

# Posibilidades del depósito mediante ablación con láser de óxidos electroópticos y ferroeléctricos

C. ZALDO

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Cantoblanco. 28049 Madrid

La técnica de depósito mediante ablación con láser es particularmente adecuada para la formación de láminas delgadas de óxidos con varios cationes, por ello se ha aplicado a la preparación de óxidos superconductores, ferroeléctricos y electroópticos. En este trabajo se señalan las ventajas de la técnica y simultáneamente se enfatizan algunos mecanismos secundarios que conducen a diferencias en la composición entre el blanco y la lámina. Específicamente se comentan las modificaciones del blanco, los procesos de dispersión en la fase vapor, la interdifusión entre la lámina y el substrato y la evaporación de especies de la lámina. Estos fenómenos se ilustran mediante el depósito de óxidos de niobio y titanatos de plomo. La comprensión de los mecanismos relevantes para cada material permite optimizar las condiciones depósito hasta obtener láminas con la composición y cristalinidad adecuadas para algunas aplicaciones microelectrónicas y ópticas.

Palabras clave: DALE «Depósito por Ablación con Láser de Excímero», láminas delgadas, integración de óxidos cerámicos

## Deposition of electro-optics and ferroelectric oxides by pulsed laser ablation

Pulsed laser deposition technique is very well suited for thin film preparation of multicomponent oxides. It has been applied to the deposition of superconductor, ferroelectric and electrooptics oxides. The main advantages of the technique are briefly summarised in this review, moreover some physical mechanisms leading to a film composition departure from the target one are analysed. Particular attention is paid on the laser-induced modification of the target, scattering in the plume, film diffusion into the substrate and reevaporation from the film. These phenomena are illustrated with niobate and lead titanate oxides. The proper understanding of these phenomena allows the optimisation of the deposition parameters to achieve specific crystalline films suited for some microelectronics and optical applications.

Key words: PLD «Pulsed Laser Deposition, thin films, ceramic oxide integration.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los primeros experimentos de depósito mediante ablación con láser se remontan a los trabajos de Smith y Turner a mediados de la década de los sesenta (1). La calidad de las láminas obtenidas en esa época era deficiente debido a la baja potencia de los láseres disponibles. La calidad de los depósitos mejoró con la aparición de los láseres pulsados a principios de los años setenta. Hacia la mitad de los años ochenta, los fundamentos de la técnica estaban razonablemente bien establecidos, las principales ventajas e inconvenientes eran conocidos y se habían depositados materiales muy diversos, incluyendo metales, Al (2), semiconductores, Cd/HgTe (3) y materiales aislantes, BaTiO<sub>3</sub>, (4).

No obstante, la divulgación de la técnica en el ámbito científico tiene lugar con la aparición de los óxidos superconductores en 1986. Debido al carácter multicatiónico de estos óxidos y a que la ablación con láser forma plasmas de composición similar a los blancos, la técnica fue capaz de producir láminas con propiedades superconductoras en breve tiempo, lo que permitió examinar las propiedades de algunos compuestos y sus posibles aplicaciones.

Posteriormente la técnica de depósito mediante ablación con

láser se ha aplicado de manera generalizada a la preparación y estudio de láminas ferroeléctricas con vistas a su integración microelectrónica como condensadores y memorias ferroeléctricas permanentes, así como a sensores piroeléctricos para cámaras de infrarrojo. Más recientemente, se han preparado láminas de diversos materiales electroópticos con vistas a la formación de guías ópticas y muy recientemente se ha comenzado a explorar la posibilidad de producir emisión estimulada en láminas dopadas.

Las principales ventajas de la técnica son: la buena reproducibilidad de la composición del blanco en la lámina, la eficiencia en el trasporte de materia desde el blanco debido a que el plasma formado es altamente direccional, su aplicabilidad a todo tipo de blancos sólidos e incluso líquidos, y la posibilidad de depósito en atmósferas húmedas o reactivas. Existen diversos artículos de revisión donde el lector interesado puede encontrar amplias referencias al respecto (5-7).

