BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
ARTICULO

Piroelectricidad en láminas delgadas de titanato de plomo

R. JIMÉNEZ, P. RAMOS, M.L. CALZADA Y J. MENDIOLA
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Cantoblanco 28049 Madrid

En este trabajo se propone un método no perturvativo para seguir el estado de polarización (envejecimiento) de un material ferroeléctrico. El método se basa en la variación del coeficiente piroeléctrico con el estado de polarización del material. La elevada respuesta piroeléctrica de las láminas delgadas ferroeléctricas de $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ hacen de ellas los candidatos idóneos para probar el método. Se comprueba que el coeficiente piroeléctrico sigue la misma ley de envejecimiento que la polarización ferroeléctrica, demostrándose la bondad del método.

Palabras clave: Ferroeléctricos, piroelectricidad, envejecimiento, películas delgadas

Pyroelectrocity in lead titanate thin films

In order to follow the polarization state (ageing) of a ferroelectric material, a non perturvative method is proposed in this work. The method is based in change of the pyroelectric coefficient with the polarization state of the material. $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$ ferroelectric thin films have been used to test the method because of their high pyroelectric response. It is found that the pyroelectric coefficient follows the same ageing law than the ferrolectric polarization probing the goodness of the method.

Keywords: Ferroelectrics, Pyroelectricity, ageing, Thin films.

1. INTRODUCCIÓN

El interés por la detección de la radiación infrarroja y la formación de imágenes térmicas son temas de actualidad y de dedicación creciente en la investigación de materiales de interés tecnológico. En este sentido, el carácter piroeléctrico de los materiales ferroeléctricos suscitó su interés en los primeros años de la década de los 60, proponiéndolos como materiales alternativos para su uso en detectores de infrarrojos en competencia con los semiconductores (1,2). La principal ventaja que se aducía en su favor era la posibilidad de operar sin necesidad de enfriar el dispositivo, contrariamente a lo necesario en los detectores fotónicos que debían enfriarse por debajo de los 100 K para reducir el ruido térmico.

Los detectores piroeléctricos se basan en la medida de la carga eléctrica liberada al variar la polarización eléctrica del material, debido a un cambio en la temperatura, de acuerdo con la expresión $I = S \cdot p \cdot (dT/dt)$, donde S es el área del condensador, p el coeficiente piroeléctrico y dT/dt la velocidad de caldeo del material. Por lo tanto, los detectores piroeléctricos pueden trabajar a baja temperatura y en un amplio rango del espectro de infrarrojos, con una respuesta lineal (3).

Recientemente ha aumentado la competitividad en el campo de los materiales ferroeléctricos debido a la necesidad de integración de los detectores, empleando las técnicas de integración de circuitos. Esto ha supuesto un notable incremento en la investigación sobre materiales ferroeléctricos en forma de lámina delgada, debido a sus potenciales posibilidades en relación a los dispositivos semiconductores, formadores de imágenes I.R., memorias no volátiles, unido al menor costo de fabricación (4).

Debido a que los materiales piroeléctricos en forma de láminas delgadas presentan grandes posibilidades de empleo en dispositivos de detección de radiación infrarroja, la selección del material es un tema prioritario. En este sentido, se ha visto la conveniencia de desacoplar la relación p/ε entre el coeficiente piroeléctrico y la permitividad (5) y en cualquier caso, mejorar la figura de mérito dada por la expresión $M = p/[C(\varepsilon_0\varepsilon' tg(\delta))^{1/2}]$, donde C es el calor específico, ε_0 y ε' son las permitividades del vacío y del material y $tg(\delta)$ la tangente del ángulo de pérdidas. Ahora bien, puesto que las láminas ferroeléctricas no se suelen conseguir orientadas según el eje polar, es necesario someterlas a un proceso de polarización eléctrica, para que muestren un carácter piroeléctrico apreciable durante un tiempo suficientemente largo (bajo envejecimiento). De aquí la conveniencia de disponer de un método para evaluar el estado de polarización conseguido y su variación temporal o envejecimiento después del proceso de polarización.

