes de dominios de  $90^\circ$ , con sus vectores de polarización en direcciones opuestas. Esto disminuye la polarización debido a que los campos de algunos dominios adyacentes tenderán a cancelarse unos con otros, por lo que el desbaste superficial de las muestras puede incrementar el grado de rotación de los dominios de  $90^\circ$  localizados en la superficie de los cerámicos ferroeléctricos muy por arriba de aquellos obtenidos por la aplicación de un campo eléctrico externo. Los efectos mecánicos, por otro lado permiten la formación subsiguiente de dominios de  $180^\circ$ , debido a que estos no causan esfuerzos en el material. [Chen92]

### Configuración de Dominios.

Los mono-cristales ferroeléctricos de titanato de bario (BT), consisten de dominios o regiones en los cuáles los ejes polares (direcciones del vector de polarización) de toda la celda unitaria están en la misma dirección. La región entre dos dominios en un mismo cristal, pero con diferentes orientaciones de los ejes polares es conocida como una **barrera de dominio** y se han encontrado dos tipos de estos: barreras de dominio de  $90^\circ$ , dónde los vectores de polarización en lados opuestos son perpendiculares entre si; y el otro tipo de barrera de dominio son de  $180^\circ$ , en estos los vectores de polarización se encuentran en sentidos opuestos, como se ilustra en la figura 12. El espesor de las barreras de dominios en el titanato de bario es considerado del orden de una celda unitaria. [Sub57]

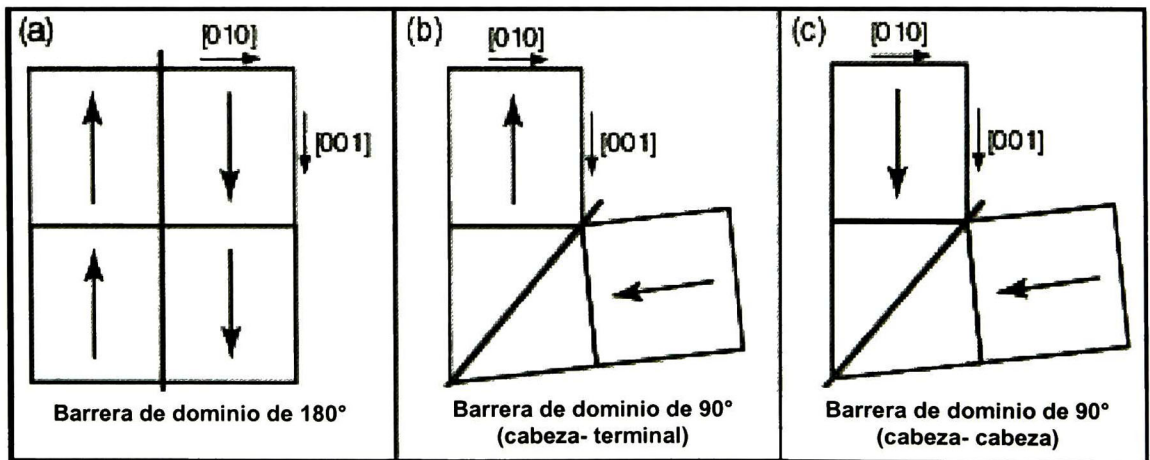


Figura 12. Esquema de barreras de dominios de (a)  $180^\circ$ , (b) y (c)  $90^\circ$ .

Un cristal ferroeléctrico cuando crece tiene múltiples dominios ferroeléctricos, y un solo dominio puede ser obtenido por el movimiento de las barreras de dominio cuando le aplicamos un campo eléctrico apropiado, pero si el campo aplicado es muy fuerte podría producirse la inversión de la polarización en los dominios (switching).

Dentro de los cerámicos ferroeléctricos con estructura tetragonal, en los cuáles el equilibrio del tamaño de dominio en algunos casos es determinado por la energía mínima necesaria para preservar la forma del grano cuando esta pasa del estado paraeléctrico al ferroeléctrico en la temperatura de curie. Los dominios de las capas delgadas separadas por



barreras de  $90^\circ$  están acomodados para formar pilares inclinados, los pilares que se encuentran juntos están limitados por dos tipos de fronteras, una de ellas es formado por barreras de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , el otro tipo tiene una estructura más compleja la cuál no está libre de carga de polarización. [San93, Arl87]

Además, se ha reportado en la literatura que el comportamiento de los dominios tanto en cerámicos en bulto como en mono-cristales es distinto, ya que en cerámicos el comportamiento de los dominios está restringido por las fronteras de los granos que se encuentran compactados, mientras que en un cristal conformado por un solo grano esta libre de esfuerzos de compresión. Cook de Vries y Burke *et. al.*, determinaron que los patrones presentados en la superficie de los cerámicos de  $\text{BaTiO}_3$ , eran los patrones de herringbone, en el cuál se representan las barreras de dominios de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ .

Sobre los dominios ferroeléctricos, particularmente el titanato de bario (BT) se han reportado numerosos trabajos; que se basan esencialmente en la caracterización de la estructura de los dominios, mediante la corrosión superficial del cerámico pulido. [Coo56, Arl80, Arl90, Ham95]

En la literatura se han descrito diversas formas de designar la estructura de los dominios, entre estas está la designación general de Arlt y Rameika [Arl80]. La designación de Arlt describe la estructura de los dominios basándose en un análisis estereográfico de los patrones grabados sobre la superficie, y a la configuración de dominios de los cerámicos de titanato de bario sin texturización.

También realizó una distinción entre estructuras tipo  $\alpha$  y  $\beta$ ; además de considerar que la estructura  $\alpha$  está libre de carga de polarización (es decir,  $\text{div } P = 0$ ). Los tipos de barreras de dominio que se muestra en la figura 13a, los cuales corresponden a una estructura  $\alpha$ . Dichas barreras se encuentran alternadas por barreras de dominio de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , separadas por planos C; los planos C y  $\bar{C}$  están formados por barreras alternadas de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ .



En la estructura tipo  $\beta$  (figura 13b), las transiciones de los dominios exhiben solamente en cierta parte un arreglo “cabeza-terminal”, así como presentar un plano C con geometría más compleja formada por barreras de  $90^\circ$ - $180^\circ$  y barreras de cabeza-lado, las cuáles no están libres de carga de polarización (es decir,  $\text{div } P \neq 0$ ). En la estructura tipo  $\beta$ ; sin embargo, los campos de despolarización son inevitables puesto que no existe compensación por cargas libres.

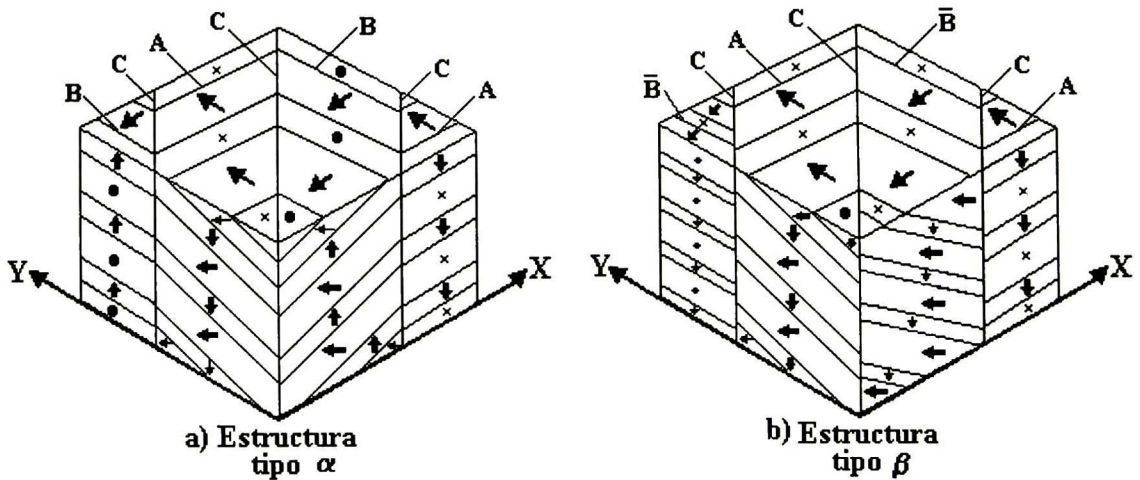


Figura 13. Tipos básicos de barreras de dominio en un cubo con distorsión tetragonal  
(a) tipo  $\alpha$ , (b) tipo  $\beta$ .

En la figura 14, se muestran los planos cristalográficos correspondientes a las barreras de  $90^\circ$ - $180^\circ$ , las barreras de  $90^\circ$  son planos  $\{110\}$ , que son denotados como planos  $A = [01\bar{1}]$ ,  $B = [10\bar{1}]$  y  $C = [1\bar{1}0]$ , además de los planos  $\bar{B}$  y  $\bar{C}$ . Estos planos cuentan con un plano perpendicular que también corresponden al plano  $\{110\}$ , y los denotaremos como  $\bar{A} = [011]$ ,  $\bar{B} = [101]$  y  $\bar{C} = [110]$  para facilitar su manejo.

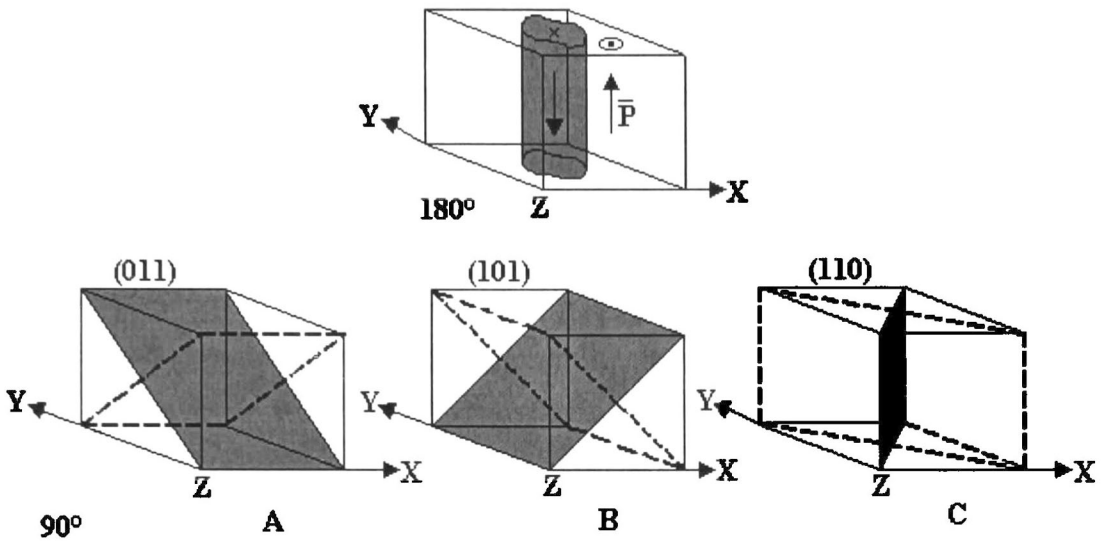


Figura 14. Tipos básicos de barreras de dominio en un cubo con distorsión tetragonal.

Si los dipolos dentro una región, se alinean perpendicularmente a la superficie de la muestra, se denomina como un dominio-c. El ajuste apropiado de los dipolos paralelos a la superficie de la muestra define un dominio-a, como se muestra en la figura 15. Las direcciones de los dominios tienen designaciones especiales, la dependencia desde el punto de vista del cristal es relativo; Por ejemplo, una dominio-c se convierte en un dominio  $C^+$  cuando la orientación de los vectores de polarización es hacia afuera del plano, para los dominios-a que están paralelos al plano, la dirección positiva define un dominio  $A^+$ , mientras que hacia la izquierda define un dominio  $A^-$ .

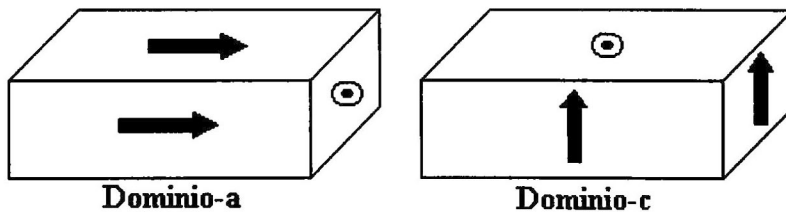


Figura 15. Esquema de dominios-a y -c en base a la dirección de los dipolos.

Bajo condiciones estáticas algunos métodos pueden ser usados para visualizar configuración de dominios, incluyendo ópticos y microscopía electrónica. Sin embargo, las observaciones directas de la inversión (switching) de los dominios durante la aplicación de un esfuerzo mecánico externo ó un campo eléctrico externo está lejos de ser trivial. Por lo que se utilizan métodos indirectos como mediciones dieléctricas, técnicas eléctricas, etc.

Por ejemplo, una caracterización cualitativa de cambios en la configuración de los dominios usando microscopía óptica sobre cristales de  $\text{BaTiO}_3$  ha sido reportada. Técnicas de imágenes topográficas-SFM (Scanning force microscopy) y la técnica relativamente nueva de medición de respuesta piezoeléctrica-PFM (piezoresponse force microscopy) presentan grandes ventajas para la observación de dominios ferroeléctricos, no únicamente porque cubre el extenso rango de nanómetros a micrómetros, sino también debido a que se observan los detalles superficiales sobre la formación de dominios. [Muñ01]

#### *2.3.4.1. Efecto de esfuerzos externos en la configuración de dominios.*

Como ya se ha mencionado anteriormente y en los capítulos anteriores que las propiedades de los cerámicos ferroeléctricos tetragonales dependen fuertemente de una característica intrínseca y única que es la configuración de dominios, así como también, el comportamiento de estos materiales (ferroeléctrico, ferroelástico, piezoeléctrico, entre otros) depende críticamente del comportamiento y movilidad de los dominios. Cuando estos cerámicos son sometidos a esfuerzos externos (campo eléctrico, esfuerzos de compresión o de tensión), se obtiene una alteración de los dominios y por lo tanto un cambio en las propiedades de estos materiales.

Notemos que cuando es aplicado un esfuerzo compresivo externo paralelo a la superficie de un cerámico ( $\text{BaTiO}_3$ ), se obtienen una formación y crecimiento de dominios-c, las cuáles corresponden a barreras de dominios del plano  $\{101\}$  para una red pseudo-cúbica de  $\text{BaTiO}_3$ , de acuerdo a la estructura cristalina y a un análisis estereográfico. Por lo tanto podemos resumir que la formación de nuevos dominios y la modificación de los dominios esta directamente relacionada con el incremento de la carga, como se muestra en la figura 16. [Muñ01]

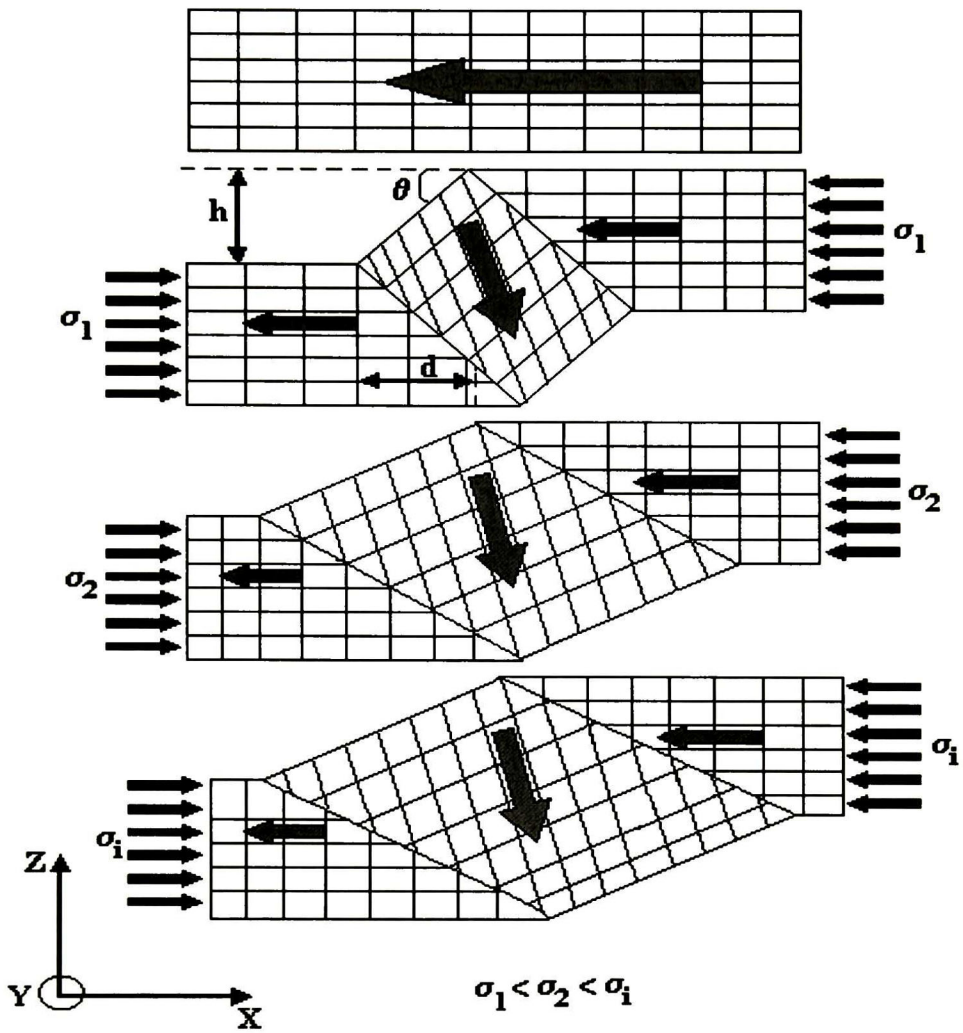


Figura 16. Representación rectangular de las celdas unitarias tetragonales y la formación de dominios-90°, debido a esfuerzos mecánicos unidireccionales, la tetragonalidad esta exagerada.



### 2.3.5. Técnica de erosión catódica (RF-magnetron sputtering).

El proceso de sputtering es una de las técnicas más comúnmente utilizadas para la deposición de películas delgadas, su popularidad contiene desde la simplicidad de los procesos físicos involucrados, versatilidad de la técnica y flexibilidad para mejorarse.

El proceso de Sputtering, es un proceso físico que consiste en el bombardeo de una superficie sólida con partículas energéticas, tales como iones acelerados ( $Ar^+$ ), haciendo que los átomos de la superficie del sólido sean dispersados debido a colisiones entre los átomos de la superficie y las partículas energéticas ( $Ar^+$ ), como se muestra en la figura 17.

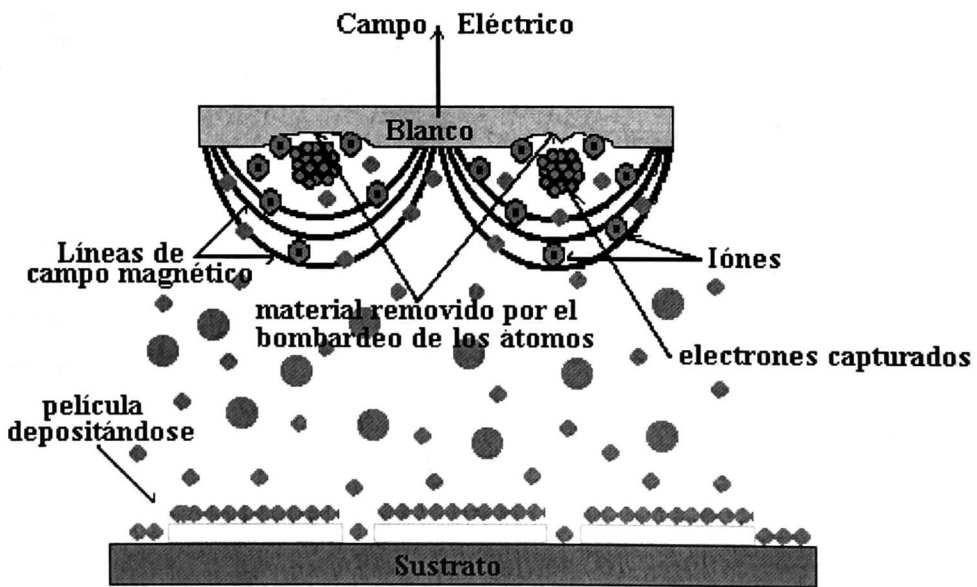


Figura 17. Descripción del proceso físico del sputtering.

Debido a la *fuerza de Lorentz* los electrones son atrapados cerca de la superficie del blanco incrementando el proceso de ionización de los electrones que describen una trayectoria semicircular de radio:

$$\frac{m_e v \sin \theta}{Be} = r \quad (b)$$

donde,  $m_e$  es la masa del electrón,  $v$  la velocidad del electrón,  $B$  el campo magnético,  $e$  la carga del electrón,  $\theta$  el ángulo de dispersión del electrón y  $r$  el radio que describe el electrón.

En la teoría propuesta por Pease, se visualizan la erosión catódica como un proceso de transferencia de momento, en donde el ión, al incidir en el blanco, produce un impulso primario sobre un átomo de la superficie, éste puede penetrar en el blanco o ser expulsado, dependiendo de la dirección y de la magnitud del impulso recibido. El bombardeo de una superficie con iones de cierta energía puede dar origen a una serie de fenómenos provenientes de las colisiones elásticas e inelásticas, los cuales se muestran en la figura 18. Bajo condiciones de crecimiento típicas, las partículas expulsadas son, en general, átomos o grupos de átomos eléctricamente neutros; más aún, Honig [Hon58] ha demostrado que la fracción de iones que logran escapar del blanco es menor al 1% y el mecanismo de escape es muy completo.

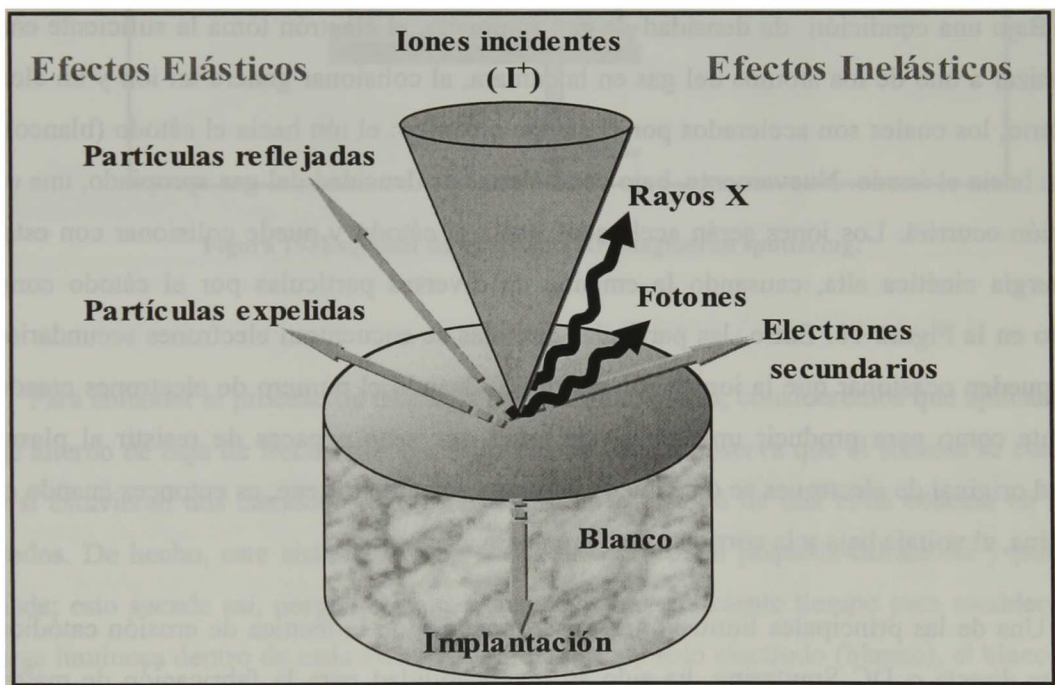


Figura 18. Representación esquemática de las interacciones del ión ( $I^+$ ) en una superficie.

Una parte esencial del proceso de crecimiento de películas delgadas por erosión catódica, lo constituye el plasma de “descarga luminosa” o “descarga incandescente”. Un plasma se define como un conjunto de partículas cargadas y neutras, en el cual la cantidad de partículas cargadas positivamente (iones positivos) son idénticas a su contraparte negativa. Fenómenos básicos que tienen lugar en el interior de un plasma, debido a la interacción entre partículas, son: la excitación, la relajación, la ionización y la recombinación. El plasma en sí, no posee gradientes macroscópicos de campo eléctrico, es decir, es equipotencial.

La forma más elemental de generar un plasma es en forma de una descarga tipo diodo de corriente directa DC. La descarga tipo diodo DC se genera con dos electrodos, colocados dentro de una cámara de vacío, y una fuente de potencia de alto voltaje externo; por lo tanto, se encontrará presente un campo eléctrico en la cámara.

Bajo una condición de densidad de gas apropiada, el electrón toma la suficiente energía para ionizar a uno de los átomos del gas en la cámara, al colisionar genera un ión y un electrón secundario, los cuales son acelerados por el campo eléctrico: el ión hacia el cátodo (blanco) y el electrón hacia el ánodo. Nuevamente, bajo condiciones de densidad del gas apropiado, una nueva ionización ocurrirá. Los iones serán acelerados hacia el cátodo y puede colisionar con este con una energía cinética alta, causando la emisión de diversas partículas por el cátodo como se presenta en la Figura 18. Entre las partículas emitidas se encuentran electrones secundarios los cuales pueden ocasionar que la ionización continúe. Cuando el número de electrones creados es suficiente como para producir un número de iones que sean capaces de resistir al plasma la cantidad original de electrones se dice que la descarga se auto sostiene, es entonces cuando el gas se ilumina, el voltaje baja y la corriente se incrementa.

