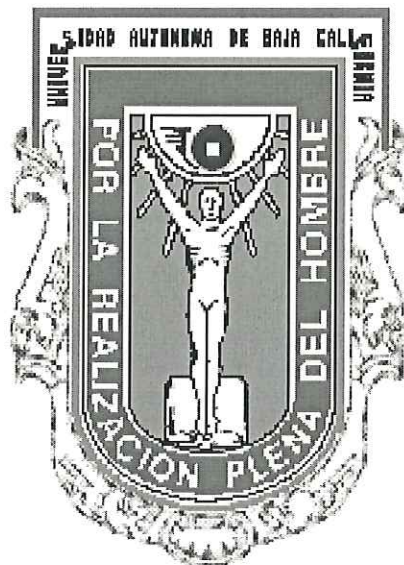


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS



**ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MICROESTRUCTURALES
EN PELÍCULAS DE $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$**

TESIS

Que para obtener el título de

Físico

presenta:

DAN- EL MADRIGAL OJEDA

Ensenada, Baja California

Agosto de 1999

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MICROESTRUCTURALES
EN PELÍCULAS DE Ba_{1-x} Sr_xTiO₃**

TESIS PROFESIONAL

Que presenta:

DAN-EL MADRIGAL OJEDA

Aprobado por:



DR. GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES
PRESIDENTE



DR. MARIO FARIÁS SÁNCHEZ
SECRETARIO



DR. ROBERTO ROMO MARTÍNEZ
1ER. VOCAL

A la Gloria del Gran Arquitecto del Universo.

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gustavo Hirata, por haber dirigido la tesis, con gran comprensión, paciencia y apoyo. Y por haber sido un maestro accesible y consejero vocacional desde mis tiempos de preparatoria.

A los Dres. Mario Farías Sánchez y Roberto Romo Martínez, por aceptar formar parte del comité de tesis, y por su accesibilidad y apoyo durante el proceso de corrección y evaluación.

A los técnicos del CECIMAC: M. en C. Eloisa Aparicio, Ing. Israel Gradilla y el M. en C. Gerardo Soto por su ayuda en el desarrollo experimental de este trabajo.

Al personal del CECIMAC por su compañerismo y por estar siempre dispuestos a ayudarme.

A los maestros que me guiaron durante toda mi vida de estudiante.

A la dirección, personal docente, académico, y de apoyo, de la Facultad de Ciencias de la UABC.

RESUMEN de la tesis de Dan-el Madrigal Ojeda presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura en Física. Ensenada, Baja California, México. Agosto de 1999.

*Estudio de Propiedades Eléctricas y Microestructurales
en Películas de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$*

Resumen aprobado por:



Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores
Director de la Tesis

Este estudio consiste en analizar las propiedades ferroeléctricas y microestructurales de películas delgadas de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST) depositadas por el método de ablación láser, en sustratos de $SiO_2/c-Si$ y $Pt/Ti/SiO_2/c-Si$. Las películas son amorfas al finalizar el proceso de depósito, pero se cristalizan después de un recocido (*annealing*) arriba de $500^\circ C$. Los patrones de difracción de rayos-x de las películas y del blanco de ablación concuerdan exactamente, mostrándonos que el depósito por láser pulsado mantiene la estequiometría. La microscopía electrónica de barrido muestra que las películas depositadas sobre el sustrato de $Pt/Ti/SiO_2/c-Si$ presentan grietas después del proceso de *annealing*, aparentemente debido a que el coeficiente de expansión térmica de las películas BST varía mucho con respecto al del sustrato. La temperatura de Curie de las películas es de alrededor de $-31^\circ C$ con una constante dieléctrica máxima de 180.

INDICE

I INTRODUCCIÓN	1
I.1 Organización de la tesis	1
I.2 Materiales dieléctricos	2
I.2.1 Procesos básicos de polarización	2
I.2.2 Histéresis	4
I.3 Planteamiento del problema	5
I.4 Antecedentes	6
I.4.1 Materiales ferroeléctricos y DRAM's	6
I.4.2 El sistema $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$	8
I.4.3 Películas delgadas de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$	8
II TÉCNICAS EXPERIMENTALES	11
II.1 Depósito de películas delgadas	11
II.1.1 Depósito por laser pulsado (PLD)	11
II.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	15
II.2.1 Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM)	15
II.3 Análisis por difracción de rayos-X	19
II.3.1 Difracción de rayos-X (XRD)	19
II.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	21
II.4.1 Funcionamiento del espectrómetro electrónico de rayos-X (XPS)	21
III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
III.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	24
III.2 Difracción de rayos-X (XRD)	25
III.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	27
III.4 Mediciones de propiedades ferroeléctricas	29
IV CONCLUSIONES	32
LITERATURA CITADA	33

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Curva de histéresis de un material ferroeléctrico.	3
2	Estructura de un capacitor de almacenamiento.	5
3	Perovskita cúbica y en capas.	7
4	Diagrama esquemático de un aparato de PLD.	12
5	Fotografía de una <i>pluma</i> de PLD.	13
6	Esquema de un SEM.	15
7	Radiaciones emitidas en el SEM.	17
8	Dispersión de rayos-X por un cristal cúbico.	20
9	Difractómetro de rayos-X.	21
10	Micrografías SEM de las películas delgadas en sustratos Pt/Ti/SiO ₂ /c-Si.	24
11	Micrografías SEM de las películas delgadas en sustratos SiO ₂ /c-Si.	25
12	Difractograma de rayos-X de las películas delgadas en sustratos SiO ₂ /c-Si.	26
13	Difractograma de rayos-X de las películas delgadas en sustratos Pt/Ti/SiO ₂ /c-Si.	26
14	Difractograma de rayos-X de las películas delgadas en sustratos Pt/Ti/SiO ₂ /c-Si.	27
15	Espectro XPS del blanco de BST.	28
16	Espectro XPS de la película BST/SiO ₂ /c-Si horneada a 600°C.	28
17	Constante dieléctrica del blanco de ablación.	30
18	Curva de capacitancia vs. voltaje de la película BST/SiO ₂ /c-Si horneada a 600°C.	30
19	Curva de temperatura vs. permitividad dieléctrica de la película BST/SiO ₂ /c-Si horneada a 600°C.	31

I. INTRODUCCION

I.1 Organización de la tesis

En el capítulo I se encuentra una breve introducción a los materiales dieléctricos y a las propiedades físicas características que analizaremos. Se sigue con la descripción del problema, especificando qué material ferroeléctrico utilizaremos, y el tipo de aplicación que tenemos en mente para dicho material. Se termina con una discusión de los antecedentes de la literatura relativos a las películas delgadas ferroeléctricas y su utilización en dispositivos DRAMs. Se finaliza con las características de nuestro sistema específico, el $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

En el capítulo II se exponen las técnicas experimentales utilizadas: el depósito de las películas por el método de láser pulsado (PLD), los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos-X (XRD) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

El capítulo III muestra los resultados obtenidos y su discusión iniciando con el análisis topográfico mediante SEM. Además, se muestran, tanto los difractogramas de rayos-x, como los espectros XPS de las películas.

En el capítulo IV se enlistan las conclusiones obtenidas.

I.2 Materiales dieléctricos

Los dieléctricos ferroeléctricos tiene la propiedad peculiar de exhibir una polarización espontánea sobre regiones cristalinas microscópicas llamadas *dominios*. La palabra ferroeléctrico se origina del hecho de que su comportamiento en varios aspectos es similar al de las sustancias ferromagnéticas.

Al ser colocados en un campo eléctrico, los dominios que están correctamente polarizados crecen a expensas de los dominios vecinos y eventualmente se unen. La propiedad que define a un material ferroeléctrico es la de poseer una polarización instantánea que puede revertirse al aplicar un campo eléctrico. Los ferroeléctricos son un

subgrupo de los materiales piroeléctricos, los cuales a su vez son un subgrupo de los piezoeléctricos (Parker *et al*, 1990) .

Los dieléctricos difieren de los conductores en que los primeros no poseen *portadores* de carga libre que pueden flotar y moverse bajo el control de un campo eléctrico aplicado externamente. En un dieléctrico, todas las cargas se encuentran ligadas a sus átomos o moléculas, y sólo pueden ser forzadas a moverse distancias pequeñas, las cargas positivas dirigiéndose para un lado y las cargas negativas al lado contrario. Cuando este desplazamiento ha ocurrido en un dieléctrico, se dice que se encuentra *polarizado*.

I.2.1 Procesos básicos de polarización

Existen 3 procesos básicos de polarización:

(1) Bajo la acción de un campo eléctrico aplicado, el centro de carga de la nube de electrones en una molécula se mueve ligeramente con respecto al centro de carga del núcleo. Esto es la *polarización electrónica*. El desplazamiento es pequeño, aún en la escala atómica, típicamente 10^{-8} veces el diámetro de un átomo.

(2) Las moléculas polares se alinean entre sí y se polarizan aún más en un campo eléctrico aplicado. Esta es la *polarización orientacional*. Sin embargo, las colisiones resultantes de la agitación térmica distorsionan parcialmente la alineación.

(3) El tercer proceso básico es la *polarización atómica*, en la cual los *iones* de signos contrarios en un sólido como el NaCl se mueven en direcciones opuestas cuando son sujetos a un campo eléctrico (Lorrain *et al*, 1988).

I.2.2 Histéresis

Una característica básica, común a todos los materiales ferroeléctricos, es la histéresis, que relaciona la polarización, **P**, con el campo eléctrico, **E** (veáse la fig.1). Existe un campo característico, tal que ocurre una alineación máxima de la polarización espontánea y la curva de histéresis se satura en P_{sat} .

Se le denomina *polarización máxima*, P_{\max} , a la polarización que corresponde al campo eléctrico aplicado máximo, E_{\max} .

Cuando se quita el campo eléctrico, la polarización iónica y electrónica disminuyen hasta llegar a ser cero. La polarización restante, llamada *polarización remanente*, P_r , es la polarización instantánea que sigue alineada con el campo aplicado anteriormente. Puede tener tanto valores positivos como negativos.

En la curva de histéresis, la magnitud del campo eléctrico reverso que disminuye la polarización neta hasta cero, es llamada campo coercivo, E_c . En este punto, la polarización neta cambia su polarización si se incrementa aún más el campo eléctrico aplicado.

La polarización espontánea, P_s , es función de la temperatura. En una temperatura característica, T_0 , el material cambia de la fase ferroeléctrica, en la cual existe la polarización espontánea, a la fase paraeléctrica, en la cual P_s es igual a cero. Típicamente, la fase ferroeléctrica existe a temperaturas abajo de T_0 , y la fase paraeléctrica existe arriba de T_0 .

