



Fabricación y Caracterización Eléctrica y Estructural de Películas Delgadas de BiFeO₃

J. Zapata¹, J. M. Caicedo¹, W. Lopera¹, M. E. Gómez¹, F. Cuellar³, P. Prieto^{1,2}

¹Departamento de Física, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

²Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Cle 13 No. 100 – 00, Cali, Colombia

³Programa de Física, Universidad del Quindío, A.A. 460, Armenia, Colombia

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 3 de Mar. 2008; Publicado en línea 15 de Abr. 2008

Resumen

Medidas del coeficiente magnetoeléctrico de muestras en bloque de BiFeO₃ (BFO) confirman el acople entre la polarización magnética y la eléctrica (efecto magnetoeléctrico). Nosotros preparamos un blanco del óxido BFO por el método de reacción de estado sólido. Películas delgadas de BFO fueron crecidas sobre sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si a una presión de trabajo de $4 \cdot 10^{-1}$ mbar y temperaturas de sustrato entre 400 y 600°C usando una técnica de pulverización catódica asistida por radio frecuencia y campo magnético (RF magnetron sputtering). Las propiedades estructurales y morfológicas fueron estudiadas por XRD y AFM respectivamente. Medidas de histéresis ferroeléctrica también fueron realizadas con el propósito de confirmar el carácter ferroeléctrico de las películas. Estudios del coeficiente magnetoeléctrico en película delgada están en proceso con el fin de comparar con el material en bloque

Palabras claves: materiales magnetoeléctricos, películas delgadas, ferroelectricidad.

Abstract

Magnetoelectric coefficient measurements on bulk samples of BiFeO₃ (BFO) confirm the coupling between the magnetic and electrical polarization (the magnetoelectric effect). We prepared a target of BFO oxide for the solid-state reaction method. BFO thin films were grown on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates at a working pressure of $4 \cdot 10^{-1}$ mbar and temperatures between 400 and 600 °C by an rf magnetron sputtering technique. The structural and morphological properties of the films were studied by XRD and AFM respectively. Measures of ferroelectric hysteresis loops also were accomplished in order to confirm the ferroelectric character of the films. Studies of the magnetoelectric coefficient in thin film are under way with the aim of comparing with the material in bulk.

Key Words: magnetoelectric materials, thin films, ferroelectricity.

© 2008 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Existen muy pocos materiales que exhiben múltiples propiedades funcionales; una de estas clases de materiales son los llamados multiferroicos [1]. Los multiferroicos son interesantes porque exhiben simultáneamente polarización ferromagnética y ferroeléctrica y un acople entre ellas. Debido al acople de red no trivial entre los dominios magnéticos y eléctricos (efecto magnetoeléctrico) [2,3] la polarización magnética puede ser cambiada aplicando un campo

eléctrico; así como la polarización ferroeléctrica puede ser cambiada aplicando un campo magnético. Como consecuencia, los multiferroicos ofrecen conceptos físicos interesantes y aplicaciones a nuevos dispositivos, lo cual ha vuelto a despertar el interés de los investigadores sobre estos materiales.

El BiFeO₃ (BFO) es uno de los pocos multiferroicos que existen. Este óxido posee una estructura perovskita romboedrica distorsionada ($a=b=c=5.63 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=59.4^\circ$) a tem-

peratura ambiente, con un grupo espacial R3c [4] y fases antiferromagnética y ferroeléctrica con relativamente altas temperaturas de Curie ($T_C \sim 1100$ K) y Néel ($T_N \sim 673$ K) respectivamente.

En el presente trabajo, se han preparado y caracterizado películas delgadas de BFO sobre sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si usando una técnica de magnetron sputtering RF, investigando los efectos de la temperatura del sustrato sobre la, estructura, morfología y propiedades ferroeléctricas de las muestras.

1. Detalles Experimentales

Muestras en bloque de BFO fueron preparadas por el método de reacción de estado sólido. Se utilizaron como precursores Bi₂O₃ (de pureza 99.999%) y Fe₂O₃ (de pureza 99.99%), los cuales se pesaron y mezclaron en un mortero de ágata en proporciones estequiométricas apropiadas (razón molar 1:1) por alrededor de dos horas. Las muestras fueron calcinadas a 650°C por 1 hora en un crisol de alúmina. El material calcinado fue nuevamente macerado y sinterizado a 810°C por tres horas [5]. La presencia de una fase menor del óxido de bismuto (Bi₂O_{2.75}) fue detectada en el patrón de rayos-x (XRD) además de la fase dominante de BFO. También se detectaron fases a nivel de traza de (Bi₂₄Fe₂O₂₉) y (Bi₂₅Fe₄₀) [6].