Una de las principales limitaciones experimentales de la técnica de erosión catódica por corriente directa o DC Sputtering, ha sido su inaplicabilidad para la fabricación de materiales aislantes, de óxidos y semiconductores de alta resistividad. Este problema se presenta debido a que el blanco, inicialmente, se encuentra a un alto potencial electrónico negativo el cual se neutraliza rápidamente por la carga transmitida por los iones positivos que inciden durante el bombardeo. Esta dificultad fue resuelta con la aplicación una fuente de voltaje de radio

frecuencia adaptada [Vos91, Dav67, Pro68, Jac70]. La técnica que utiliza este tipo de fuentes es llamada RF-magnetron sputtering, como se muestra en la figura 19.

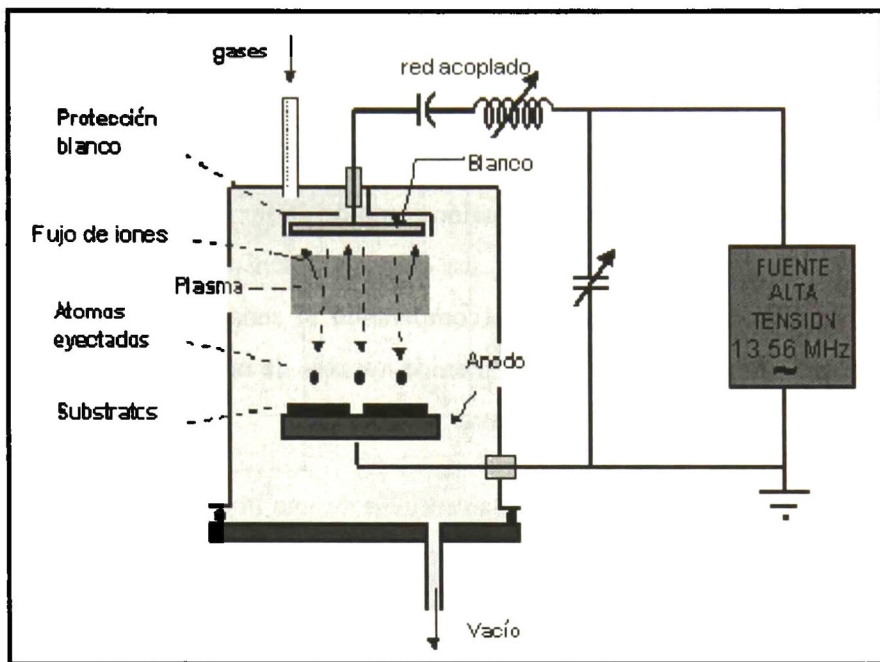


Figura 19. Esquema de un sistema RF-magnetron sputtering.

Para entender el proceso de descarga por radiofrecuencia, consideremos que aplicamos un voltaje alterno de baja frecuencia entre dos electrodos; se observa que el sistema se comporta como si estuvieran dos cátodos, ya que se notaría la formación de una zona oscura en ambos electrodos. De hecho, este sistema es una sucesión de DC con pequeña difracción y polaridad alternada; esto sucede así, porque a bajas frecuencias hay suficiente tiempo para establecer una descarga luminosa dentro de cada ciclo. Para erosionar un solo electrodo (blanco), el blanco debe ser un material dieléctrico y estar acoplado capacitivamente al generador (fuente), el sistema está conectado a dos capacitores en serie, uno en la región del blanco y otro al sustrato, con el voltaje aplicado dividido entre ellos (figura 19). Debido a que la reactancia capacitiva es inversamente proporcional a la capacitancia o área, el voltaje decrecerá a través del capacitor del área superficial más pequeño; por lo tanto, para aumentar la eficiencia de erosión, el área del electrodo (blanco) deberá ser pequeño comparado con el área total del otro. [Mil92]



### 2.3.6. Microscopio de fuerza piezoeléctrica (PFM)

El microscopio de fuerza atómica es utilizado para estudios de fenómenos tales como abrasión, adhesión, limpieza, corrosión, fricción, lubricación, pulido, etc. Su principio de funcionamiento, no es más que una exploración con una punta aguda (cantilever) que funciona como un electrodo en contacto con la superficie de la muestra, sobre el cuál se hace incidir un láser y es captado por un sensor de cuatro diodos. Este sensor separa y convierte las variaciones que sufre el cantilever en señales tanto de torsión como de deflexión, las señales de deflexión son representadas directamente en una imagen, así como también podemos representar la altura a través de una imagen, la cuál es obtenida comparando la señal de deflexión proveniente del sensor con una señal de retroalimentación obtenida a través de un piezoeléctrico, de esta manera obtenemos un relieve de la altura de la muestra.

Por otro lado, si queremos representar a través de una imagen la respuesta piezoeléctrica de nuestro material, le aplicamos una señal alterna (referencia) al cantilever (20V/20KHz), el cuál hace que el cantilever vibre polarizando de esta manera a nuestra muestra, el cuál reacciona generando una orientación preferencial de los dominios; esta señal de referencia es mezclada junto con las señales de topografía al cuales son separadas por el sensor en deflexión y torsión, estas señales son enviadas a un amplificador lock-in, en el cuál junto con la señal de referencia son filtradas, obteniéndose un desfaseamiento entre las señales, es decir, una amplitud de la respuesta piezoeléctrica. Esta respuesta no es más que las direcciones de polarización que presenta nuestra muestra, como vemos en la figura 20, la  $P_z$  es obtenida directamente de la señal de polarización en deflexión,  $P_x$  y  $P_y$  son obtenidas de la señal de polarización en torsión. Para ver  $P_x$  o  $P_y$ , simplemente hacemos girar nuestra muestra  $90^\circ$ .

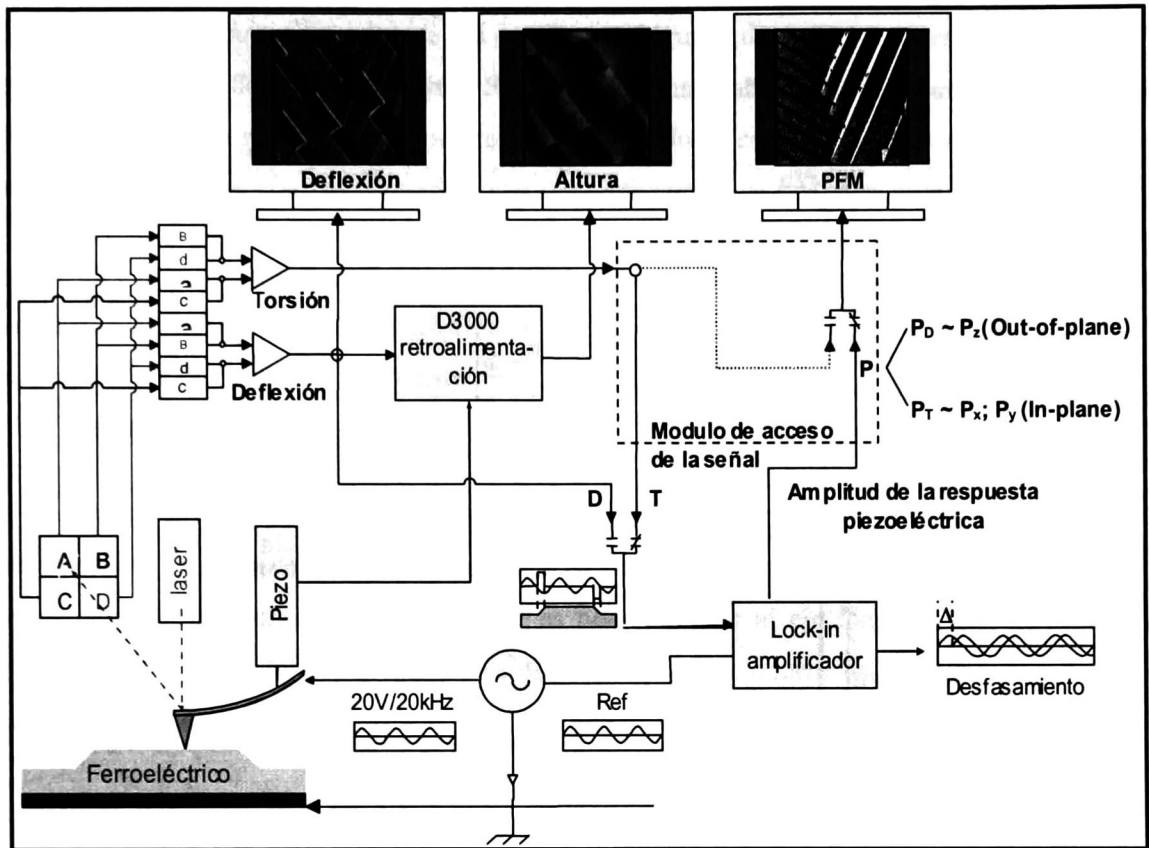


Figura 20. Esquema del funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

Interacciones electrostáticas que se generan entre la muestra y la punta, como las fuerzas de atracción de **Van der Waals**, **capilaridad**, **fuerzas electrostáticas** y **fuerzas de repulsión**, en el punto donde la punta toca la muestra y las fuerzas actúan sobre la punta deformando el cantilever. Entre las formas de contacto con las que podemos realizar diversas mediciones a cualquier tipo de material están: *modo contacto*, *modo semicontacto* y *modo de no contacto*.

En el *modo contacto* de operación, la deflexión del cantilever refleja fuerzas repulsivas que actúan sobre la punta. Dicha fuerza de repulsión esta asociada con el valor **X** de la deflexión del cantilever, bajo la ley de Hooke (figura 21):

$$F = -Kx \quad (c)$$

donde,  $K$  es la constante de resorte del cantilever (varía de 0.01 a varios N/m).

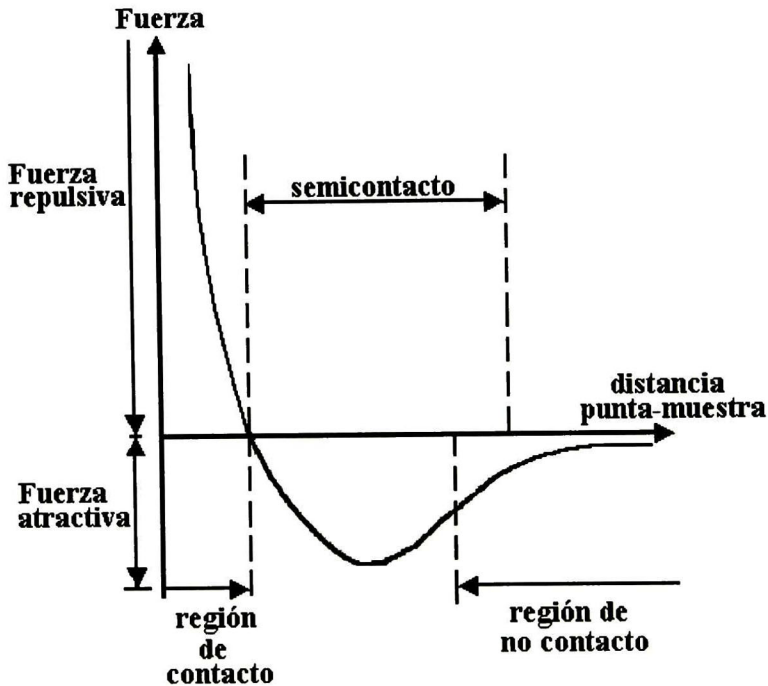


Figura 21. Técnica de modo contacto del AFM.

Es usado como tal, en circuitos de información o en su combinación para obtener imágenes del perfil de la superficie de la muestra. Simultáneamente, con la adquisición topográfica de la muestra uno puede imaginarse algunas otras características de la muestra investigada. Si el cantilever junto con la punta son conductores, podemos obtener imágenes de la distribución de la resistencia de la muestra.

Dentro del modo contacto tenemos:

- *Modo a peso constante.*
- *Modo a fuerza constante.*
- *Modo de fuerza lateral.*

En *modo a peso constante*, tiene como ventaja su alta rapidez de exploración, su única restricción es la frecuencia resonante del cantilever. Algunas desventajas de este modo es que la muestra debe ser suficientemente suave (como polímeros, muestras biológicas, películas suaves, etc.) ya que pueden ser destruidas por ralladuras, debido al contacto directo de la punta con la muestra.

En *modo a fuerza constante*, podemos medir junto con la topografía de la muestra, características como: Fuerzas de fricción, distribución de la resistencia, etc. Este modo se ve restringido por el tiempo de respuesta del sistema, así como la formación de una capa líquida sobre la muestra reduce la resolución.

En *modo de fuerza lateral*, permite distinguir áreas con diferente fricción y obtener imágenes del perfil junto con la topografía de alguna superficie de la muestra. Cuando la exploración en el modo a fuerza constante es perpendicular al eje longitudinal del cantilever, además de deflexión del cantilever en la dirección normal, ocurre una torsión adicional, que puede ser causado por el momento de la fuerza que actúa sobre la punta.

Este modo es usado para polímeros, películas depositadas, semiconductores, mecanismos de almacenamiento de datos, entre otras.

El **modo semicontacto o contacto Intermitente**, presenta algunas ventajas en comparación con el modo contacto. Primeramente, la presión de la fuerza del cantilever sobre la muestra es menor, lo cuál permite trabajar con materiales suaves y que puedan ser fácilmente dañados, tales como: polímeros y bio-orgánicos.

En este modo, se le aplica una frecuencia de oscilación a la punta del cantilever, de modo que esta vibra y únicamente durante pequeñas partes del periodo de oscilación, la punta siente contacto de la fuerza repulsiva (es decir, hace contacto con la superficie de la muestra).

El modo semicontacto, es también más sensible a la interacción con la superficie, por lo que da posibilidad a investigar algunas características de la superficie como: distribución de dominios magnéticos y eléctricos, elasticidad y viscosidad de la superficie.



Finalmente, el **modo no contacto**; inventado en 1987 [Mar87]. Ofrece ventajas únicas sobre los otros modos de operación, ya que la ausencia de la fuerza repulsiva permite obtener imágenes de muestras muy suaves y, a diferencia de los otros no requiere muestras conductoras.

El cantilever es manejado a una frecuencia constante cercana a la resonancia, y los gradientes de fuerza son detectados como cambios en la amplitud o de fase de las vibraciones del cantilever. [Mag96]

# ***CAPITULO III***



## ***PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***

## CAPITULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental comprende las etapas de preparación del blanco, preparación de los sustratos, recubrimiento de los sustratos con una capa delgada de ITO (óxido de indio estaño), crecimiento de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>, y tratamiento térmico de las películas de BaTiO<sub>3</sub>. Posteriormente, el proceso de caracterización mediante diversas técnicas.

### 3.1. OBTENCIÓN DE LA PASTILLA (BLANCO).

La obtención del blanco se realizó mediante el prensado uniaxial de los polvos previamente molidos y sin moler. El polvo de BaTiO<sub>3</sub>, fue colocado en la cavidad de un “Dado” (Figura 22) en el cuál se distribuía uniformemente con un “rasero” para prevenir gradientes de densidad, por la acumulación de polvo en ciertas zonas. Posteriormente, el dado lleno con el polvo fue sometido a una carga uniaxial de 30000lb (138 MPa.) durante 5 minutos. Para lograr un prensado uniforme se rotó el dado 180° en dirección vertical y horizontal, repitiéndose en cada rotación el mismo procedimiento de prensado. Una vez obtenido la pastilla y retirado del “Dado” se sinterizó en una Mufla-Felisa, con velocidades de calentamiento de 5°C hasta alcanzar los 950°C con tiempos de permanencia a esta temperatura de dos horas, con este ciclo de sinterización se obtuvo un blanco de 2 pulgadas de diámetro.

Los polvos fueron previamente molidos durante 5, 10, 20, 30, 60 y 120 minutos en un molino de alta energía SPEX-8000 (Mixer/Mill). Para el proceso de molienda se utilizaron bolas de Zirconia de 1mm. Este procedimiento de variación del tiempo de molienda, se llevó a cabo para ver el comportamiento de texturización y el efecto del tiempo de molienda sobre el tamaño de grano en los blancos compactados.

Para entender el efecto del tamaño de grano en la transformación de la fase cúbica a tetragonal se realizaron una serie de tratamientos de sinterización en diferentes muestras a temperaturas de 1240, 1300, 1340 y 1400°C. Estas muestras sinterizadas serán caracterizadas por DRX para observar la formación de la fase tetragonal y el efecto de texturizado.

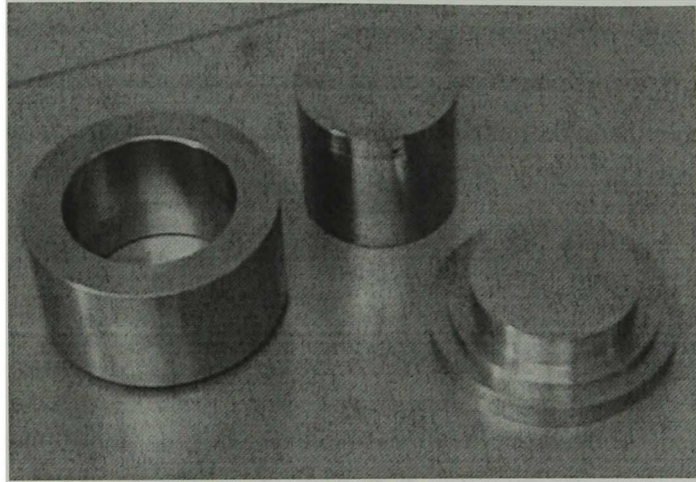


Figura 22. Esquema del “Dado” de prensado uniaxial para la fabricación de blancos.

### 3.2. PREPARACION DE SUSTRATOS.

El procedimiento de preparación de sustratos consistió de 5 etapas:

- (1) Limpieza de sustratos de Si, mediante una solución de acetona y dejadas durante 5 minutos en un baño ultrasónico.
- (2) Tratamiento térmico de las obleas de silicio, para obtener una capa delgada de  $\text{SiO}_2$ . Las obleas de Si previamente limpiadas fueron tratadas térmicamente en una atmósfera oxidante (flujo de oxígeno) a  $600^\circ\text{C}$  durante una hora, obteniéndose un sistema  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .
- (3) Depósito de una película de In-Sn (Indio-Estaño), sobre el sustrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , variando el tiempo de depósito (1 y 2 minutos).
- (4) Tratamiento térmico de los sustratos de In-Sn/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , consistió en un calentamiento a  $500^\circ\text{C}$  durante una hora en una Mufla-Felisa, obteniéndose una película de ITO (óxido de indio estaño) sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , que servirá de contacto al momento de crecer las películas de  $\text{BaTiO}_3$ .
- (5) Limpieza de los sustratos de ITO/  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .



El proceso de recubrimiento con In-Sn, de los sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si, que comprende las etapas 2 y 3, se realizó mediante la técnica DC-magnetron sputtering, con un equipo marca Intercovamex, las cuáles fueron depositadas bajo las siguientes condiciones mostradas en la tabla-C. Estos parámetros se escogieron en base a la experiencia de otro trabajo de investigación desarrollado en esta institución<sup>‡</sup>. Sin embargo, se realizaron pruebas para el deposito de ITO [Kim99] sobre vidrio coming (SiO<sub>2</sub>) los cuáles presentaron buena conductividad. La única desventaja de usar vidrio coming es que no puede ser tratado arriba de 500°C ya que empieza a presentarse deformación del vidrio, por lo que se optó a realizar el proceso sobre silicio.

**Tabla-C. Condiciones de Operación del DC-magnetron sputtering, para el crecimiento de In-Sn sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>/Si.**

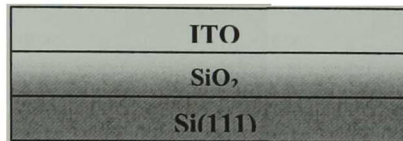
<b>Potencia</b>	40 watts
<b>Presión de operación</b>	9.1 x 10 <sup>-2</sup> mBar
<b>Flujo de Argón</b>	30 sccm
<b>Flujo de Oxigeno</b>	5 sccm
<b>Tiempo de deposito</b>	1 min. y 2 min.
<b>Sustrato</b>	SiO <sub>2</sub> /Si(111)

Las películas depositadas durante un minuto, una vez tratadas térmicamente presentaron muy alta resistencia en comparación con las películas recubiertas durante 2 minutos; por lo cuál se procedió a someter ambas muestras a una atmósfera reductora con una mezcla de Hidrógeno-Nitrógeno, durante 1 hora a 450°C para quitarle algún posible exceso de oxigeno que pudiesen tener los sustratos de ITO/SiO<sub>2</sub>/Si, y disminuir la resistencia de dichas muestras. [Val04]

El propósito o la finalidad de usar este sistema de capas ITO/SiO<sub>2</sub>/Si (figura 23), son para obtener una superficie conductora el cuál nos sirva de acoplamiento entre el sustrato y la película ferroeléctrica. Se han reportado trabajos de preparación de películas ferroeléctricas de BaTiO<sub>3</sub>

<sup>‡</sup> JVJ, Tesis de doctorado, en proceso, M.C. Janeth Valenzuela J.

sobre sustratos de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [Wan98], sobre los cuáles se han obtenido buenos resultados. Sin embargo, por el sólo hecho de usarse el platino encarece aún más el proceso, por lo que optamos usar un material que presente características similares, además de no perder sus propiedades a altas temperaturas y pueda ser fabricado por nosotros, de esta forma se recubrieron los sustratos de silicio obteniéndose buenos sustratos.



**Figura 23.** Esquema del sustrato ITO/SiO<sub>2</sub>/Si a ser utilizado para el crecimiento de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>.

También se recubrieron los sustratos de Si con una capa de Ti-Al las cuáles fueron preparados por medio de la técnica de dc-magnetron sputtering [Bla99, Mur00] para evitar las señales del sustrato SiO<sub>2</sub>/Si al momento de realizar las mediciones mediante espectroscopia Raman. Las características del sustrato se resumen en la tabla-D.

**Tabla-D.** Características del sustrato recubierto con una capa de Ti-Al oxidado.

<b>Potencia</b>	100 watts y 70 Watts
<b>Presión de operación</b>	9.1 x 10 <sup>-2</sup> mBar
<b>Flujo de Argón</b>	25 sccm
<b>Tiempo de deposito (Ti, Al)</b>	5 min. y 6 min.
<b>Sustrato</b>	Si(111) oxidado

Posteriormente, fueron tratadas térmicamente a 600°C en una atmósfera de aire durante una hora.

A los sustratos previamente recubiertos, se les aplicó el siguiente proceso de limpieza (etapa 5) al momento en que iban a ser colocada en el porta-sustrato, para eliminar posibles contenidos de grasa o polvo durante su manejo:

1. Limpieza ultrasónica con acetona durante 3 minutos.
2. Limpieza ultrasónica con Isopropanol durante 1 minuto.
3. Limpieza ultrasónica con metanol durante 1 minuto.
4. Enjuague con agua desionizada.
5. Secado con nitrógeno.

### **3.3. EQUIPO Y MATERIAL EMPLEADO.**

Se realizaron crecimientos de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> mediante la técnica de RF-magnetron sputtering, en una cámara de vacío construida por Intercovamex. Se utilizó un magnetron, con diámetro de 2" (Kurt J. Lesker) como fuente para el sputtering y un equipo de radiofrecuencias (Advanced Energy Industries, modelo RFX 6000) con una frecuencia de 13.56 MHz y amplitud variable, dependiendo de la potencia de salida. Esta parte experimental se desarrolló en las instalaciones de centro de investigaciones y Ciencia aplicada (CICATA) en la ciudad de Tampico, Tamaulipas.

Para el control de la presión en la cámara se utilizaron dos medidores, uno de cátodo frío para medir el vacío base, y otro para monitorear la presión de crecimiento (10mTorr) con un sensor MKS baratron tipo 622. Ambos medidores se encontraban en la cámara de vacío. Los gases utilizados fueron: Argón (Praxair grado 5.0) y Oxígeno (Praxair grado 4.3) ambos de ultra alta pureza. Para controlar la introducción de los gases se utilizaron dos controladores de flujo másico (mass flow controller), un MKS para el oxígeno y un Tylan para controlar el Argón, dichos controladores son manipulados por un control de multigas marca MKS modelo 147.



### 3.4. CRECIMIENTO DE PELICULAS DE BaTiO<sub>3</sub> POR RF-SPUTTERING.

La razón de depósito de las películas depende de las siguientes condiciones de crecimiento para un sistema RF-magnetron sputtering: *la potencia de radiofrecuencia, la presión total de los gases durante el crecimiento, la ubicación del sustrato y el tiempo de crecimiento.* Por lo tanto, estas condiciones se mantuvieron constantes en todos los crecimientos con el fin de obtener películas con el mismo espesor e igualmente adheridas al sustrato. Los valores de las condiciones anteriormente mencionadas que se utilizaron se resumen en la tabla-E:

Tabla-E. Condiciones de Operación del rf-magnetron sputtering, para el crecimiento de BaTiO<sub>3</sub> sobre sustratos Si recubiertos.

<b>Sistema de crecimiento</b>	RF-magnetron sputtering
<b>Potencia de radiofrecuencia</b>	75Watts
<b>Presión base aproximada</b>	$5 \times 10^{-6}$ Torr
<b>Presión de operación</b>	10 mTorr.
<b>Ubicación del sustrato</b>	8 cm.
<b>Tiempo de depósito</b>	90 min., 150 min., 210 min.
<b>Sustrato</b>	ITO / Si(111) oxidado Ti-Al / Si(111) oxidado

Los pasos seguidos en cada uno de los crecimientos fueron en orden cronológico, los siguientes:

1. Limpieza de los sustratos y montaje en el porta-sustrato asegurándose que el obturador (shutter) cubra el blanco.
2. Hacer un pre-vacío con la bomba mecánica hasta obtener una presión de vacío de aproximadamente 5 mTorr.
3. Cambiar la condición de presión de la cámara, hasta alcanzar una presión base de vacío de aproximadamente  $5 \times 10^{-6}$  Torr.
4. Mantener la cámara a una presión controlada de  $3 \times 10^{-3}$  Torr durante 15 minutos con gas Argón (limpieza o flusing) para arrastrar las moléculas residuales.