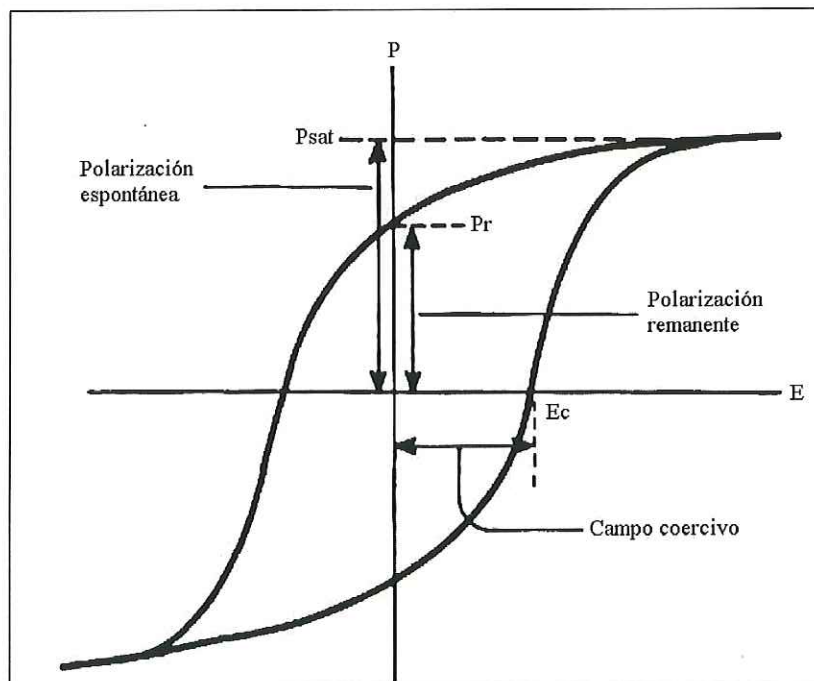


Figura 1. Curva de histéresis de un material ferroeléctrico.

I.2.3 Capacitores dieléctricos

Una aplicación importante de las películas delgadas ferroeléctricas es su incorporación dentro de las memorias de acceso-aleatorio dinámico (DRAMs) para ser el capacitor dieléctrico del nodo de almacenamiento. (Kington *et al*, 1996).

La tendencia de incrementar las densidades de almacenamiento en los dispositivos electrónicos como los DRAMs hace necesario el uso de capacitores con constantes dieléctricas altas. Un material candidato para estas aplicaciones es el $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (Gust *et al*, 1996).

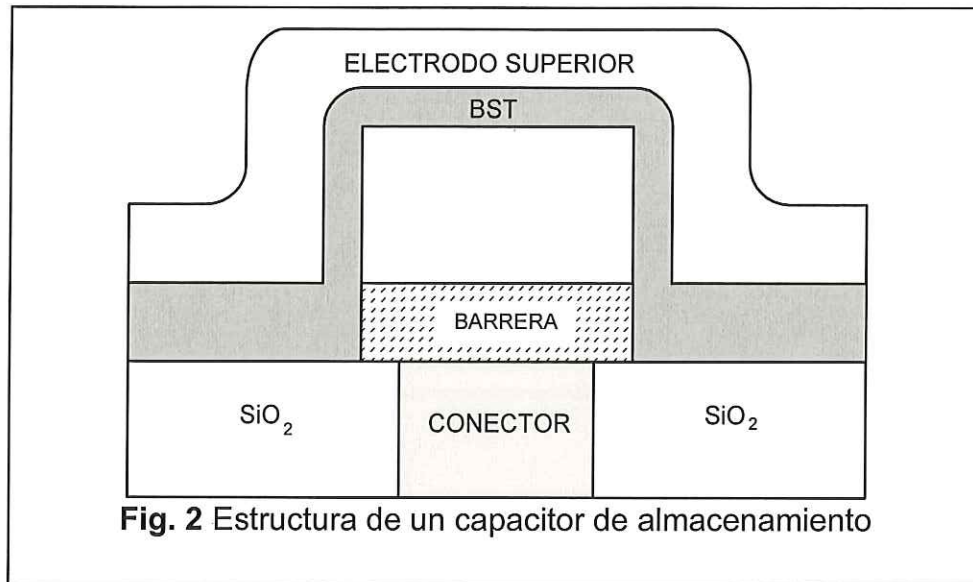
Desde su introducción en 1970, la memoria de estado-sólido de acceso aleatorio dinámico (DRAM) ha utilizado exitosamente una celda sencilla de memoria de carga-almacenamiento. Desde 1972, la celda de memoria de elección ha sido la celda de un transistor (1-T) que consiste en un solo capacitor, en el cual se almacena la carga acompañado de un transistor de interrupción para aislar al capacitor.

La reducción en el tamaño de la celda requiere reducir el area plana de almacenamiento del capacitor. Esto hace necesario el incremento en la densidad de carga del capacitor para mantener márgenes de señal adecuados.

En una celda 1-T de DRAM, la carga del capacitor de almacenamiento se pierde sobre un período de tiempo a través de varios mecanismos de fuga. Esto significa que el contenido de la celda de memoria debe ser actualizado periódicamente.

En operación normal, el voltaje en una de las placas del capacitor en una celda DRAM de un transistor se mantiene constante, mientras que el voltaje en la otra placa puede ser un voltaje positivo (o negativo) o cero. Estos dos niveles diferentes de voltaje corresponden al "1" y "0" lógicos.

Para un material dieléctrico en la fase ferroeléctrica, la densidad de carga-almacenamiento es menor que la máxima carga de desplazamiento debida a la polarización remanente en un campo nulo.



Las cantidades de mérito del capacitor dieléctrico que son esenciales para la operación de la DRAM son la carga almacenada obtenible para un espesor dieléctrico dado, la razón a la cual se puede almacenar la carga, y la razón a la cual la carga almacenada fluye a través del capacitor. Estas, se relacionan a propiedades materiales fundamentales, que para este caso son la permitividad del dieléctrico y su dependencia del espesor, la dependencia del tiempo (o frecuencia) de la polarización del dieléctrico, y el flujo del dieléctrico.

I.3 Planteamiento del problema

El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades microestructurales y eléctricas de materiales ferroeléctricos de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$. Se analizarán las condiciones experimentales del método de ablación por láser para preparar películas delgadas. Los depósitos se llevarán a cabo, sobre dos sustratos de Si, uno con una capa de SiO_2 y otro con una capa de $Pt/TiO_2/SiO_2$. Se analizarán sus características y viabilidad para su aplicación en dispositivos DRAMs.

I.4. Antecedentes

I.4.1 Materiales ferroeléctricos y DRAM's

Los ferroeléctricos son un tipo de materiales cuya baja simetría produce una polarización espontánea a lo largo de uno a varios de los ejes cristalinos del material.

Los materiales ferroeléctricos y los ferromagnéticos se pueden describir, matemáticamente hablando, de la misma forma ya que las curvas de histéresis, de polarización vs. campo eléctrico en el caso de los ferroeléctricos, son similares a las de magnetización vs. campo magnético en los ferromagnéticos.

Los cristales ferroeléctricos se caracterizan por tener vectores de polarización que al aplicar un campo eléctrico externo pueden ser orientados en 2 direcciones opuestas (que por convención se les denota + y -). Los estados de polarización + y - de un cristal ferroeléctrico se deben a los desplazamientos en direcciones opuestas de iones positivos metálicos y de iones negativos de oxígeno. Estos estados pueden ser cambiados de uno al otro, como un interruptor, al aplicar un campo eléctrico externo, llamado campo eléctrico coercitivo E_c .

Las celdas unitarias de los materiales ferroeléctricos tienen diferentes formas. Por ejemplo, la perovskita cúbica $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ y la perovskita en capas $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT), de la figura 3.

La estructura cristalina de la perovskita se describe por la fórmula química general ABO_3 . Donde el elemento A es el catión grande y el elemento B es el catión más pequeño.

En la simetría tetragonal, una celda cúbica se estira a lo largo de un lado (el "eje-c") y se encoje a lo largo de los otros dos lados ("ejes-a") formando un prisma rectangular. La polarización espontánea se alinea paralela al lado más largo. La estructura ortorrómbica se forma estirando un cubo a lo largo de una cara diagonal, en la cual se alinea la

polarización espontánea. En una estructura rombohédrica, un cubo se estira a lo largo de una diagonal del cuerpo y la polarización espontánea se alinea en la dirección de la diagonal estirada. En la fase paraeléctrica, la estructura de la perovskita tiene una simetría cúbica.

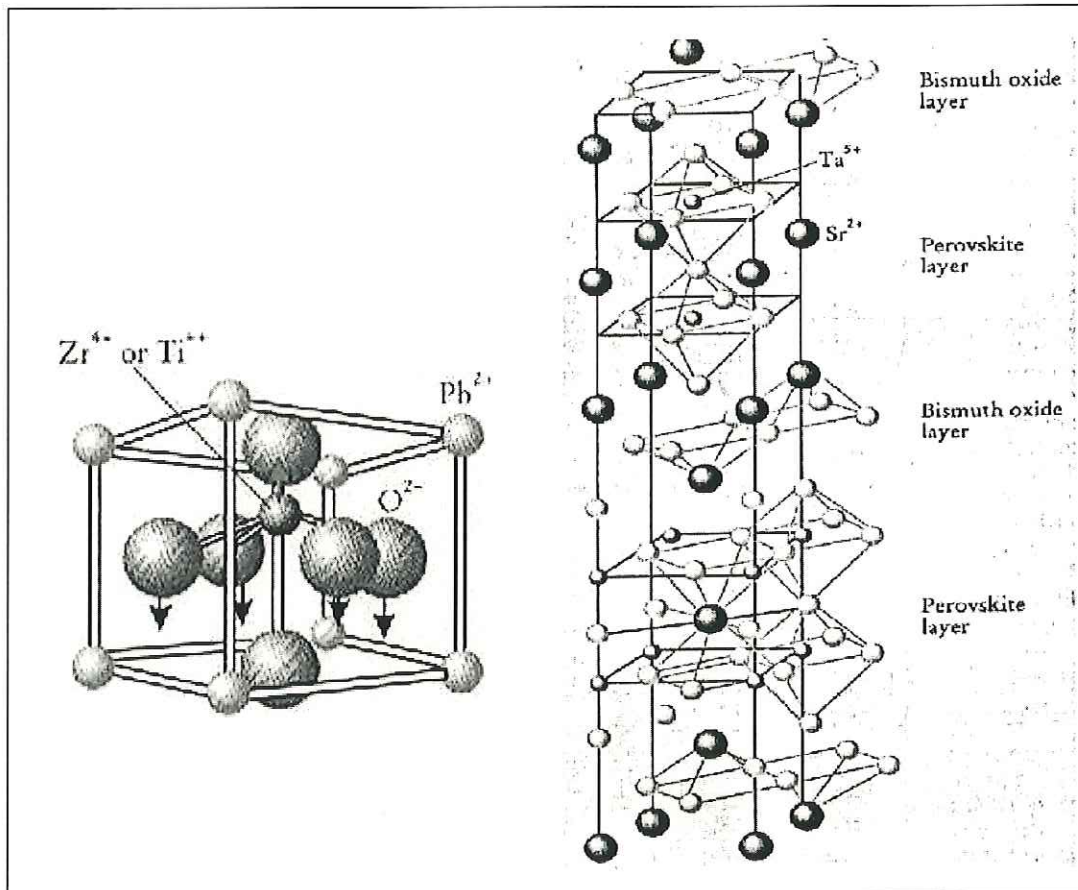


Fig.3 Perovskita cúbica y en capas

Generalmente, un material ferroeléctrico tiene una permitividad alta ϵ , que se puede utilizar para almacenar información en forma de carga. Los dispositivos de almacenamiento de memoria aleatoria (DRAM) funcionan mediante un capacitor que al ser cargado, registra el estado lógico "1" o "0".

