

Dependencia con el espesor de la ferroelectricidad del PbTiO_3 modificado

P. RAMOS, J. MENDIOLA Y C. ALEMANY

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. CSIC. Serrano,144. 28006 Madrid

Se han medido corrientes de conmutación en muestras de cerámicas de titanato de plomo modificado con Ca, de espesores entre 38 y 226 μm . Se observa una conmutación más lenta que en lámina, apartándose del comportamiento lineal con el espesor por debajo de 100 μm . Se aprecia una clara asimetría en la conmutación y una fuerte relajación de la polarización al retirar el campo eléctrico. El método de medida se considera idóneo para el estudio conjunto de cerámicas convencionales y láminas delgadas.

Palabras clave: cerámicas ferroeléctricas, conmutación.

Thickness dependence of ferroelectric properties of modified lead titanate

Switching characteristics in Ca modified lead titanate ceramics have been measured for slices between 38 μm and 226 μm of thickness. Switching is quite lower than in thin films and its thickness dependence deviates from the lineal below 100 μm . Asymmetry in switching and strong relaxation have also measured. The measuring method promises to onset the ferroelectricity of conventional thick slices ceramics and thin films.

Key words: Ferroelectric ceramics, switching

1. INTRODUCCION

La mayoría de las aplicaciones de los materiales ferroeléctricos se basan en su estado de polarización remanente y en la capacidad de ser conmutada por la aplicación de un campo externo. Ahora bien, estas características son muy dependientes de su conformación, de modo que los monocristales conmutan mucho más rápido que en forma cerámica, variando con el campo eléctrico aplicado (1). Por otro lado, se sabe que la microestructura, los electrodos y los defectos, en el caso de muestras cerámicas, afectan igualmente a la conmutación(2). Los efectos del espesor han sido estudiados en el caso de láminas delgadas (3), pero es escasa la información para el caso de muestras en forma cerámica. En un trabajo previo (4) se comprobó que, incluso en cerámicas, se manifestaba dicho efecto. Como continuación al mismo, en el presente trabajo se aportan medidas ferroeléctricas en cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio, de composición nominal $\text{Pb}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{TiO}_3$. Se han medido corrientes de conmutación por el método de pulsos secuenciales y ciclos de histéresis, variando el espesor de las muestras. Se aportan nuevos resultados de corrientes de conmutación y de ciclos de histéresis para un rango de espesores más amplio. Se sugiere que aunque los efectos de relajación de dominios 90° podrían dar cuenta del comportamiento general de las medidas de conmutación y de ciclos de histéresis, la existencia de portadores de carga debida a defectos presentes también debe intervenir en el proceso.

2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Se han preparado muestras cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio, sustituyendo el Pb por Ca en un 35% molar mediante el método descrito en un trabajo anterior (5). Las muestras presentan una densificación superior al 95% y un tamaño de grano de $\langle G \rangle = 3 \mu\text{m}$.

De una misma pieza de material se han cortado y pulido muestras circulares de 79 mm^2 y espesores variables entre 38 - 226 μm y se han depositado por evaporación electrodos de Ag sobre las dos caras.

Para la medida de corrientes de conmutación se ha utilizado el montaje experimental esquematizado en la Figura 1, empleando el método de pulsos consecutivos (6). Variando la amplitud V_r se determina el voltaje umbral para los dos sentidos del campo aplicado. Mediante este método se ha podido determinar la variación de los tiempos de conmutación con el campo aplicado en ambos sentidos.

La medida de ciclos de histéresis P-E se ha realizado con el dispositivo de caracterización ferroeléctrica RT66A de Radiant Technology equipado con el módulo para alta tensión, RT-66A High Voltage Interface, que ha permitido la aplicación de campos próximos a la saturación para todos los espesores estudiados. Los ciclos de histéresis se obtienen aplicando ondas triangulares a 10Hz según se representa en la Figura 2. El mismo dispositivo permite, mediante un proceso de pulsos triangulares consecutivos, medir la polarización remanente.