5. Regresar a las condiciones del paso 3.
6. Controlar la presión a 50 mTorr.
7. Controlar los flujos de gases: Argón a 9.9sccm ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ) y oxígeno a 0.66sccm ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ).
8. Encender el plasma con la fuente de RF a la potencia 75 Watts, que es la potencia de crecimiento utilizada. Asegurándose que existe flujo de agua en el enfriador.
9. Pre-sputtering durante 15 minutos para limpieza del blanco.
10. Rotación del porta sustrato en dirección de las manecillas del reloj mediante un motor externo adaptado.
11. Iniciar el crecimiento de la película quitando el obturador o shutter.

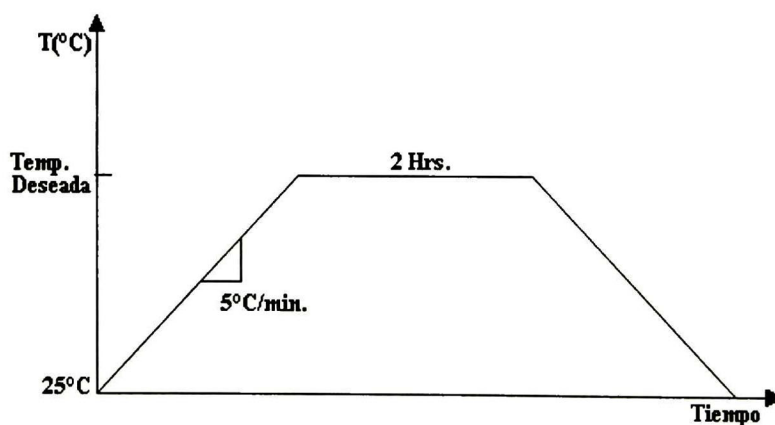
Los flujos de gases y agua, la rotación del sustrato, y las condiciones de la tabla-E, fueron controlados durante todo el proceso de crecimiento. Al final de cada procedimiento se suspende el flujo de gases y se deja el flujo de agua y que el equipo continúe haciendo vacío durante 15 minutos o más, con el fin de que la película y los blancos se enfríen y evitar algún choque térmico.

### **3.5. TRATAMIENTO TÉRMICO.**

Con el propósito de conocer los tipos de compuestos que se encuentran en el  $\text{BaTiO}_3$ , la forma en que éste cristaliza, se realizaron tres series (Tabla F) de tratamientos térmicos a las películas en un horno de tubo de cuarzo, modelo THERMOLYNE/Barnstead-21100 (120VAC, 11.3Amp., 1350W, 50/60 Hz) con flujo de oxígeno constante. Se empleó una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$  (figura 24), cuyos incrementos fueron de  $100^\circ\text{C}$  cada 20 minutos hasta alcanzar la temperatura de 600, 700, y  $800^\circ\text{C}$ , una vez alcanzada dicha temperatura fue mantenida durante 2 horas. Posteriormente, para el enfriamiento se realizó el mismo procedimiento empleado para la primera parte de calentamiento.

**Tabla-F. Series de muestras sometidas a tratamiento térmico.**

<i>Serie</i>	<i>600°C</i>	<i>700°C</i>	<i>800°C</i>
<i>Muestras</i>	A01,B01,C01, D04,E04,F04	A02,B02,C02, D05,E05,F05	A03,B03,C03, D06,E06,F06
		BT/Ti-Al-1	BT/Ti-Al-2



**Figura 24. Esquema de la rampa de calentamiento usada durante el tratamiento térmico de las películas ferroeléctricas de  $BaTiO_3$ , para  $600^{\circ}C$ ,  $700^{\circ}C$  y  $800^{\circ}C$ .**

Como es sabido, los tratamientos térmicos le proporcionan a las muestras la energía necesaria para que los átomos sean recomodados, modificando la estructura de las muestras, así como sus propiedades.

### **3.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.**

Para la caracterización de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> se emplearon los siguientes equipos para analizar los resultados en el contexto experimental:

#### **3.6.1. Difracción de rayos X.**

Los patrones de difracción de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> se obtuvieron, utilizando un Difractómetro Rigaku D/Max-2100, operando a 30KV y 16mA, usando una radiación CuK<sub>α</sub>, en un ángulo de incidencia de 1.5°, con un ángulo de paso de 0.01° y rango de barrido de 20°-60°.

#### **3.6.2. Morfología y Composición Química.**

La morfología y composición química se determinaron mediante el equipo de Microscopia electrónica de barrido (XL30ESEM, Phillips) y Espectroscopia de energía dispersa (EDS) respectivamente.

#### **3.6.3. Respuesta piezoeléctrica y topografía de las películas delgadas.**

Las imágenes de superficie de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> fueron obtenidas mediante el Microscopio de fuerza atómica (AFM, Dimension 3100, versión 4.43B, Digital Instruments Veeco Metrology Group), al mismo tiempo se obtuvieron las imágenes de respuesta piezoeléctrica de las películas delgadas ferroeléctricas de BaTiO<sub>3</sub> con un equipo adaptado al sistema de AFM en el modo PFM (piezoresponse force microscopy) que consistió de un módulo SAM (module access signal) del NanoScope<sup>TM</sup> Digital Instruments.

El montaje del equipo se llevó a cabo con la incorporación al sistema del microscopio de fuerza atómica, de un módulo de acceso de señal (SAM), un amplificador lock-in y una fuente de voltaje alterna como se muestra en la figura 20, con la fuente le introducimos una señal alterna a la punta del cantilever y a su vez es enviada al amplificador (Lock-in) para ser tomada como señal de referencia. La señal de topografía que se obtiene del AFM junto con la señal alterna son enviados a través del módulo de acceso de señal hacia el amplificador para ser filtrados y obtener una imagen de la respuesta piezoeléctrica de nuestro material ferroeléctrico.

Para poder introducir una señal alterna sin causar alteración al sistema electrónico del equipo se procedió a recubrir el cantilever con un material aislante (esmalte) de modo que evitara cualquier contacto eléctrico con las demás partes del sistema, quedando la siguiente configuración del sistema PFM como se puede observar en la figura 25.

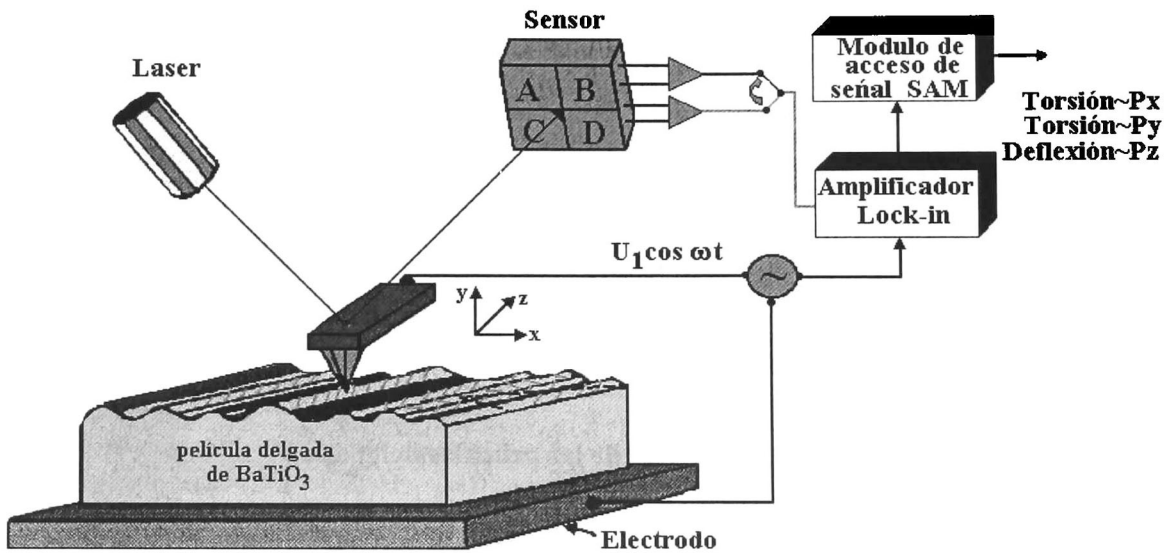


Figura 25. Descripción esquemática de la conexión externa de una fuente de voltaje alterna, amplificador Lock-in y el módulo de acceso de señal (SAM).

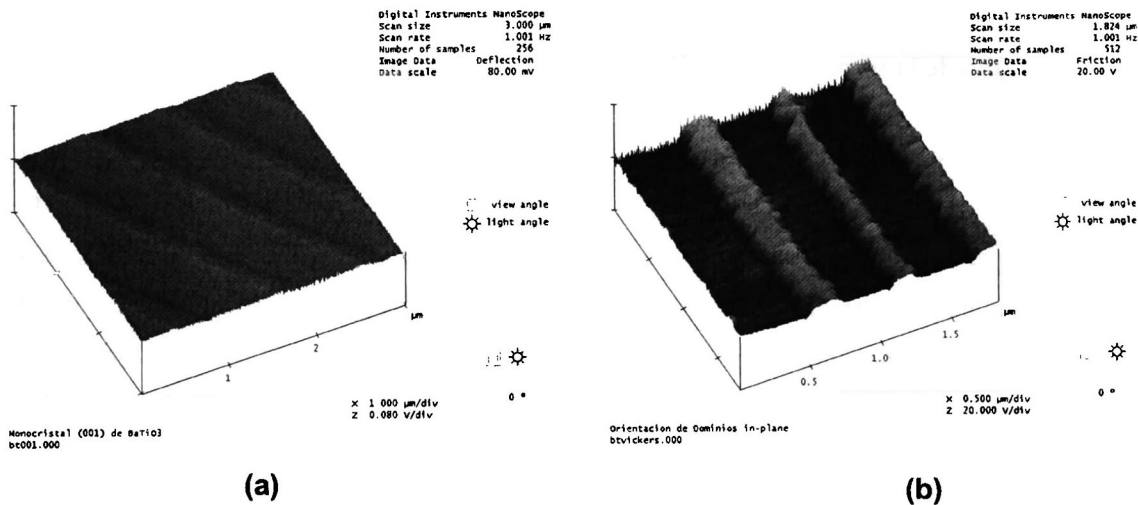


#### 3.6.4. Calibración del sistema PFM con monocristales de BaTiO<sub>3</sub>.

Antes de montar las muestras de BaTiO<sub>3</sub>, fue necesario calibrar el equipo con un cerámico policristalino de BaTiO<sub>3</sub> para tener un sistema de referencia sobre los dominios en estos materiales ferroeléctricos, y posteriormente fueron montadas las películas delgadas para su monitoreo y estudio de la respuesta piezoeléctrica.

De la pieza cerámica que se utilizó para la calibración, se eligió un grano el cuál presentaba una orientación en el plano (001), a esta pieza cerámica se le hizo una huella Vickers sobre un monocristal mediante un indentador, la carga aplicada fue de 50 kgf. El objetivo de esta huella fue crear una orientación preferencial de los dominios, para posteriormente ver el comportamiento de los dominios ferroeléctricos mediante el modo de respuesta piezoeléctrica (PFM) del microscopio de fuerza atómica. La aplicación de un esfuerzo externo hace que los dominios formados por arreglos de dipolos en forma tetragonal cambien de dirección. Cuando la carga o potencial externo es aplicada en dirección del vector de polarización los dominios no son alterados, pero si la carga o potencial externo esta aplicada perpendicularmente al vector de polarización, estos vectores cambiaran de dirección.

Las imágenes de respuesta piezoeléctrica que se obtuvieron del cristal, descrito anteriormente se muestran en las imágenes de la figura 26, se observa la formación de barreras de dominio alrededor de la indentación Vickers realizada sobre el cristal, haciendo que los vectores de polarización se reorienten formando dominios in-plane como se pueda observar en las imágenes de la figura 26a,b los cuáles fueron tomadas mediante deflexión y fricción. El potencial aplicado mediante una fuente externa fue de 10Volts y 20 Khz.



**Figura 26.** Imágenes de formación de dominios en un monocristal (001) embebido en un cerámico policristalino de BaTiO<sub>3</sub>, mediante una huella Vickers; (a) Deflexión, (b) Fricción.

Finalmente, dentro de la caracterización de los polvos, blancos y películas, está el ajuste realizado a los difractogramas de rayos X de las muestras realizadas. Este ajuste consiste en la deconvolución de los picos localizados en el rango  $44^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$  correspondientes a los planos (002) y (200) de la fase tetragonal del titanato de bario. El software empleado para realizar estos ajustes es el “Win-Fit”.

# ***CAPITULO IV***

---

## ***RESULTADOS Y DISCUSIONES***

## CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. FABRICACIÓN DE BLANCOS DE $\text{BaTiO}_3$ POR MOLIENDA, PRENSADO Y SINTERIZACIÓN A PARTIR DE POLVOS DE TAMAÑO NANOMÉTRICO

Una de las problemáticas que se presentan en la fabricación de películas por RF, es el deterioro del blanco. Dicho deterioro se manifiesta en la falla por múltiples fracturas del mismo, incluso desde el primer procedimiento erosión catódica que no solo limita su promedio de vida de uso, sino que genera propiedades heterogéneas en las películas. La fabricación de blancos cerámicos por medio de técnicas pulvimetalúrgicas es rápida, sencilla y económica. Esta técnica comprende las etapas de molienda de los polvos, de preconsolidación (en este caso por prensado uniaxial) hasta la sinterización del compacto. El objetivo de la fabricación de nuestros propios blancos es, aparte de reducir costos, el de proporcionarles las condiciones microestructurales que permitan reducir las fallas por fractura de los mismos durante la erosión catódica. Al modificar el tamaño de partícula por molienda de alta energía no solo se buscó reducir las temperaturas de sinterización, sino también estudiar el efecto de la microestructura nanométrica sobre el texturizado (orientación preferencial de dominios), que es característico en estos materiales. Como resultado se buscó fabricar blancos homogéneos, con tamaño de partícula nanométrico uniforme, posibles orientaciones preferenciales de dominios con el objetivo de preparar películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$  con las mismas orientaciones preferenciales predefinidas en el blanco. Sin embargo, el objetivo primordial de la fabricación de blancos de  $\text{BaTiO}_3$  fue el de ahorro en tiempos y costos para la implementación del proceso de deposición de películas de  $\text{BaTiO}_3$  por RF.

#### 4.1.1 Caracterización de los polvos de $\text{BaTiO}_3$ .

##### *a) Morfología de los polvos*

Una comparación de los resultados de la caracterización de polvos por microscopía electrónica de barrido se presenta en la Figura 27. En dicha figura se presentan tres micrografías típicas de muestras de a) polvos comerciales Alfa Aesar tal y como se recibieron, de polvos molidos durante b) 30 min y c) 120 min en el molino de alta energía. Todas las micrografías se obtuvieron mediante SE (electrones secundarios) y MIX (mezcla de SE y retro-dispersos BSE) a



15000 aumentos, después de metalizar la superficie de las muestras con un recubrimiento de oro. El metalizado se llevó a cabo mediante un equipo de evaporación con las siguientes características de depósito: *Presión del gas (Argón) ~ 100mTorr, Presión de la cámara ~ 20-30 mTorr, y tiempo de depósito ~ 4 minutos, utilizando un blanco comercial de oro.*

Las micrografías muestran claras diferencias en la morfología, como son la formación de aglomerados, la forma y el tamaño de la partícula. En la micrografía (Figura 27a) se observa una combinación de partículas pequeñas y grandes cuyos tamaños oscilan desde los cientos de nanómetros, formando invariablemente aglomerados de tamaño cercanos a las 2  $\mu\text{m}$ . Los polvos con tiempos de molienda de 30 minutos (Figura 27b) muestran una disminución del tamaño de partícula (desde 100 nm) alcanzando valores máximos de 1  $\mu\text{m}$  que se presentan en forma de aglomerados. En la misma micrografía se observa también aglomerados “débiles” que se observan como partículas unidas en donde se forma un límite entre ellas. Este límite posiblemente es posiblemente una fractura de la partícula o el límite de la unión de dos partículas durante la molienda. En la imagen obtenida a polvos molidos por 120 minutos (Figura 27c), se observa una tendencia a la monodispersión en tamaños del orden de 300 nm. Sin embargo, en estos polvos molidos a tiempos relativamente largos, se observa que las partículas submicrométricas tienden a aglomerarse.

En la figura 28, se presentan los resultados de la estimación del tamaño de partícula en función de los diferentes tiempos de molienda (10, 30, 60 y 120 min. de molienda). Estos resultados se obtuvieron del análisis de las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido (SEM), mediante un software “Lince”. En esta gráfica se puede observar que conforme el tiempo de molienda es más prolongado, el tamaño de partícula disminuye hasta alcanzar un tamaño constante de aproximadamente 0.27  $\mu\text{m}$ . Es importante recordar que uno de los objetivos del presente trabajo es el de preparar blancos de  $\text{BaTiO}_3$  con tamaños de partícula desde submicrométricos hasta nanométricos, para ser sinterizados a bajas temperaturas (950°C). Con estas condiciones se busca además caracterizar el texturizado en la polarización de estos cerámicos y si está presente en su efecto sobre la preparación de películas delgadas. Por esta razón se tomaron los polvos con un tiempo de molienda de 120 minutos, y con tamaños de partícula en un rango de 80-300 nm, para ser preconsolidados mediante prensado uniaxial.

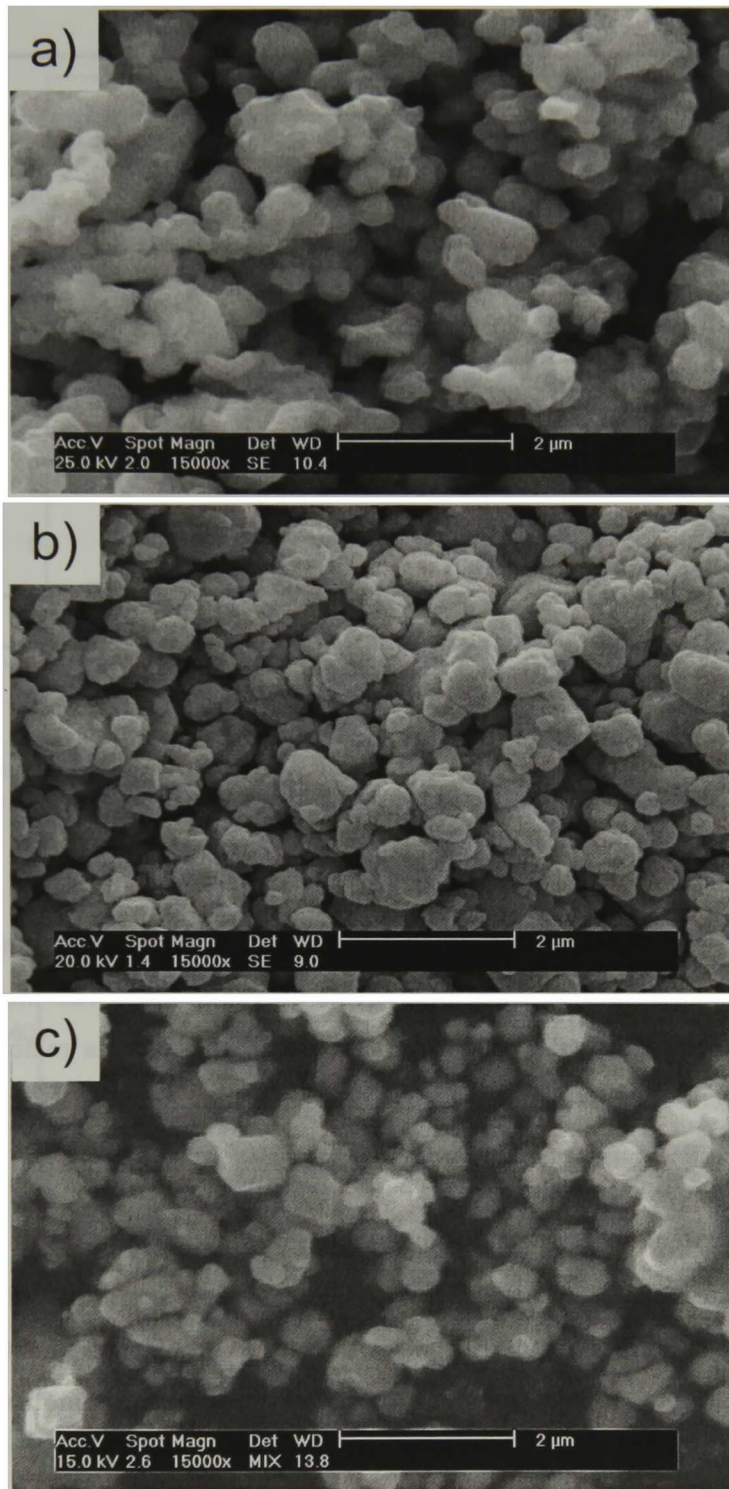


Figura 27. Tamaño de partícula de polvos de  $\text{BaTiO}_3$  (a) sin moler, (b) 30 min/mol. y (c) 120 min/mol.

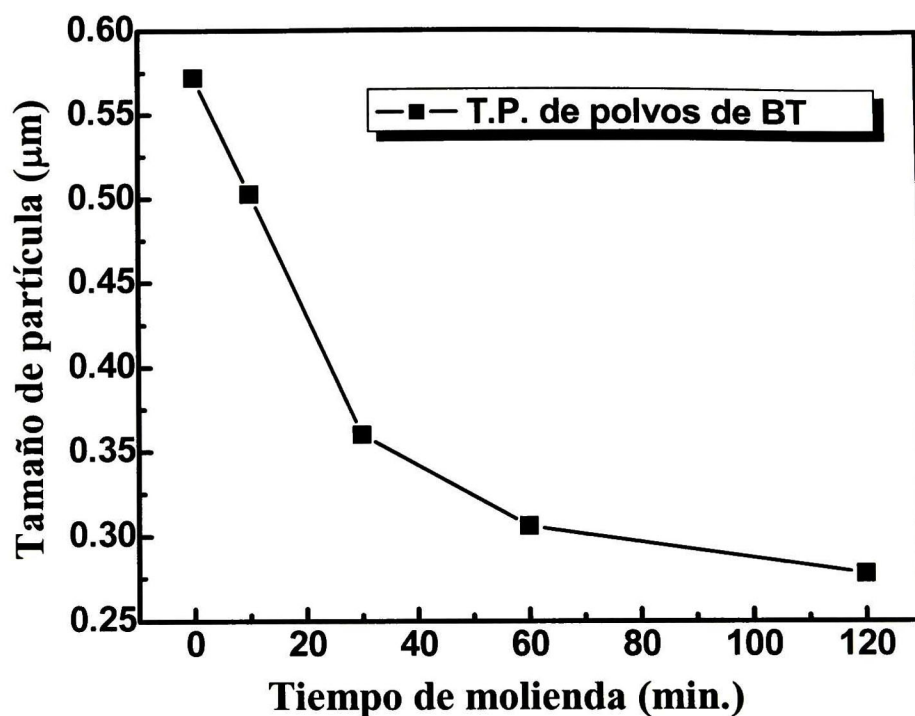


Figura 28. Comportamiento del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda de los polvos de BaTiO<sub>3</sub>.

Los resultados presentados en las gráficas de la figura 29, corresponden a polvos comerciales de BaTiO<sub>3</sub> sin moler y una muestra de polvos molidos 120 minutos mediante un proceso de molienda de alta energía. En estas gráficas se describe la relación del tamaño de partícula con el porcentaje acumulativo positivo de tamaños de partícula.

La distribución del tamaño de las partículas de los polvos comerciales muestra un promedio llamado también  $d_{50}$  a aproximadamente 1 µm. El tamaño máximo, denotado como  $d_{90}$  se presenta a alrededor de 2.3 µm. Los resultados correspondientes a los polvos molidos a 120 minutos se presentan en la Figura 29b. En este caso, el  $d_{50}$  es de 450 nm, mientras que el  $d_{90}$  es de 820 nm. Con estos resultados queda clara la eficiencia del proceso de molienda de alta energía para la disminución efectiva del tamaño de partícula.

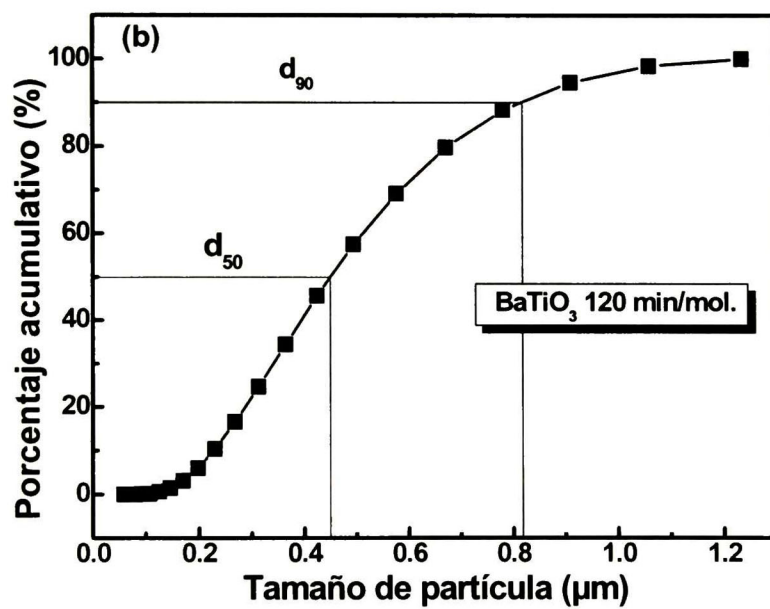
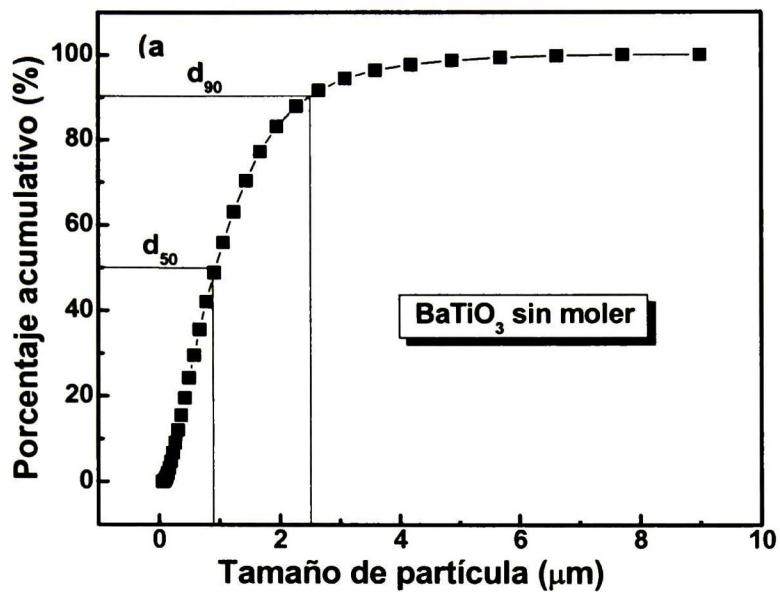


Figura 29. Relación del tamaño de partícula en función del porcentaje de partículas de polvos de  $\text{BaTiO}_3$  (a) sin moler, (b) 120 minutos / molienda.