A fin de minimizar los voltajes aplicados, los materiales electroópticos de mayor interés son los que presentan contribución al primer orden, así como una buena trasparencia en el rango visible para minimizar las pérdidas ópticas. Entre ellos cabe destacar los siguientes materiales: niobato de litio, LiNbO<sub>3</sub>; niobato de potasio, KNbO<sub>3</sub>; titanato de bario, BaTiO<sub>3</sub>;  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  (BNN);  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN), KTiOPO<sub>4</sub> (KTP) y el Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (PLT). Buena parte de estos materiales a su vez presentan efectos ópticos no lineales y eventualmente pueden operar como matrices láser. A pesar de que el niobato de litio se ha convertido en el paradigma de los materiales electroópticos, su factor de calidad electroóptico, n<sup>3</sup>r/ $\varepsilon$ , es inferior al de otros de los materiales antes citados. No obstante, su popularidad se debe a la disponibilidad de muestras con tamaño y calidad adecuadas. Esta situación puede verse fácilmente alterada en los dispositivos que requieran su integración en forma de lámina delgada ya que la calidad electroóptica de la lámina depende principalmente de la pureza y cristalinidad de la fase formada así como de su grado de orientación.

Respecto a los materiales ferroeléctricos buena parte de los de mayor interés son modificaciones del PbTiO<sub>3</sub>, cuya estructura deriva de la perovsquita. En particular, las modificaciones con Zr (PZT) y con Zr y La (PLZT) han atraído una atención considerable debido a sus favorables propiedades ferroeléctricas. No obstante, las propiedades ferroeléctricas de estos materiales se degradan tras repetidos ciclos de polarización/despolarización (fenómeno que se conoce como fatigua del material). Este problema parece no estar presente en los ferroeléctricos laminares recientemente desarrollados (8), aunque la temperatura de cristalización de estos óxidos es más alta que la de las modificaciones del PbTiO<sub>3</sub>, lo que limita su incorporación en circuitos microelectrónicos.

En este trabajo enfatizaremos algunos de los mecanismos que pueden conducir a desviaciones en la composición de las láminas de materiales ferroeléctricos y electroópticos, así como la importancia de la frontera entre el electrodo y la lámina en relación a su orientación, calidad cristalina y propiedades. Se pone particular énfasis en óxidos de niobio y óxidos de titanio y plomo, así como en los substratos que presentan mayor interés desde el punto de vista de las aplicaciones,  $Pt/TiO_2/SiO_2/(100)Si$  y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# 2. MODIFICACIONES EN LA COMPOSICIÓN DE LAS LÁMINAS

Si bien una de las ventajas del depósito mediante ablación con láser radica en la congruencia entre la composición del blanco y de la fase vapor formada, diversos mecanismos pueden modificar la composición de la lámina.

i) La ablación selectiva de un elemento del blanco puede dar lugar a la modificación de su composición durante irradiaciones suficientemente largas, así como a la aparición de rugosidades en la superficie. La figura 1 presenta la superficie de un monocristal de KNbO<sub>3</sub> irradiada con un láser de KrF. La superficie evoluciona hacia la formación de conos y se produce un empobrecimiento en potasio, alcanzando la relación promedio [K]/[Nb]= 0.39. En consecuencia, el potasio es extraído más eficientemente del blanco, probablemente debido a la formación de zonas metálicas ricas en niobio y por tanto fuertemente reflectoras de luz ultravioleta. Estudios de XPS han revelado la reducción fotoinducida tanto del Nb<sup>5+</sup> como del Ti<sup>4+</sup> en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub> respectivamente (9), dando lugar a zonas oscuras, que de hecho son fácilmente apreciables tras la ablación en los blancos monocristalinos de niobatos.

Esta modificación selectiva de los blancos puede minimizarse mediante la rotación del blanco. No obstante, aún girando el blanco este efecto puede observarse en las zonas laterales correspondientes a puntos de baja intensidad del haz de láser.