En general, la capacitancia C de los capacitores DRAM está dada por la fórmula $\epsilon A Q/t$, donde A es el área que cubre la capa, Q es la carga total y t es el espesor de la capa. Convencionalmente, lo que se hacía para aumentar C (y, por ende, aumentar la cantidad de información

almacenada) era aumentar A , pero hacer esto nos llevaría a diseños geométricos que serían muy difíciles de fabricar para DRAMs de gigabits.

Una manera alternativa de aumentar C es utilizar materiales con permitividades más grandes. El $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) tiene una permitividad relativa ϵ/ϵ_0 de 300 – 400. Para comparar, el óxido de silicio SiO_2 tiene una permitividad relativa de 7. Así, un capacitor de BST puede ser 50 veces más pequeño que uno de SiO_2 que tuviera la misma capacitancia.

I.4.2 El sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

Este sistema se utiliza en los capacitores DRAM como una película delgada policristalina en un metal dentro de una estructura metal-aislante-metal. Este material es un ferroeléctrico con la estructura de la perovskita.

El punto de Curie (la temperatura de la transición de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica) en el BaTiO_3 puro ocurre a 130°C . El uso de la solución sólida $\text{BaTiO}_3 - \text{SrTiO}_3$ permite que el punto de Curie sea desplazado hasta la temperatura ambiente para $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, logrando así la permitividad máxima alrededor de la temperatura de operación (Kington et al, 1996).

Aunque todavía no se han incluido capacitores de BST en DRAMs comerciales, sin ellos, es poco probable que se construyan memorias del orden de gigabits (Auciello *et al*, 1998).

I.4.3 Películas delgadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

En 1993 Bhattacharya *et al.* mencionan en su artículo que: “la ablación por láser pulsado ha demostrado ser una técnica que produce buenos resultados para el depósito de películas delgadas estequiométricas; recientemente películas delgadas ferroeléctricas de BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ y $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ con buena estequiometría han sido sintetizadas por depósito de láser pulsado. Pero, no se ha reportado ningún estudio extensivo acerca de $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ depositado por láser.” Dicho trabajo consistió en depositar películas delgadas de $(\text{Ba}_{0.5}$,

$\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ utilizando ablación láser en sustratos de Pt/SiO₂/Si. Los espesores obtenidos fueron de 200 – 300 nm. La constante dieléctrica que se obtuvo de las películas cristalinas fue de 350 y en las películas amorfas de 25 (Bhattacharya *et al.*, 1993).

El trabajo de Ichinose *et al.* consistió en depositar películas de Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ en sustratos de Pd(100)/MgO(100) utilizando la técnica de erosión iónica por radio-frecuencia. La constante dieléctrica aumentó al aumentar la temperatura del sustrato, obteniéndose el valor máximo de ~ 300 a los 550°C. A temperaturas menores de 525°C, las películas se orientaron en la dirección (100), entre 525 y 575°C se obtuvieron películas con orientación preferencial (110), mientras que a temperaturas superiores a 600°C se obtuvieron películas orientadas en la dirección (111) (Ichinose *et al.*, 1993).

Horikawa *et al.* depositaron películas delgadas de Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ en sustratos de Pt/Ti/SiO₂/Si utilizando el método de erosión iónica por radio-frecuencia. La constante dieléctrica varió con el tamaño de grano y no con el espesor de la película. Obtuvieron una constante dieléctrica de alrededor de 300 en una película de 65 nm de espesor depositada a una temperatura de sustrato de 600°C (Horikawa *et al.*, 1993).

Roy *et al.* reportan una constante dieléctrica de 330 en una película de Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ depositada a 575°C por ablación láser en sustratos de Pt/Ti/SiO₂/Si, la cual mostraba buena cristalinidad (Roy *et al.*, 1993).

Takemura *et al.* utilizaron electrodos de RuO₂ en películas de Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ depositadas por erosión de radio-frecuencia, obteniendo constantes dieléctricas de 250 para una película de 49 nm de espesor, y 460 para una de 130 nm (Takemura *et al.*, 1994).

Un estudio que utilizó una técnica diferente a las mencionadas anteriormente fue el de Wu *et al.* quienes depositaron películas de Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃ con electrodos de Pt por depósito de vapor químico metalorgánico (metallorganic chemical vapor deposition MOCVD). Los resultados de difracción de rayos-X (XRD) muestran que el tamaño de

grano crece cuando se incrementa la temperatura de recocido, pero no se ve afectado por el cambio en el tiempo de recocido. La constante dieléctrica con un valor de 286 se obtuvo con una temperatura de recocido de 850°C (Wu *et al.*, 1995).

Utilizando ablación láser, Nakamura *et al.* depositan películas de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x=0 - 1.0$) en sustratos (111) Pt/Ti/SiO₂/Si, y encuentran que las composiciones de las películas son similares a la de los blancos. La estructura cristalina de las películas delgadas es una fase de perovskita sencilla. La orientación preferencial fue en la dirección [111]. Se obtuvo una constante dieléctrica de 800 a 1 Mhz con BST ($x=0.6$) (Nakamura *et al.*, 1995).

Con el método de depósito por láser, Cheng produce películas delgadas de $Sr_{0.2}Ba_{0.8}TiO_3$, sobre sustratos de Si tratados con Pt. La fase cristalina sólo se puede obtener cuando la temperatura del sustrato es mayor a 550°C. Las películas poseen buenas propiedades ferroeléctricas, que están indicadas por las características capacitancia-voltaje en forma de mariposa y demostradas por la curva de histéresis. Se obtuvo una constante dieléctrica de 788 con una temperatura de sustrato de 650°C (Cheng, 1996).

Jo *et al.* depositaron, via erosión iónica de radio-frecuencia, películas delgadas de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ con electrodos de Pt y RuO₂. Encontraron que las propiedades estructurales del $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ estaban relacionadas muy de cerca a las del tipo del electrodo inferior (Pt y RuO₂). Obtuvieron una constante dieléctrica de 500 con el electrodo de Pt y de 320 con el de RuO₂ (Jo *et al.*, 1996).

En el presente trabajo se depositaron películas delgadas de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ utilizando el método de depósito por láser pulsado (PLD), en 2 tipos de sustratos: SiO₂/c-Si y Pt/Ti/SiO₂/c-Si. La temperatura de Curie de las películas fue de alrededor de -31°C con una constante dieléctrica máxima de 180.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1 Depósito de películas delgadas

Se fabricaron polvos de BST utilizando el método cerámico convencional, mezclando y horneando óxidos y carbonatos de pureza ultra alta (99.999, Alfa-Aesar). El blanco para el depósito por láser pulsado se fabricó prensando el polvo de la cerámica y sinterizándolo a 1450°C por 2 horas.

Las películas delgadas de BST fueron crecidas por el método de depósito por láser pulsado (PLD), a 400°C en sustratos de Pt/Ti/SiO₂/Si con un láser de KrF ($\lambda=248$ nm), pulsos de 30 ns, utilizando una energía de 200 mJ, una frecuencia de 10 Hz y un tiempo de depósito de 30 min. La separación entre el blanco y el sustrato fue de 5 cm.

II.1.1 Depósito por láser pulsado (PLD)

El láser, como una fuente de energía “pura” en la forma de fotones monocromáticos coherentes, disfruta de una creciente popularidad en diversas aplicaciones. En la ciencia de materiales, los láseres tienen un papel significativo ya sea como un componente pasivo para el monitoreo de procesos o como una herramienta activa al unir su energía de radiación con el material que está siendo procesado, llevándonos a varias aplicaciones, tales como: templado de semiconductores, limpieza de superficies por ablación, temple rápido inducido por láser, y más recientemente, depósito por láser pulsado (PLD) para el crecimiento de películas delgadas.

Conceptual y experimentalmente, el PLD es sencillo, probablemente la técnica más sencilla para el crecimiento de películas delgadas. La figura 4 muestra un diagrama esquemático de un arreglo experimental. Consiste de un porta-blancos y un porta-sustratos situados dentro de una cámara de vacío. Un láser de alta potencia se utiliza como una fuente de energía externa para vaporizar materiales y depositar películas delgadas. La cámara de depósito debe estar evacuada hasta

obtener un vacío del orden de 10^{-8} Torr (1.33×10^{-6} Pa) o mejor, debe poderse controlar la temperatura del sustrato y los tipos de láseres que se han utilizado exitosamente son: CO₂, Nd:YAG y en nuestro caso, KrF.

Contrastando con lo sencillo del material de laboratorio (*hardware*), la interacción láser-blanco es un fenómeno físico muy complejo. Las descripciones teóricas son multidisciplinarias y combinan procesos dentro y fuera del equilibrio.

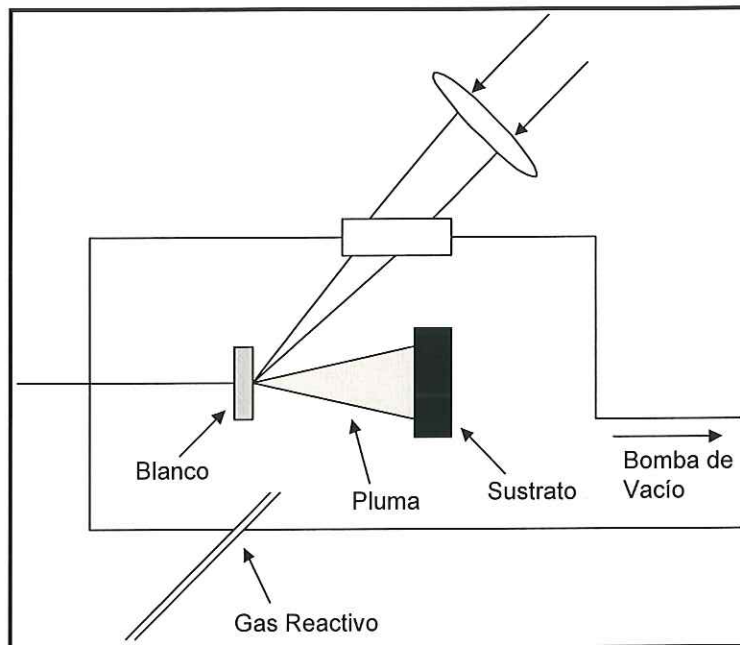


Fig. 4. Diagrama esquemático de un aparato de PLD.

Cuando la radiación láser es absorbida por una superficie sólida, la energía electromagnética se convierte, primero, en excitación electrónica, y luego, en energía térmica, química y aún mecánica para causar evaporación, ablación, formación de plasma y exfoliación.

Los evaporantes forman una *pluma* que consiste en una mezcla de especies energéticas que incluyen átomos, moléculas, electrones, iones y partículas sólidas del orden de una micra (Cheung, 1994). Inmediatamente después de la irradiación del láser, la pluma se expande rápidamente hacia el vacío, desde la superficie del blanco, para formar un *chorro de boquilla* (*nozzle jet*) con características de flujo

hidrodinámico. En la figura 5 podemos observar la fotografía de una pluma. Las ventajas de este proceso son: la flexibilidad, respuesta rápida, evaporantes energéticos y evaporación congruente. Las desventajas son: la presencia de partículas del orden de una micra, y la distribución angular estrecha que hace que el aumentar la escala a un área más grande sea una tarea difícil.