*b) Estructura y tamaño de cristal de polvos por difracción de rayos X.*

En la figura 30, se muestran los difractogramas correspondientes a los polvos de BT sin moler y molidos a 10, 30, 60 y 120 minutos. La identificación de picos en todas las muestras se realizó por medio de la tarjeta JADE#75-0211 correspondiente al  $\text{BaTiO}_3$  en fase cúbica (ver Anexo 1). Se escogió esta tarjeta por que en el rango de  $44$  a  $46^\circ$  de  $2\theta$  típicamente se presentan los picos correspondientes a los planos (002) y (200) que determinan la presencia de la fase tetragonal. Este efecto es uno de los más interesantes a analizar en el presente trabajo, el cual aun no esta claramente reportado en la literatura [MWu96, Xia95]. Paralelamente a los resultados de difracción de rayos X en polvos, se discutirá el comportamiento de estos picos, mismos que podrían ser asociados a fenómenos de esfuerzos internos. Nuevamente, en el caso del espectro de difracción de rayos X de la figura 30, para corroborar si existe traslape de los picos de los planos mencionados se realizó una ampliación en esta región la cuál puede apreciarse en la parte superior izquierda de la figura 30. En la misma figura se trazan las líneas correspondientes a los ángulos en los que deberían aparecer lo picos de difracción de los planos (002) y (200) de la fase tetragonal. En esta ampliación se aprecia que probablemente el ancho exagerado del pico aislado puede corresponder al traslape de estos planos (002) y (200). Esta aseveración esta fundamentada en que si se conserva la estequiometría del titanato de bario, la estructura cristalina estable a temperatura ambiente debe ser la tetragonal [Jon62]. Esta condición se cumple, ya que los picos principales del titanato de bario están todos presentes. Sin embargo, a partir de los resultados de rayos X, la evidencia de la presencia de la fase tetragonal de los polvos a temperatura ambiente no es contundente, nuevamente por la presencia de un solo pico de difracción en el rango mencionado. De este análisis se espera un estado de esfuerzos residuales de los polvos a causa del tamaño de cristal producto del proceso de molienda. En la literatura se reporta, sin embargo la existencia de la fase cúbica a temperatura ambiente. Por ejemplo, Lie-Jie et. al. [Gao04] reporta que el pico localizado alrededor de  $2\theta = 45^\circ$  en los polvos de  $\text{BaTiO}_3$  sugieren una fase cúbica (o pseudocúbica), mientras que en los cerámicos sinterizados a temperaturas por debajo de la temperatura del eutéctico ( $1320^\circ\text{C}$ ), muestran una posible mezcla de fases tetragonal y cúbica, ó una fase tetragonal con un reducido valor de tetragonalidad ( $c/a=1.006$ ). Sin embargo, se han documentado mediciones de rayos X [Ken89, Ar185] que revelan una estructura cristalográfica tendiente hacia la simetría cúbica, con reducción en el tamaño del cristal.

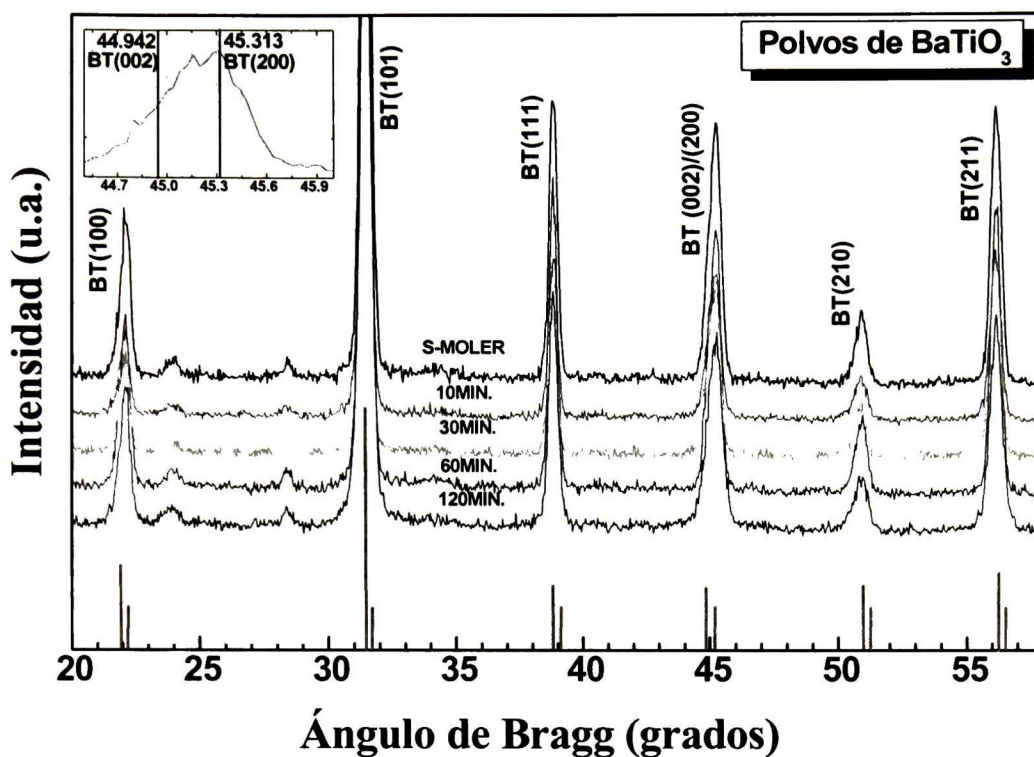


Figura 30. Difractograma de rayos X del proceso de molienda de los polvos de BaTiO<sub>3</sub>.

Para saber si los polvos se encuentran en un estado de esfuerzos residuales, fue necesario realizar un análisis de los parámetros de red los polvos. En una primera aproximación se consideró un solo pico de difracción en el rango de 44 a 46° de 2theta. Este análisis se desarrolló mediante el empleo de la ley de Bragg (Ec. d), donde  $\lambda$ , es igual a 1.5418 nm,  $d$  es el parámetro de red, y  $\theta$  es el ángulo de difracción del plano correspondiente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla-G.

Los valores del parámetro de red reportados en la literatura [Jon62] para la fase tetragonal de los planos (002) y (200) son 4.036 Å y 3.992 Å que corresponden a ángulos 2θ de 44.942 y 45.313°, respectivamente; para la fase cúbica son 4 Å, a un ángulo de 45.343°. En los resultados mostrados en la tabla-G se muestra que para el pico experimental en todas las muestras el valor del parámetro de red está por arriba de 4.0 Å (fase cúbica).

Tabla-G. Parámetros reticulares correspondiente al plano (200), determinado por medio de la ley de Bragg.

Muestras	2 $\theta$ (grados)	$\theta$ (grados)	$\theta$ (radianes)	a/2	a (Å)
polvos comerciales	45.28	22.64	0.395	2.003	4.005
polvos 10 min	45.26	22.63	0.395	2.003	4.007
polvos 30 min	45.27	22.635	0.395	2.003	4.006
polvos 60 min	45.299	22.6495	0.395	2.002	4.004
polvos 120 min	45.2595	22.62975	0.395	2.004	4.007

Al graficar los resultados del parámetro de red experimental y al compararlos con los valores esperados para la estructura cúbica ( $a$ ) y para la fase tetragonal ( $a$ ,  $c$ ) se observa una distorsión de la celda unitaria (ver Figura 31).

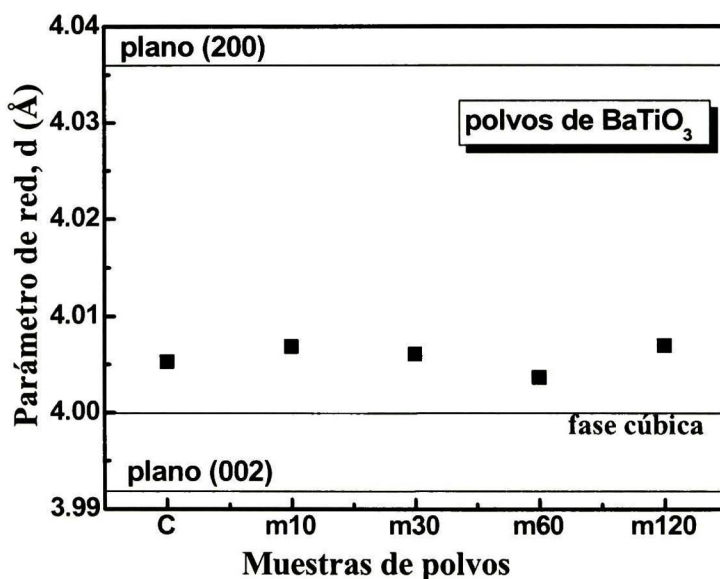


Figura 31. Desplazamiento del Parámetro de red debido a esfuerzos residuales en los polvos de BaTiO<sub>3</sub>.

Otro aspecto que se debe considerar es que el pico experimental alrededor de  $2\theta=45^\circ$  es considerablemente ancho y como se mencionó sugiere el traslape de dos picos. En una segunda aproximación, el ancho de picos de polvos comerciales, molidos y recocidos arriba de la temperatura de Curie fueron analizados utilizando técnicas de deconvolución para identificar la presencia de los dos picos correspondientes a los planos (002) y (200) de la fase tetragonal, como se describió en la sección experimental. La razón por la cual se presenta un solo pico ancho en las diferentes muestras de polvos molidos, puede ser debido al corrimiento de los picos a causa de los esfuerzos residuales presentes en los polvos durante el proceso de molienda de alta energía tal y como se muestra esquemáticamente en la Figura 32. En condiciones similares de esfuerzo



residual pueden estar los polvos comerciales, ya que presentan el mismo resultado. Para comprobar esta hipótesis, los polvos sin moler y molidos se sometieron a un proceso de recocido a 300 °C por tiempos largos (5h), que es por encima de la temperatura de Curie de este material. Con este tratamiento térmico de liberación de esfuerzos se intenta provocar la transformación de fase a la estructura cúbica mantenerla durante varias horas con el posterior enfriamiento en condiciones muy lentas para regresar a las condiciones de los polvos libres de esfuerzos, que se demostraría con la identificación de la fase tetragonal.

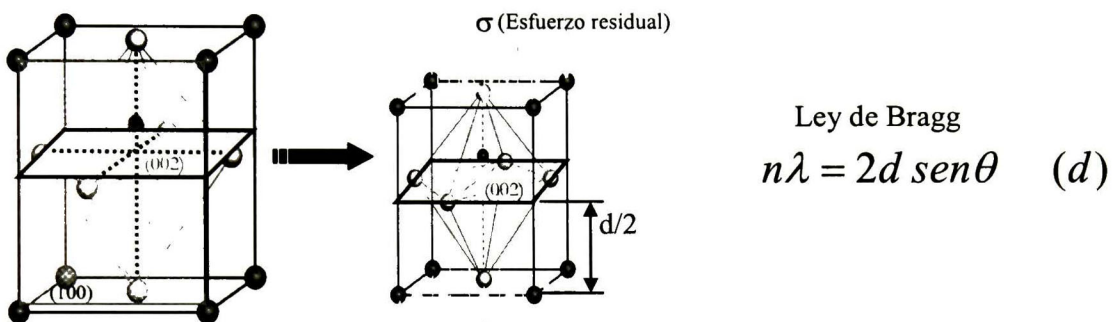


Figura 32. Posible distorsión de la estructura cristalina y variación del parámetro reticular de los cristales de los polvos de BaTiO<sub>3</sub>, debido a esfuerzos residuales.

Las muestras de polvos sin moler y molidos durante 120 minutos, así como las que fueron sometidas a un proceso de recocido a 300 °C por un tiempo de 5 horas, se muestran en la figura 33. Nuevamente, las muestras fueron analizadas por rayos X, en un rango de  $44^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$  con una velocidad de barrido de 0.2°/min. La grafica 33a corresponde a polvos comerciales de BaTiO<sub>3</sub> sin moler. Claramente, los picos localizados a 44.965° y 45.313° corresponden a los planos (002) y (200) de la fase tetragonal, respectivamente. En la grafica 33b, se muestra la curva para polvos comerciales sin moler y con un proceso de recocido a 300 °C por 5 horas y enfriado lentamente. De los resultados del ajuste realizados en este mismo rango, se obtuvo que los planos anteriormente mencionados se localizaron a 45.056° y 45.363° respectivamente. Finalmente, el análisis del espectro de los polvos molidos a 120 minutos y recocidos a 300 °C, se muestra en la grafica (c). Como los picos correspondientes a los planos característicos del titanato de bario tetragonal, se localizaron en 44.942 y 45.313, los resultados de los ajustes muestran un corrimiento de los picos de 0.071° en los polvos recocidos. Los difractogramas de rayos X



realizados a los polvos de 120 minutos de molienda y recocidos a 300 °C no mostraron una separación de los picos correspondientes a los planos (002) y (200).

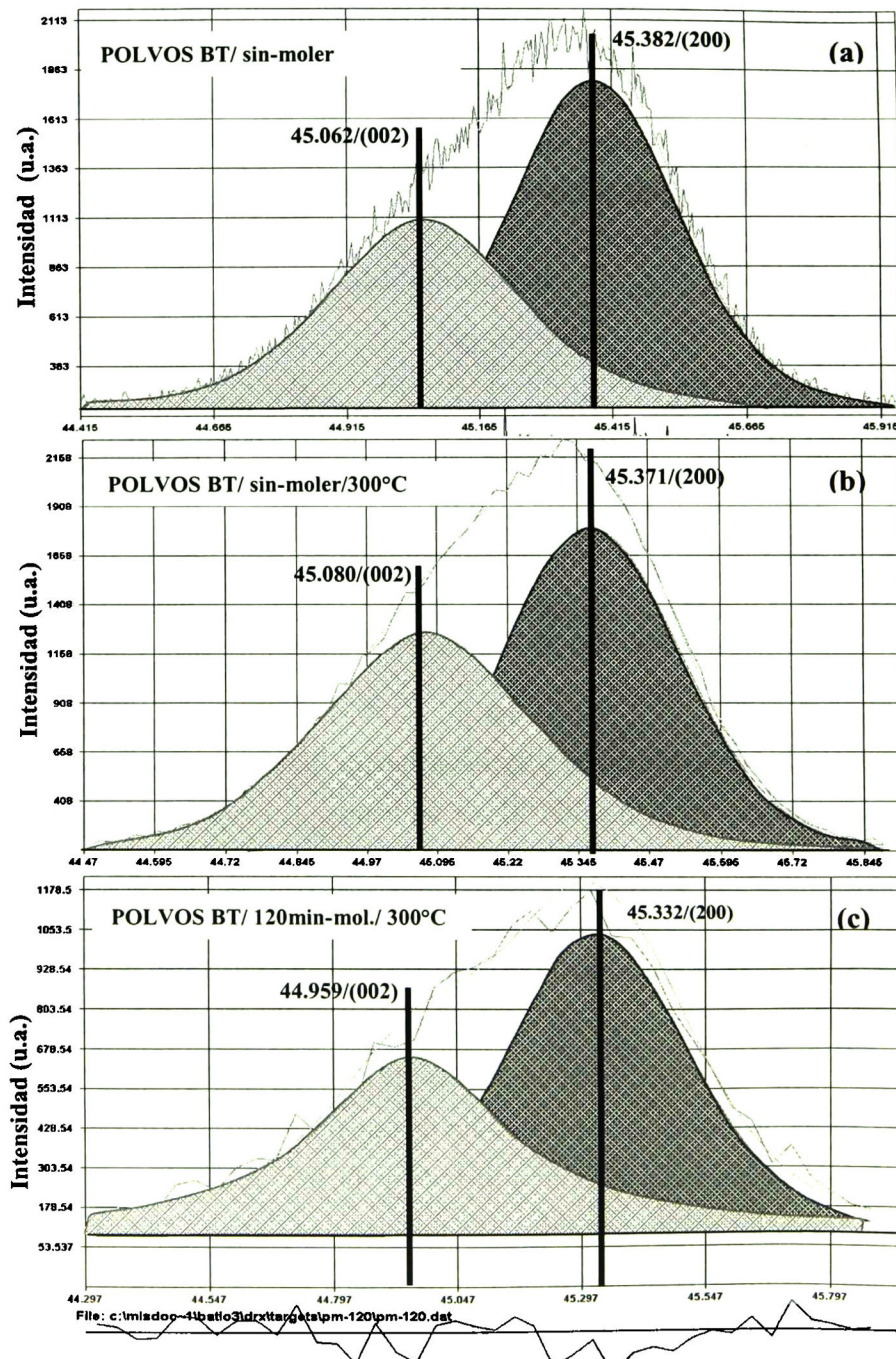
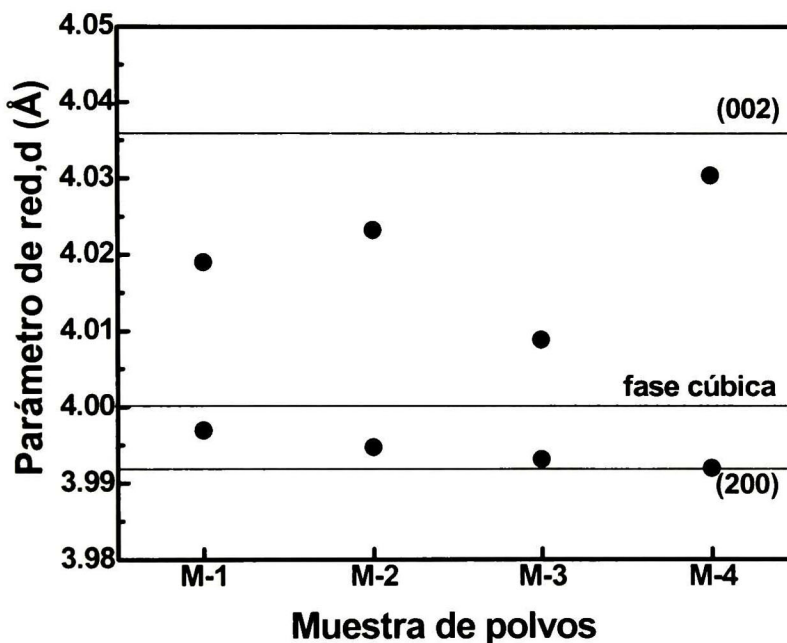


Figura 33. Deconvolución de los picos correspondiente a los planos (002) y (200) de polvos de BaTiO<sub>3</sub>, (a) sin moler. (b) sin moler/rec-300°C/5hrs, (c) 120 min/mol/rec-300°C/5hrs.

Los resultados de las mediciones por rayos X, de los picos correspondientes a los planos ya anteriormente analizados, se muestran en la gráfica de la figura 34. En la gráfica se muestra un comportamiento del corrimiento de los picos localizados entre  $44.942^\circ \leq 2\theta \leq 45.363^\circ$ , debido a un proceso de recocido realizado para las dos muestras. En dicha gráfica se puede observar el desplazamiento de los picos debido al efecto de la temperatura sobre la liberación de los esfuerzos internos. Por un lado se observa para los polvos sin moler el efecto de los esfuerzos internos no fue reducida en gran medida, mientras que para los polvos molidos 120 minutos el efecto de la tiempo de molienda generó estados de mayor esfuerzos en los polvos. Lo contrario ocurre cuando los polvos con tiempos largos de molienda (120 minutos) son recocidos después de haber sido previamente sometidos a un proceso de molienda de alta energía, reduciendo los esfuerzos residuales en el que se encuentran las partículas.



M-1	Pw- sin moler
M-2	Pw- sin moler /300°C-5hrs
M-3	Pw- 120 min-molienda
M-4	Pw- 120 min-mol /300°C-5hrs

Figura 34. Liberación de esfuerzos en polvos de BaTiO<sub>3</sub> recocidos a 300°C por 5hrs.

Es importante mencionar que la relación de intensidades de los picos  $I(002)/I(200)$  mantiene un valor de 0.5, que corresponde a una distribución al azar de dominios, sin texturización. Esto no es ninguna sorpresa, ya que durante el análisis por rayos X no se presenta ningún ordenamiento preferencial de dominios por tratarse de polvos y no de un cuerpo rígido. El análisis de la texturización será importante en el caso de películas y del blanco cerámico, mismo que se presentará en las secciones posteriores.

Finalmente, de los difractogramas mostrados en la figura 30 se encontraron picos no identificables localizados entre los planos (100) y (101), que pueden corresponder a la formación de impurezas provenientes de los medios de molienda ( $ZrO_2$ ) o de otros óxidos presentes en la materia prima. De acuerdo a las especificaciones del proveedor de los polvos de  $BaTiO_3$  (Alfa Aesar), estos presentan una estructura cristalina tetragonal, con pureza del 99%, y con cierto porcentaje de impurezas de elementos como: S, Fe, Zn, Cl, Sr, Si.

## **4.2. ANALISIS ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL DE LOS BLANCOS.**

### *4.2.1. Análisis Morfológico de los blancos.*

La problemática principal de los blancos comerciales es que tienden a fracturarse durante las primeras etapas del proceso de erosión catódica. Esta falla por fractura se cree que ocurre durante el fenómeno de polarización espontánea que se presenta en los cerámicos ferroeléctricos altamente densificados durante el calentamiento y posterior enfriamiento al pasar debajo de la temperatura de Curie. La preparación de blancos mediante molienda de alta energía y sinterizados a baja temperatura (de hasta  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se realizó con el objetivo primordial de obtenerlos libre de esfuerzos. En la imagen de SEM mostrada en la Figura 35a, obtenida a 25000 aumentos mediante electrones secundarios se muestra la microestructura de uno de los blancos compactado y sinterizado a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , partiendo de polvos previamente molidos durante 120 minutos. En esta micrografía se puede observar una microestructura granular uniforme, formación de cuellos; además de percibirse cierta porosidad. Los blancos presentaron valores de densidad de 89% de la densidad teórica, además de ser bastante compacto y homogéneo. Este resultado de baja densificación, no es sorprendente, ya que se utilizó una temperatura de sinterización que es hasta de  $350^{\circ}$  por debajo de la temperatura de sinterización convencional



para la fabricación de cerámicos de titanato de bario [Mun02]. Además, estos materiales en bulto son generalmente prensados isostáticamente en frío, pasando por tres etapas durante la sinterización descritas en la sección 2.3.3 sobre los cambios de forma y tamaño de grano durante la sinterización. Con estos antecedentes, se establece que los blancos de  $\text{BaTiO}_3$  preparados por la técnica de polvos molidos, prensados uniaxialmente y sinterizados a baja temperatura alcanzaron la etapa secundaria del proceso de encogimiento, en donde el tamaño de grano no aumenta sino que se va compactando formando fronteras de grano. En esta etapa la porosidad es elevada, mayor al 10 %. El logro de preparar blancos densificados aceptablemente para ser utilizados como blancos y que sobre todo para que soporten las condiciones térmicas del proceso de erosión catódica y que tengan un mejor desempeño fue debido a la densificación que se alcanzó a estas condiciones de procesamiento.

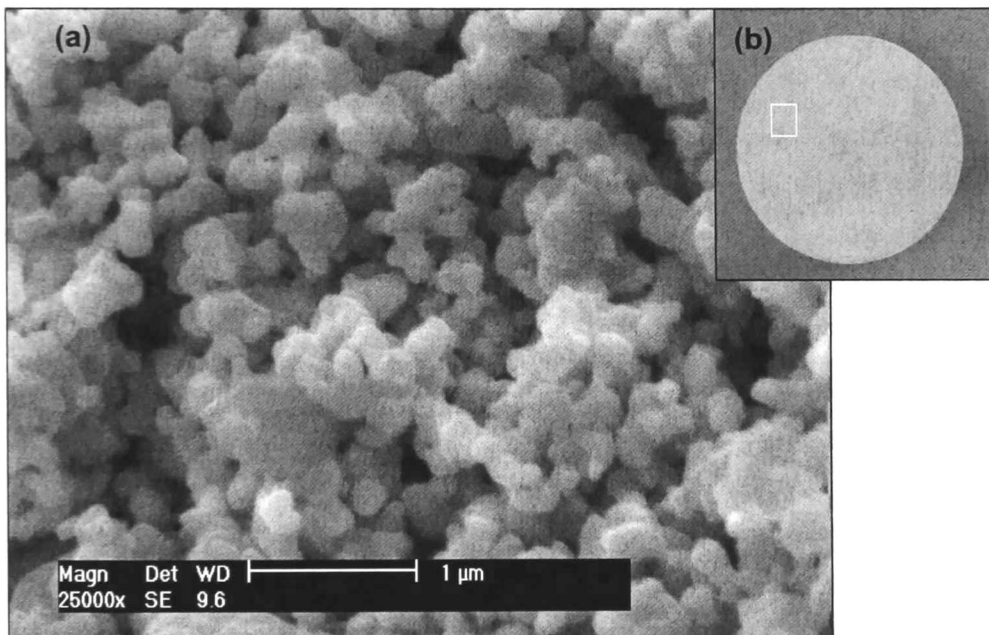


Figura 35. Microestructura del blanco fabricado, (a) porosidades, (b) blanco compactado.