Fig. 1. Morfología de la superficie de un monocristal de  $KNbO_3$  estacionario, tras la irradiación con  $1.8 \times 10^4$  pulsos de luz de 248 nm, con una densidad de potencia de  $1.5 \text{ J/cm}^2$ .

ii) La transformación de la superficie del blanco a la fase vapor ocurre en una escala de tiempos inferior al nanosegundo y la velocidad de expansión de la fase vapor, típicamente 10<sup>4</sup> m/s, permite la interacción con el pulso de luz incidente, típicamente con una duración de 20-50 ns, esta interacción trasforma la fase vapor en un plasma altamente reactivo. Durante la expansión de los plasmas producidos a partir de blancos de niobatos y titanatos se espera la formación de agregados atómicos, moléculas y agregados moleculares. Las especies presentes en el blanco sufren colisiones tanto entre ellas como con las moléculas del gas residual en la cámara de depósito, lo que da lugar a especies dispersadas tanto lateralmente como retrodispersadas. Este principio ha sido utilizado para la preparación de láminas libres de partículas, si bien en primera aproximación cabe esperar que la composición de las láminas así formadas sea fuertemente dependiente del peso atómico de los elementos involucrados.

El depósito de niobato de potasio es un buen ejemplo de la influencia de los procesos de dispersión en la composición de la lámina. Hay que hacer notar aquí la gran diferencia entre los pesos atómicos del K y del Nb. La figura 2 presenta la composición de láminas formadas sobre substratos mantenidos a temperatura ambiente en función de la presión residual de oxígeno utilizada. Las láminas formadas en substratos enfrentados al blanco, presentan sistemáticamente una composición deficiente en potasio respecto al blanco, mientras que las láminas formadas en geometría de retrodispersión aparecen ricas en potasio como cabría esperar de una retrodispersión preferente de este elemento debido a su bajo peso atómico. Al aumentar la presión de oxígeno se observa un aumento de la concentración de potasio retrodispersado hasta que la relación [K]/[Nb] alcanza un máximo. Posteriormente se observa una disminución y un mínimo próximo a la unidad a una presión de 10-1 mbar. Se ha sugerido que este decaimiento en la eficiencia de retrodispersión del potasio se debe a un mayor confinamiento del plasma y a la formación de compuestos moleculares mixtos de potasio y niobio (10). De acuerdo a estos resultados la selección de la presión de oxígeno correcta  $(pO_2=10^{-1} \text{ mbar})$  permite minimizar el efecto de la dispersión de especies en el plasma, si bien simultáneamente se reduce el ritmo de depósito.



Fig. 2. (a) Relación [K]/[Nb] promedio de láminas depositadas en substratos enfrentados a blancos monocristalinos de KNbO<sub>3</sub>. (b) Relación [K]/[Nb] promedio de láminas depositadas sobre substratos colocados en geometría de retrodispersión. En ambos casos el substrato se mantiene a temperatura ambiente.

Este mecanismo de pérdida de cationes con bajo peso atómico ha sido observado en láminas formadas a partir de blancos con diversas composiciones, K/Nb, K/Sr/Nb, Sr/Nb/Ba y Na/Nb/Ba (11) y posiblemente también influya en la composición de las láminas de niobato de litio. Por el contrario, se ha observado que la relación [Pb]/[Ti] sólo se modifica ligeramente debido a la dispersión en el plasma aún a pesar de la gran diferencia de pesos atómicos entre ambos elementos. Esta diferencia podría estar relacionada con una más eficiente formación agregados y compuestos mixtos Pb/Ti en el plasma (12).

iii) La formación de láminas cristalinas de la fase deseada se induce mediante el calentamiento del substrato a la temperatura adecuada. Dos procesos activados térmicamente pueden contribuir a la modificación de la composición de la lámina. En primer lugar, la reevaporación de elementos volátiles, como en el caso del Pb o de los metales alcalinos. En segundo lugar, puede producirse la difusión selectiva de algunos iones en el substrato, especialmente los de radio iónico pequeño.

Las figuras 3a y 3b presentan la evolución de las relaciones [Pb]/[Ti] y [K]/[Nb] durante el depósito de  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$  y KNbO<sub>3</sub> a temperaturas de substrato crecientes. Para la obtención de la fase perovsquita en los derivados del PbTiO<sub>3</sub> es necesario depositar a temperaturas superiores a 520° C a fin de evitar la presencia de fases pirocloro, que nuclean preferentemente en la región 100-500° C, así como los compuestos intermetálicos  $Pb_{5-7}$ Pt (13). Por otra parte, la cristalización del KNbO<sub>3</sub> requiere su depósito a temperaturas próximas a 650° C (14). El aumento de la temperatura del substrato por encima de un cierto umbral produce la disminución de la concentración de plomo y potasio respectivamente. El umbral de temperatura es función de la presión de oxígeno en la cámara. Aumentando la presión de oxígeno aumenta la temperatura