Nosotros hemos ya realizado medidas del coeficiente magnetoeléctrico (ME) en estas muestras en bloque, y nos confirman el acople entre la polarización magnética y eléctrica (efecto magnetoeléctrico) (ver Fig. 1 y Fig. 2) [6].

Las películas delgadas de BFO fueron crecidas usando una técnica de Magnetron Sputtering RF, a diferentes temperaturas de sustrato (ver parámetros de deposición en Tabla 1). La estructura y cristalinidad de las películas fueron estudiadas por XRD. La morfología de la superficie fue medida por microscopía de fuerza atómica (AFM). La caracterización eléctrica se realizó con medidas de polarización-campo eléctrico (*P-E*) usando un sistema de pruebas ferroeléctricas RT66A de la Radiant Technologies.

2. Resultados y Discusión

En la Fig. 3 se pueden observar los patrones de XRD de las películas de BFO crecidas sobre los sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si a diferentes temperaturas. Las películas consisten de una fase simple con estructura tipo perovskita para la temperatura de sustrato de 600 °C. Sin embargo picos adicionales aparecen (*), y pueden ser atribuidos a Bi₂O₃, formado debido a un exceso de Bi o a la presencia de esta fase en el blanco cerámico de BFO.

Cuando la temperatura del sustrato aumenta desde 400 °C hasta 600 °C, la cristalinidad de las películas aumenta. Esto

indica que la cristalinidad de las películas de BFO es afectada considerablemente por la temperatura de deposición.

La morfología de la superficie fue analizada por AFM. Las imágenes de BFO para las diferentes temperaturas son mostradas en la Fig. 4. Podemos observar que las películas

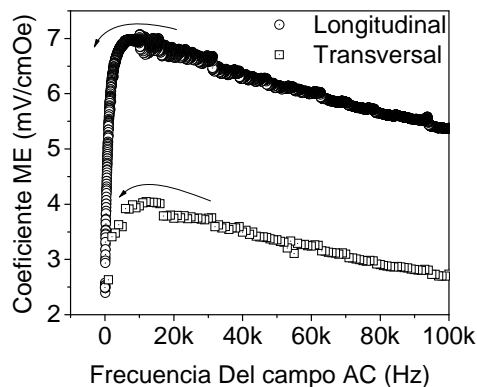


Fig.1 Coeficiente ME longitudinal y transversal en función de la frecuencia de un campo magnético ac con un campo magnético dc-bias $H = 120$ Oe. medidas realizadas a temperatura ambiente [6]

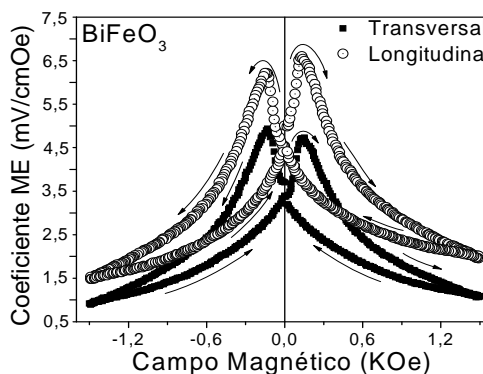


Fig.2 Coeficiente ME dependiente del campo dc-bias para una frecuencia de campo magnético ac de 7 kHz a temperatura ambiente. Las flechas indican el incremento o disminución del campo dc aplicado [6]

Tabla 1 Parámetros de deposición

Blanco	BFO (1 pulg. de diámetro)
Presión de trabajo (O ₂)	4×10^{-1} mbar
Distancia Blanco-Sustrato	30 mm
Tiempo de Deposición	150 min
Espesor de las películas	750 nm
Potencia RF Aplicada	60 Watt
Sustrato	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
Temperatura Sustrato	400°C, 500 °C, 600°C

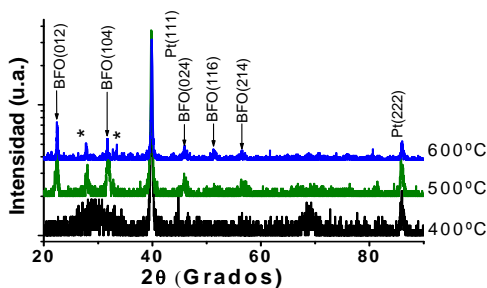


Fig.3 Patrón de difracción de rayos X de películas de BFO. Nótese la influencia de la temperatura del sustrato sobre la cristalinidad de las películas

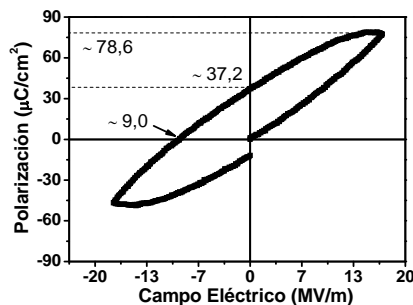


Fig. 5 Ciclo de histéresis ferroeléctrica medida en una película de BFO crecida a 600°C.