#### 4.2.1 Determinación del tamaño de grano de los blancos.

En la figura 36 se muestra una comparación del análisis por difracción de rayos X de un blanco fabricado de acuerdo a las condiciones experimentales descritas con anterioridad (*blanco-a*), y un blanco comercial (*blanco-b*). El *blanco-a*, fue fabricado con polvos molidos por 120



minutos cuyo tamaño de partícula promedio medido fue de 260 nm, el cual posterior al sinterizado aumentó a aprox. 300 nm. Por otro lado, los planos (002) y (200) que corresponden a los picos ubicados a  $2\theta = 45.099$  y  $45.387^\circ$ , respectivamente no se observan en el patrón de difracción. En la Figura 36c se presenta un aumento en la señal de difracción en el rango 44-46 de 2theta, en donde se aprecia un solo pico (línea delgada del espectro). En este caso también se utilizó el procedimiento de deconvolución para identificar los dos picos, cuyo resultado se presenta también en dicha figura. Nuevamente, el efecto de texturizado (descrito en el capítulo 1) que consiste en razón de intensidades relativas del pico (002) respecto al (200) se presenta a causa de los esfuerzos aplicados al cerámico al momento de pulir o desbastar su superficie no se puede observar en el patrón original de difracción del *blanco-a* y fue necesario utilizar métodos de deconvolución para caracterizarlos.

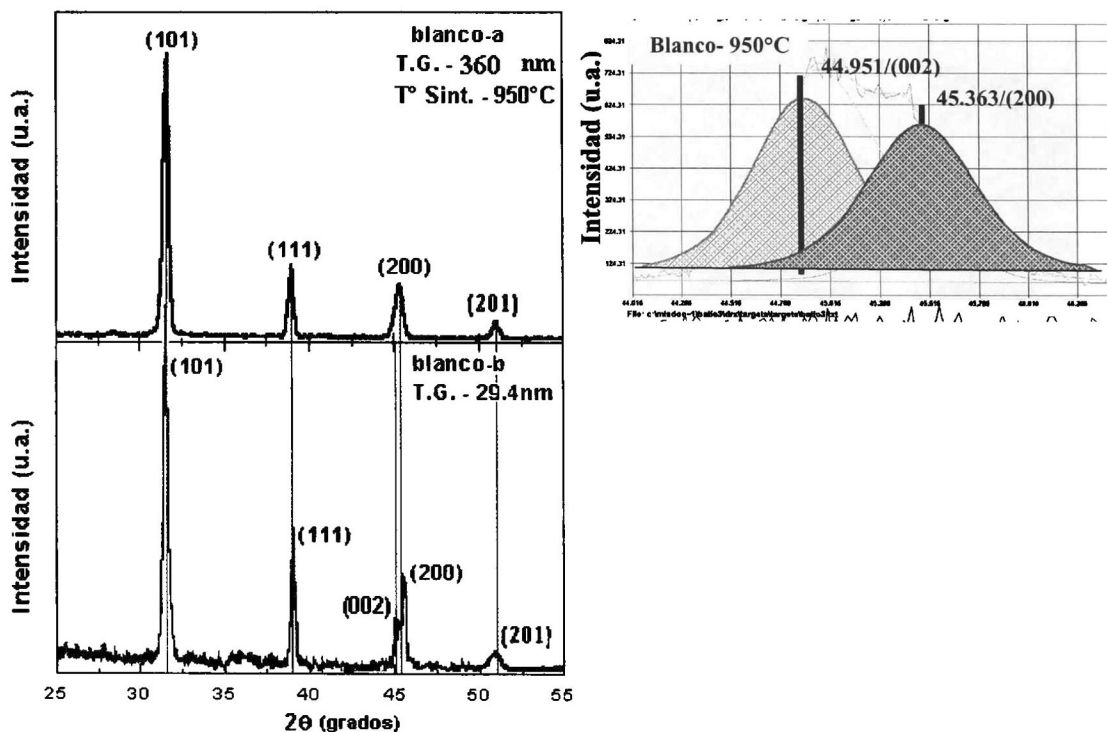


Figura 36. Comparación de blancos de BaTiO<sub>3</sub>, (a) fabricado en el laboratorio (blanco-a), (b) blanco comercial (blanco-b), (c) Ampliación de los planos (002)/(200) para observar las fases presentes y el efecto de texturizado.

Trabajos realizados en lo referente a la evolución del tamaño de partícula de polvos de  $\text{BaTiO}_3$ , han mostrado una serie de resultados en los cuales se describen los efectos del tamaño de partícula sobre las propiedades de estos materiales [Hsi96, Beg94]. Kenji Uchino et. al. [Ken89] describe que existe un tamaño de partícula crítico en la cuál se da una transformación de la simetría tetragonal a una cúbica. Wang and Zhang et. al. [Wan98] reportaron la desaparición de la fase tetragonal con tamaños de partícula promedio por debajo de los 55 nm. Sin embargo, Clark et. al. [Cla99] puntualiza que polvos con tamaños de partícula promedio entre 20-40nm, todavía indican una asimetría dentro del octaedro  $\text{TiO}_6$  de la red del  $\text{BaTiO}_3$ , es decir que si presentan fase tetragonal.

Toda esta discusión sobre la existencia de la fase tetragonal en polvos con tamaños de grano nanométricos, puede verse reflejado en la siguiente gráfica (Figura 37), en donde se describe la formación de los tamaños de dominios (estructuras con fase tetragonal) basándose en el tamaño de partícula [Arl80]. La fase tetragonal en polvos cerámicos está presente en polvos con tamaños de partícula arriba de  $2 \mu\text{m}$  y por lo tanto la formación de dominios son más pronunciados, mientras que por debajo de este tamaño de partícula pueden coexistir dos fases (tetragonal y Ortorrómbica). El autor establece que la existencia de alguna de las dos puede predominar sobre la otra, además de que el grosor de los dominios formados en los cristales tienden a ser más reducidos. En este caso, cuando se obtienen tamaños de partícula nanométricos, la formación de dominios en los cristales no pueden ser identificados con claridad, observándose una tendencia a formar una fase ortorrómbica.

Por otro lado, se han reportado en la literatura que granos finos de titanato de bario por debajo de  $1 \mu\text{m}$ , presentan en general pocos dominios y fronteras de dominios, ya sea de  $90^\circ$  ó de  $180^\circ$ . También, se han considerado que granos muy pequeños tienen muy pocos grados de libertad, por lo que la formación de dominios simples tiene lugar solo en secciones intersticiales complejas. La disminución en el tamaño del grano, afecta las propiedades ferroeléctricas, desde la condición del efecto ferroeléctrico por multi-dominios, hasta la inestabilidad del comportamiento normal de los ferroeléctricos a escala atómica, como se muestra en la figura 38.

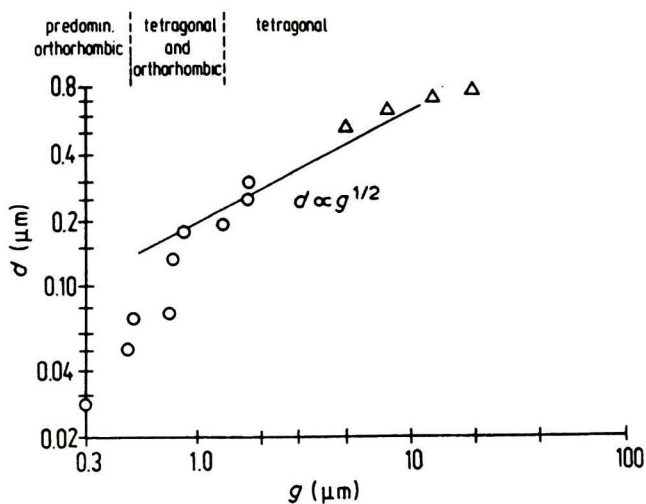


Figura 37. Formación de dominios en fase tetragonal en función del tamaño de partículas de polvos de BaTiO<sub>3</sub>. [Ari80]

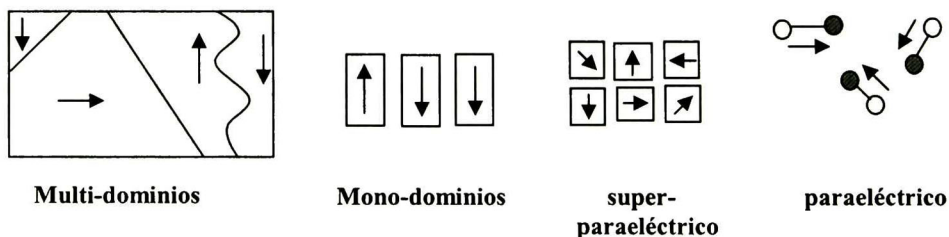


Figura 38. Cambios en la configuración de dominios con el tamaño de grano.

Para entender el efecto del tamaño de grano en la transformación de la fase cúbica a tetragonal se realizaron una serie de tratamientos de sinterización en diferentes muestras a temperaturas de 1240, 1300, 1340 y 1400 °C, para después analizarlas por difracción de rayos X cuyos resultados se muestran en los difractogramas de la Figura 39. El objetivo de esta comparación es en observar el inicio de la formación de la fase tetragonal en los cerámicos compactados y sinterizados a diferentes temperaturas. Para ello es necesario poner especial atención en los picos de difracción que se forman en el rango de  $44^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ , en donde como se mencionó anteriormente, se presentan los picos de los planos (002) y (200). La comparación

muestra que en las muestras sinterizadas a temperaturas mayores de 1340 °C se forman los planos mencionados con gran claridad. A temperaturas menores a 1340, pero mayores a 900 °C, se observa un solo pico, ancho, mismo que no puede ser asociado completamente a la fase cúbica, pero que no muestra evidencias contundentes de la fase tetragonal. Las muestras sinterizadas en este rango de temperaturas pueden considerarse como de fase tetragonal, ya que se observan dominios como subestructura del material. La razón por la cual los picos correspondientes a la fase tetragonal solo se forman a temperaturas mayores a 1340 °C puede estar asociado con las condiciones de sinterización en estado líquido, que conduce a la eliminación de esfuerzos residuales que pudieran formarse y permanecer durante y posterior al sinterizado.

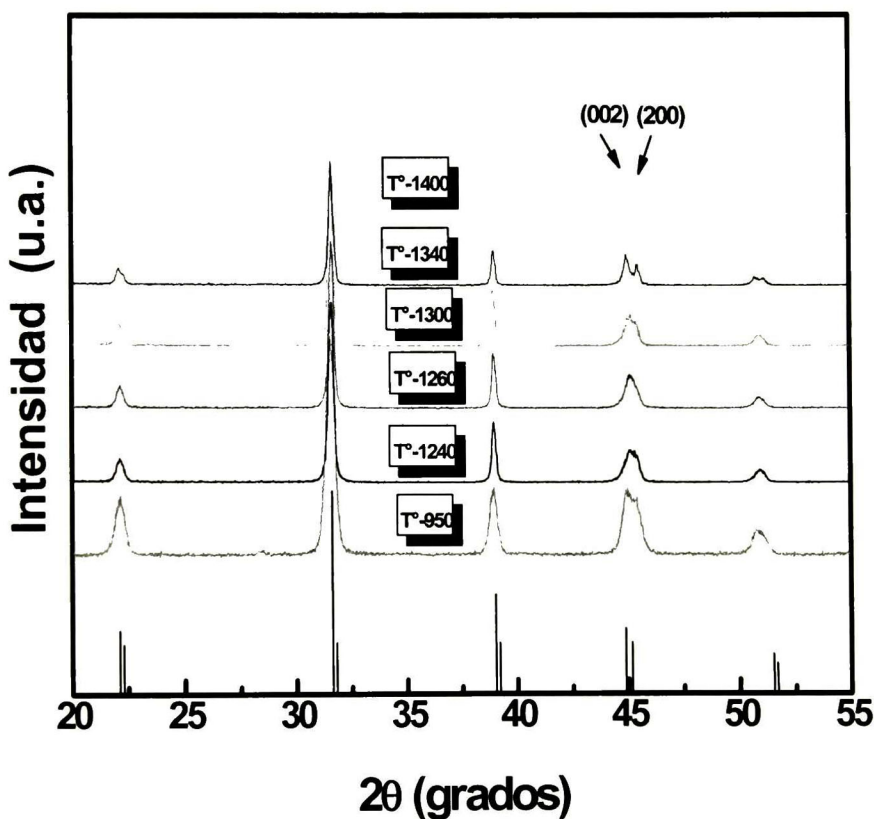


Figura 39. Formación de los planos característicos (002) y (200) a altas temperaturas, típicos de la fase tetragonal del BaTiO<sub>3</sub>.



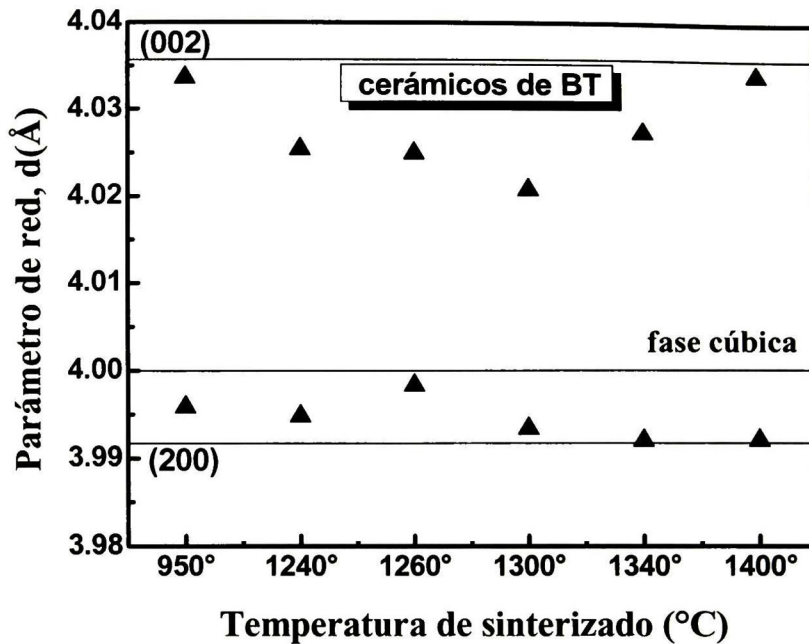


Figura 40. Variación del parámetro de red de los planos (002) y (200) para los cerámicos de  $\text{BaTiO}_3$  en bulto sinterizados a diferentes temperaturas.

Los resultados de la determinación del parámetro de red mediante la deconvolución realizada a todos los difractogramas de rayos X de la figura 39, se muestran en la grafica de la figura 40. Esta gráfica muestra la variación del parámetro de red en los cerámicos cuando la temperatura fue llevada hasta por arriba de la temperatura del eutéctico ( $1340\text{ }^\circ\text{C}$ ) entre  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (típicamente presente en pequeñas cantidades en los polvos comerciales de  $\text{BaTiO}_3$ ). A temperaturas por encima de la temperatura eutéctica se presenta un proceso de sinterización de fase líquida favoreciendo la formación de granos gruesos con estructura tetragonal, y parcialmente libre de esfuerzos. Se dice parcialmente libre de esfuerzos por que la relación de intensidades relativas de los picos  $I_{(002)}/I_{(200)}$  es de tiende a ser mayor a la unidad, en lugar de ser de aprox. 0.5, como es el caso de materiales libres de esfuerzos cuya orientación de dominios es estadística y no tiene ninguna polarización preferencial.

Este comportamiento puede verse en el difractograma correspondiente a la temperatura de  $1340^\circ$  y  $1400^\circ\text{C}$  en los cuáles se observa con claridad la presencia de dos picos en el rango de  $44^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$  que corresponden a los planos (002) y (200), característicos del titanato de bario

con estructura tetragonal. En la figura 40 se puede observar una tendencia de formación de un solo pico hasta temperaturas alrededor de los 1300 °C que podría confundirse con los reportes de la literatura sobre fases quasi-cúbicas. Alrededor de la temperatura del eutéctico (1340 °C), los planos tienden a separarse formando la fase tetragonal.

El mecanismo probable asociado a los esfuerzos residuales en los cerámicos de BT sinterizados a diferentes temperaturas se propone a continuación (figura 41). La sinterización en estado líquido favorece la relajación de las partículas durante la sinterización, obteniéndose de esta forma, cerámicos compactos libre de esfuerzos residuales y crecimiento de grano. La relajación de los granos favorece la formación de dominios, mientras que en cerámicos sinterizados en estado sólido la formación de dominios es inhibida por los esfuerzos residuales en que se encuentran los granos durante el sinterizado.

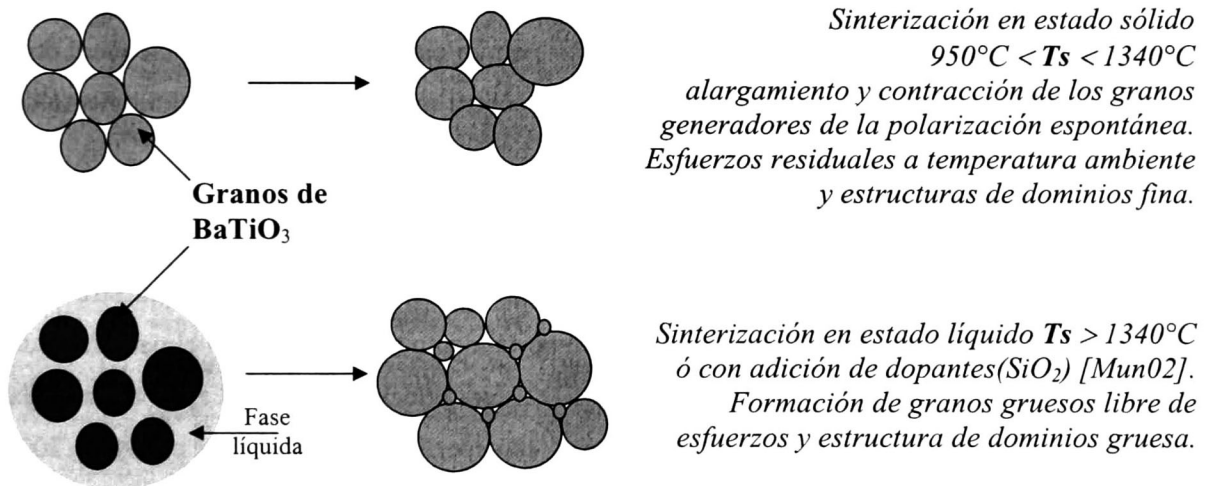


Figura 41. Mecanismo de formación de cerámicos libres de esfuerzos en el proceso de sinterización en, (a) estado sólido, (b) estado líquido. [Kin76]

En la figura 42, se muestra los ajustes por deconvolución realizados a tres muestras de cerámicos sinterizados a diferentes temperaturas. Estos cerámicos fueron preparados partiendo de polvos comerciales de titanato de bario, previamente molidos, prensados y sinterizados a 950°,

1300° y 1400 °C. Estas deconvoluciones fueron realizados a los resultados de rayos X de la figura 39. Puede constatarse la presencia de dos picos correspondientes a los planos (002) y (200), localizados en el rango de  $44.942^\circ \leq 2\theta \leq 45.475^\circ$ , observándose una clara separación conforme la temperatura de sinterizado fue aumentada.

Estos ajustes permiten entender el estado de esfuerzos en el que se encuentran los granos cuando son prensados y sinterizados en estado sólido, sin ningún tipo de medio líquido que permita la relajación y libre crecimiento de los granos durante el proceso de sinterizado. Nuevamente, en la literatura se reportan que la ausencia de los picos localizados en el rango analizado, está relacionada con la presencia de dos fases (cúbica y tetragonal), pero más bien se considera que esto tiene más relación con el efecto de esfuerzos residuales en el que se encuentran los polvos después de un proceso de molienda de alta energía. Como se ha comentado anteriormente, el efecto generado por los esfuerzos residuales sobre las partículas y posteriormente sobre los granos ya sinterizados, influye directamente en la deformación de la estructura cristalina tetragonal. Esta deformación provoca que las celdas unitarias tetragonales como se describe en la figura 32, tiendan a contraerse en un eje y forzar a expandirse en el otro eje. De tal forma que tiendan a parecer una estructura cúbica más que tetragonal al momento de ser analizados por rayos X.

Un análisis del porcentaje de texturizado en función de la temperatura de sinterizado, se realizó para todos los cerámicos, obteniéndose un comportamiento como el que se muestra en la gráfica de la figura 43. Esta gráfica describe un comportamiento relacionado con el parámetro de red de la estructura tetragonal, en donde el plano (002) esta relacionado con el eje *c* de la celda unitaria en dirección perpendicular (out of plane) a la superficie, mientras que el plano (200) correspondería al eje *a* en dirección paralela (in plane) a la superficie. Por lo tanto, la razón de las intensidades de ambos planos, esta relacionado con el porcentaje de formación de dominios “in plane” y “out of plane” en los cerámicos (ver figura 44). Como ya se mencionó en la sección 2.3.4 con relación al porcentaje de texturizado en cerámicos, el cuál corresponde a un 50% para cerámicos no texturizados, mientras que para cerámicos texturizados este valor es superior al 50%. Los resultados muestran que todos los cerámicos sinterizados arriba de 950 °C contienen más estructuras polarizadas con dirección preferencial “out of plane”. Es decir, los vectores de



polarización forman dominios orientados perpendicularmente a la superficie, los cuáles predominan sobre los dominios orientados en dirección paralela a la superficie.

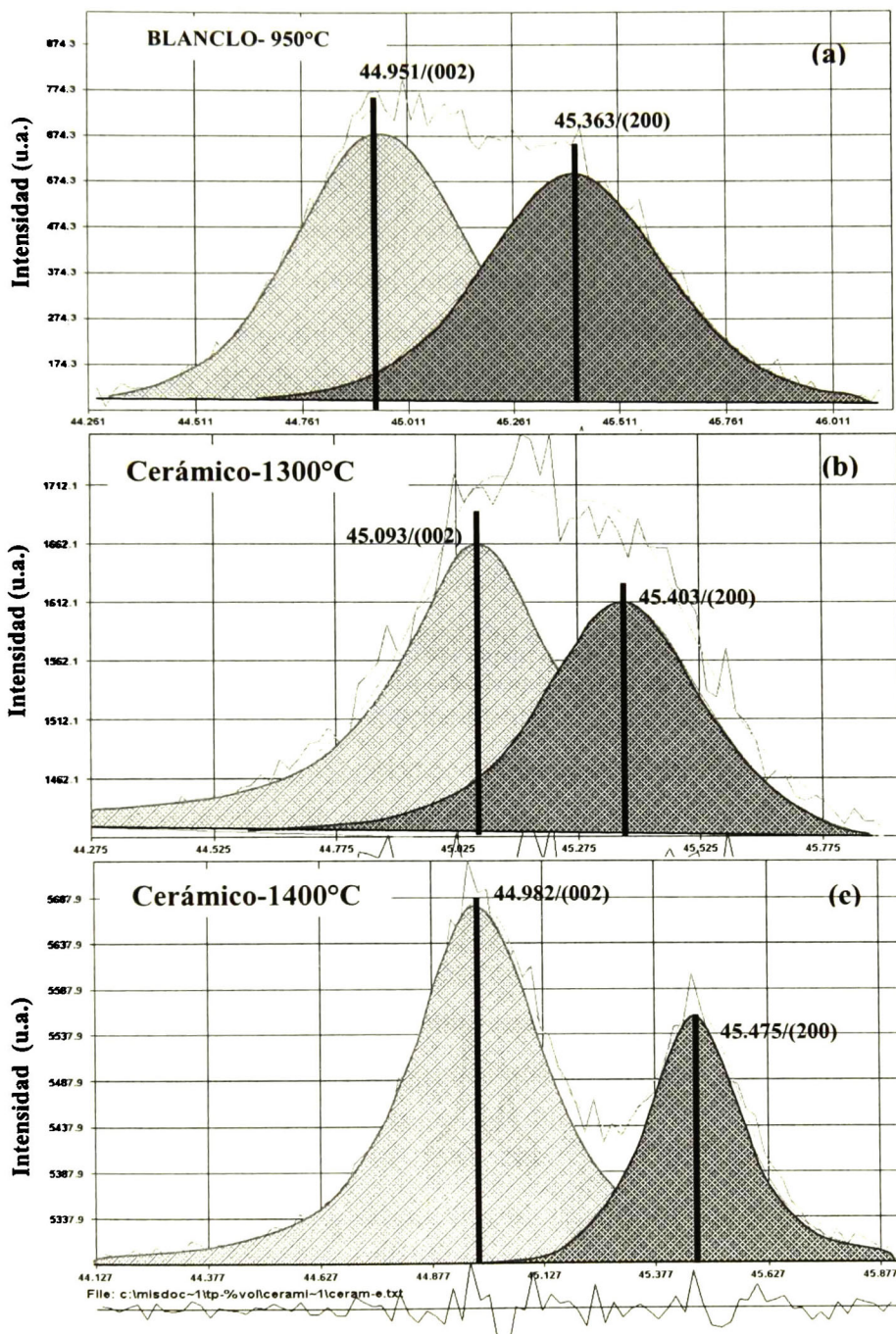


Figura 42. Deconvolución de los planos (002) y (200) para los cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> sinterizados (a) 950°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C.



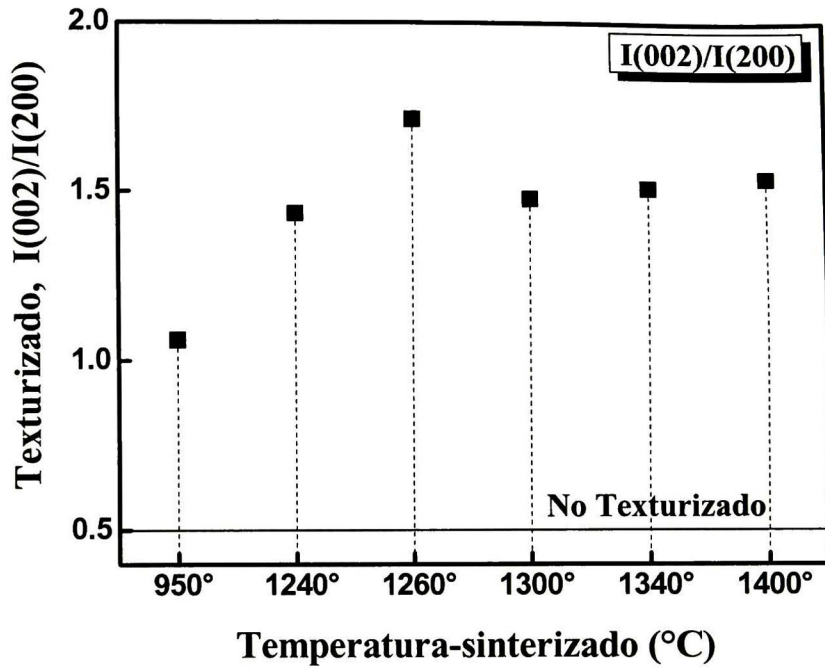


Figura 43. Porcentaje de texturizado de los planos (002) y (200) para la formación de dominios en los cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> sinterizados a diferentes temperaturas.