Fig. 3. (a) Relación [Pb]/[Ti] en láminas de  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$  depositadas sobre substratos de  $Pt/TiO_2/SiO_2/(100)Si$  a temperaturas crecientes. Se han utilizado blancos cerámicos enriquecidos en Pb un 10% en peso. (b) Relación [K]/[Nb] en láminas de KNbO\_3 depositadas sobre diversos substratos a temperaturas crecientes. Los símbolos llenos corresponden a substratos de vidrio, los vacíos a substratos de (100)MgO y  $\Delta$  a substratos de (001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A fin de compensar la pérdida de potasio, se han utilizado blancos con relación [K]/[Nb] creciente:  $\Box$ ,  $\blacksquare$ , [K]/[Nb]= 1;  $\nabla$ ,  $\nabla$ , [K]/[Nb]= 2 y  $\bigcirc$ ,  $\bullet$ , [K]/[Nb]= 3.7.

umbral para la pérdida de esos elementos. Esto parece estar relacionado con la eficiente oxidación del plomo y del potasio y con el hecho de que las temperaturas de evaporación de los óxidos de estos metales sean mayores que las correspondientes a su estado metálico.

Dado que las temperaturas de evaporación y aún de fusión de los óxidos de plomo y potasio son substancialmente mayores a las temperaturas usuales de calentamiento del substrato, la evaporación de estos elementos en atmósferas deficientes en oxígeno sugiere la formación de núcleos metálicos.

Un efecto que contribuye a la posible formación de dichos núcleos metálicos es la difusión selectiva de cationes desde la lámina al substrato. La figura 4 presenta la influencia del substrato en la composición de las láminas. A temperaturas suficientemente altas (≈ 900 °C) se observa la difusión del niobio tanto en (100)MgO como en (001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no obstante, a la temperatura de depósito de las láminas de KNbO3, 500-600 °C, la difusión del Nb en MgO ya es significativa y a temperaturas ligeramente mayores, 700 °C, el Nb se ha difundido eficientemente formando la fase mixta Mg4Nb2O9 y la contribución del K ha desaparecido del espectro de RBS mostrado en la figura 4. Esta pérdida de K se evita en buena medida utilizando substratos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , debido a que el coeficiente de difusión del Nb en este material es menor que en MgO. Como se observa en la figura 3b, esto induce un aumento de la temperatura umbral para la pérdida de potasio en las láminas depositadas sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fig. 4. Espectros de retrodisperssión de iones (RBS) de láminas de KNbO<sub>3</sub> depositadas sobre (a) (100)MgO y (b) (001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El modelo cualitativo que se deduce de estos resultados es que la difusión del niobio en el substrato induce la aparición de núcleos de potasio metálico en la lámina que se evaporan a las temperaturas necesarias para cristalizar la lámina. Conclusiones similares serían esperables para otros niobatos de metales alcalinos.

La pérdida de potasio o plomo puede minimizarse optimizando los procesos descritos anteriormente, no obstante para alcanzar la composición de lámina deseada es usual partir de blancos enriquecidos en los elementos volátiles.

# 3. CRISTALINIDAD Y EPITAXIA DE LAS LÁMINAS

Potencialmente el depósito mediante ablación con láser es capaz de producir láminas epitaxiales de la fase deseada. Este tipo de láminas se han obtenido por ejemplo en crecimientos homoepitaxiales de KNbO<sub>3</sub> sobre KTaO<sub>3</sub> (15), Bi<sub>12</sub>(Ga<sub>X</sub>Bi<sub>1-X</sub>)O<sub>19.5</sub> sobre Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> (16) o RbTiOPO<sub>4</sub> sobre KTiOPO<sub>4</sub> (17). En la práctica, la elección del substrato está determinada por factores tales como el coste o la compatibilidad con otros procesos de producción. Los tres principales tipos de substratos desde el punto de vista de las aplicaciones son el silicio, el zafiro ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y en menor medida el niobato de litio. Sobre estos substratos se obtienen heteroepitaxias con mayor o menor grado de orientación según el ajuste atómico entre la lámina y el substrato y sus coeficientes de expansión.