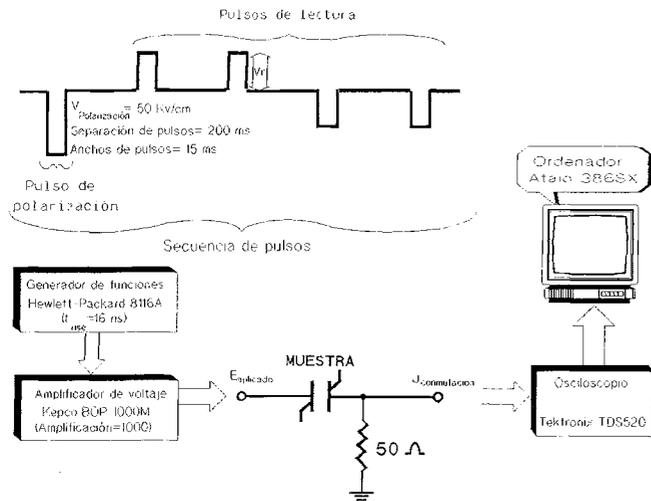


Fig. 1: Esquema experimental de la medida de corrientes de conmutación.

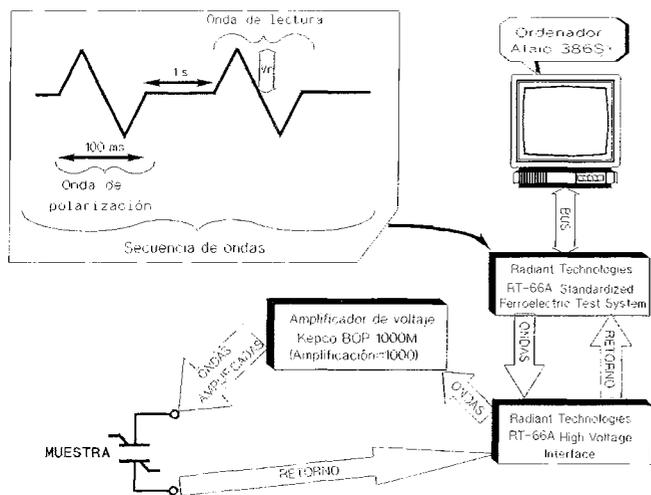


Fig. 2: Montaje experimental de la medida de ciclos de histéresis y de polarización.

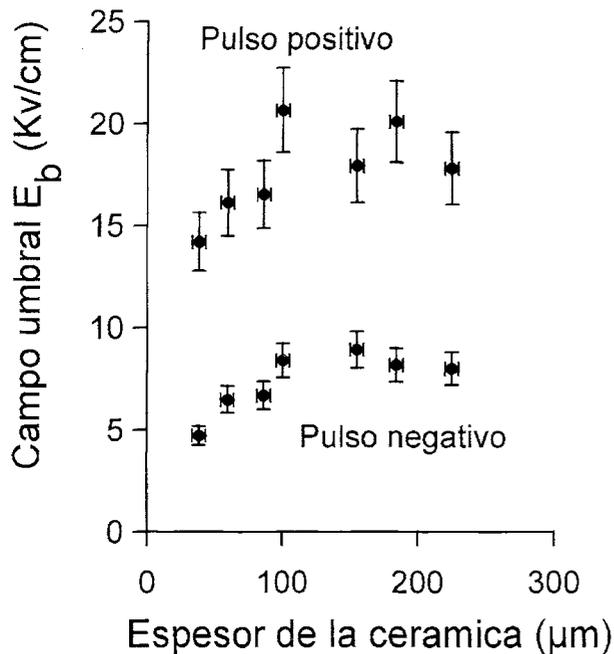


Fig. 3: Variación del voltaje umbral de conmutación con el espesor de las muestras.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las medidas de corriente de conmutación se ha determinado el campo umbral (en vez del campo coercitivo), para lo que se ha establecido el siguiente criterio: se define como tal el campo para el que la densidad de carga no lineal (de carácter ferroeléctrico) es el 30% de la densidad de carga de tipo lineal (correspondiente al segundo pulso aplicado, en el que no se espera conmutación).