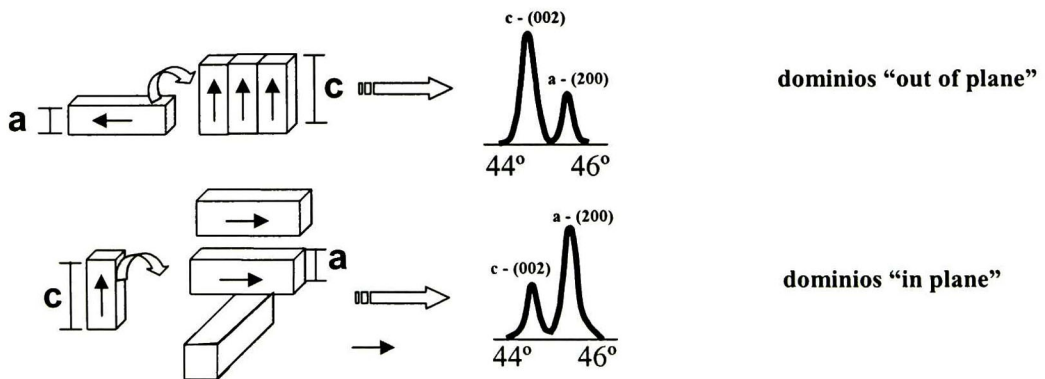


Figura 44. Formación de dominios con orientaciones preferenciales en los cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> sinterizados a diferentes temperaturas.

### 4.3. ANALISIS MICROESTRUCTURAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE BaTiO<sub>3</sub>.

#### 4.3.1. Análisis morfológico de las películas delgadas.

En la Figura 45 se presentan imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido, mediante electrones secundarios, a 15 KV y a 10000 aumentos de las películas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de Si, previamente recubiertos con ITO por un tiempo de un minuto. De estas imágenes se observan superficies lisas a 600°C, mientras que al aumentar la temperatura de calentamiento (700 °C) la superficie se vuelve más rugosa, con cierta porosidad como se puede observar en la figura 45b. Las muestras tratadas térmicamente a temperaturas de 800 °C, mostraron fracturas (figura 45c). También podemos notar que a una temperatura de 800°C, se notan formaciones de ciertos aglomerados que sobresalen del plano. La formación de aglomerados en películas delgadas de titanato de bario ha sido discutida en la literatura, entre otros Blanco et. al. [Bla99] consideró que estos aglomerados contienen más porcentaje de titanio y bario que la matriz y por esta razón los asocian con la formación de dominios ferroeléctricos.

Como se mencionó en la sección experimental, se prepararon películas de BaTiO<sub>3</sub> sobre el mismo sustrato (ITO-1min./SiO<sub>2</sub>/Si) variando el tiempo de depósito del BaTiO<sub>3</sub> (90, 150, y 210 min.), de las cuáles se obtuvo que para las muestras con tiempo de depósito de 90 minutos no mostraron grietas, así como una superficie lisa a 600°C. Además, conforme se le aumentó la temperatura hasta 800°C se mostró un cambio superficial, como se muestra en la imagen 45a-c. Las películas depositadas a 150 y 210 minutos, mostraron mayor porosidad con la formación de grietas, las cuales se deben a esfuerzos internos generados durante el proceso de relajación de la película cuando es sinterizada, misma que se muestra en la imagen 45c.



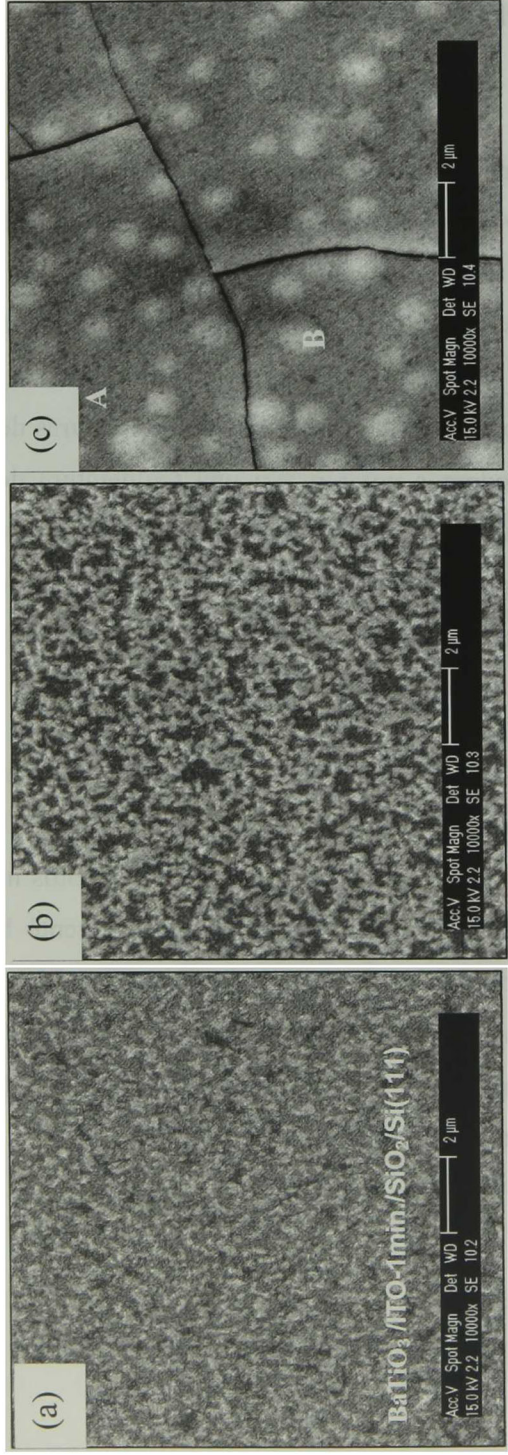


Figura. 45. Micrografías obtenidas por SEM de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de ITO-1 min./SiO<sub>2</sub>/Si(111), tratadas a, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C.

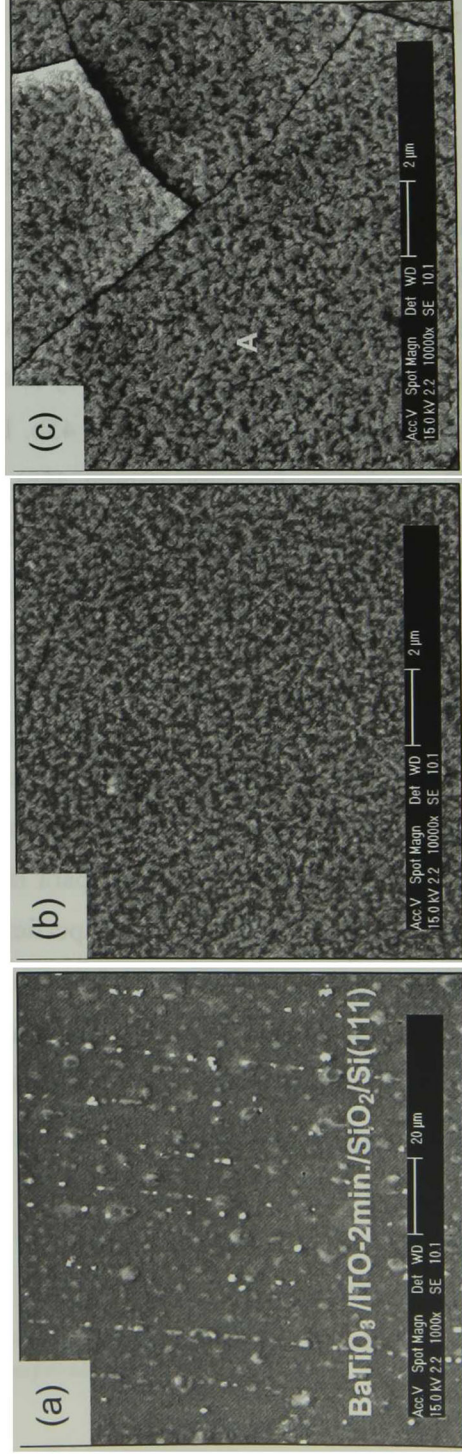


Figura. 46. Micrografías de SEM de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de ITO-2 min./SiO<sub>2</sub>/Si(111), tratadas a, (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C.

En la Figura 46, a diferencia de las imágenes de la Figura 45, las películas fueron depositadas sobre sustratos de Si oxidado, las cuáles fueron recubiertas con ITO con un tiempo de 2 minutos. Las películas fueron preparadas bajo las mismas condiciones de crecimiento que se utilizaron para las películas de BaTiO<sub>3</sub> anteriores y sinterizadas a las mismas temperaturas de 600°, 700° y 800°C. En la imagen de la Figura 46a, observamos una superficie con ciertos aglomerados superficiales los cuáles parecieran que siguen una cierta alineación. Estas muestras fueron expuestas a un tratamiento térmico de 600°C. Cuando son tratadas térmicamente a temperaturas de 700°C y 800°C, se observa un cambio en la microestructura de las películas, mostrando también la formación de fracturas a 800°C. Estas imágenes se muestran en las Figuras 46b, c. Los espesores de las dos series fueron para cada tiempo de deposito del orden de 250, 470 y 830 nm, respectivamente. El espesor de las películas tratadas a 800°C, es un factor inminente en la creación de fracturas, según *Jang et. al.* [Jan97] existe un espesor crítico para las películas ferroeléctricas en la cuál todavía obtenemos películas delgadas libres de fatiga y de esfuerzos internos ocasionados durante el proceso de relajación de las películas, cuando son expuestas a altas temperaturas, generando la formación de fracturas.

#### 4.3.2. *Análisis de composición química por EDS (espectroscopia de energía Dispersa).*

Algunos espectros de composición química característicos de las películas de BaTiO<sub>3</sub>/ITO/SiO<sub>2</sub>/Si obtenidos por EDS a 10.0 KV se muestran en la Figura 47. Los espectros que se muestran en la figura 47(a) son de una zona intergranular (denotado por **A** en las micrografías de las Figuras 45c y 46c) de las películas depositadas sobre sustratos de ITO/SiO<sub>2</sub>/Si. Por otro lado, el espectro de la, figura 47(b) realizada sobre un aglomerado (denotado por **B** en la figura 45c).

Estos espectros de la zona intergranular muestran los picos de energía de los materiales que componen la película, además de los picos de energía de las capas inferiores, por lo que es difícil cuantificar la cantidad de titanato de bario presente en la película con esta técnica. Sin embargo, una cuantificación más aproximada se hizo mediante el porcentaje de óxidos presentes (BaO, TiO<sub>2</sub>) obteniéndose una relación de 49% At. de BaO y 51% At. de TiO<sub>2</sub>.



El espectro de energía dispersa de una zona intergranular muestra la presencia de Ba-L $\alpha$ , Ti-K $\alpha$ , Ba-L $\beta_1$ , Ba-L $\beta_2$ , Ba-L $\gamma_1$ , reportados por *woo Jang et. al.* y *O. Blanco et. al.* [Jan97, Bla99]. En los espectros obtenidos sobre un aglomerado se observó un incremento en la intensidad de las líneas Ba-L $\beta_2$  (5.16 KeV) y Ba-L $\gamma_1$ (5.53 KeV), en donde se concluye que la zona formado por microcristales contiene una mayor cantidad de Titanio. De la cuantificación de BaO y TiO<sub>2</sub> se obtuvo que las películas cumplen con la estequiometría del BaTiO<sub>3</sub>, con cierto exceso de titanio como se pudo constatar en los espectros. Como se mencionó anteriormente, este resultado no es sorprendente ya que típicamente los polvos comerciales de BaTiO<sub>3</sub> tienen contenidos de menos de 0.05 %w de TiO<sub>2</sub>, para mejorar la sinteribilidad del polvo. Esto, como también ya se explicó anteriormente es debido a la influencia del eutéctico que se presenta entre BaTiO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>.

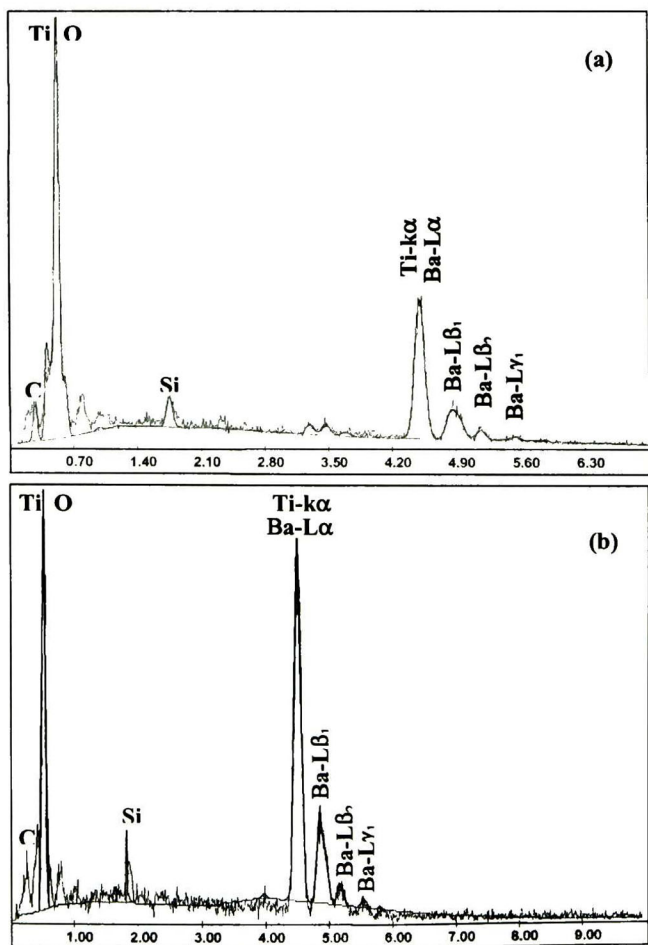
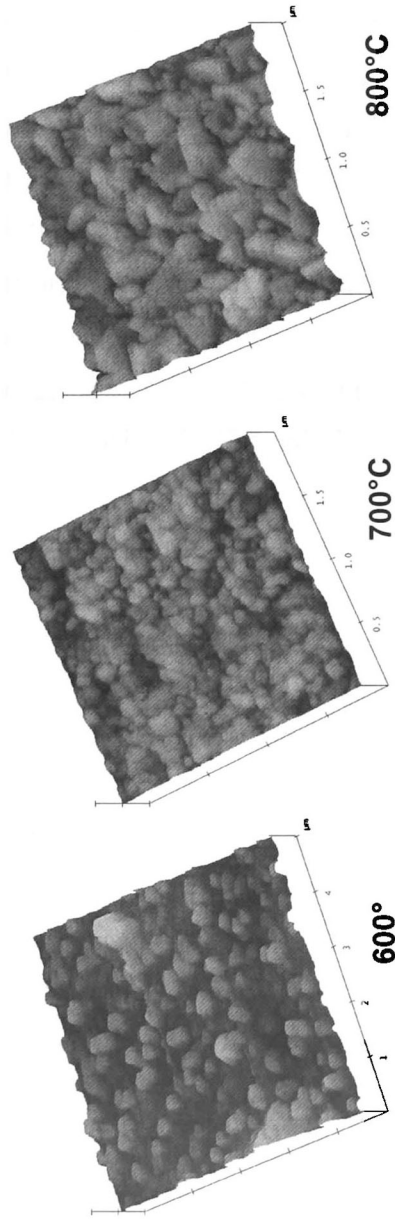


Figura 47. Espectro EDS de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de Silicio recubiertos con ITO, (a) matriz, (b) aglomerado.

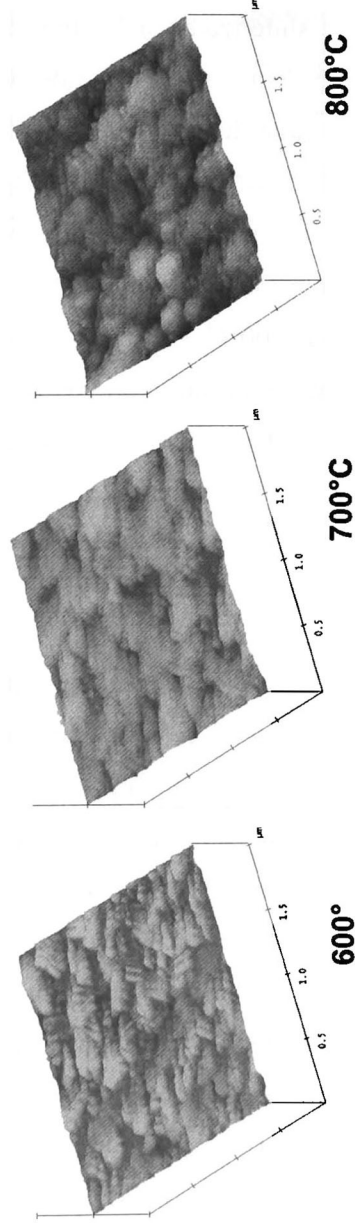
#### 4.3.3. *Análisis de topografía de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>.*

Las imágenes de topografía obtenidas por el microscopio de fuerza atómica, a escalas de  $2 \times 2 \mu\text{m}$  se muestran en la figura 48. Estas imágenes representan las condiciones superficiales de las películas depositadas sobre sustratos de ITO/SiO<sub>2</sub>/Si bajo las condiciones ya descritas en la Tabla-E. Además, de ser sinterizadas a las temperaturas de 600°C, 700°C, y 800°C, bajo un proceso de calentamiento lento en una atmósfera oxidante. Las imágenes de la figura 48, muestran la estructura granular de las películas de BaTiO<sub>3</sub> obtenidas con intervalos de tiempo de depósito de 90, 150 y 210 minutos; en las imágenes del inciso (a) de izquierda a derecha observamos como afecta la temperatura en el tamaño de grano. El efecto de la temperatura, genera un empaquetamiento más uniforme conforme la temperatura alcanza los 800°C. Cuando se alcanza la temperatura de 800°C, el tamaño de grano se incrementa hasta llegar a un tamaño de grano del orden de 500 nm. En las micrografías de la Figura 48 se pueden observar morfología de granos equiaxiales a temperaturas de 600 y 700°C y agudos cuando las películas alcanzaron la temperatura de 800°C. En la imagen de la Figura 46a-izquierda se puede distinguir un crecimiento anormal de los granos, es decir, con formas geométricas no simétricas que se ven acompañadas de granos pequeños.

Las imágenes del inciso (b) muestran superficies con una distribución de granos muy desordenada, podemos apreciar claramente la formación de aglomerados con granos nanométricos, así como un menor empaquetamiento, esto tiene como resultado que se observe una superficie con muchas cavidades. En cuanto a forma geométrica de los granos observados en el inciso (b), es completamente diferente a las mostradas en el inciso (a). En las películas de BT/ITO-1min/SiO<sub>2</sub>/Si, tratadas térmicamente a 600, 700 y 800°C, el ordenamiento geométrico es de formas tubulares junto con formas aplanadas. En la imagen central de la Figura 48b, se observa este efecto con una tendencia del crecimiento de aglomerados que sobresalen del nivel superficial dando la apariencia de enormes valles, lo que trae consigo un alto valor de rugosidad. Para la imagen de la derecha (Figura 48b) que tiene una temperatura de sinterizado de 800°C, ya no se logran observar formas tubulares, sino aglomerados del orden de 0.5 micras formadas por granos nanométricos, en estas imágenes se observan claramente cambios de relieve, así como de grandes cavidades que no fueron cubiertos por el material.



**(a) BaTiO<sub>3</sub>/ITO-2min./SiO<sub>2</sub>/Si(111)**



**(b) BaTiO<sub>3</sub>/ITO-1min./SiO<sub>2</sub>/Si(111)**

**Figura 48. Imágenes de Topografía de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de (a) ITO-1min/SiO<sub>2</sub>/Si, (b) ITO-2min/SiO<sub>2</sub>/Si, tratadas a diferentes temperaturas.**



Los resultados de topografía, nos permiten observar que el empaquetamiento que alcanza el material a las temperaturas de 600, 700 y 800°C fue muy diferente para las dos condiciones del sustrato empleado. Por otro lado se puede constatar un cierto efecto del sustrato en las películas comparando las imágenes del inciso (a) y (b) de la figura 48, ya que el efecto del crecimiento del tamaño de grano fue muy diferente en ambos casos. Estos resultados se discuten a continuación.

#### 4.3.4. Análisis de tamaño de grano como función de la temperatura y del tiempo de depósito.

En el gráfico de la figura 49 se observa un comportamiento ascendente del tamaño de grano cuando se le incrementó la temperatura a las películas de BaTiO<sub>3</sub> con tiempos de depósito de 90, 150 y 210 min. En esta gráfica se observa que a altas temperaturas el tamaño de grano alcanza invariablemente tamaños superiores a los 200 nm. Este fenómeno es más notable para tiempos de crecimiento cortos (90 min), que involucra tamaño de grano promedio del orden de 240 nm. La aparición de fracturas puede deberse a esfuerzos internos que contribuyendo a la aparición de fracturas. Wang et. al. [Wan98] reportó un cambio en el parámetro de red para diferentes tamaños de grano, infiriendo que existen grandes esfuerzos de tensión en las películas debido a tamaño de grano muy pequeño.

El efecto del tiempo de depósito en el tamaño de grano de las películas tratadas a diferentes temperaturas, se ilustra en el gráfico de la figura 50. Nótese que con tiempos de crecimiento más largos (210 min.) se obtienen una estructura granular equiaxial uniforme, con tamaños de grano muy pequeños hasta los 700°C. Cuando la temperatura alcanza los 800°C se observa un incremento drástico en el tamaño de grano, obteniéndose valores del orden de 200 nm. En las muestras con tiempos de crecimiento de 150 minutos, el incremento es menos abrupto y el tamaño de grano se mantiene más constante. Entonces, de la Figura 50 se observa una clara tendencia decreciente en el tamaño de grano para los diferentes tiempos de crecimiento. De esto podemos decir que con tiempos de crecimiento muy largos, se obtienen películas con estructuras mas uniformes, un mejor empaquetamiento, menor porosidad y valores en la rugosidad más bajos. Las películas con tiempos de depósito de 150 minutos presentan un comportamiento en la distribución del tamaño de grano más uniforme para las diferentes temperaturas de sinterización, en comparación con las películas con tiempos de depósito de 90 y 210 minutos, en las cuáles se observa un salto desigual cuando la temperatura fue mayor (800°C).



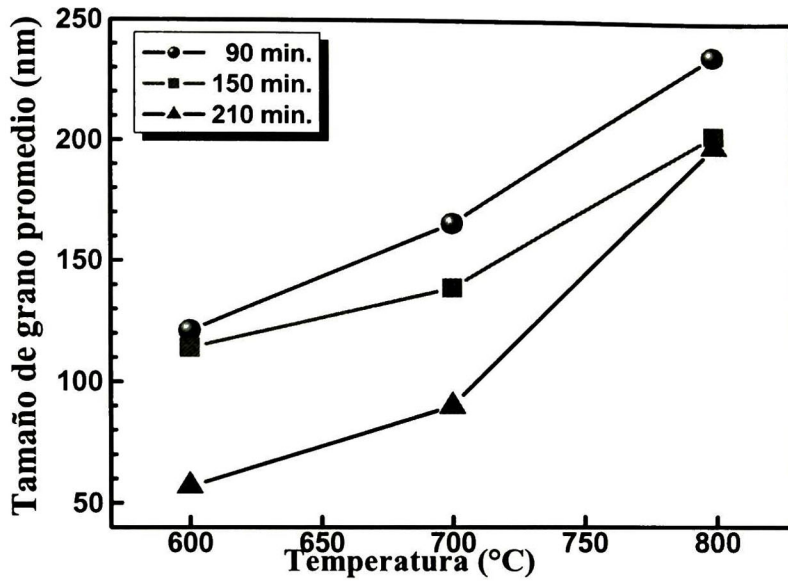


Figura 49. Tamaño de grano versus Temperatura, para las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas a diferentes tiempos.

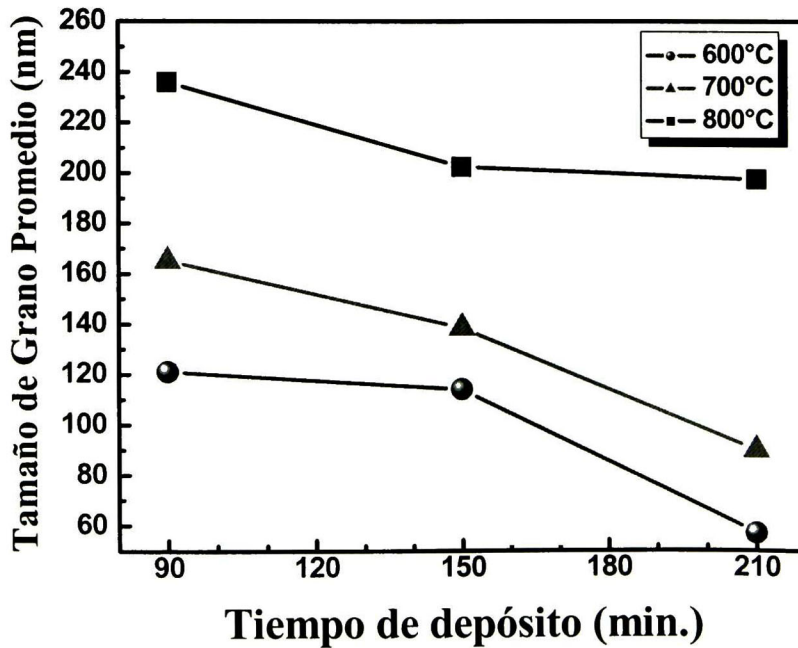


Figura 50. Tamaño de grano versus Tiempo de deposito, para las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> expuestas a diferentes temperaturas.