En aplicaciones eléctricas el Si suele recubrirse con un electrodo de platino y una capa intermedia de titanio como barrera de difusión del platino. Durante el calentamiento del substrato previo al depósito, el platino se recristaliza en mayor o menor medida en la dirección [111]. Los derivados del PbTiO<sub>2</sub> depositados sobre substratos a 550 °C cristalizan en su fase cúbica y se trasforman a fases de menor simetría durante el enfriamiento. Mediante del dopaje del PbTiO<sub>2</sub> con Ca puede controlarse el valor de la tetragonalidad cristalina (relación entre los ejes, c/a) a temperatura ambiente (18). Se ha observado (19) que las láminas de Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> preparadas por ablación con láser sobre Pt/TiO2/SiO2/(100)Si presentan menor tetragonalidad que las obtenidas por otros métodos de depósito. Además, la orientación de la lámina tras el enfriamiento presenta una distribución de orientaciones cristalinas en que el peso de la orientación con el eje ferroeléctrico perpendicular a la superficie del substrato es tanto mayor cuanto mayor es la tetragonalidad. Sobre este substrato las láminas obtenidas presentan una orientación preferente baja. El grado de orientación se mejora considerablemente depositando sobre substratos cristalinos adecuados, por ejemplo (100)MgO. En este último caso se han preparado láminas con orientación [001] muy preferente.

Al igual que en el caso anterior las características del substrato son críticas en la determinación de la orientación y epitaxia de las láminas de KNbO<sub>3</sub>. Las láminas depositadas sobre (100)MgO se orientan preferentemente en la dirección [110]. Sobre (001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparecen otras orientaciones incluyendo la [001] y la [111], mientras que sobre (001)LiNbO<sub>3</sub> las láminas de KNbO<sub>3</sub> aparecen bien orientadas en la dirección [111] (10).

## 4. APLICACIONES

Actualmente sólo se puede discutir las aplicaciones ópticas potenciales de las láminas formadas por ablación con láser debido a que estas láminas se desarrollan a nivel de laboratorio y simplemente se están demostrando sus propiedades. Buena parte de las láminas depositadas con vistas a sus aplicaciones ópticas pretenden formar guías de onda. Para ello se eligen substratos con índices de refracción menor que el esperado para la lámina. Diversos trabajos han demostrado la operatividad de las láminas depositadas por ablación con láser como guías de onda, sin embargo sólo unos pocos estiman las pérdidas ópticas. Las menores pérdidas reportadas hasta la fecha son 1 dB/cm en láminas de LiTaO<sub>3</sub> sobre (001) $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20) y en láminas de  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  sobre (001)KTP (21). Este valor es consistente con las pérdidas esperadas para rugosidades superficiales en las láminas del orden de 50-100 nm, que típicamente contribuyen en el rango 0.5-5 dB/cm al total de las pérdidas ópticas (22).

En SBN:60 se ha obtenido un valor del coeficiente electroóptico efectivo de la lámina,  $r_{33}$ = 350 pm/V (23), próximo al valor medido en monocristales,  $r_{33}$ = 420 pm/V. Se ha demostrado generación de segundo armónico en láminas preparadas por ablación con láser de KTP (24),  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (25) y KNbO<sub>3</sub> (26) entre otros y se ha realizado la primera demostración de ganancia óptica en una lámina de Nd:Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (27) así como demostraciones de fluorescencia de Nd en LiNbO<sub>3</sub> (28) y Er en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29).

La figura 5 muestra la fluorescencia del  $Nd^{3+}$  en láminas de  $LiNbO_3$  preparadas mediante ablación con láser. Una característica común de la fluorescencia en láminas preparadas por ablación con láser es que para observar la fotoluminiscencia es necesario someter las muestras a un recocido tér-



Fig. 5. (a) Espectro de excitación a 77 K de la luminiscencia del Nd<sup>3+</sup> en láminas de LiNbO<sub>3</sub> depositadas por ablación con láser.  $\lambda_{EMI}$ = 1083 nm. (b) Espectro de emisión.  $\lambda_{EXC}$ = 872 nm. La línea a trazos muestra los espectros correspondientes de la fotoluminiscencia del Nd<sup>3+</sup> en monocristales de LiNbO<sub>3</sub>.

mico y las bandas de emisión y excitación obtenidas aparecen ensanchadas con respecto a las observadas en monocristales. Esto está posiblemente relacionado con la presencia de tensiones en la lámina generadas durante el enfriamiento y al aumento del tamaño de grano de la lámina inducido por el recocido.