La medida de la polarización P se puede realizar mediante la obtención del diagrama polarización- temperatura (P-T) que es, obviamente, un método destructivo o mediante el trazado de ciclos de histéresis P-E, que es un método perturvativo, debido a los necesarios procesos de conmutación que implica. En el presente trabajo, se propone una técnica alter-

nativa que consiste en la medida del coeficiente piroeléctrico mediante un método dinámico. Dicho proceso se basa en considerar que dP/dT a una determinada temperatura, varía con el grado de polarización de la lámina. De este modo, se puede hacer un seguimiento tanto del proceso de polarización como del envejecimiento producido.

El presente trabajo se ha realizado sobre láminas delgadas de titanato de plomo modificado con calcio, puesto que es uno de los materiales más idóneos para su empleo en detectores de infrarrojos.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se han obtenido láminas delgadas de titanato de plomo modificado con Ca, de composición nominal $Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO_3$, a partir de soluciones precursoras que se sintetizaron siguiendo el método sol-gel descrito con anterioridad (6). Dichas disoluciones se depositan por centrifugación en substratos de (100)Si oxidados espontáneamente, sobre los que se han depositado previamente una lámina de 50 nm de TiO_2 y otra de Pt de 150 nm que sirve de electrodo inferior, figura 1. Las películas depositadas se secan a 350° C y se las somete a un posterior tratamiento térmico de 650° C para producir su cristalización. El espesor de las láminas se ha medido con un perfilómetro Taylor-Hobson modelo Form Talysurf 50, con una precisión del 10 %. Su composición y estructura se controló mediante difracción de rayos X a ángulo rasante (GIXRD), empleando un difractómetro Siemens D500 con θ - 2θ desacoplado, una rendija Soller de 0.4° y un monocromador plano de LiF, para conseguir geometría Bragg asimétrica de haces paralelos. Sobre la muestra se han depositado por pulverización catódica una distribución de electrodos circulares de Pt de 0.5 mm de diámetro, figura 1.

Las medidas piroeléctricas se han realizado siguiendo un método dinámico (7), consistente en someter a la muestra a una onda térmica triangular y medir la corriente generada de origen piroeléctrico que describe una onda cuadrada. El esquema experimental se muestra en la figura 2.

Con objeto de comparar los valores de los coeficientes piroeléctricos con los de la polarización espontánea, se han medido los valores de P por el método de la integración de las corrientes de conmutación, tras los procesos de polarización con campos crecientes, según se describe en una publicación anterior (8), y cuyo esquema experimental se representa en la figura 3a.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Las láminas obtenidas presentan únicamente la fase perosquita, de textura policristalina, con 200 nm de tamaño de grano y un espesor medio de 400 nm. Las corrientes de conmutación se han medido empleando pulsos de amplitud crecientes de 1 a 7 V. De acuerdo con el esquema de la figura 3b, tras la aplicación de los pulsos de polarización, se miden las corrientes correspondientes a los pulsos de lectura P_1 y P_2, según se indican de modo esquemático en la misma figura (3c). La primera curva corresponde a la corriente de polarización total del material $i_t(t) = \delta(\varepsilon E+P) / \delta t$ y la segunda a la de no conmutación $i_{ns}(t)= \delta(\varepsilon E) / \delta t$; la diferencia entre las dos curvas nos proporciona la verdadera corriente conmutada, y por integración se puede obtener la polarización eléctrica

