



## Histeresis Ferroeléctrica en Estructuras Capacitivas de Películas Delgadas de $\text{YMnO}_3$

J. Narvaez, A. Cortes, M. E. Gómez

*Grupo de Películas Delgadas - Departamento de Física, Universidad del Valle*

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

### Resumen

Crecimos películas delgadas de la fase hexagonal del sistema  $\text{YMnO}_3$  sobre sustratos de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , por el método de pulverización catódica sputtering rf (13.6 MHz) en atmósfera de oxígeno, a una temperatura de sustrato de 850 °C. Estudiamos morfológicamente la superficie por medio de microscopia de fuerza atómica (AFM) a partir del cual se calculó el tamaño de grano de  $4.1 \pm 0.5$  nm y una rugosidad de  $181 \pm 3$  nm. También a través de difracción de rayos x (XRD) se confirmó el crecimiento de la fase hexagonal  $\text{YMnO}_3$ . Las capas crecidas mostraron comportamiento histerético en las curvas de polarización en función de campo eléctrico aplicado, medidas en estructura capacitiva  $\text{Ag/YMnO}_3/\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Se obtuvieron valores de polarización de saturación de  $4,17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , campo coercitivo de  $-2,69 \text{KV}/\text{cm}$  indicando la naturaleza ferroeléctrica del sistema  $\text{YMnO}_3$  en forma de película delgada.

**Palabras claves:** materiales ferroeléctricos, Polarización, hysteresis ferroeléctrica.

### Abstract

$\text{YMnO}_3$  hexagonal-phase, thin films were grown on  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  substrates by using rf magnetron sputtering (13.6 MHz) in an  $\text{O}_2$  atmosphere at substrate temperature of 850 °C. Structural and morphological properties of  $\text{YMnO}_3$  thin films were characterized by using atomic force microscopy (AFM), which allows us to know grain size ( $4.1 \pm 0.5$  nm) and film roughness ( $181 \pm 3$  nm); and X-ray diffraction (XRD), observing the  $\text{YMnO}_3$  in a hexagonal structure. Finally, ferroelectric behaviour for the  $\text{Ag/YMnO}_3/\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  capacitive structure was observed, displaying a hysteresis loop. Polarization saturation values ( $4,17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) and coercitive field ( $-2,69 \text{KV}/\text{cm}$ ) were obtained.

**Key Words:** ferroelectric material, hysteresis ferroelectricity, polarization.

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

### 1. Introducción

La manganita hexagonal  $\text{YMnO}_3$ , es uno de los materiales mas representativos dentro de los multiferroicos, el cual exhibe simultáneamente ferroeléctricidad y antiferromagnetismo, con una transición paraeléctrica - ferroeléctrica a una temperatura de Curie  $T_c \sim 900\text{K}$ , y una transición paramagnética - antiferromagnética a una temperatura de Néel  $T_N \sim 70\text{K}$ .<sup>[1]</sup> Estos materiales tienen un gran interés, desde el punto de vista de las ciencias básicas y las aplicaciones tecnológicas como las memorias de acceso aleatorio ferroeléctrico no volátiles entre otras. Las películas delgadas de

$\text{YMnO}_3$  han sido sinterizadas por diferentes técnicas<sup>[2]</sup> tales como epitaxia por haces moleculares (MBE), deposición por láser pulsado (PLD) y RF magnetron sputtering, además se han crecido empleando diferentes tipos de sustratos tales como  $\text{MgO}(111)$ ,  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ ,  $\text{Si}(100)$ . En este trabajo reportamos la obtención de la fase hexagonal ferroeléctrica del sistema  $\text{YMnO}_3$  en forma de capa delgada utilizando la técnica de pulverización catódica rf en atmósfera de oxígeno. Las muestras presentaron propiedad ferroeléctrica.