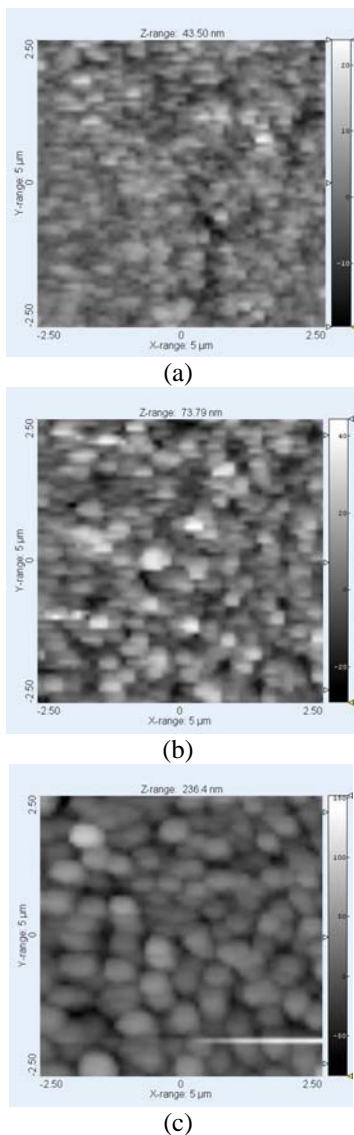


Fig. 4 Imágenes de AFM (5x5 µm) de películas de BFO crecidas a diferentes temperaturas de sustrato. (a) $T_s=400$ °C y $\sigma=8.5 \pm 0.1$ nm. (b) $T_s=500$ °C y $\sigma=4.0 \pm 0.1$ nm. (c) $T_s=600$ °C y $\sigma=3.0 \pm 0.1$ nm.

tienen una morfología densa, una superficie continua y una microestructura de grano fina y sin grietas. De las imágenes se deduce que la rugosidad de la superficie y el tamaño de grano de las películas de BFO dependen fuertemente con la temperatura de deposición.

Medidas ferroeléctricas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente sobre capacitores construidos utilizando una geometría plana. El platino fue utilizado como electrodo inferior mientras que la parte superior fue recubierta con plata mediante evaporación térmica. Valores de polarización remanente y campo eléctrico coercitivo fueron determinados con ayuda del sistema RT66A para medidas ferroeléctricas (Fig. 5). Sólo se encontró respuesta ferroeléctrica en las películas crecidas a 600°C, sin embargo, no se logró la saturación de las muestras debido tal vez al espesor de las mismas y a las restricciones del sistema de medida. Experimentos están en progreso para disminuir el espesor de las muestras, reducir su conductividad y poder determinar el coeficiente magnetoeléctrico en película delgada.

3. Conclusiones

En resumen, películas delgadas de BFO han sido crecidas satisfactoriamente, encontrando una temperatura óptima del sustrato para la deposición de 600 °C. La morfología de la superficie es mejorada cuando la temperatura del sustrato aumenta. La polarización como función del campo eléctrico en estructuras capacitivas basadas en nuestras películas de BFO muestran un comportamiento histerético con un campo coercitivo de 9.0×10^6 V/m y una polarización remanente de $37.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Agradecimientos:

Este trabajo fue soportado parcialmente por COLCIENCIAS a través del proyecto de investigación 1106-05-17612, CT-239-2005 y la Universidad del Valle, a través del proyecto No. 7681. Nosotros Agradecemos al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM su soporte para el desarrollo de este programa y al Departamento de Física

Aplicada III, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid

Referencias

- [1] H. Schmid, *Ferroelectrics*, **162**, 317-338, (1994).
- [2] M. Fiebig, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, R123, (2005).
- [3] Y. F. Popov, A. K. Zvezdin, G. P. Vorob'ev, A. M. Kadomtseva, V. A. Murashev, *JETP Lett.*, **57**, (1993).
- [4] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. J. James, *Solid State Commun.*, **7**, 701, (1969).
- [5] M. Mahesh Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas, S. V. Suryanarayana, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, (2000)
- [6] J. M. Caicedo, J. A. Zapata, M. E. Gómez, P. Prieto, *J. Appl Phys.*, (submitted).