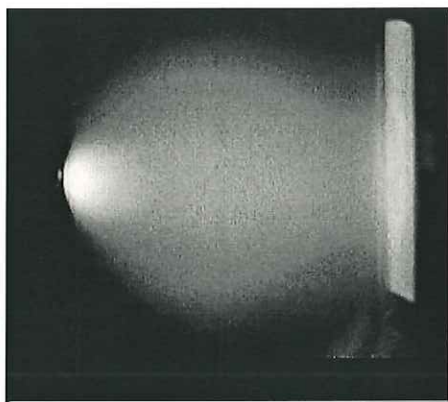


Fig. 5. Fotografía de una *pluma* de PLD.

El PLD es tan versátil que, con la elección de un láser apropiado, se puede utilizar para crecer películas delgadas de cualquier tipo de material. El PLD permaneció poco conocido hasta finales de los 80's, aunque el primer experimento se llevó a cabo hace más de 30 años por Smith y Turner (Smith et al, 1965).

Durante los primeros estudios, generalmente se acordaba que la interacción láser-sólido era un proceso muy complejo y tomaba parte lejos del equilibrio. Sin embargo, muy poco del conocimiento obtenido y de las observaciones adquiridas de los estudios de la interacción láser-sólido fue aplicado para mejorar las condiciones de depósito. En sus inicios, el desarrollo del PLD era principalmente empírico (Knox et al, 1968).

El trabajo de Schwartz et al en las películas de BaTiO_3 fue el primer intento de crecer una película delgada ferroeléctrica por PLD (Schwartz et al, 1969).

Actualmente, el crecimiento de películas de perovskitas, incluyendo los superconductores de alta T_c y las películas delgadas ferroeléctricas utilizando el PLD, está siendo estudiado en varios laboratorios y ya es posible realizar el crecimiento de películas ferroeléctricas monocristalinas (Horwitz *et al*, 1991).

El PLD se puede utilizar para vaporizar y depositar películas delgadas de cualquier material si la densidad de potencia absorbida del láser es lo suficientemente grande. El uso de pulsos cortos también ofrece otras ventajas, como la evaporación congruente. Al utilizar estos pulsos cortos para la ablación es más probable que se logre una ablación congruente que permita al PLD preservar la estequiometría durante la transferencia de masa del blanco a la película delgada.

La simplicidad y flexibilidad del PLD abren una amplia gama de posibilidades para modificar las condiciones experimentales. Por ejemplo, debido a la ausencia de elementos de calentamiento o de electrodos de descarga; el ambiente de depósito puede contener cualquier tipo de gas reactivo. Además, debido a que la pluma es rápida y muy direccional, la atenuación debido al cambio de trayectoria como resultado de colisiones con el gas de fondo es pequeña. Consecuentemente, la presión del gas reactivo durante el crecimiento de la película puede ser hasta de 1 torr, la cual es por lo menos un orden de magnitud más grande que cualquier otra técnica de depósito de vapor físico.

Se pueden obtener depósitos adecuados a partir de polvos prensados, pastillas sinterizadas, monocristales y hojas delgadas de metal. Por lo general, los blancos de alta densidad y altamente homogéneos son los que generan las mejores películas.

Una de las grandes ventajas que el PLD tiene sobre otras técnicas de fabricación de películas delgadas es la facilidad con la que se pueden formar estructuras de multicapas *in situ*. Para esta aplicación, generalmente, se utiliza un carrousel de porta-blancos (Cheung, 1993).

II.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las películas delgadas fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido, que permite obtener (en nuestro caso) micrográficas de 20,000 aumentos. Estas micrográficas nos ayudan a visualizar la topografía superficial de la muestra y a medir el tamaño de grano. Se utilizó un microscopio electrónico JEOL JSM-5300.

II.2.1 Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se utiliza para estudiar la morfología de la superficie de los materiales. La figura 6 muestra un esquema de este microscopio. Un cañón de electrones, usualmente un filamento de tungsteno de emisión termiónica, produce electrones, y se acelera mediante un voltaje a una energía de entre 2 KeV y 40 KeV. Este filamento es una espira de tungsteno que funciona como un cátodo. Se le aplica un voltaje a la espira y se calienta. El ánodo, que es positivo con respecto al filamento, genera fuerzas atractivas para los electrones.

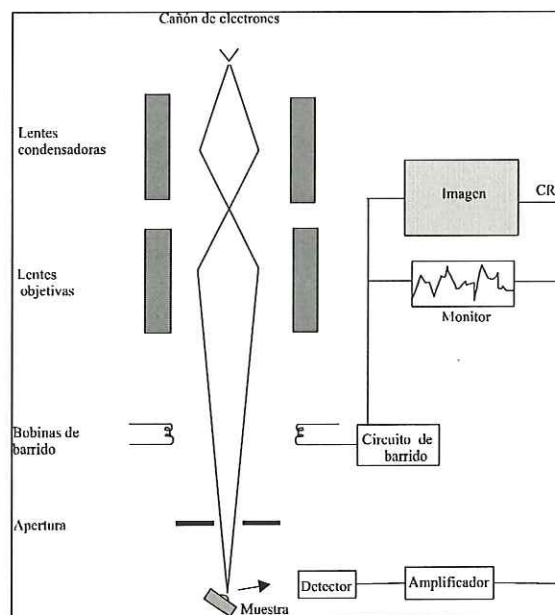


Figura 6. Esquema de un SEM

Esto ocasiona que los electrones se aceleren en dirección del ánodo. Algunos, se aceleran traspasando el ánodo y siguen bajando por la columna hasta la muestra. después, 2 o 3 lentes condensadores reducen el haz de electrones hasta que, al llegar a la muestra, tiene un diámetro de entre 2 a 10 nm. El haz fino de electrones es barrido (por las bobinas de barrido) a través de la muestra, mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía, o alguna otra radiación, obtenida de cada punto de la superficie.

Al mismo tiempo, una sección de un tubo de rayos catódicos (CRT) es barrida a través de la pantalla, de manera que el brillo de la sección se modula por la corriente amplificada que proviene del detector. El haz de electrones y la sección del CRT se barren de manera similar a la de un receptor de televisión, o sea, en un conjunto rectangular de líneas rectas conocido como *rastreo*.

El mecanismo mediante el cual se amplifica la imagen es entonces bastante sencillo y no involucra ningún tipo de lente. El *rastreo* barrido por el haz de electrones se hace más pequeño que el *rastreo* en la muestra desplegado en el CRT. El aumento lineal es entonces la longitud lateral del CRT(L) dividida entre la longitud lateral (l) del *rastreo* de la muestra.

Por ejemplo, si se hace que el haz de electrones barra un *rastreo* de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ en la muestra, y la imagen desplegada en la pantalla del CRT es de $100\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$, el aumento lineal será de 10000 X.

Una de las principales características del SEM es que, en principio, cualquier radiación proveniente de la muestra o cualquier cambio medible de la muestra puede utilizarse en otorgar una señal para modular el CRT y así dar contraste dentro de la imagen.

Cada señal es el resultado de la interacción particular entre los electrones incidentes y la muestra, y nos puede dar información de la superficie de la muestra. La figura 7 muestra los tipos de radiaciones que se pueden obtener y el tipo de información que otorgan.

Todos los microscopios electrónicos de barrido, normalmente, tienen capacidad de detectar “electrones secundarios” y “electrones retrodispersados”. De las demás radiaciones, los rayos-X se utilizan principalmente para análisis químico en lugar de la formación de imágenes.

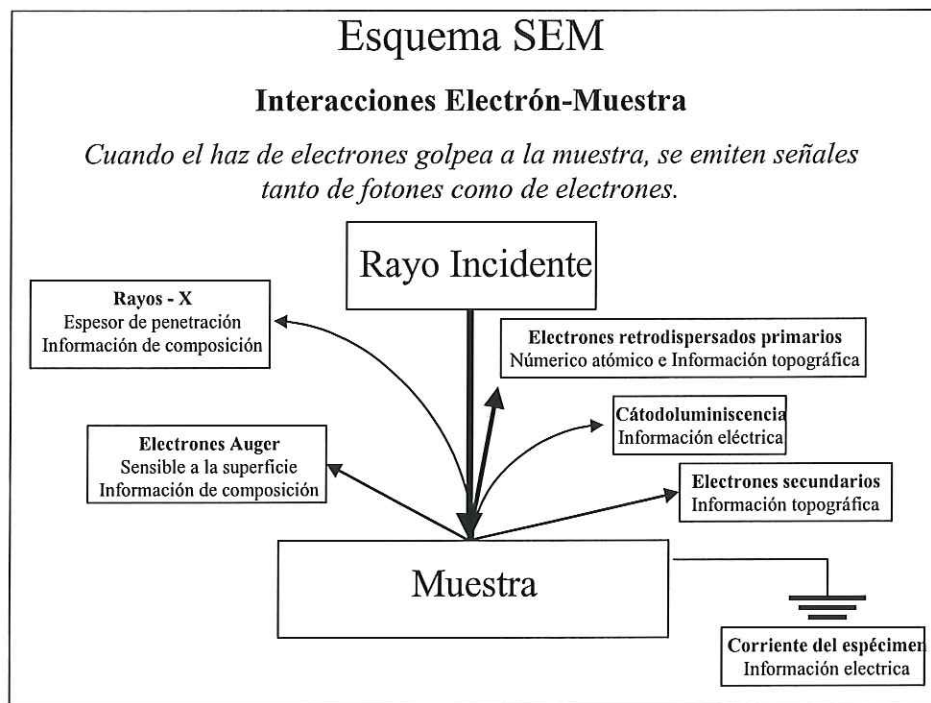


Figura 7 Radiaciones emitidas en el SEM

Electrones Secundarios: Los electrones secundarios son electrones de la muestra que obtienen energía mediante colisiones inelásticas con los electrones del haz. Se definen como electrones emitidos desde la muestra con una energía menor a 50 eV.

Los electrones secundarios se producen, predominantemente, por las interacciones entre electrones energéticos del haz y electrones débilmente ligados de la banda de conducción en los metales o los electrones de valencia de los aislantes y semiconductores.

Existe una gran diferencia entre la cantidad de energía contenida por los electrones del haz, comparada con los electrones de la muestra, y

por esto, sólo una cantidad pequeña de energía cinética puede ser transferida a los electrones secundarios.

Un detector de electrones se utiliza con el SEM para convertir la radiación de interés en una señal eléctrica, la cual se manipula y despliega por los sistemas electrónicos de procesamiento de señales, que, como ya se mencionó, a primera vista, funcionan como una televisión.

La mayoría de los microscopios electrónicos; están equipados con un detector Everhart – Thornley (E-T) que funciona de la siguiente manera: El material del centelleador (un material fosforescente), es golpeado por un electrón energético. Esta colisión produce fotones que son conducidos por reflexión total interna dentro de una guía óptica hasta un fotomultiplicador.

Estos fotones pueden pasar a través de un ambiente vacío y de una ventana de vidrio de cuarzo. El fotón es, entonces, convertido de nuevo a una corriente de electrones donde una disposición positiva puede atraer electrones y colectarlos para que puedan ser detectados.