La mayor parte de los trabajos de depósito por ablación con láser de compuestos relacionados con PbTiO<sub>3</sub> tienen por objetivo la preparación de láminas de PbZr<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.52</sub>O<sub>3</sub> (PZT:48) para aplicaciones como condensadores y memorias ferroeléctricas permanentes integradas en circuitos microelectrónicos. En el primer caso es primordial la obtención de un valor de constante dieléctrica alto y en el segundo se requiere un valor estable de la polarización remanente conmutable superior a 1  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> para voltajes aplicados en el rango 3-5 V, siendo los tiempos de conmutación típicos de 10-100 ns. La integración microelectrónica requiere la utilización de substratos basados en silicio, principalmente Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(100)Si.

Las láminas de PZT preparadas por ablación con láser directamente sobre substratos Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(100)Si poseen típicamente alta resistividad, R=10<sup>10</sup>-10<sup>11</sup>  $\Omega$ cm, constante dieléctrica entre 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup>, polarización remanente de 10-20  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> y campos coercitivos en el rango 50-200 kV/cm (30-32). Estos valores en principio las hacen adecuadas para las aplicaciones anteriores, sin embargo tras 10<sup>6</sup> ciclos de conmutación exhiben una fatiga considerable (33). A fin de disminuir la fatiga se han desarrollado electrodos de níquel (34), iridio o electrodos híbridos que combinan Pt y óxidos conductores:  $RuO_2$  (33),  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  (33), YBaCuO/ZrO<sub>2</sub> (35). Estas combinaciones mejoran la estabilidad de las propiedades eléctricas llegando en algunos casos a  $10^{10}$  ciclos de conmutación sin deterioro aparente (36).

## 5. CONCLUSIONES

La técnica de depósito mediante ablación con láser resulta muy adecuada para la preparación de láminas delgadas de óxidos con diversos cationes en concentración variable debido principalmente a que la composición inicial del plasma formado es congruente con la composición del blanco. No obstante, diversos procesos secundarios pueden dar lugar a variaciones en la composición de la lámina. En relación con el depósito de niobatos de metales alcalinos, los procesos de dispersión en el plasma y la difusión del niobio en el substrato conducen a láminas deficientes en el metal alcalino. Por su parte, la evaporación de plomo y sus óxidos de la lámina es crítica para la formación de láminas de PbTiO<sub>3</sub> modificado. El grado de orientación de la lámina depende marcadamente de las características del substrato. Con un control minucioso de los parámetros de depósito es posible preparar láminas de alta calidad cristalina y epitaxialidad que presentan propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para algunas aplicaciones.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado bajo financiación de la CICyT a través del proyecto TIC96-1039. El autor agradece la inestimable colaboración experimental de la Dra. M. J. Martín y del Ldo. J. E. Alfonso. ◆