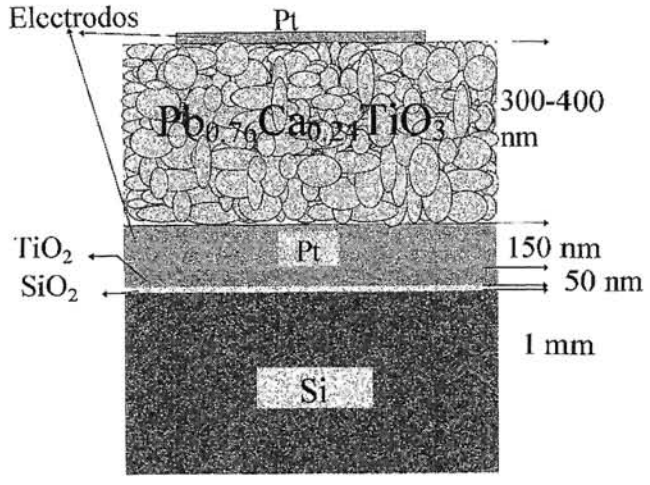

Fig. 1. *Representación esquemática del corte transversal de una muestra multicapa, en la que se pueden apreciar los espesores de cada capa y la disposición de los electrodos superiores.*

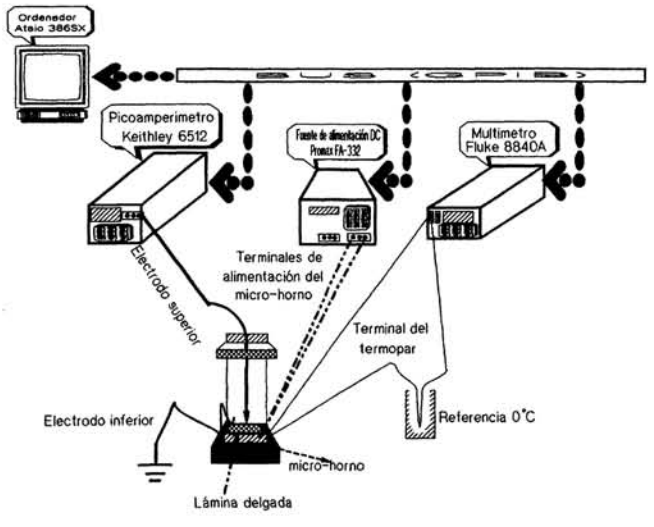

Fig. 2. *Esquema experimental de las medidas piroeléctricas .*

P=2AP, siendo P la polarización púramente ferroeléctrica.

El coeficiente piroeléctrico se ha calculado después de cada uno de los procesos de polarización a partir de las corrientes piroeléctricas obtenidas aplicando una onda térmica triangular de ± 1.5°C de amplitud y una frecuencia nominal de 3°C/min, figura 4. Puesto que la velocidad de caldeo aplicado es constante, la respuesta en corriente piroeléctrica es igualmente constante, lo que permite deducir fácilmente, como se presenta en la figura 4, los valores de $p = j(\Delta T/\Delta t)^{-1}$, donde j es la densidad de corriente medida. Los resultados de las medidas de P y p se han representado en la figura 5 en la que se aprecia un comportamiento muy parecido de ambas frente al campo de polarización.

Es sabido que un material policristalino de estructura tetragonal, como el estudiado en el presente trabajo, adquiere un grado de polarización que depende del proceso de polarización empleado (valor del campo eléctrico, tiempo de aplicación del mismo y de la temperatura utilizada), no pudiendo superarse un valor límite fijado por la simetría del material, y