En la Figura 3 se representa la variación del campo umbral de conmutación con el espesor de las muestras estudiadas, para los dos signos, pudiéndose apreciar que a espesores menores el campo E_b disminuye con el espesor, en contra de lo esperado ($E = Vd^{-1}$), mientras que por encima de 100 μm se mantiene sensiblemente constante. La diferencia entre los datos observados, según el signo del campo aplicado, concuerda con la asimetría de las curvas de corriente de conmutación obtenidas, lo que se observa en la Figura 4, donde aparecen los resultados para una muestra considerada representativa.

En la Figura 5 se han representado los valores del logaritmo de los tiempos de conmutación t_s frente a la inversa del campo eléctrico aplicado. Se observa para todos los espesores un aumento de la velocidad de conmutación al aumentar el campo aplicado y disminuir el espesor. En el caso del pulso negativo, existen dos tramos de comportamiento diferente: a valores bajos de campo, apenas se aprecia variación en t_s , mientras que a partir de un cierto valor, el comportamiento es similar al caso anterior, aunque siempre la conmutación es más rápida, consecuencia del carácter asimétrico de la conmutación.

En la Figura 6 se representan los ciclos de histéresis obtenidos con el dispositivo Radiant. Los ciclos no están saturados para espesores por encima de ~100 μm debido a limitaciones de la fuente. No obstante, en todos se sobrepasa el campo coercitivo, observándose un desplazamiento hacia los valores positivos del campo. El mismo dispositivo Radiant ha permitido mediante el método de impulsos triangulares, medir la carga de conmutación con el primer pulso de lectura, y otra carga, que será analizada más adelante, mediante el segundo pulso.

4. DISCUSION

Los resultados de la Figura 3 indican que a partir de 100 μm el espesor no parece afectar al valor de E_b , manteniéndose constante, mientras que por debajo el comportamiento se desvía del esperado, pues se reduce. Esto podría deberse a la microestructura del material; un menor volumen de bordes de grano podría reducir el efecto de apantallamiento de la carga de espacio, facilitando el proceso de la conmutación de dominios. Este comportamiento es previsible que se mantenga hasta que el efecto de la capa no ferroeléctrica próxima a la intercara, sea apreciable como ocurre en láminas gruesas (3).

Se pone de manifiesto que la velocidad de conmutación es muy dependiente del estado de conformación del material. Mientras que los tiempos de conmutación medidos en este trabajo son del orden de 10^2 μs, los valores para materiales similares en forma de lámina son del orden de 10^2 ns, lo que refuerza la idea del efecto de la microestructura anteriormente mencionado: a menor espesor la conmutación es más rápida. Por otro lado, el comportamiento de t_s con el campo aplicado, sigue la relación $t_s = ke^{\alpha/E}$ para el caso del pulso positivo, según se aprecia en la Figura 5a, lo que está de acuerdo con el comportamiento general para campos moderados (1); en el caso del pulso negativo la conmutación es más rápida y

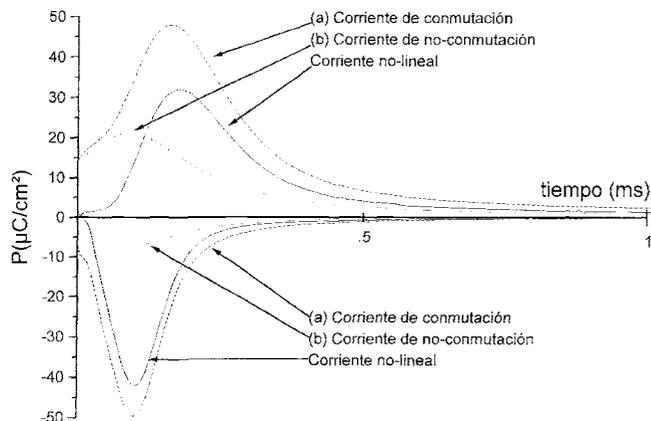


Fig. 4: Curvas de corriente a) de conmutación y b) de no conmutación, para pulsos positivo y negativo. La diferencia es la corriente de tipo no lineal (ferroeléctrica).