También se puede resumir que el efecto del tiempo de depósito a nivel microestructural de las películas de BaTiO<sub>3</sub> juega un papel importante ya que se ha reportado la dependencia que tienen las propiedades ferroeléctricas con el tamaño de grano.

#### 4.3.5. Análisis de la rugosidad en función de la temperatura y del tiempo de depósito.

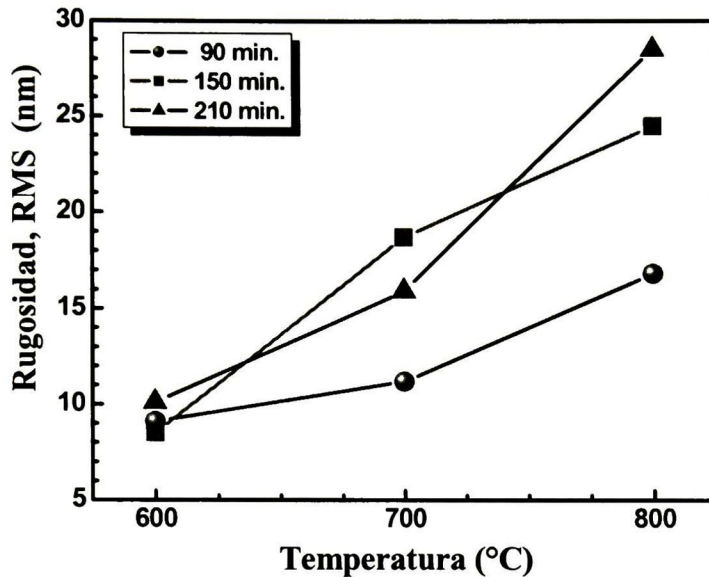


Figura 51. Rugosidad (RMS) versus Temperatura de las películas delgadas para diferentes tiempos de depósito.

Como se pudo observar en las imágenes de AFM (figura 48) se afectó considerablemente la superficie de las mismas con el incremento en la temperatura. Particularmente, la rugosidad aumentó directamente proporcional a la variación de temperaturas como se muestra en el gráfico de la figura 51. Además, también se puede correlacionar la variación en rugosidad con los tiempos de depósito. Particularmente, la rugosidad varía proporcionalmente con el tiempo de depósito, pero el efecto de esta variación es más remarcado en las películas sinterizadas a 800°C. Para tiempos de depósito cortos (90 minutos) el efecto de la temperatura fue gradual obteniéndose valores de rugosidad RMS menores de 20 nm lo cual es favorable para aplicaciones como dispositivos en los cuales se requieran películas bastante uniformes.

En cuanto a el efecto del el tiempo de depósito sobre la rugosidad de la película para las dos condiciones del sustrato ya descritas (ITO-1min, ITO-2min) podemos decir que existe una variación directamente proporcional de la rugosidad con el tiempo de depósito. La rugosidad varía desde aprox. 11nm para 90 min. de depósito hasta aprox. 22nm para 210 min. de depósito. Estos resultados se presentan en el gráfico de la figura 52. Además, no se presentan diferencias entre las películas de BT crecidas sobre sustratos sustrato recubierto con ITO- a 1 y 2 minutos.

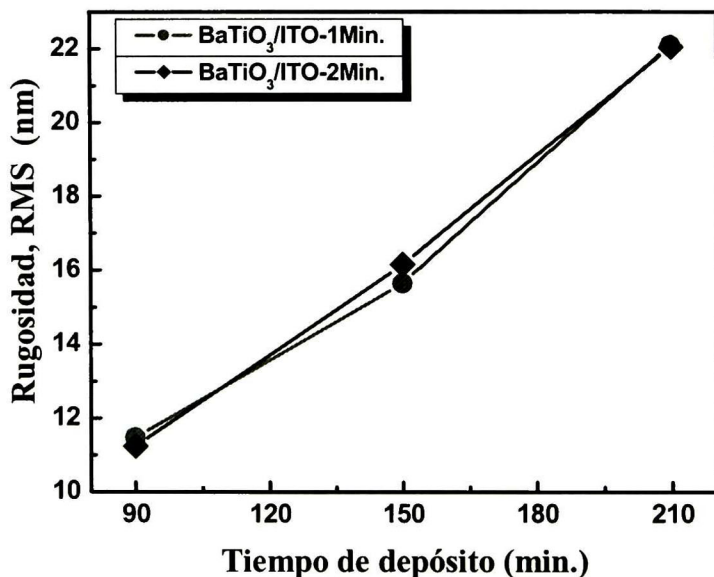


Figura 52. Rugosidad (RMS) versus Tiempo de depósito de las películas delgadas bajo condiciones diferentes de sustrato.

#### 4.3.6. Determinación de los picos de difracción de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>.

Las películas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas por la técnica de erosión catódica por radiofrecuencias sobre sustratos de Si (111) oxidado, previamente recubiertos con ITO y tratadas a diversas temperaturas mediante un proceso de calentamiento lento se muestran en la figura 53 en los cuales se determinó la formación del BaTiO<sub>3</sub> mediante la tarjeta JADE #75-2122 (ver anexo 1).

En los difractogramas 53a, b se observa que a 600°C las películas tienden a permanecer amorfas; es decir, los picos son poco intensos lo que nos indica que la película se encuentra en etapa de cristalización. En estos patrones de difracción resalta un pico muy intenso no identificado, que a temperaturas por encima de 700°C desaparece. También a partir de 700°C se presentan los picos correspondientes al titanato de bario aunque, a 800°C los picos de BaTiO<sub>3</sub> están mejor definidos y son más anchos. Este resultado nos indica que se generó una densificación de la película acompañada por un fenómeno de recrystalización. El tamaño de cristal de las películas determinado a partir de los patrones de difracción de rayos X, fue de 5 a 20 nm. En cuanto al análisis de los picos localizado en el rango de  $44^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$  para las películas de titanato de bario que fueron tratadas térmicamente a 600°, 700°, y 800°C, nuevamente a primera instancia, se observa la presencia de un solo pico de difracción en donde deberían aparecer dos picos. De igual forma que para los polvos y los blancos cerámicos, se realizaron ajustes a dos picos para determinar la existencia de los planos (002) y (200), que corresponden como ya hemos mencionado anteriormente a la fase tetragonal. Los resultados mostrados en la figura 54(a), (b) corresponden a muestras de películas tratadas a 700° y 800°C, las cuáles fueron depositadas sobre sustratos de ITO<sub>1min</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. En los ajustes realizados a las películas se demostró una clara presencia de los picos correspondientes a los planos (002) y (200). De igual manera que para los cerámicos de BaTiO<sub>3</sub> la existencia de esfuerzos en las películas sigue permaneciendo. Estos resultados son una clara muestra de que la estructura tetragonal está siendo deformada, ya que se presenta la fase cúbica en sí. Los esfuerzos residuales en que se encuentra sometida la estructura en las películas, junto con el espesor de las mismas (aprox. 800 nm) se ve reflejado en la formación de fracturas cuando se alcanza la temperatura de 800°C.



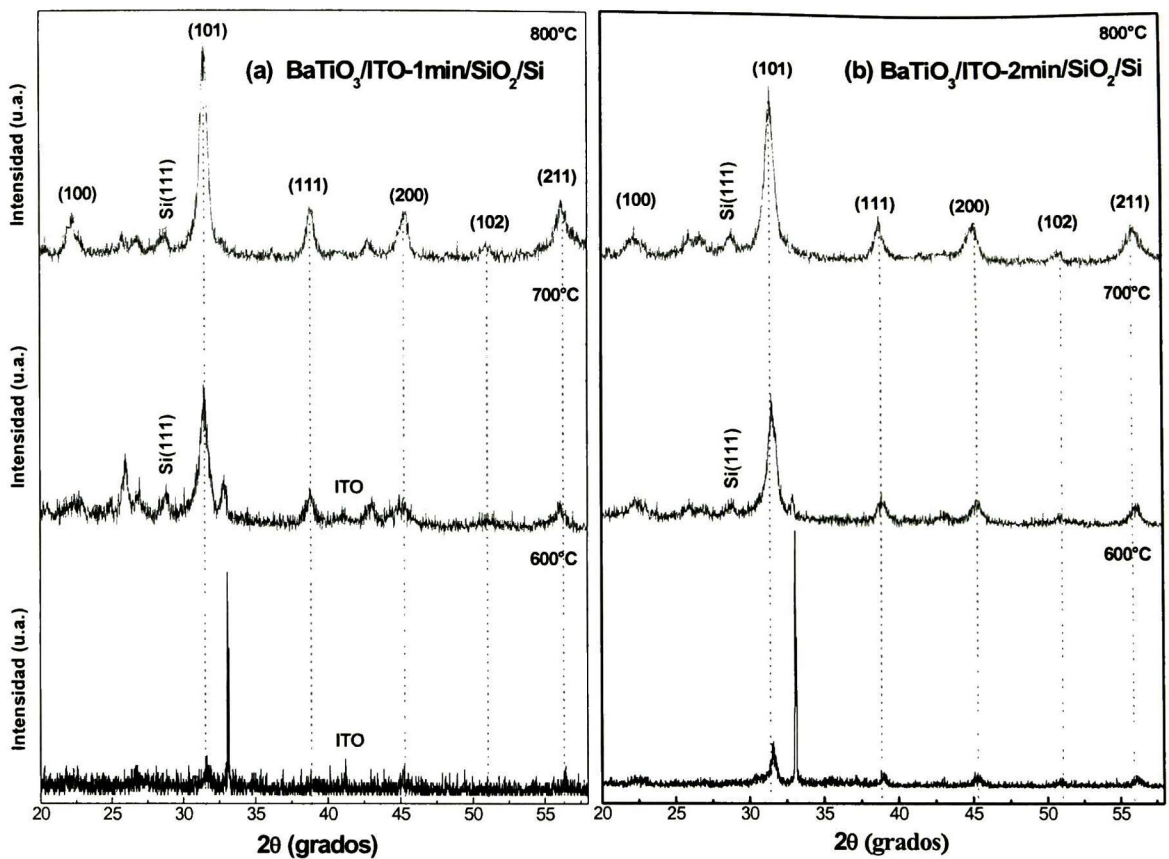


Figura 53. Patrones de difracción de las películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$ , depositadas sobre  $\text{Si}(111)$  a diferentes condiciones y tratadas a diferentes temperaturas: (a)  $\text{BaTiO}_3/\text{ITO-1min}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ , (b)  $\text{BaTiO}_3/\text{ITO-2min}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

Las películas preparadas a bajas temperaturas  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  aún no manifiestan una completa recristalización. Sin embargo, los resultados obtenidos de las deconvoluciones (Figura 54), mostraron que los parámetros de red son superiores al valor de  $4.0 \text{ \AA}$ , reportado en la literatura para la fase cúbica. Estos resultados del parámetro de red se muestran en la gráfica de la figura 55. La gráfica muestra que para temperaturas de  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ , los parámetros de red indican la presencia de una fase tetragonal. En las películas preparadas y tratadas a  $800^\circ\text{C}$ , la presencia de los planos (002) y (200) es más definido. Por lo tanto, las muestras tratadas a temperaturas de  $800^\circ\text{C}$ , ya muestran una estructura tetragonal con orientación preferencial (200) (texturización con dominios in-plane).

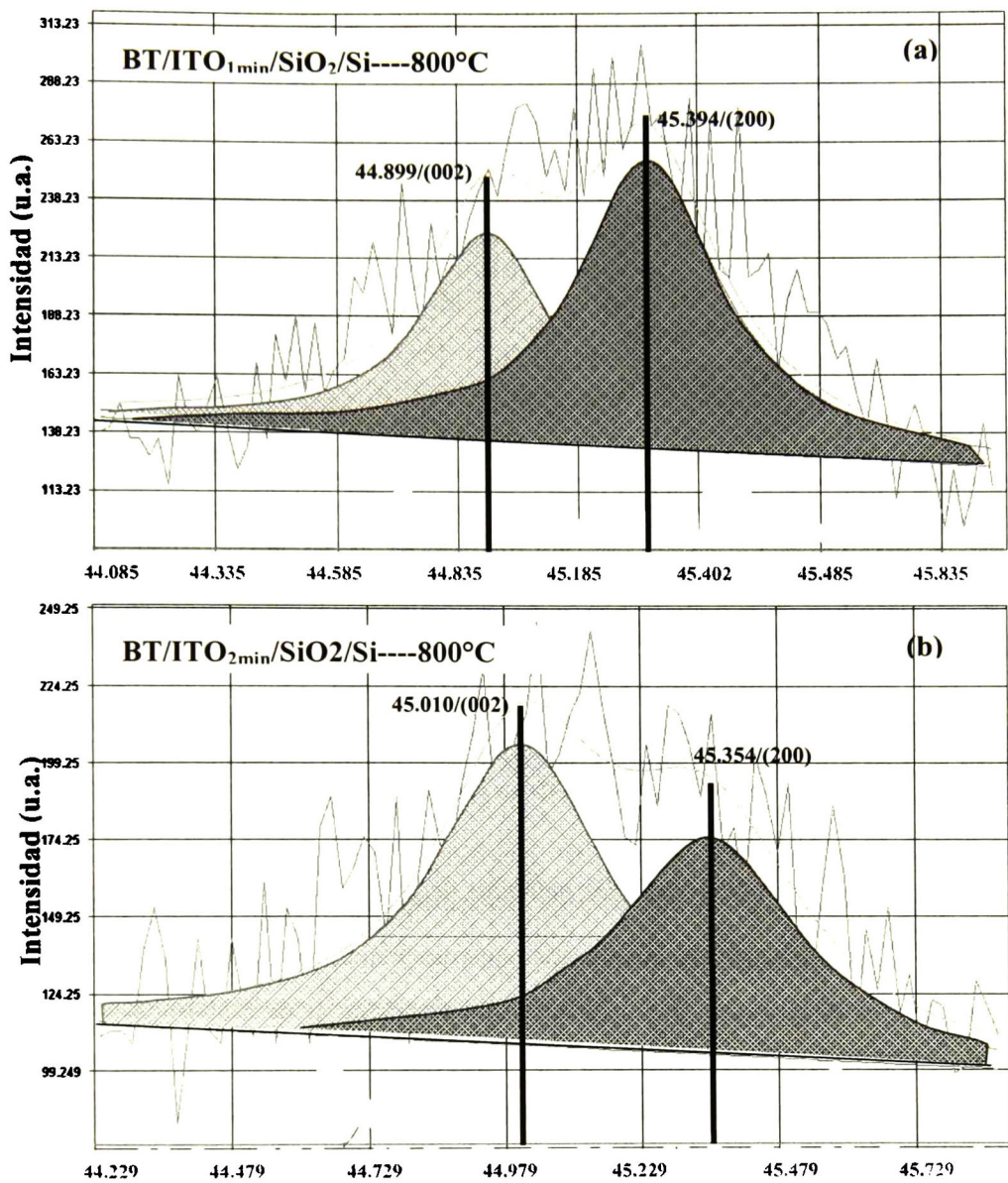


Figura 54. Deconvolución de los planos (002) y (200) para las películas de BaTiO<sub>3</sub> sobre sustratos de (a) ITO<sub>1min</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, (b) ITO<sub>2min</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, tratadas a 800°C.

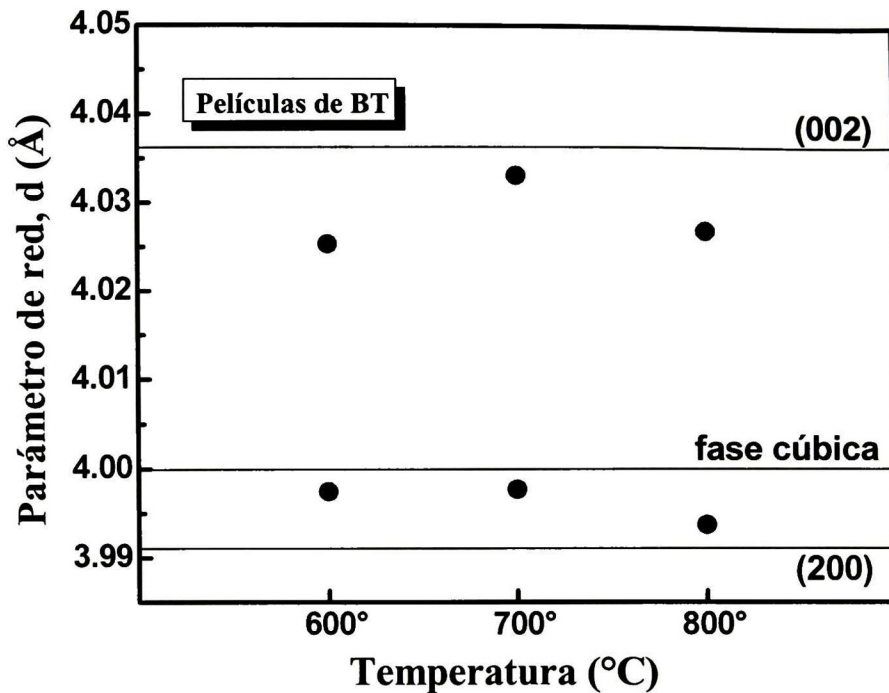
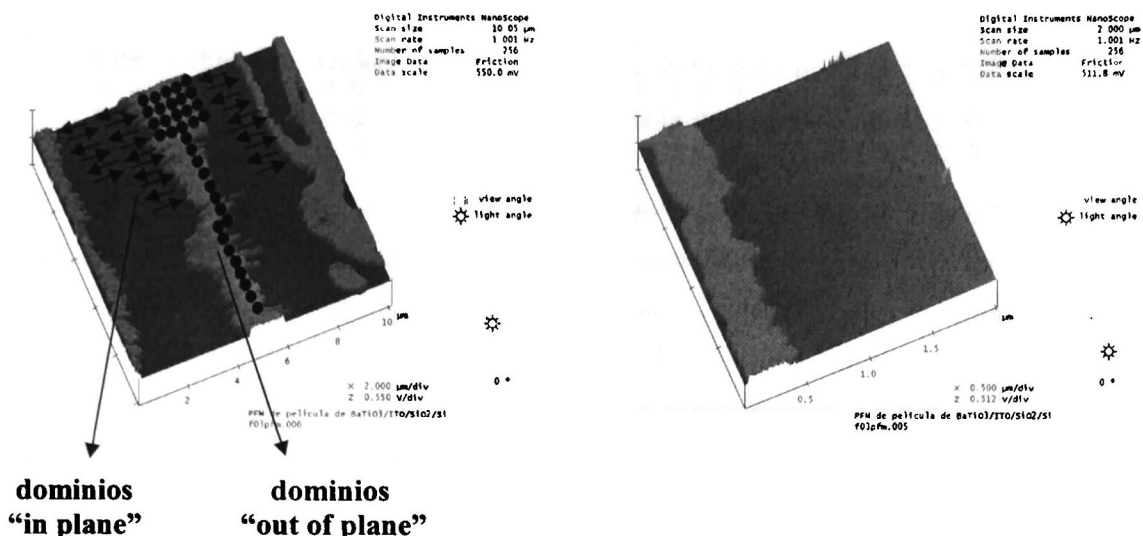


Figura 55. Parámetro de red de películas tratadas a tres diferentes temperaturas (600°C, 700°C, 800°C) y aparición de los planos (002) y (200).

#### 4.3.7. Análisis de respuesta eléctrica de las películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub>

Una de las propiedades de interés por observar y analizar en las películas delgadas de titanato de bario, es la respuesta piezoeléctrica que presentan estos materiales. Este estudio de respuesta piezoeléctrica ha sido reportado muy ampliamente en cerámicos en bulto, los cuáles presentan una rápida respuesta de polarización espontánea en presencia de un campo de un campo eléctrico externo ó esfuerzos de tensión / compresión. Por esta razón, se prepararon películas delgadas de titanato de bario, con el objetivo de observar y analizar el comportamiento de la formación de dominios en tamaños de granos nanométricos. Las películas preparadas por la técnica de rf-sputtering, fueron caracterizadas mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM) en el modo de respuesta piezoeléctrica (PFM) previamente calibrado con un monocristal embebido en un cerámico policristalino de BaTiO<sub>3</sub>. Las imágenes que se muestran en la figura 56, corresponden a una muestra con tiempo de depósito de 210 minutos y con tratamiento térmico de 800°C, depositada sobre un sustrato de ITO/SiO<sub>2</sub>/Si.



**Figura 56. Respuesta piezoeléctrica de los dominios “in plane” y “out of plane” de las películas de BaTiO3.**

El efecto de la respuesta piezoeléctrica no pudo ser bien observado debido a que las películas presentaron tamaño de grano nanométrico en los que solo existiría un vector de polarización para cada grano, generándose al momento de aplicar un campo externo la aparición de mono-dominios, que estarán orientados en planos tanto “in-plane” y “out-plane”, los primeros están orientados sobre el plano, es decir, son paralelos a la superficie, mientras que los out-plane están orientados perpendicularmente a la superficie.

En lo referente a este efecto en el cuál se han determinado basándose en el análisis del tamaño de grano de las películas delgadas, que la formación de dominios esta relacionado a un tamaño de grano crítico como ya se mencionó anteriormente. La existencia de dominios individuales que son generados por cada grano, y los cuales no tienden a responder con gran fuerza a un potencial externo ó a un esfuerzo de tensión/compresión fue considerado.



### *Influencia de la interfase película-sustrato.*

Para la mayoría de las aplicaciones de películas delgadas, los materiales cerámicos tienen que estar en contacto con electrodos. El desarrollo de estos dispositivos depende fuertemente de la interfase entre el cerámico y los electrodos metálicos.

Desde el punto de vista académico, una interfase de metal/cerámico es un contacto entre dos clases de materiales que normalmente difieren en la mayoría de las propiedades de los materiales debido a sus diferentes características de enlace. El enlace metálico origina deslocalización de electrones, considerando que la mayoría de los cerámicos y sobre todo los de estructura perovskita, son caracterizados por enlaces mixtos de tipo iónico-covalente. Hasta ahora, la interacción de los diferentes tipos de enlaces a través de la interfase que forma la adherencia entre la película metálica y el sustrato cerámico es, sin embargo, no muy bien entendido. [Fin96].

Si dos materiales con diferente estructura química y cristalográfica están en contacto, una interfase es formada, llamado heterofase. La relación de las orientaciones cristalográficas describe la orientación de un material con respecto a otro.

El estado de coherencia de una interfase del tipo heterofase puede ser dividido en tres casos que se denotan como coherente, semi-coherente, e incoherente [Hul-Bac84]. Si una película crece epitaxialmente sobre el sustrato sin formar defectos, la interfase es llamada una interfase coherente. Si la energía de tensión elástica aumenta con el incremento del espesor de la película, es energéticamente favorable la aparición de dislocaciones en la interfase para compensar la alta tensión elástica en la película; estas interfaces se llaman semi-coherente. En el caso que ninguna tensión aparezca, la estructura de la interfase es llamada incoherente. Estos tres casos se muestran en la figura 57.

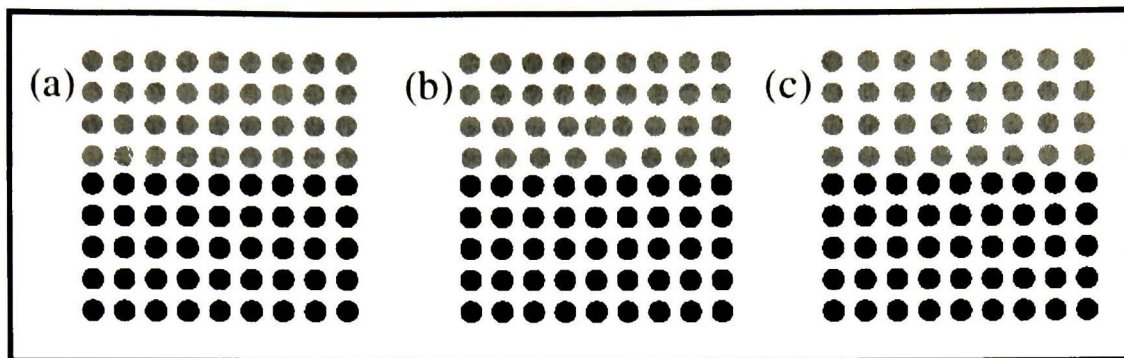


Figura 57. Representación esquemática de una estructura interfacial, a) coherente, b) semi-coherente, y c) incoherente.

Las películas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre ITO, presentaron baja respuesta piezoeléctrica lo cual fue constatado mediante las imágenes obtenidas del AFM en el modo PFM (respuesta piezoeléctrica), esta baja respuesta puede estar asociada con la difusión del Indio(In) o estaño(Sn) hacia la superficie durante el proceso de calentamiento, el cuál pudiera estar reaccionando con el Bario y el Oxígeno dando lugar a la aparición de un compuesto no ferroeléctrico, de esta manera se vería reducida la respuesta eléctrica del material.

#### 4.5. ANALISIS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN.

El BaTiO<sub>3</sub>, es uno de los típicos materiales ferroeléctricos con estructura perovskita, el cuál a temperaturas superiores a 120°C presentan una estructura cúbica con grupo espacial  $Pm3m$  ( $O_h^1$ ). En el rango entre 5°C y 120°C es tetragonal con simetría  $P4mm$  ( $C_{4v}^1$ ). En la fase cúbica (paraeléctrica), el BaTiO<sub>3</sub> presenta 12 modos ópticos provenientes de  $3F_{1u}$  (IR) +  $1F_{2u}$ , y no existen modos activos de primer orden en Raman. Por otro lado en la fase tetragonal (ferroeléctrica) cada modo  $F_{1u}$  se desdobra en modos  $A_1$  y E, mientras que el modo  $F_{2u}$  lo realiza hacia los modos  $B_1$  y E; dando como resultado los modos  $3A_1(\text{IR,R}) + B_1(\text{R}) + 4E(\text{IR,R})$ .