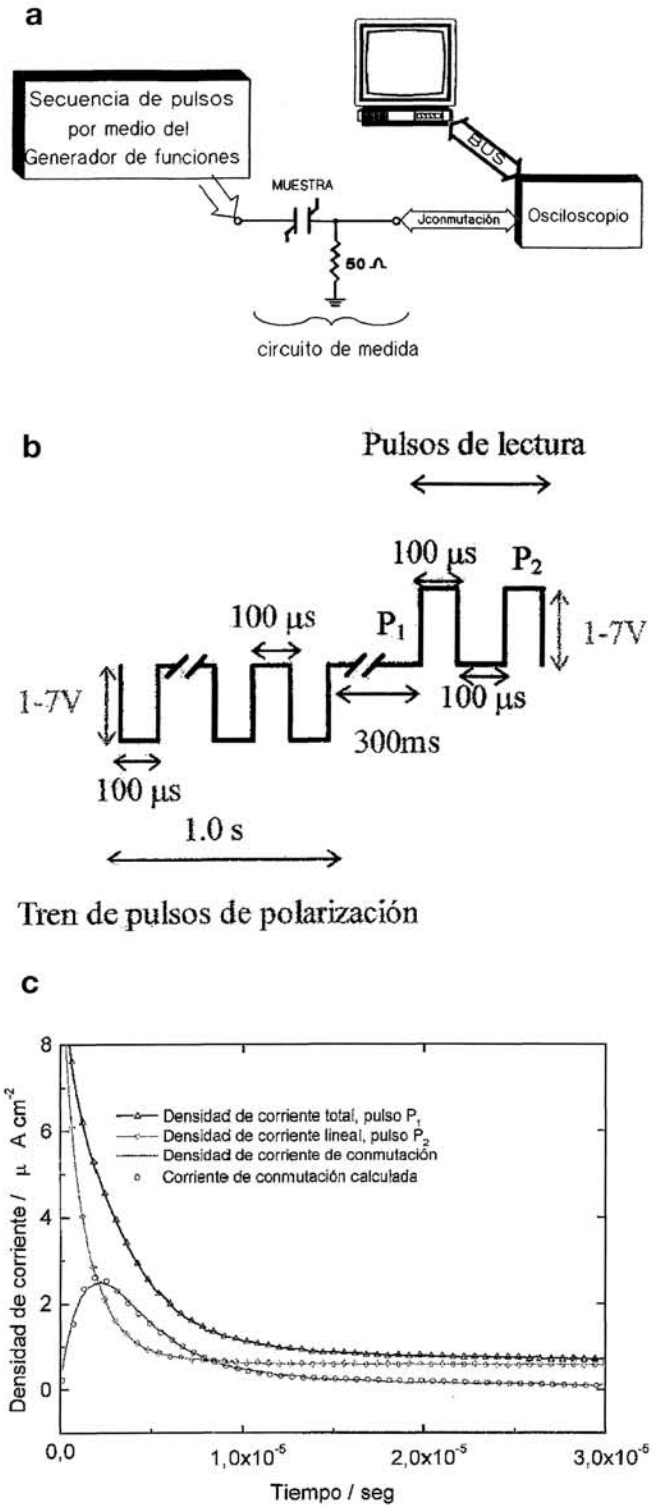

Fig. 3. *a) Esquema experimental de las medidas de las corrientes de conmutación. b) Señal eléctrica aplicada a la muestra para el estudio de las corrientes de conmutación. c) Densidades de corriente total, la debida al condensador y de conmutación ferroeléctrica medidas para una lámina de PTCa polarizada con 7V.*

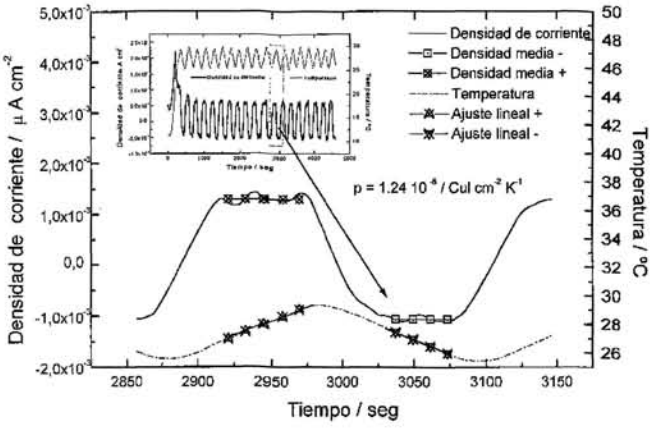

Fig. 4. *Respuesta piroeléctrica a la aplicación de una onda triangular de temperatura. Descripción del método de obtención del coeficiente piroeléctrico en un ciclo de temperatura.*