# **BIBLIOGRAFÍA**

- H. M. Smith and A. F. Turner. «Vacuum Deposited Thin Films using a Rubi Laser» Appl. Opt. 4. 147-148, 1965
- S. V. Gaponov, A. A. Gudkov, B. M. Luskin, V. I. Luchin and N. N. Salashchenko. «Reflection of a Laser Plasma from a Hot Shield». Sov. Tech. Phys. Lett. 5, 195-196, 1979.
- J. T. Cheung, G. Niizawa, J. Moyle, N. P. Ong, B. M. Paine and T. Vreeland Jr. «HgTe and CdTe Epitaxial Layers and HgTe-CdTe Superlattices Grown by Laser Molecular Epitaxy». J. Vac. Sci. Technol. A 4(4) 2086-2090, 1986
- H. Schwartz and H. A. Tourtellote. «Vacuum Deposition by High Energy Laser with Emphasis on Barium Titanate Films». J. Vac. Sci. Technol. 6, 373-378, 1969.
- D. B. Chrisey y G. K. Hubler, editores. «Pulsed Laser Deposition of Thin Films». John Wiley & Sons. New York 1994.
- O. Auciello. «Pulsed Laser Ablation-Deposition of Multicomponent Oxide Thin Films: Basic Laser Ablation and Deposition Processes and Influence on Film Characteristics». Cap. 9 en Handbook of Crystal Growth 3. Editado por D. T. J. Hurle. Elsevier, Amsterdam1994.
- J. Mazumder, O. Conde, R. Villar and W. Steen. «Laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition». Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series E: Applied Sciences vol 307, Londres 1996
- C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott. «Fatigue-free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes». Nature 374, 627-629, 1995.
- T. Le Mercier, J. M. Mariot, F. Goubard, M. Quarton, M. F. Fontaine and C.F. Hague. «Structural and Chemical Transformations Induced by Laser Impact on TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>». J. Phys. Chem. Sol. 58 (4), 679-684, 1997.
- M. J. Martín, J. E. Alfonso, J. Mendiola, C. Zaldo, D. S. Gill, R. W. Eason and P. J. Chandler. «Pulsed Laser Deposition of KNbO<sub>3</sub> Thin Films». J. Mat. Res. 12, 2699-2706, 1997.

- M. J. Martín. Tesis doctoral «Depósito de Láminas Delgadas de Titanatos de Plomo y Niobatos por Ablación con Láser». Universidad Autónoma de Madrid. 1996.
- S. Amoruso, V. Berardi, A. Dente, N. Spinelli, M. Armenate, R. Velotta, F. Fuso, M. Allegrini and E. Arimondo. «Laser Ablation of Pb(Ti<sub>0.48</sub>Zr<sub>0.52</sub>)O<sub>3</sub> Target: Characterization and Evolution of Charged Species». J. Appl. Phys. 78(1) 494-504, 1995.
- S. Chen and I. Chen. «Temperature-time Texture Transition of Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> Thin films: II, Heat Treatment and Compositional Effects». J. Am. Ceram. Soc. 77(9) 2337-2344, 1994.
- C. Zaldo, D. S. Gill, R. W. Eason, J. Mendiola and P.J. Chandler. «Growth of KNbO<sub>3</sub> Thin Films on MgO by Pulsed Laser Deposition». Appl. Phys. Lett. 65(4) 502-504, 1994.
- H. M. Christen, L. A. Boatner, J. D. Budai, M. F. Chisholm, L. E. Géa, P. J. Merrero and D. P. Norton. «The Growth and Properties of Epitaxial KNbO<sub>3</sub> Thin Films and KNbO<sub>3</sub>/KTaO<sub>3</sub> Superlattices». Appl. Phys. Lett. 68(11) 1488-1490, 1996.
- J. E. Alfonso, M. J. Martín, J. Mendiola, A. Ruiz, C. Zaldo, M.F. da Silva and J. C. Soares. «Bi<sub>12</sub>(Ga<sub>2</sub>Bi<sub>1-x</sub>)O<sub>19.5</sub> Optical Waveguides Grown by Pulsed Laser Deposition». J. Appl. Phys. 79(11) 8210-8215, 1996.
- Z. G. Liu, J. M. Liu, N. B. Ming, J. Y. Wang, Y. G. Liu and M. H. Jiang. «Epitaxial Growth of RbTiOPO<sub>4</sub> Films on KTiOPO<sub>4</sub> Substrates by Excimer Laser Ablation Technique». J. Appl. Phys. 76(12) 8215-8217, 1994.
- 18 J. Mendiola, B. Jiménez, C. Alemany, L. Pardo and L. del Olmo. «Influence of Calcium on the Ferroelectricity of Modified Lead Titanate Ceramics». Ferroelectrics 94, 183-188, 1989.
- 19 M. J. Martín, J. Mendiola and C. Zaldo. «Influence of Deposition Parameters and Substrate on the Quality of Pulsed Laser Deposited Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Ferroelectric Films». J. Am. Cer. Soc. en prensa.
- J. A. Agostinelli, G. H. Braunstein and T. N. Blanton. «Epitaxial LiTaO<sub>3</sub> Thin Films by Pulsed Laser Deposition». Appl. Phys. Lett. 63(2) 123-125 1993.
- 21. J. M. Liu, S. N. Zhu, Z. G. Liu, Y. Y. Zhu, Z. C. Wu and N. B. Ming. «Excimer Laser Ablating Preparation of Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> Optical Waveguiding Films on (001) KTiOPO<sub>4</sub> Substrates». Sol. St. Comm. 93(6) 479-482, 1995.
- 22. R. C. Hunsperger. «Integrated Optics: Theory and Technology». Springer-Verlag, Berlín 1984.
- D. Trivedi, P. Tayebati y M. Tabat. «Measurement of Large Electro-optic Coefficients in Thin Films of Strontium Barium Niobate (Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)». Appl. Phys. Lett. 68(23) 3227-3229, 1996.
- 24. P. M. Lundquist, H. Zhou, D. N. Hahn, J. B. Ketterson, G. K. Wong, M. E. Hagerman, K. R. Poeppelmeir, H. C. Ong, F. Xiong and R. P. H. Chang.