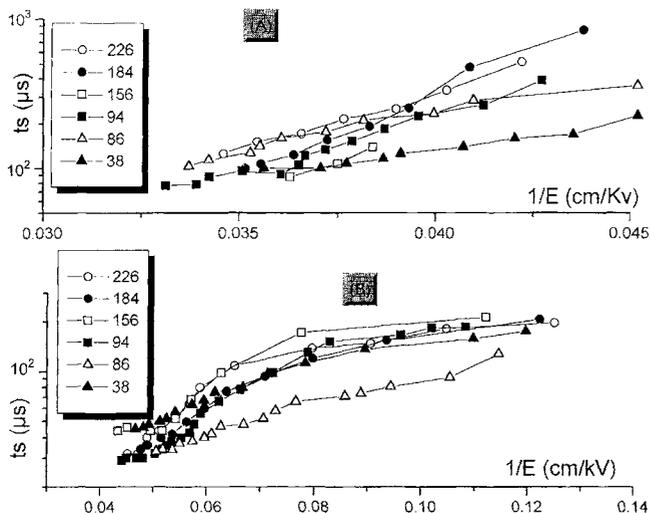


Fig. 5: Valores de tiempos de conmutación t_s , frente a la inversa del campo aplicado, a) para pulsos positivos y b) para pulsos negativos.

el comportamiento se ajusta más a la expresión general para campos altos $t_s = kE^{-n}$, (Figura 5b). Esto podría deberse al efecto del campo interno de polarización, generado por la carga de espacio, lo que supondría un mayor campo efectivo y por consiguiente un sentido de más fácil conmutación. La existencia de dicho campo se pone de manifiesto por el desplazamiento de los ciclos de histéresis (Figura 6).

Se han comparado los valores de polarización obtenidos mediante ciclos de histéresis con los deducidos de los datos resultantes de la aplicación de pulsos, usando el dispositivo Radiant. En la Figura 7 se muestran las diferencias para cada una de las muestras, que suponen valores de la polarización obtenida de ciclos un 15% más altos que los correspondientes a los pulsos. Las diferencias señaladas en la Figura 7 pueden deberse a las características del método, pues en el caso de los pulsos triangulares, los tiempos de integración de la carga conmutada son mucho menores que en el caso de ciclos, pudiéndose perder la contribución de los dominios más lentos. Además, para poder comparar, se ha deducido la polarización a partir de las curvas de conmutación, restando las contribuciones de los dos pulsos de lectura que se han representado en función de la altura del pulso (Figura 8). Nótese que la diferencia es aún mas acusada si se comparan estos valores