Electrones Retrodispersados: La dispersión elástica produce un cambio pequeño ($< 1\text{eV}$) o nulo en la energía del electrón dispersado, aunque sí hay un cambio en el momentum. El ángulo de dispersión puede variar entre los 0° y 180° , siendo 5° un valor típico. La dispersión elástica ocurre entre el electrón negativo y el núcleo positivo. Esto es, esencialmente, dispersión de Rutherford. Algunas veces, el ángulo es tal que el electrón se regresa y vuelve a salir de la muestra. Estos son los electrones retrodispersados.

En la microscopía electrónica de barrido las señales de interés son los electrones secundarios y los retrodispersados, ya que la cantidad de éstos varía según la topografía de la superficie de la muestra al ser golpeada por el rayo de electrones.

La emisión de electrones secundarios se encuentra confinada a un volumen próximo al área de impacto, permitiendo con ello que las imágenes sean obtenidas con una resolución relativamente alta.

La apariencia tridimensional de las imágenes proviene de la gran profundidad de campo del microscopio electrónico, que hace que los electrones secundarios muestren relieves por efectos de contraste de las sombras producidas a partir de la muestra. (Goodhew *et al*, 1988).

II.3 Análisis por difracción de Rayos-X

Se utilizó un difractómetro de rayos-X Phillips XRD/X'Pert con los siguientes parámetros: voltaje de 40kV, corriente de 45 mA y una fuente de radiación Cu- k_{α} .

II.3.1 Difracción de Rayos-X

Un cristal está formado por una distribución regular de átomos, cada uno de los cuales es capaz de dispersar cualquier onda electromagnética que incida sobre él. Un haz monocromático de rayos-X que llegue a un cristal se dispersará en todas direcciones dentro de él, pero debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras, interferirán destructivamente.

Se puede considerar que los átomos de un cristal pertenecen a grupos que definen familias de planos paralelos, teniendo cada grupo una separación característica entre los planos que lo componen. Estos planos se conocen como planos de Bragg. Para que haya interferencia constructiva las condiciones que debe cumplir la radiación dispersada por los átomos de un cristal se pueden obtener a partir de la figura 6. Un haz de rayos-X de longitud de onda λ incide formando un ángulo θ con la superficie de un cristal que contiene una familia de planos de Bragg separados entre sí por una distancia d . El haz llega al átomo A en el primer plano, y al átomo B, en el siguiente. Cada uno de ellos dispersa

parte del haz en todas las direcciones del espacio. La interferencia constructiva tendrá lugar sólo entre aquellos rayos dispersos que sean paralelos y cuyos recorridos difieran exactamente en $\lambda, 2\lambda, 3\lambda$, etc. La diferencia de recorrido debe ser $n\lambda$, siendo n un número entero.

Los únicos rayos dispersados por A y B en los que se cumple esto son los marcados por I y II en la figura 8. La primera condición en I y II es que el ángulo común de dispersión sea igual al ángulo de incidencia θ del haz original. La segunda condición es que

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

ya que el rayo II debe recorrer la distancia $2d \sin \theta$ más que el rayo I. El número n es el orden del haz dispersado.

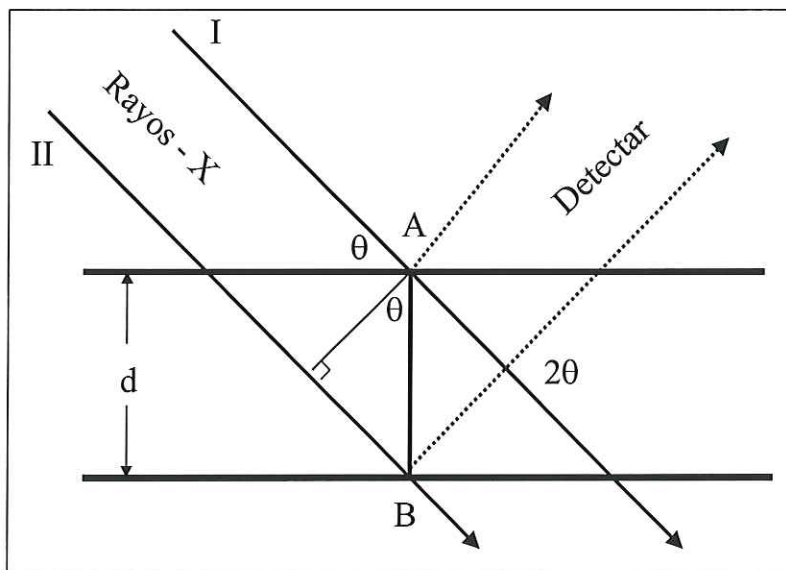


Fig. 8. Dispersión de rayos-X por un cristal cúbico.

El diseño esquemático de un difractómetro de rayos-X, basado en el análisis de Bragg, aparece en la figura 9. Un haz colimado de rayos-X incide sobre un cristal a un ángulo θ y se coloca un detector, de modo que registre los rayos cuyo ángulo de dispersión sea también θ . Cualquier rayo-X que llegue al detector obedecerá a la primera condición de Bragg. Si varía θ , el detector registrará los picos de intensidad correspondientes a las órdenes predichas por la ecuación 2 (Beiser, 1988).

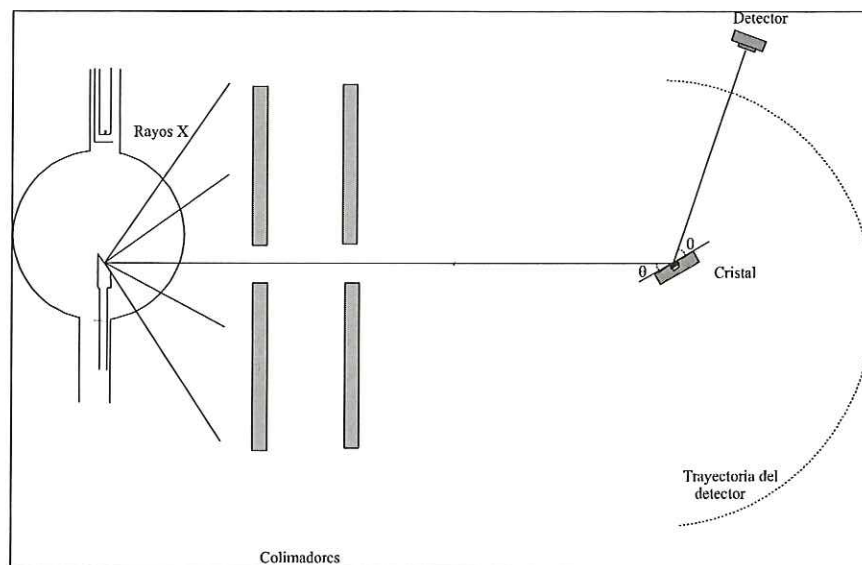


Fig. 9. Difractómetro de Rayos-X.

II.4 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopía de fotoemisión es una técnica experimental que se utiliza para obtener información acerca de los estados electrónicos superiores ocupados. La técnica de espectroscopía está basada en el principio del efecto fotoeléctrico; esto es, la superficie del sólido es irradiada por fotones monoenergéticos y los electrones emitidos de la muestra debido al intercambio de energía con los fotones incidentes, son analizados respecto a su energía cinética.

II.4.1 Funcionamiento del espectrómetro electrónico de Rayos-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) utiliza rayos-X monoenergéticos *suaves*, producidos por un anticátodo de magnesio o aluminio ($MgK\alpha_{1,2}$, $h\nu=1253.6\text{eV}$; $AlK\alpha_{1,2}$, $h\nu=1486.6\text{eV}$), que remueven los electrones de las órbitas de los niveles primarios (como 1s, 2s, etc.), de los átomos. La energía de estos niveles primarios (energías de amarre) son características de cada elemento particular.

Si consideramos a un solo átomo con un solo fotón de rayos-X camino hacia él, la energía total es $h\nu + E_i$, donde $h\nu$ es la energía del fotón y E_i , la energía del átomo en su estado inicial.

Después de la absorción del fotón y la emisión del fotoelectrón, la energía total es ahora $kE + E_f$, donde kE es la energía cinética del electrón y E_f el estado final de energía del átomo (que ahora es un ion).

Como la energía total se conserva,

$$h\nu + E_i = kE + E_f$$

o

$$\begin{aligned} h\nu - kE &= E_f - E_i \\ &= BE \end{aligned}$$

donde llamamos a la diferencia entre la energía del fotón (que es una cantidad conocida) y la energía del electrón (que es una cantidad que se mide), la energía de amarre del orbital del cual fue expulsado el electrón. Podemos ver que la energía de amarre es determinada por la diferencia entre las energías totales del átomo en el estado inicial y el ion del estado final.

La energía de los fotoelectrones emitidos de un átomo, hasta cierto punto, también se determina por la carga que reside en el átomo como resultado del amarre químico. Así, se ha mostrado una relación entre la electronegatividad y la energía de amarre para varios sistemas elementales. Desde el punto de vista práctico, usualmente, es posible distinguir entre los estados elementales de oxidación y, a veces, otro tipo de efectos estructurales. Por esta razón, esta técnica ha llamado mucho la atención en los campos de la catálisis, los polímeros y los corrosivos.

En un experimento XPS, la muestra se irradia en vacío y los fotoelectrones de la superficie son dirigidos hacia adentro de un analizador de energía. Los fotones tienen poder limitado de penetración dentro del sólido, del orden de 1 a 10 μm e interactúan con los átomos de la región superficial, originando que sean emitidos electrones de la muestra. Debido a que el camino libre medio de los electrones en los

sólidos es muy pequeño, los electrones detectados se originan solamente de pocas capas superiores, lo cual hace a XPS una técnica sensible para análisis químico superficial.

La energía de los fotoelectrones expulsados se determina con un CHA (analizador concéntrico hemiesférico) y esto otorga un espectro con una serie de picos de fotoelectrones. La información que se obtiene directamente de un espectro de fotoemisión es una gráfica del número de electrones detectados por intervalo de energía $N(E)$ vs energía cinética $K(E)$.

Los picos característicos del nivel del núcleo en XPS, están superpuestos sobre un fondo de electrones dispersados elásticamente. Cada parte del espectro XPS tiene sus propios usos específicos, y de él se pueden obtener datos cuantitativos por medio de las alturas o áreas de los picos característicos, o identificar estados químicos por medio de la medida exacta en sus posiciones energéticas y separación entre picos. La energía cinética E_k del fotoelectrón expulsado está relacionada con su energía de enlace E_B , parámetro que define tanto al elemento, como al nivel atómico del cual procede el electrón.

La técnica XPS nos da 2 tipos importantes de información:

- (1) Identificación de elementos: dado que el número de protones se incrementa al progresar a través de la tabla periódica, la energía de amarre de un electrón para un nivel fijo (como el 1s) se incrementa monotónicamente. Así, medir la energía cinética del electrón es equivalente a determinar qué elemento(s) está(n) presente(s) en la superficie de la muestra.
- (2) Estado de oxidación para cualquier elemento dado: existirán desplazamientos pequeños en las energías de amarre debidos a los cambios en el estado de oxidación. Los estados de oxidación mayores tienen energías de amarre mayores, y emiten electrones con energía cinética menor.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se había mencionado anteriormente, los blancos de cerámica de BST, fueron utilizados en un sistema PLD para depositar las películas delgadas. Al finalizar el depósito, se cortó la muestra en pedazos pequeños (1cm X 1cm), que fueron sinterizados por 2 horas en atmósfera de aire a temperaturas en el rango entre 550°C y 750°C.