Posteriores desdoblamientos de los modos vibracionales hacia LO (Longitudinal Óptico) y TO (Transversal Óptico) son debidos a los largos rangos de fuerzas electrostáticas asociadas con la ionización de la red. En consecuencia los modos  $A_1$  y E desdoblarían hacia los modos  $A_1(\text{TO}) + A_1(\text{LO})$  y  $E(\text{TO}) + E(\text{LO})$  respectivamente; obteniéndose los modos distintivos en Raman:  $3A_1(\text{TO}) + 3A_1(\text{LO}) + 3E(\text{TO}) + 3E(\text{LO}) + 1E(\text{LO} + \text{TO}) + 1B_1$  para la fase tetragonal del  $\text{BaTiO}_3$ .

La transición de fase de tetragonal a cúbica puede ser identificada fácilmente por medio de Raman, ya que la desaparición abrupta de los modos a una longitud de onda de  $305\text{ cm}^{-1}$  y  $720\text{ cm}^{-1}$ , en los cuáles están mezclados los modos  $B_1$  y E derivados del modo cúbico  $F_{2u}$  para el primero y los modos  $A_1(\text{LO}_3)$  y  $E(\text{LO}_3)$  para el segundo. Sin embargo, dentro de los modos más fuertes en Raman que persisten en la transición a la fase cúbica están: en  $270\text{ cm}^{-1}$  el modo  $A_1(\text{TO}_2)$  y en  $510\text{ cm}^{-1}$  el modo  $A_1(\text{TO}_3)$ . [Che00, Lee04, Dix02, Wan98, Tom97, Pat03]

La figura 58 muestra los espectros de micro-Raman de las películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$  tratadas a  $800^\circ\text{C}$  bajo un proceso de calentamiento lento; esta técnica nos elimina toda ambigüedad que pudiéramos tener acerca de la tetragonalidad de las películas de  $\text{BaTiO}_3$ , a través de la observación de los picos localizados a longitudes de onda de  $305$  y  $720\text{ cm}^{-1}$ . Las películas fueron medidas en un espectrómetro micro-Raman Dylor Spex equipado con un detector CCD enfriado con nitrógeno líquido, acoplado a un microscopio Olympus. Los espectros de las muestras fueron medidos con una geometría retrodispersa.

La aparición de un pico a  $305\text{ cm}^{-1}$  indica asimetría dentro del octaedro  $\text{TiO}_6$  de la película delgada preparada por rf-magnetron sputtering; de esta manera, podemos asumir que la estructura de las películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$  no tiene simetría cúbica. Debido a la presencia del Si (111) en la misma longitud de onda que el modo  $A_1(\text{TO}_3)$  no pudo ser distinguido con claridad la presencia de este pico. Los picos localizados a  $443$  y  $606\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos a la capa intermedia (óxido de Ti-Al).

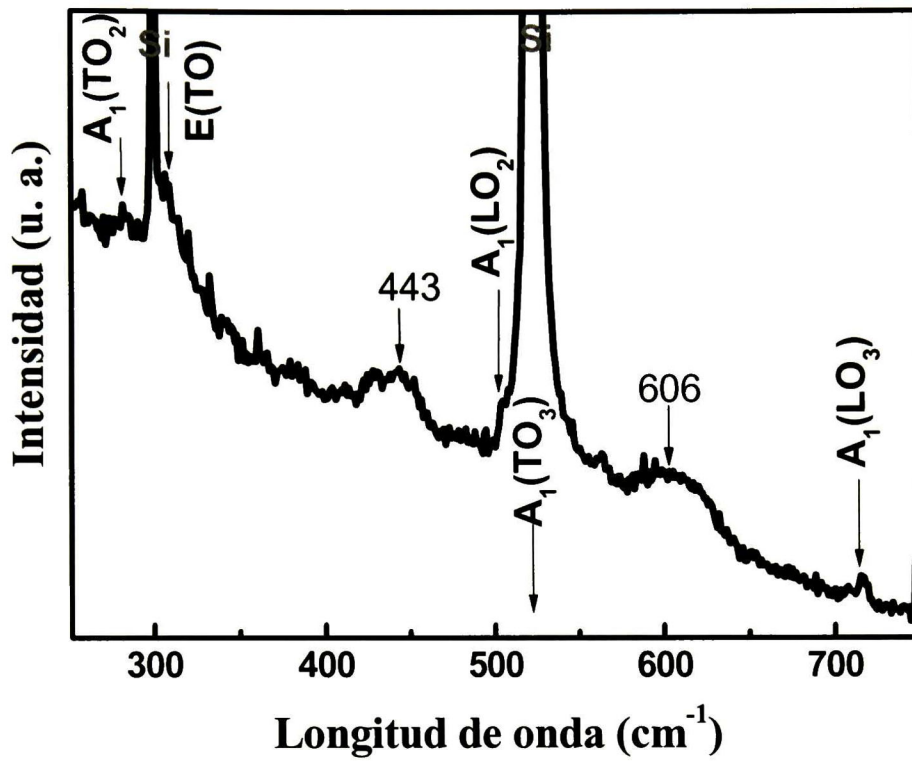


Figura 58. Espectros de micro-Raman de películas delgadas de BaTiO<sub>3</sub> depositadas sobre sustratos de Ti-Al/Si(111) oxidados.



---

---

# ***CONCLUSIONES***

## CONCLUSIONES

- Se obtuvieron polvos con tamaños de partícula submicrométrico mediante molienda de alta energía.
- A pesar de que en el patrón de difracción de rayos X se identificó un solo pico en el rango de  $44^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ , la fase tetragonal fue identificada en los polvos de BT mediante un procedimiento de deconvolución de los picos (002) y (200).
- Blancos con tamaños de grano submicrométrico (~260 nm), uniformidad en el blanco prensado y sinterizado (densidad de 93% de la densidad teórica), fueron obtenidos a temperaturas de sinterizado de 950°C.
- Nuevamente, mediante el proceso de deconvolución en el rango  $44^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$  se demostró la existencia de los picos correspondientes a los planos (002) y (200) propios de la estructura tetragonal del titanato de bario.
- Se obtuvieron películas de BaTiO<sub>3</sub> (BT) preparadas por rf-magnetron sputtering con composiciones estequiométricas.
- Las películas de BT tratadas a diferentes temperaturas de 800°C, presentaron un mejor ordenamiento cristalino.
- La estructura tetragonal de las películas de BT fue determinada por difracción de rayos X y espectroscopia de dispersión raman.
- Películas preparadas a temperaturas de 800°C y tiempos de depósito de 210 minutos; mostraron un mayor efecto en la estructura granular.
- La presencia del modo A<sub>1</sub>(TO<sub>2</sub>) el cuál describe la existencia de cierta asimetría dentro del octaedro TiO<sub>6</sub> (estados ferroeléctricos) en las películas delgadas de BT fue determinado mediante espectroscopia de dispersión raman.
- Una respuesta piezoeléctrica (PFM) de las películas de BT fue observada, cuando se les aplicó un campo eléctrico externo a las películas.
- Se consideró que el efecto del tamaño de grano y tiempo de depósito de las películas de BT, están directamente vinculadas con la formación de configuraciones anómalas de dominios.
- La formación de mono-dominios con orientaciones “*in plane*” y “*out-of plane*” pudo ser observada en las imágenes de PFM, los cuáles han sido reportados para cerámicos de BaTiO<sub>3</sub>

y muy poco en películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$  con tamaño de cristal nanométrico mediante esta técnica.

## **PERSPECTIVAS**

Dentro de las perspectivas se consideró que la preparación de películas delgadas de  $\text{BaTiO}_3$  sobre sustratos recubiertos con un material que sirva como electrodo (ITO) tiene mucho que analizarse todavía.

La preparación de películas de BT libres de esfuerzos y con tamaño de grano nanométrico es otra de las perspectivas, para observar la formación de dominios ferroeléctricos con mayor claridad, para diversas aplicaciones en la industria electrónica.

## REFERENCIAS

- [Ahm] Ahmad Safari, Rajesh K. Panda, and Victor F. Janas, "Ceramic Science and Engineering", Department of Ferroelectric Ceramics, Processing, Properties and Applications, Rutgers University USA, 1-36.
- [Arl80] G. Arlt and P. Sasko, "Domain configuration and equilibrium size of domain in BaTiO<sub>3</sub> ceramics", J. Appl. Phys. 51[9], 4956-60 (1980)
- [Arl85] G. Arlt, Hennings D. and De With G., "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics", American Institute of Phys., J. Appl. Phys., 58[4], 1619-25 (1985)
- [Arl87] G. Arlt, "The role of domain walls on the dielectric, elastic and piezoelectric properties of ferroelectric ceramics", Ferroelectric, vol.76, 451-458 (1987)
- [Arl90] G. Arlt, "Review Twinning in Ferroelectric and Ferroelastic ceramics: stress relief", J. Mater. Sci., 25, 2655-2666 (1990)
- [Beg94] B.D. Begg, E.R. Vance, J. Nowotny, "Effect of particle-size on the room-temperature crystal-structure of Barium-Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 77, 3186 (1994)
- [Bla99] O. Blanco, A. G. Castellanos-Guzmán, "Growth of Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> thin films on (111) silicon substrates" Sup. Vac. 9, 159-161 (1999)
- [Che00] M. S. Chen, Z. X. Shen, S. H. Tang, W. S. Shi, D. F. Cui and Z. H. Chen, "Stress effect on Raman spectra of Ce-doped BaTiO<sub>3</sub> films", J. Phys. Condens. Matter 12, 7013-7023 (2000)
- [Che92] Si Cheng and Isabel K. Lloyd, "Modification of surface texture by grinding and polishing lead zirconate titanate ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 75[8], 2293-96 (1992)
- [Cla99] Iain J. Clark, Tomanari Takeuchi, Naikazu Ohtori and Derek C. Sinclair, "Hydrothermal synthesis and characterisation of BaTiO<sub>3</sub> fine powders: precursors, polymorphism and properties", J. Mater. Chem. 9, 83-91 (1999)
- [Coo56] W. R. Cook, "Etch patterns and ferroelectric domains in BaTiO<sub>3</sub>-single crystal", J. Am. Ceram. Soc. 39[17] (1956)
- [Cui02] D.F. Cui, C.L. Li, Y.L. Zhou, M. He and Z.H. Chen, "Influence of the oxygen stoichiometry on the structures and ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films", Ferroelectric, Vol. 271, 93-98 (2002)
- [Dav67] P. D. Davidse, "Theory and Practice of RF sputtering", Vacuum 17, 139-145 (1967)



- [Dix02] A. Dixit, S. B. Majumder, A. Savvinov, R. S. Guo, A. S. Bhalla, "Investigations on the sol-gel-derived barium zirconium titanate thin films", *Materials Letters* 56, 933-940 (2002)
- [Fel55] Felman C., "Formation of thin films of BaTiO<sub>3</sub> by evaporation", *Rev. Sci. Instr.* 26, 463-466 (1955)
- [Fin96] M. W. Finnis, "The theory of metal-ceramic interfaces", *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 5811 (1996)
- [Foe99] Michael Foeth, "Determination of the Thermal Broadening of Ferroelectric Domain Walls using Quantitative Transmission Electron Microscopy", *École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Département de Physique, Thèse no. 2022* (1999)
- [Gao04] Li-Jie Gao, Xiao-Lin Liu, Jing-Qiang Zhang, Song-Quan Wang, Jian-Feng Chen, "Grain-Controlled barium titanate ceramics prepared from high-gravity reactive precipitation process powder", *Materials Chemistry and Physics*, 88, 27-31 (2004)
- [Ham95] S. I. Hamazaki, F. Schimizu, S. Kojima, M. Takashige, "AFM observation of 90° domain of BaTiO<sub>3</sub> butterfly crystals", *J. Phys. Sci. Japan* 64[10], 3660-3663 (1995)
- [Ham98] Marianne Hammer, Cecile Monty, Axel Endris and Michael J. Hoffmann, "Correlation between surface texture and chemical composition in undoped, hard and soft piezoelectric PZT ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 8[3], 721-24 (1998)
- [Hon58] R. E. Honig, "Sputtering of surfaces by positive Ion Beams of low energy", *J. Appl. Phys.* 29, 549-555 (1958)
- [How61] Howard T. Evans, "An X-Ray diffraction study of tetragonal barium titanate", *Jr., Act. Cryst.* 14, 1019 (1961)
- [Hsi96] H.I. Hsiang, F.S. Yen, "Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79[4], 1053-1060 (1996)
- [Hul84] D. Hull and D. J. Bacon, "Introduction to Dislocations", Pergamon Press, 3 ed., London/Oxford (1984)
- [Jac70] G. N. Jackson, "RF sputtering", *Thin Solid Film* 5[4], 209-246 (1970)
- [Jae04] Jaemoon Park, Kuangwoo Nam, "Fabrications and electrical properties of ferroelectric Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films using an Indium.tin.oxide conductive layer as the bottom electrode", *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 4983-4990 (2004)
- [Jan97] Jin Wook Jang and Su Jin Chung, "Thickness dependence of room temperature permittivity of polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> thin films by radio-frequency magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.* 81[9], 6322-27 (1997)

- [Joh03] Johannes Rödel, Wolfgang S. Kreher, “Modelling linear and nonlinear behavior of polycrystalline ferroelectric ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 2297-2306 (2003)
- [Jon62] Jona F. and Shirane G., *Ferroelectric Crystals*, Pergamon, New York, (1962)
- [Ken89] Kenji Uchino, Eiji Sadanaga and Terukiyo Hirose, “Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.* 72[8], 1555-58 (1989)
- [Kim99] H. Kim, J. S. Horwitz, A. Piqué, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey, “Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition”, *Appl. Phys. A* 69, 5447-5450 (1999)
- [Kin76] Kingery, Bowen and Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, Wiley Interscience publications, pg. 449 (1976)
- [Kuc67] Kuczynski, Otón and Gibbon, “Sintering and Related Phenomena”, ed. Gordon and Breach, science publisher, pg. 245 (1967)
- [Lee04] E. J. H. Lee, F. H. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, R. Magnani, P. S. Pizani, J. A. Varela, “Effects of post-annealing on the dielectric properties of Au/BaTiO<sub>3</sub>/Pt thin film capacitors”, *Materials Letters* 58, 1715-1721 (2004)
- [Mag96] Magano, Sergei N., “Surface Analysis with STM and AFM, Experimental and Theoretical Aspects of image Analysis”, VCH (1996)
- [Mai70] L. I. Maissel and R. Glang, ed., “Handbook of Thin Film Technology” (McGraw Hill, New York, 1970)
- [Mar87] Y. Martín, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, “Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale”, *J. Appl. Phys.*, 4723-4729 (1987)
- [Mar03] Mark A. McCormick, Elliot B. Slamovich, “Microstructure development and dielectric properties of hydrothermal BaTiO<sub>3</sub> thin films”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 2143-2152 (2003)
- [Mer49] W. J. Merz, “The electrical and optical behavior of BaTiO<sub>3</sub> single-domain crystal”, *Phys. Rev.* 76[8], 1221-1225 (1949)
- [Meg57] Helen D. Megaw, “Ferroelectricity in Crystals”, ed. Methuen and Co. Ltd., London (1957)
- [Mel92] Mel Schwartz, “Handbook of structural ceramics”, McGraw-Hill, pg. 6.1 (1992)
- [Mil92] Milton Onring, “The Materials Science of Thin Films”, academic press, (1992)



- [Moo03] Moo-Chin Wang, Chung-Yi Chen, Chi-Shiung Hsi, Nan-Chung Wu, "Influence of deposition parameters on the dielectric properties of rf magnetron sputtered  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films", *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 2307-2314 (2003)
- [Muñ02] J. Muñoz-Saldaña, B. Mullier, G.A. Schneider "Preparation of  $\text{BaTiO}_3$  Single Crystals by Using the Modified  $\text{SiO}_2$ -Exaggerated Grain Growth Method", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22[5], 681-688 (2002)
- [Muñ01] J. Muñoz-Saldaña, G. A. Schneider, "Stress induced movement of ferroelectric domain walls in  $\text{BaTiO}_3$  single crystals evaluated by scanning force microscopy", *Surface Science* 480, L402-L410 (2001)
- [Mur00] Yoshitaka Murakami, Mayumi B. Takeyama, and Atsushi Noya, "Formation processes of the surface oxidized layer on Al-Ti alloy films", *Electronics and Communications in Japan, Part 2, Vol. 83, No. 8*, 58-66 (2000)
- [MWu96] M. Wu, R. Xu, S.H. Feng, L. Li, D. Chen, Y.J. Luo, "The influence of anions on the products of  $\text{BaTiO}_3$  under hydrothermal conditions", *J. Mater. Sci.*, 31[23], 6201–6205 (1996)
- [Pat03] Patricio Lagos L., Rodolfo Hermans Z., Nicolás Velasco,...., "Indetification of ferroelectric domain structures in  $\text{BaTiO}_3$  for Raman spectroscopy", *Surface Science*, 532-535, 493-500 (1960)
- [Pat01] Pat L. Mangonon, "Ciencia de Materiales: selección y diseño", Pearson Education, México, pag. 612 (2001)
- [Pro68] B. S. Probyn, "Sputtering of Insulators in an RF discharge", *Vacuum* 18[5], 253-257 (1968)
- [Ras55] D.E. Rase and Rustum Roy, "Phase equilibria in the system  $\text{BaO-TiO}_2$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 38[3], 102-113 (1955)
- [Rav00] J. Ravez, "Ferroelectricity in solid state chemistry", *Chemistry*, 3, 267–283 (2000).
- [Rej03] Reji Thomas, Shoichi Mochizuki, Toshiyuki Mihara, Tadashi Ishida, "PZT(65/35) and PLZT(8/65/35) thin films by sol-gel process: a comparative study on the structural, microstructural and electrical properties", *Thin Solid Film* 443, 14-22 (2003)
- [Rev01] *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, Vol. 20, no. 1,2 (2001)
- [San93] Sang-Beom Kim, Tai-Joo Chung and Doh-Yeon Kim, "Effect of external compressive stress on the domain configuration of barium titanate ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 12, 147-151 (1993)
- [Sat02] T. Sato, T. Kuroiwa, K. Sugahara and H. Ishiwara, "Preparation of  $\text{Bi}_{3.25} + x\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12} + y$  films on Ruthenium electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 2105–2109 (2002).

- [Sco88] J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Paris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, and W. F. Oliver, "Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin film memories", *J. Appl. Phys.*, 64[2], 787-792 (1988)
- [Sco89] J. F. Scott, C. A. Arango, H. B. Meadows, L. D. McMillan, and A. Shawabkeh, "Radiations effects on ferroelectric thin film memories: Retention failure mechanisms", *J. Appl. Phys.*, 66[3], 1444-1453 (1989)
- [Sha99] S. R. Shannigrahi, R.N.P. Choudhary, H. N. Acharya, "Effects of Pr doping on structural and dielectric properties of sol-gel prepared PZT (60/40) ceramics", *J. Mater. Sci. Lett.* 18, 345-348 (1999).
- [Sub57] E. C. Subbarao, M. C. McQuarrie and W. C. Buessem, "Domain effects in polycrystalline barium titanate", *J. Appl. Phys.*, Vol. 28[10], 1194-1200 (1957)
- [Tom97] Tomonari Takeuchi, Kazunari Yoshihito Shiota, Osamu Nakamura, Hiroyuki Kageyama and Tokio Yamabe, "Orbital interactions and vibrational mode analyses for phase transitions of BaTiO<sub>3</sub>", *J. Mater. Chem.* 7[6], 969-975 (1997)
- [Tos04] Toshio Ogawa, "Ferroelectric domain structures in lead free piezoelectric ceramics composed of Bi-layer structured SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>", *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 1517-1520 (2004)
- [Val04] J.J. Valenzuela-Jáuregui, R. Quintero-González, J. Hernández-Torres, A. Mendoza-Galvan, R. Ramírez-Bon, "Characterization of SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ITO films prepared by thermal oxidation of DC-sputtered Sn, In and In-Sn films", *Vacuum* 76, 177-180 (2004)
- [Viv03] M. Viviani, M. T. Buscaglia, A. Testino, V. Buscaglia, P. Bowen, P. Nanni, "The influence of concentration on the formation of BaTiO<sub>3</sub> by direct reaction of TiCl<sub>4</sub> with Ba(OH)<sub>2</sub> in aqueous solution", *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 1383-1390 (2003)
- [Vos91] J. L. Vossen and W. Kern, Eds., "Thin Film Processes II", Academic Press, New York (1991)
- [Wan98] Bing Wang and Lide Zhang, "Size effects on structure and Raman spectra of BaTiO<sub>3</sub> thin films", *Phys. Stat. Sol.* 169, 57 (1998)
- [wil94] William E. Lee and W. Mark Rainforth, "Ceramic Microstructures, property control by processing", Chapman and Hall, pg. 33 (1994)
- [Xia95] C.T. Xia, E.W. Shi, W.E. Zhong, J.K. Guo, "Preparation of BaTiO<sub>3</sub> by the hydrothermal method", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 1171-1176 (1995)
- [Xu91] Y. Xu, "Ferroelectric Materials and their Applications", North Holland, Amsterdam (1991)



**[Zen99] J. Zeng, C. Lin, K. Li, J. Li, “Fatigue-free  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  thin films on indium tin oxide coated substrates by a sol-gel process”, *Appl. Phys. A* 69, 93-96 (1999)**

# Anexo 1

PDF#75-0211.CMB Calculated Pattern, d-Calculated, b-Calculated

028840 REM TEM 674 No R value given. At least one TF missing

LADE - PDF Card

Barium Titanium Oxide  
BaTiO3

Radiation: CuKα1      Lambda: 1.54060      Filter:      F10(RR)= 11.13  
 Calibration:      d-Cutoff: 17.7  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12 (1997)

Cubic (Fm-3m(221))      Z= 1      mp=  
 Cell: a 0.0670      b=      c=      Pearson: dP6 (1)  
 D= 6.025      Dm=      Mm= 233.23      Vd= 64.27      F(112)=999.910001,121

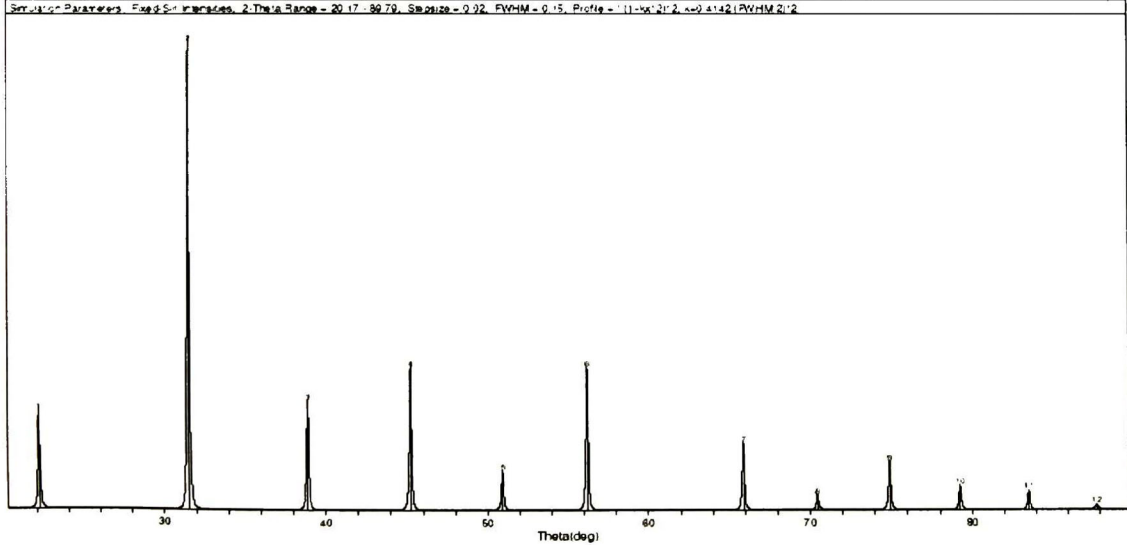
Ref: hkl

h-      k-      l-      Sign:      2θ-

12 Reflections: Wavelength for Computing Theta = 1.540562 Å Cu  
 Strong Line: 2.93X 2.003 1.643 2.312 4.012 1.421 1.271 1.701 1.211 1.161

#	d(A)	h	k	l	Theta	#	d(A)	h	k	l	Theta	#	d(A)	h	k	l	Theta	#	d(A)	h	k	l	Theta		
1	4.0057	21	1	0	0	11.087																			
2	2.8325	100	1	1	0	15.780																			
3	2.3127	23	1	1	1	19.455																			
4	2.0049	30	2	0	0	22.618																			
5	1.7914	8	2	1	0	25.467																			
6	1.6353	30	2	1	1	28.101																			
7	1.4182	14	2	2	0	32.949																			
8	1.3352	2	3	0	0	35.232																			
9	1.2557	10	3	1	0	37.452																			
10	1.2078	5	3	1	1	39.626																			
11	1.1564	4	2	2	2	41.750																			
12	1.1110	1	3	2	0	43.805																			

End-Of-List. d-Type = Peak Height.









EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. VICTOR ELIAS TORRES HEREDIA TITULADA: "FABRICACIÓN DE BLANCOS CERÁMICOS A PARTIR DE POLVOS NANOESTRUCTURADOS DE  $\text{BaTiO}_3$  PARA LA OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR RF-SPUTTERING", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 7 DÍAS DEL MES DE ABRIL DE DOS MIL CINCO.



**Dr. Juan Muñoz Saldaña**  
**Director de Tesis**



**Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán**  
**Director de Tesis**



**Dr. Rafael Ramírez Bon**  
**Profesor Investigador Cinvestav 3C**



**Dr. José Martín Yáñez Limón**  
**Profesor Investigador Cinvestav 3A**



CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000008185