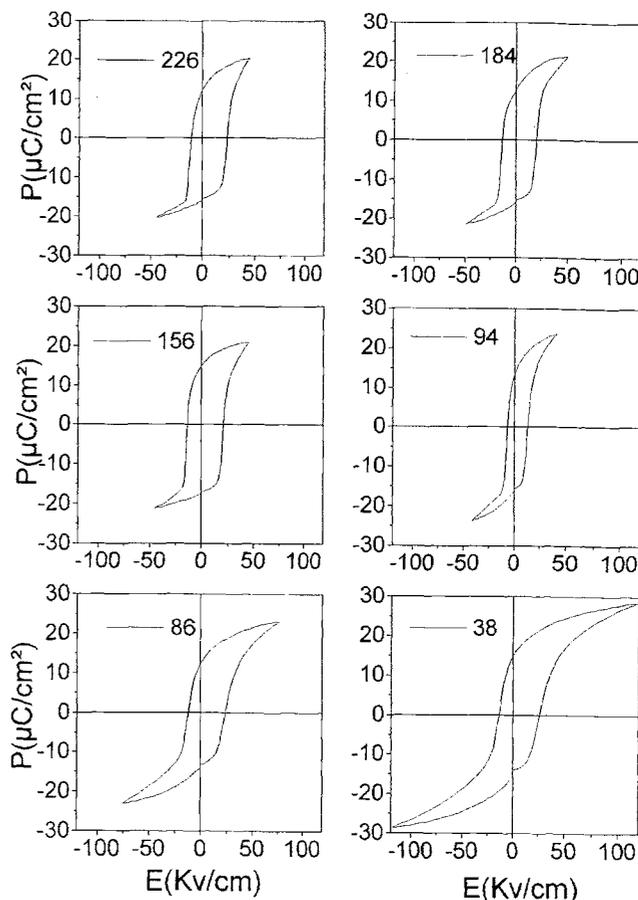


Fig. 6: Ciclos de histéresis en función del espesor.

de P con los obtenidos de ciclos. Este hecho indujo a pensar en la existencia de un proceso de desconmutación, según se indicaba en el trabajo antes citado (4). Para comprobarlo se procedió a evaluar la carga involucrada en las medidas de conmutación, por el método de pulsos cuadrados, observándose una clara diferencia entre el valor asociado al segundo pulso, y el valor esperado correspondiente solo a la carga del condensador ϵE . Esto se interpreta como en el trabajo anterior, debido a la desconmutación de dominios 90° entre el primer y el segundo pulso. Corrigiendo la carga integrada correspondiente a los dos pulsos por la carga del condensador, se ha representado en la Figura 9, el porcentaje de polarización reconmutada por el segundo pulso. Se comprueba que el efecto es dependiente del campo aplicado para las muestra más gruesas y prácticamente constante para las muestra delgadas. De nuevo se pone de manifiesto el carácter asimétrico del fenómeno, ya que la desconmutación es superior para el caso del pulso negativo.

5. CONCLUSIONES

Se ha conseguido medir corrientes de conmutación en muestras de cerámicas de titanato de plomo modificado con Ca, obtenién-

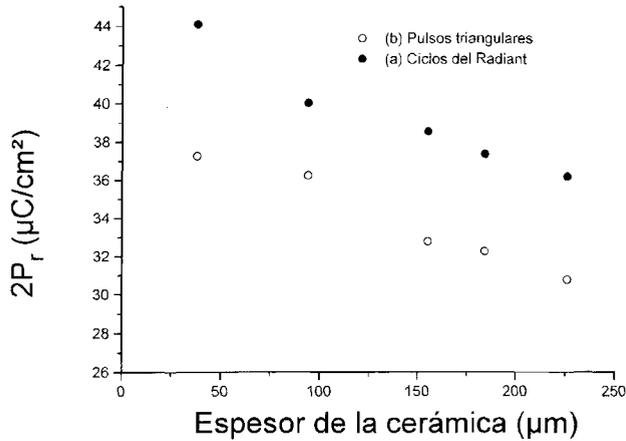


Fig. 7: Comparación de los valores de polarización obtenidos con el dispositivo Radiant. a) de ciclos de histéresis y b) de pulsos triangulares.