III.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) nos proporciona información topográfica de la superficie de las películas y nos ayuda a medir el tamaño de grano. Se utilizó un microscopio electrónico JEOL modelo JSM-5300. En la figura 10 se observan las micrografías que se obtuvieron en las películas con sustrato de Pt/Ti/SiO₂/c-Si; y en la figura 11 las de sustrato SiO₂/c-Si.

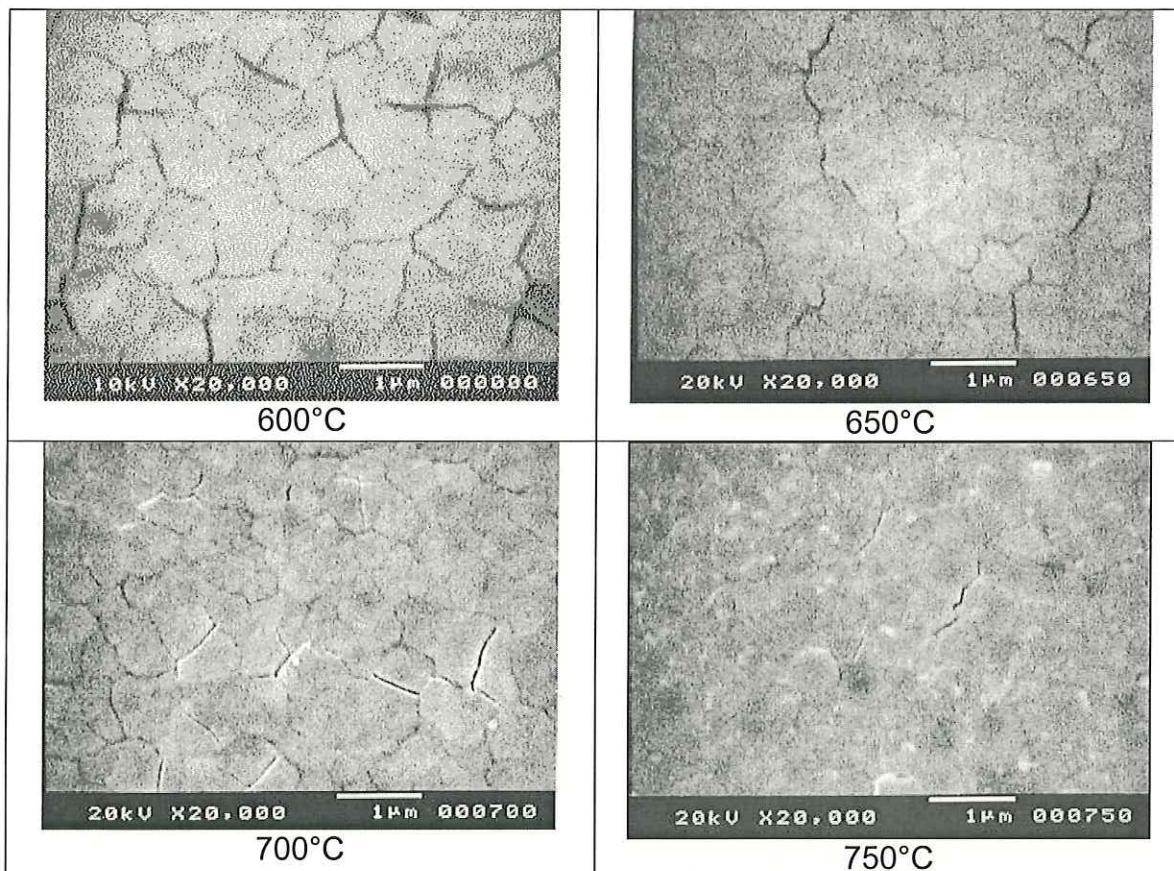


Figura 10. Micrografías SEM de las películas delgadas en sustratos Pt/Ti/SiO₂/c-Si.

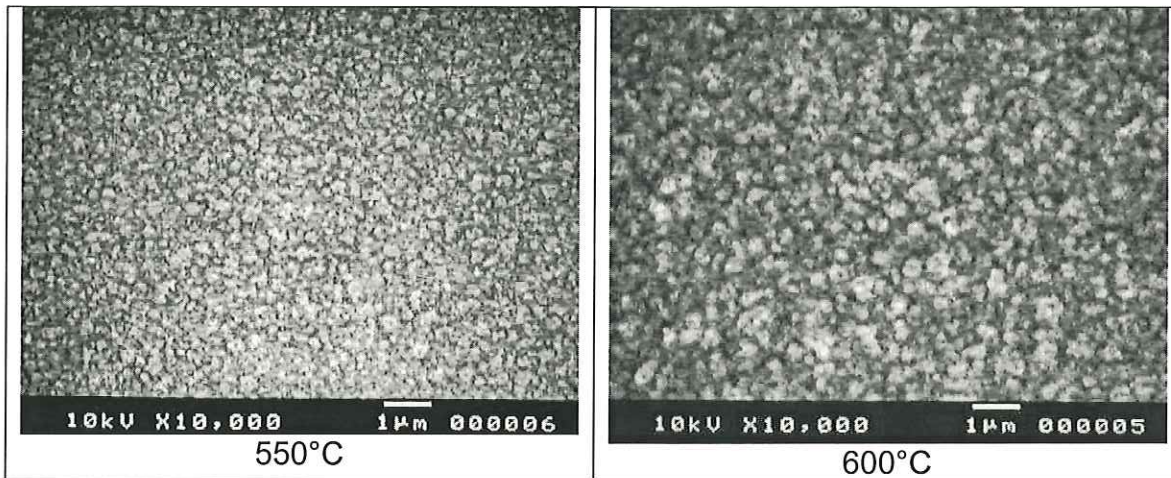


Figura 11. Micrografías SEM de las películas delgadas en sustratos $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$.

En las figuras 10 y 11 podemos observar que al aumentar la temperatura, aumenta el tamaño de grano. Pero es otra la característica más evidente, las películas de BST depositadas sobre el sustrato de $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{c-Si}$ presentan grietas bastante pronunciadas; en contraste, las películas $\text{BST/SiO}_2/\text{c-Si}$ son uniformes y las grietas son mínimas. Estas grietas se generan en el proceso de horneado posterior al depósito. Los coeficientes de expansión térmica de los sustratos (SiO_2 y Pt) son $\alpha_{\text{SiO}_2} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $\alpha_{\text{Pt}} = 9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Desu, 1990). Si asumimos que el coeficiente de expansión térmica de las películas BST es similar al reportado para las películas de BaTiO_3 , $4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Desu, 1990) se puede esperar que las grietas sobre el Pt sean más grandes debido a la mayor diferencia entre los coeficientes de expansión térmica.

III.2 Difracción de Rayos – X (XRD)

Las mediciones se realizaron en un difractómetro de rayos - X Phillips XRD/X'Pert con los siguientes parámetros: voltaje de 40kV, corriente de 45 mA y una fuente de radiación $\text{Cu-K}\alpha$. Las gráficas de los resultados se presentan en las figuras 12, 13, y 14.

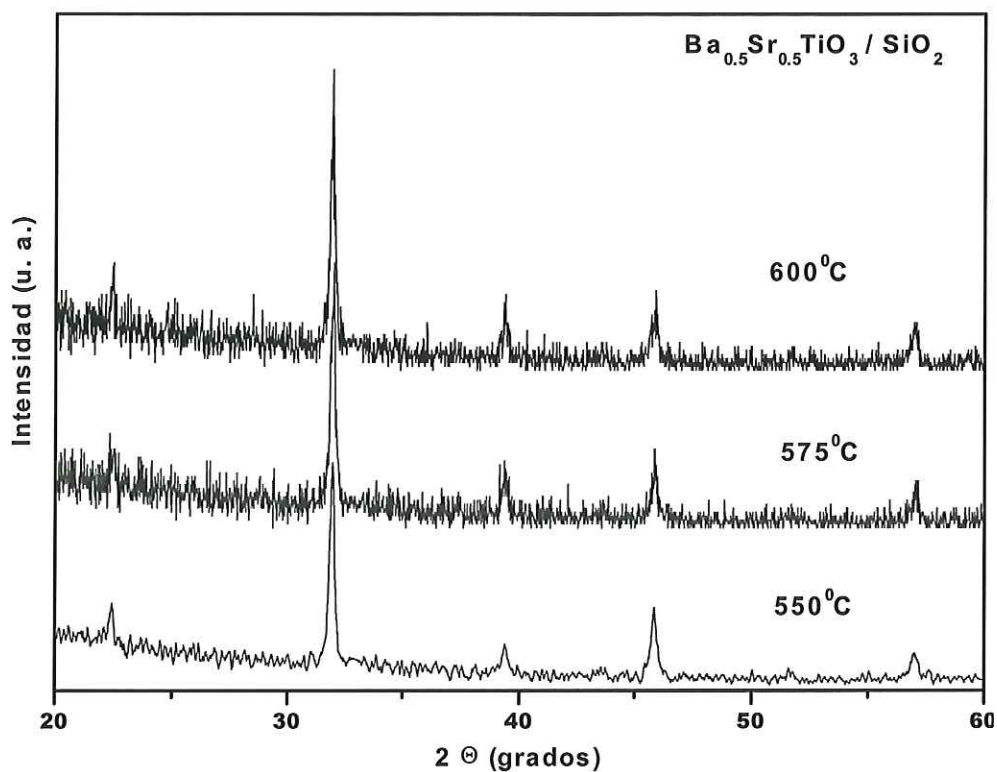


Figura 12 Difractograma de rayos - X de las películas delgadas en sustratos $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$.

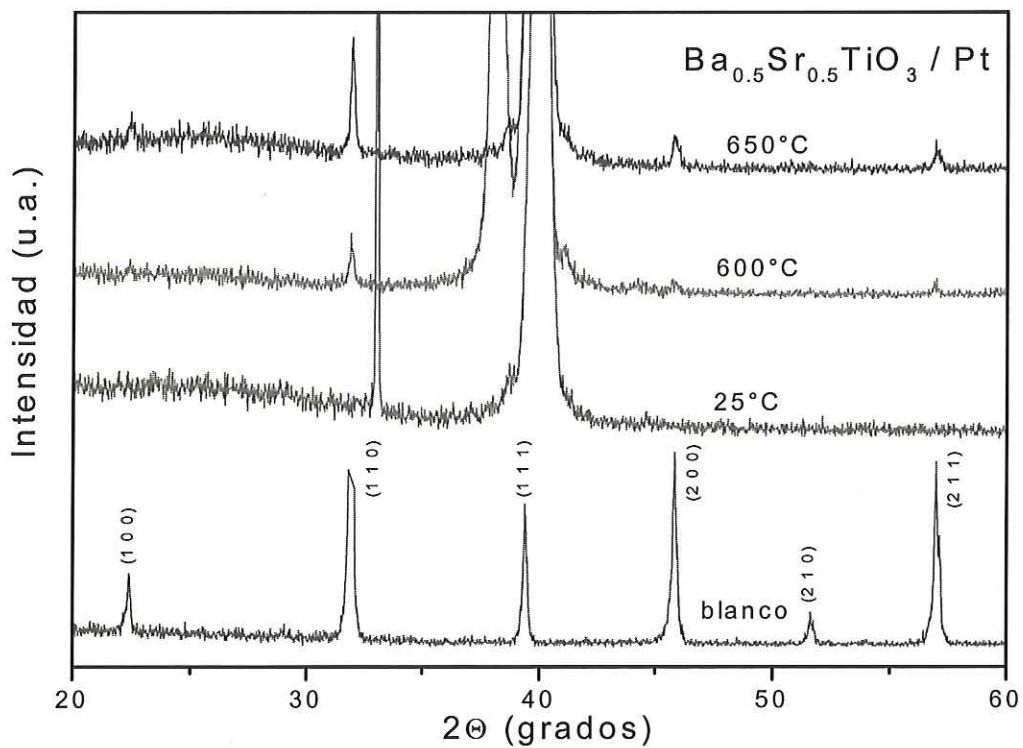


Figura 13. Difractograma de rayos - X de las películas delgadas en sustratos $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{c-Si}$.