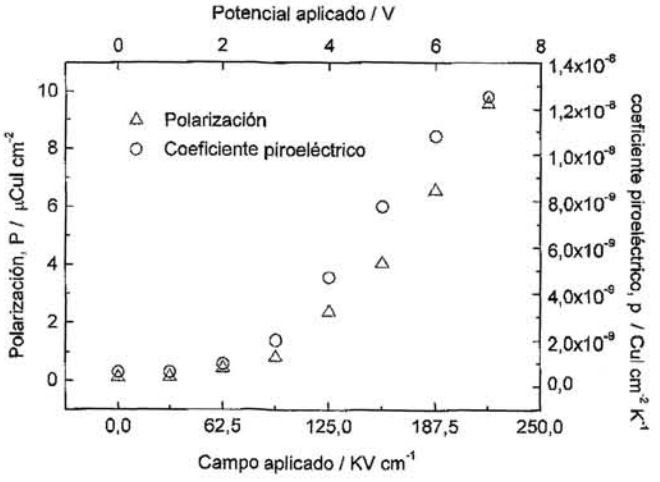

Fig. 5. *Variación de la polarización espontánea P y del coeficiente piroeléctrico p, en función del campo de polarización aplicado E.*

la existencia de paredes de dominio 90º y 180º, dentro de los granos cristalinos (9); además, a partir de un cierto valor del campo eléctrico aplicado, inferior al coercitivo, se puede conseguir un estado de polarización parcial permanente, debido a que hay conmutación de dominios ferroeléctricos, lo que explica que para pequeños valores de E exista una polarización remanente, figura 5. Por otro lado, puesto que el carácter de la transición para este material en forma cerámica suele ser de carácter difuso y más próximo a una transición de segundo orden, se puede emplear la expresión de P en función de T de la teoría termodinámica, lejos de la transición (10)

$$P_S = \pm[A[\{1 - B(T-T_0)\}^{1/2} - 1]]^{1/2}$$

en la que para simplificar, se han tomado como parámetros $A = \gamma(2\delta)^{-1}$ y $B = 4\delta\beta\gamma^2$, siendo γ y δ coeficientes de la expansión en serie de la energía libre en función de P. β está relacionado con α, el primer coeficiente de la expansión, mediante la teoría de Devonshire: $\alpha = \beta\,(T-T_0)$, estando a su vez relacionado con el coeficiente de Curie C_c mediante: $\beta = 4\pi/C_c$. Considerando que β es el mismo para todos los estados de P y que δ afecta muy poco, solo queda el coeficiente γ, de modo que tomando $A = \gamma$, $B = \gamma^2$ y $T_0 = 300°$ C, podemos generar la familia de curvas P-T de la figura 6a, que da una