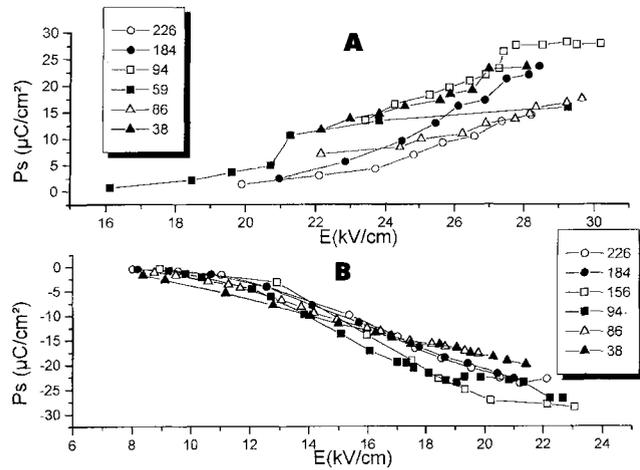


Fig. 8: Variación de la polarización con el campo eléctrico de medida, obtenidos a partir de las corrientes de conmutación con pulsos cuadrados. a) para pulsos positivos, b) para pulsos negativos.

dose una conmutación bastante más lenta que en láminas delgadas. Las propiedades de conmutación se apartan del comportamiento lineal con el espesor por debajo de unas 100 μm , sugiriéndose la microestructura como posible causa. Se aprecia también una marcada asimetría en los ciclos de histéresis y en las corrientes

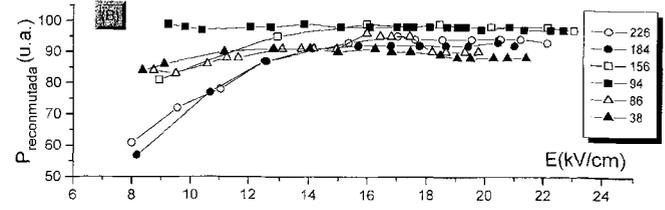
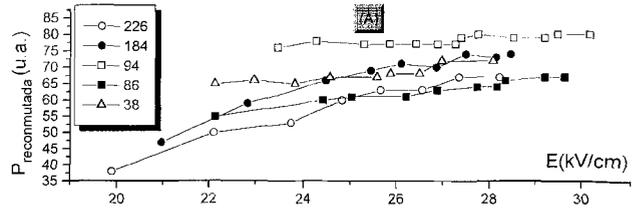


Fig. 9: Reconmutación de polarización mediante el 2º pulso en función del campo aplicado. a) para pulsos positivos y b) para pulsos negativos.

tes de conmutación, lo que se interpreta como un mismo efecto asociado a las cargas de espacio. Asimismo se pone de manifiesto una fuerte relajación de dominios al retirar el campo eléctrico que debe tenerse en cuenta si se desean hacer medidas de polarización por el método de pulsos consecutivos. Por último se sugiere una estrategia experimental para el estudio conjunto de cerámicas en forma convencional de espesor reducido y de láminas.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por la CYCyT, mediante el proyecto MAT95-0110. Asimismo agradecemos la colaboración en el mecanizado de las muestras a Julio Martínez. ♦

BIBLIOGRAFIA

- 1.E. Fatuzzo y W. J. Merz, «Ferroelectricity», North-Holland, Amstendam, 1967.
- 2.M. E. Lines y A. M. Glass, «Principles and applications of ferroelectric and related materials». Clarendon Press, Oxford, 1977.
- 3.J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabken and W.F. Oliver, «Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin film memories», J. Appl. Phys. **64**, 788 (1988).
4. J. Mendiola, P. Ramos y C. Alemany, «Thickness dependence of ferroelectric properties of modified lead titanate ceramics», Ferroelectrics **154**,165 (1994).
- 5.L. del Olmo, C. Fandiño, J. L. Pina, J. Mendiola, C. Alemany, L. Pardo, B. Jimenez y E. Maurer. «Procedimiento de fabricación de cerámicas piezoeléctricas y piroeléctricas por reactivación de los mecanismos de síntesis y sinterización», Patente española n° 666469 (1986).
- 6.S. K. Dey y R. Zuleeg, «Integrated sol-gel PZT thin film on Pt, Si and GaAs for non-volatile memory applications», Ferroelectrics **108**, 37 (1990).