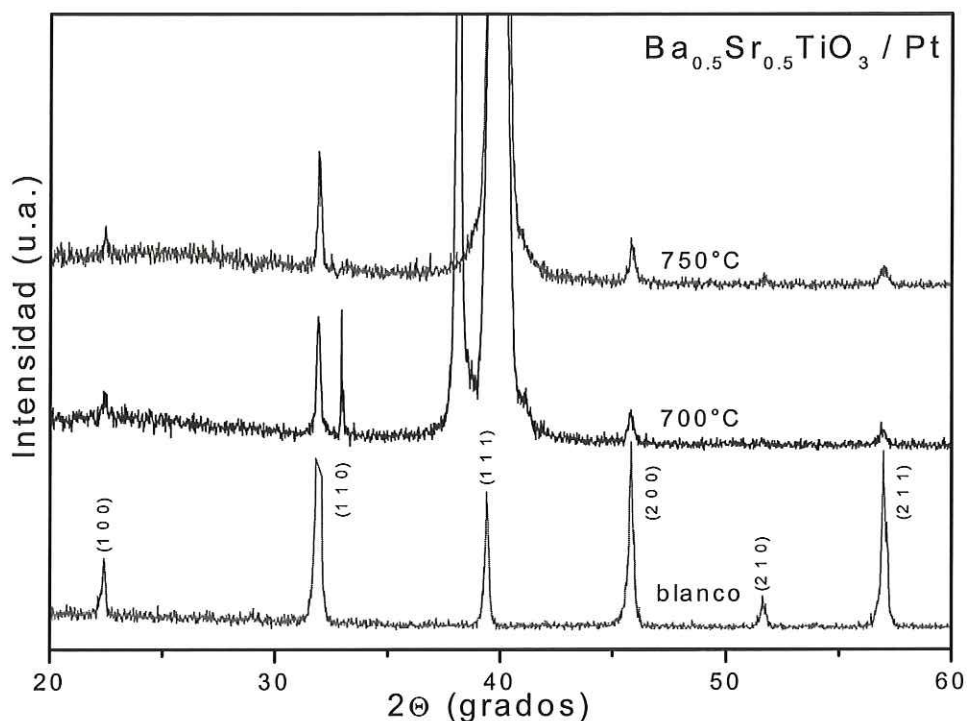


Figura 14. Difractograma de rayos - X de las películas delgadas en sustratos Pt/Ti/SiO₂/c-Si.

Los difractogramas de rayos-x muestran cómo se conservan, en las películas, todas las fases cristalinas del blanco de ablación, demostrándonos que el depósito por el método de PLD conserva la estequiometría. Las películas BST/ SiO₂/c-Si tuvieron orientación preferencial en la dirección (1 1 0), mientras que las películas BST/Pt/Ti/ SiO₂/c-Si tuvieron orientación preferencial en la dirección (1 1 1).

III. 3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos - X (XPS)

Para examinar la estequiometría del blanco de ablación y de las películas, se realizó un análisis de la energía química de amarre en la superficie utilizando un sistema para XPS con una fuente de rayos-x Al K α (1486.6 eV) con resolución de 1% atómico. Las figuras 15 y 16 muestran resultados de este análisis, corroborando los resultados de XRD, en el sentido de que los espectros XPS del

blanco y la película coinciden, y por ende la estequiometría se conservó durante el proceso del depósito.

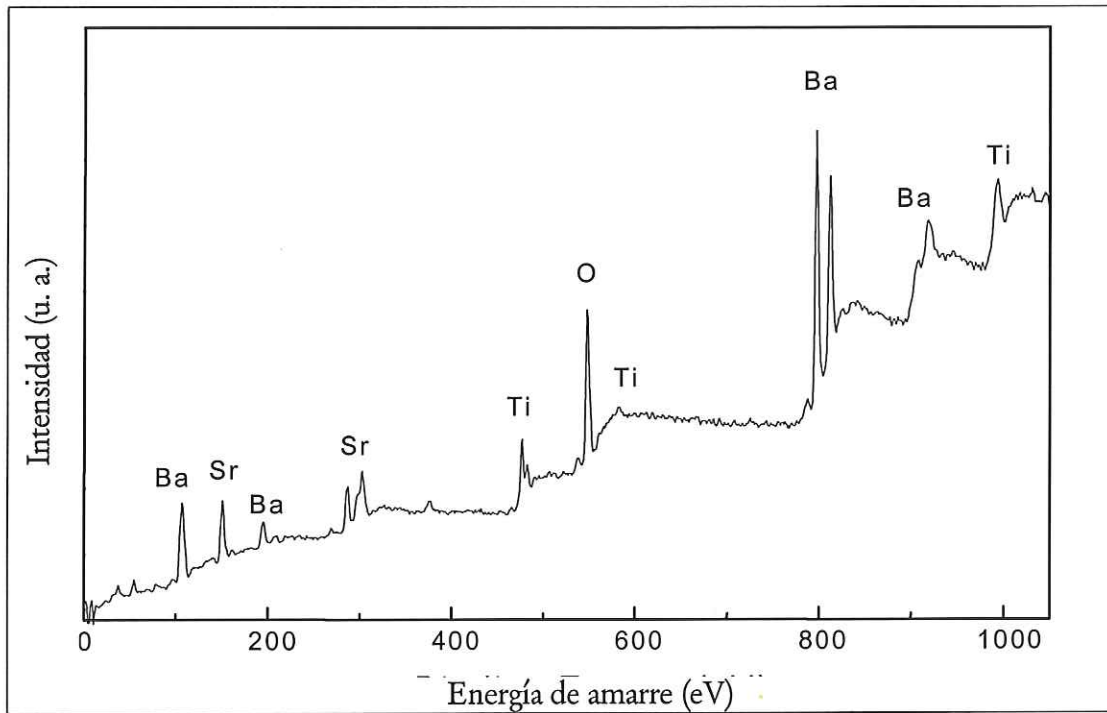


Figura 15. Espectro XPS del blanco de BST.

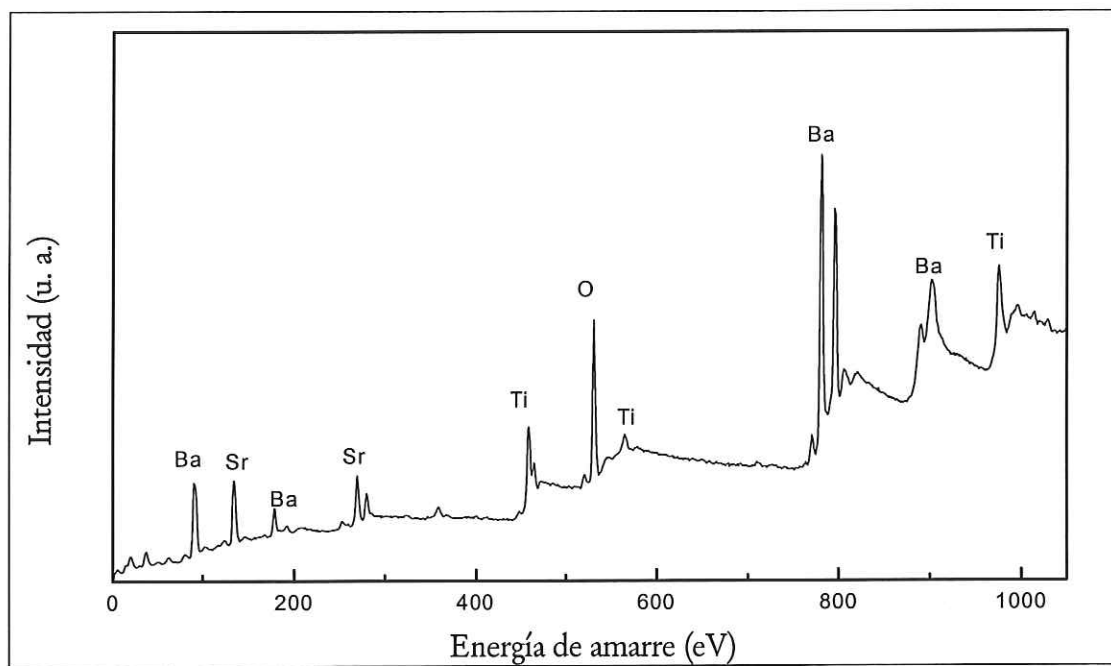


Figura 16. Espectro XPS de la película BST/SiO₂/c-Si horneada a 600°C.

III. 4. Mediciones de propiedades ferroeléctricas

La constante dieléctrica se calculó a partir de la capacitancia obtenida a 10 kHz con un medidor LCR, utilizando la ecuación:

$$\varepsilon = Cd/\varepsilon_0 A,$$

donde C es la capacitancia (faradios), ε_0 la constante dieléctrica en el vacío (8.85×10^{-12} F m), A el área del capacitor (m^2) y d (m) el espesor de la película. La figura 17 muestra la gráfica de temperatura vs. permitividad del blanco de ablación. La figura 18 es una gráfica de capacitancia vs. voltaje de una película BST/SiO₂/c-Si horneada a 600°C, mientras que la figura 19 es la gráfica de temperatura vs. permitividad de esta película.

En la figura 17, el máximo de la gráfica es la temperatura de Curie, que en nuestro blanco de ablación es de $T_c = -21^\circ\text{C}$. Este valor es similar a valores reportados en la literatura: $T_c = -23^\circ\text{C}$ (Landolt-Bornstein, 1981). La figura 18 nos indica que, en efecto, nuestra película de BST es ferroeléctrica, porque la curva de capacitancia vs. voltaje muestra la transición de una fase paraeléctrica a la ferroeléctrica. La figura 19 nos proporciona la temperatura de Curie de la película delgada, $T_c = -31^\circ\text{C}$, cercana a la temperatura de Curie que se encontró para el blanco.