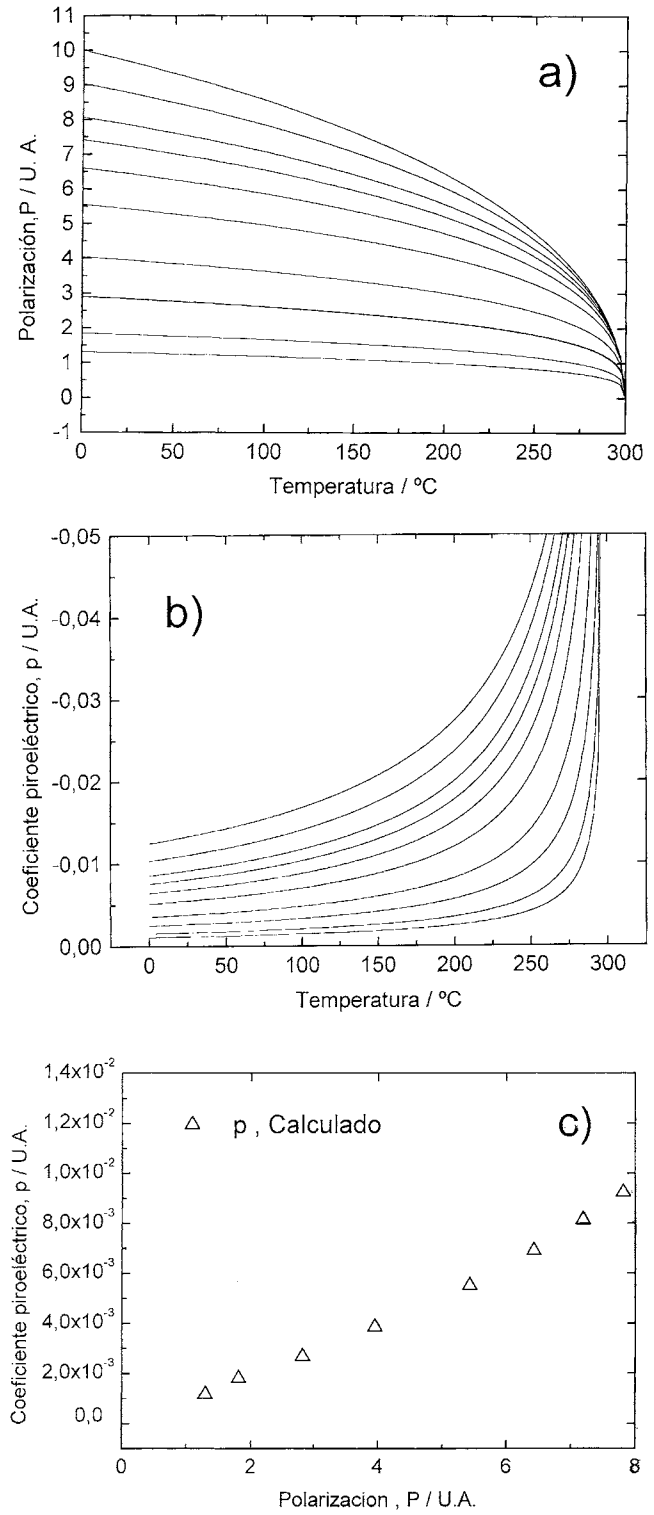

Fig. 6. *a) Variación de P con T siguiendo el modelo termodinámico de una transición ferro- paraeléctrico de segundo orden. b) Variación de p con T para el mismo modelo. c) Variación de p con P a la temperatura de 27.5°C.*

imagen cualitativa de la variación de P con la temperatura, para distintos estados de polarización. Suponemos que la temperatura de transición T_0 (P = 0), debe ser la misma para todos los grados de polarización, ya que solo varían A y B, por lo que las pendientes p = dP/dT (coeficiente piroeléctrico, figura 6b) a una misma temperatura, la de medida, deben

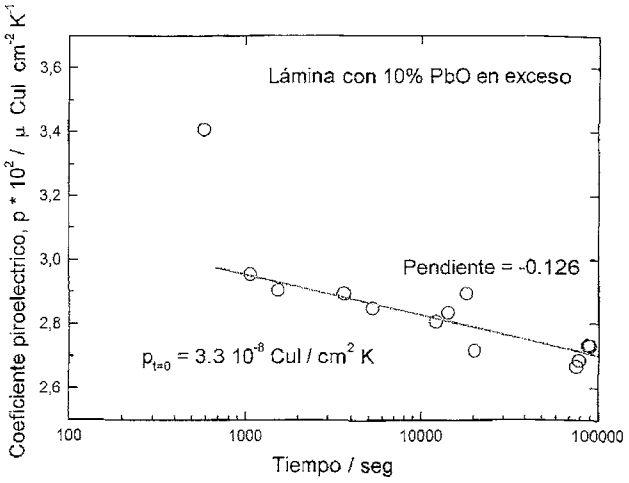

Fig. 7. *Envejecimiento. Variacion temporal del coeficiente piroeléctrico, desde la polarización de la muestra*

variar con el estado de P según se muestra en la figura 6c. Se puede apreciar, el aumento del coeficiente con el aumento del estado de polarización recordando, dentro de las aproximaciones efectuadas, el comportamiento del coeficiente piroeléctrico medido en función del campo de polarización de la muestra aplicado, figura 5. Ésto nos indica la validez del método.