«Potassium Titanyl Phosphate Thin Films on Fused Quartz for Optical Waveguide Applications». Appl. Phys. Lett. 66(19) 2469-2471, 1995.

- 25. R. F. Xiao, L. C. Ng, P. Yu and G. K. L. Wong. «Preparation of Crystalline Beta Barium Borate ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Thin Films by Pulsed Laser Deposition». Appl. Phys. Lett. 67(3) 305-307, 1995.
- 26. V. Gopalan and R. Raj. «Domain Structure and Phase Transitions in Epitaxial KNbO<sub>3</sub> Thin Films Studied by in Situ Second Harmonic Generation Measurements». Appl. Phys. Lett. 68(10) 1323-1325, 1996.
- 27. D. S. Gill, A. A. Anderson, R. W. Eason, T. J. Warburton and D. P. Shepherd. «Laser Operation of an Nd:Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Thin Film Optical Waveguide Fabricated by Pulsed Laser Deposition». Appl. Phys. Lett. 69 (1) 10-12, 1996.
- J. E. Alfonso, M. J. Martín and C. Zaldo. «Photoluminescence of Nd-doped LiNbO<sub>3</sub> Films Prepared by Pulsed Laser Deposition». Appl. Phys. Lett. en prensa.
- R. Serna and C. N. Afonso. «In Situ Growth of Optically Active Erbium Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films by Pulsed Laser Deposition». Appl. Phys. Lett. 69(11) 1541-1543, 1996.
- D. Roy, S. B. Krupanidhi and J. P. Dougherty. «Excimer Laser Ablated Lead Zirconate Titanate Thin Films». J. Appl. Phys. 69(11) 7930-7932, 1991.
- D. Roy, S. B. Krupanidhi and J. P. Dougherty. «Excimer Laser Ablation of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films with Low Pressure Direct-current Glow Discharge» J. Vac. Sci. Technol A 10(4) 1827-1831, 1992.
- H. Kidoh, T. Ogawa, H. Yashima, A. Morimoto and T. Shimizu. "Preparation of Pb(Zr,Ti) Films on Si Substrate by Laser Ablation". Jpn. J. Appl. Phys. 31(9B) 2965-2967.
- O. Auciello, K. D. Gifford, D. J. Lichtenwalner, R. Dat, H. N. Al-shareef, K. R. Bellur and A. I. Kingon. «A Review of Composition-structure-property Relationships for PZT-based Heterostructure Capacitors». Int. Ferroelec. 6, 173-187, 1995.
- A. Morimoto, Y. Yamanaka and T. Shimizu. "Fatigue Behaviour in Lead-Zirconate-Titanate Thin-Film Capacitors Prepared by Pulsed Laser Ablation on Ni-Alloy Electrodes». Jpn. J. Appl. Phys. 34, 4108-4113, 1995.
- 35. R. Ramesh, W. K. Chan, B. Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidas, D. F. Fork, J. Lee and A. Safari. «Fatigue and Retention in Ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-Ba-Cu-O Heterostructures». Appl. Phys. Lett. 61, 1537-1539, 1992.
- 36. R. Dat, D. J. Lichtenwalner, O. Auciello and A. I. Kingon. «Polycrystalline La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/ PbZr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub>/La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> Ferroelectric Capacitors on Platinized Silicon with no Polarization Fatigue». Appl. Phys. Lett. 64(20), 2673-2675, 1994.