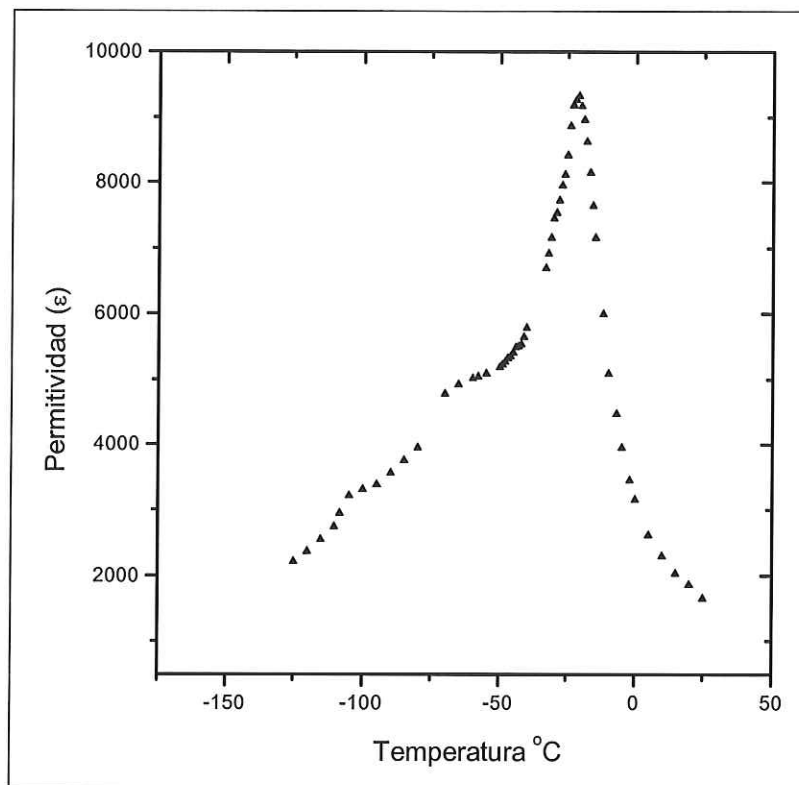


Figura 17. Constante dieléctrica del blanco de ablación

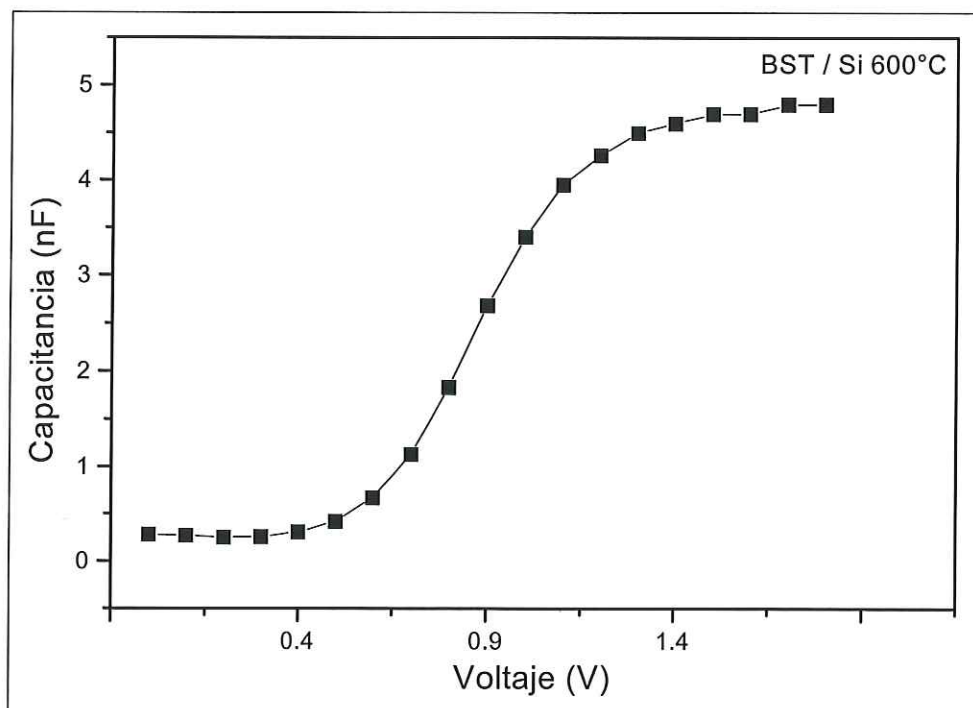


Figura 18. Curva de capacitancia vs. voltaje de la película BST/SiO₂/c-Si horneada a 600°C.

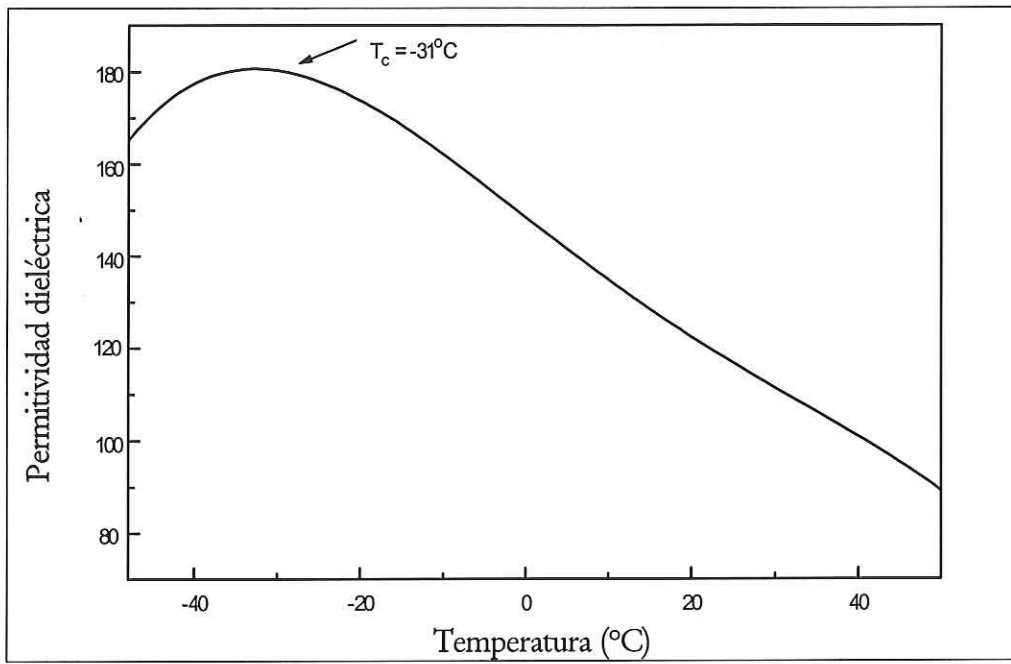


Figura 19. Curva de temperatura vs. permitividad dieléctrica de la película BST/SiO₂/c-Si horneada a 600°C.

IV. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron películas delgadas ferroeléctricas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) por el método de depósito por láser pulsado (PLD).
- Las películas delgadas resultan amorfas al momento del depósito, pero se cristalizan con un horneado posterior con temperaturas superiores a los 550°C .
- Los patrones de difracción de rayos-x de las películas concuerdan exactamente con los del blanco de ablación, mostrándonos que el PLD es excelente preservando la estequiometría.
- Las películas depositadas sobre sustratos de $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ son lisas y uniformes, presentando un número mínimo de grietas; mientras que las películas depositadas sobre sustratos de $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{c-Si}$ presentan grietas bastante pronunciadas que aumentan con el proceso de horneado. Estas grietas se deben a la diferencia del coeficiente de expansión térmica del BST con respecto al sustrato de Pt.
- Se obtuvo un valor máximo de $\epsilon=180$ a la $T_c = -31^\circ\text{C}$, en una película $\text{BST/SiO}_2/\text{c-Si}$ horneada a 600°C ; este valor concuerda con los valores de T_c reportados para materiales en bulto.

LITERATURA CITADA

- 📖 Auciello, O., Scott, J.F. y Ramesh, R. 1998. "The physics of ferroelectric memories". *Physics Today*. Vol. Julio. p. 22 - 27.
- 📖 Beiser, A. 1988. "Conceptos de física moderna". 2a edición. McGraw Hill. 57 - 60 pp.
- 📖 Bhattacharya, P., Komeda, T., Park, K. y Nishioka, Y. 1993. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 32 (1993). Parte 1, No. 9B. p. 4103 - 4106.
- 📖 Cheng, H. F. 1996. *J. Appl. Phys.* Vol. 79(10). p. 7965 – 7971
- 📖 Cheung, J. T. 1994. "History and fundamentals of pulsed laser deposition", en *Pulsed laser deposition of thin films*, D. B, Chrisey y G. K. Hubler (eds.) John Wiley & Sons. 1a edición. p. 1 – 43.
- 📖 Desu, S. B. 1990. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 200. p. 199.
- 📖 Goodhew, P.J. y Humphreys, F.J. 1988. "Electron microscopy and analysis". Taylor & Francis. Segunda edición, Londres. 232 pp.
- 📖 Gust, M. C., Momoda, L. A. y Mecartney, M. L. 1996. "Influence of Strontium concentration on the microstructure and electrical propertieess of sol-gel derived Barium Strontium Titanate thin films", en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 433, p. 27 – 31.

- 📖 Horikawa, T., Mikami, N., Makita, T., Tanimura, J., Kataoka, M., Sato, K. y Nunoshita, M. 1993. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 32 (1993). Parte 1, No. 9B. p. 4126 – 4130.
- 📖 Horwitz, J. S., Grabowski, K. S., Chrisey, D. B. y Leuchtner, R. E. 1991. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 59(13). p. 1565 - 1567.
- 📖 Ichinose, N. y Ogiwara, T. 1993. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 32 (1993). Parte 1, No. 9B. p. 4115 – 4117.
- 📖 Jo, W., Kim, D. C., Lee, H. M. y Kim, K. Y. 1996 "Leakage current behavior of $Ba_{0.5} Sr_{0.5}TiO_3$ thin films on Pt, RuO_2 , and Pt/ RuO_2 bottom electrodes", en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 433, p. 57 – 62.
- 📖 Kingon, A. I., Streiffer, S. K., Basceri, C. y Summerfelt, S. R. 1996. "High-Permittivity Perovskite Thin Films for Dynamic Random-Access Memories". *MRS Bulletin* / July 1996, p. 46 – 52 .
- 📖 Knox, B. E. y Ban, V. S. 1968. *Mater. Res. Bull.* Vol. 3. p. 337 – 348.
- 📖 Landolt – Bornstein Handbook. 1981. Springer – Verlag Series. Vol. 16. New York.
- 📖 Lorrain, P., Corson, D. R. y Lorrain, F. 1998. "Electromagnetic fields and waves". 3rd edition. W. H. Freeman and Company. New York. 172 – 197 pp.
- 📖 Nakamura, T., Yamanaka, Y., Morimoto, A. y Shimizu, T. 1995. *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 34 (1995). Parte 1, No. 9B. p. 5150 – 5153.

- 📖 Parker, L. H. y Tasch, A. F. 1990. *IEEE Circuits and Device Magazine*. Vol. 6. No. 1. p. 17 – 25.
- 📖 Roy, D. y Krupanidhi, B. 1993. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 62 (10). p. 1056 - 1058.
- 📖 Schwartz, H. y Tourtellotte, A. F. 1969. *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. 6(3). p. 373 - 378.
- 📖 Smith, H. M. y Turner, A. F. 1965. *Appl. Opt.* Vol. 4, p. 147 - 148.
- 📖 Takemura, K., Sakuma, T. y Miyasaka, Y. 1994. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 64(22). p. 2967 - 2967.
- 📖 Wu, Y., Jacobs, E. G., Pinizzotto, R. F., Tsu, R., Liu, H. Y., Summerfekt, S. R. y Gnade, B. E. 1995 "Microstructural and electrical characterization of Barium Strontium Titanate thin films", en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 361. p. 269 – 274.