En la figura 7 se han representado los valores del coeficiente piroeléctrico de una muestra obtenida por el método descrito con un 10% en exceso de PbO en la solución precursora, tras haber sido polarizada con 8V mediante un tren de pulsos (figura 4 a) y dejar transcurrir tiempos crecientes antes de la medida. Considerando que el método de la medidas piroeléctrica no permite valores fiables para tiempos cortos (< 10 minutos) después de la polarización, se pone de manifiesto que la variación temporal de p sigue una ley logarítmica del tipo $\Delta p/p = A+B\ln t$, que recuerda la ley temporal o envejecimiento del estado de polarización de una cerámica ferroeléctrica (11), lo cual confirma la aplicabilidad del método como alternativa para la caracterización de láminas ferroeléctricas.

4. CONCLUSIONES

El método dinámico de medidas piroeléctricas puede ser un método alternativo para evaluar el estado de polarización de una lámina delgada, donde los métodos tradicionales de medida de polarización no son viables, como la obtención de diagramas P-T, que es destructivo o el trazado de ciclos de histéresis, que puede resultar perturvativo. Se comprueba que se puede aplicar para conocer el grado de envejecimiento de una lámina polarizada, pues sigue la ley general tradicional.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICyT, mediante el proyecto MAT95-0110 y reconocido como de interés dentro del programa de la UE Action COST514. ◆

BIBLIOGRAFÍA

1. R.W. Whatmore, A. Patel, N.M. Sorrocks and F.W. Aiger," Ferroelectric Materials for thermal IR sensors-state of the art and properties", Ferroelectrics , **104**, 269- 283 (1990).
2. R. Watton, "Ferroelectric materials and devices in infrared detection and imaging", Ferroelectrics, **91**, 87-108 (1989).
3. J. Mendiola, N. Denisenko, B. Jimenez, C. Alemany and E. Maurer,"Análisis de un detector piroeléctrico de radiación infrarroja", Mundo Electrónico **24**,61-66. (1982).
4. R. Watton, "Ferroelectric materials and IR bolometer arrays: from hybrid arrays towards integration", Integrated Ferroelectrics **4**, 175-186 (1994).
5. J.Mendiola, C. Alemany and J. De Frutos " Improvement of lead titanate ceramic for infrared detectors", Sensors and Actuators A, **37-38**, 516-518 (1993).
6. R. Sirera, M.L. Calzada, F. Carmona, B. Jimenez, " Ferroelectric thin films of calcium modified lead titanate by sol-gel processing", J. Mat. Sci. Letters, **13**, 1804-1805 (1994)
7. A.G. Chynoweth, "Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate", J. Appl. Phys. **27**, 78-84 (1956).
8. P. Ramos, J. Mendiola, " Polarización eléctrica de láminas delgadas de $PbTiO_3$ modificado", Bol. Ceram. y Vidrio **34**, 341-346 (1995).
9. H. G. Baerwald, Phys. Rev., **105** (1957) 480, citado en D. Berlincourt and H.H.Krueger, " Domain process in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics", J. Appl. Phys. (1959) 1804.
10. E. Fatuzzo and W.J. Mertz. "Ferroelectricity", North- Holland. Amsterdam (1967) p 137.
11. C. Alemany, B. Jimenez, J. Mendiola y E. Maurer, "Ageing of $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ferroelectric ceramics and the space charge arising on hot poling", J. Mat Sci. **19**,2555-2560 (1984).

◆◆◆