## 2. Detalles Experimentales

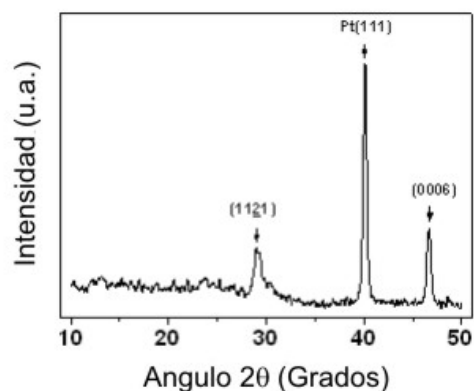
Las películas delgadas de  $\text{YMnO}_3$  fueron crecidas por la técnica de pulverización catódica rf (13.6 MHz), usando un sustrato de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , en atmósfera de oxígeno, a una temperatura de sustrato de 850 °C, con una presión de trabajo de  $7 \times 10^{-2}$  mbar y una potencia entre ánodo-cátodo de 60W. Se usó un blanco estequiométrico de  $\text{YMnO}_3$  auto fabricado por el método convencional de reacción en estado sólido a partir de los reactivos  $\text{Y}_2\text{O}_3(99.9\%)$  y  $\text{MnO}_2(99.9\%)$ . Los polvos se mezclaron con la proporción estequiométrica adecuada, luego se calcinaron y sinterizaron a 1400 °C durante 3h y 24h respectivamente. Las películas delgadas obtenidas del proceso de deposición fueron caracterizadas estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro D8(Bruker) con ángulo rasante de 1 grado y paso de 0.02 grados; además fueron analizadas morfológicamente con la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM-Atomic Force Microscopy) utilizando un microscopio autoprobe PC park (scientific instruments). Para la caracterización eléctrica se evaporó una película de Ag como electrodo superior para formar la estructura capacitiva  $\text{Ag/YMnO}_3/\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Los electrodos de Ag fueron evaporados con una mascara que nos permitió obtener capacitores con cuatro áreas diferentes  $1.3 \times 10^{-3}$ ,  $1.6 \times 10^{-3}$ ,  $3.8 \times 10^{-3}$ ,  $4.4 \times 10^{-3}$   $\text{cm}^2$ . Las curvas de polarización en función del campo eléctrico se realizaron en un equipo dotado con un microscopio óptico olympus BX60M de 50 a 2000 aumentos, un sistema de monitoreo ferroeléctrico RT66A (Radiant Technology) y un electrómetro modelo 610C MCA Keithley.

## 3 Resultados y análisis

### 3.1 Análisis de XRD

En la fig 1 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para las películas  $\text{YMnO}_3$ . En este patrón de difracción se asocia el máximo de intensidad en  $40.14^\circ$  al plano (111) característico del platino utilizado como capa conductora (buffer layer) sobre el sustrato. La indexación de los otros picos provenientes de la película de  $\text{YMnO}_3$  con estructura hexagonal, forman como resultado una película altamente texturizada donde se evidencian los planos correspondientes a la fase hexagonal.; la fase hcp que se reporta en la orientación (11 $\bar{2}$ 1) se presenta en  $29.00^\circ$ ; también exhibe la fase hcp para el plano (0006), para  $46.62^\circ$ ; [1]. Este crecimiento preferencial indica que los parámetros de crecimiento para la fabricación de la película fueron los óptimos, ya que los átomos se difundieron sobre el sustrato de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  a lo largo de la dirección de empaquetamiento de una energía superficial baja para la formación geométrica compacta. Esto sugiere que los parámetros fueron los adecuados, ya que incrementaron la movilidad de los átomos sobre el sustrato  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , proporcio-

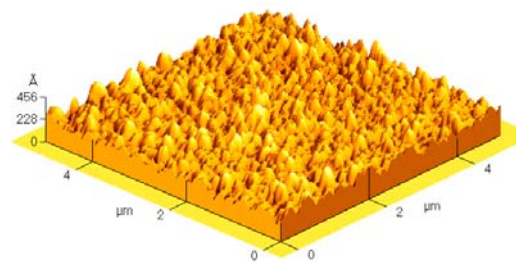
nando una condición favorable para la nucleación del  $\text{YMnO}_3$  hexagonal, mejorando la cristalinidad para la orientación preferencial en el eje  $c$  [1].



**Fig. 1** Espectro de Rayos X de  $\text{YMnO}_3$  en forma de película delgada.

### 3.2 Análisis de AFM

A partir de la imagen de AFM con una resolución de  $5 \mu\text{m}$  (fig 2) se observa que morfológicamente las películas de  $\text{YMnO}_3$  crecidas sobre  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  cuentan con una estructura tipo columnar resultado del proceso de nucleación donde los átomos en la etapa inicial de crecimiento por equilibrio termodinámico se agrupan en puntos preferenciales sobre el sustrato, dando lugar a que el proceso de deposición continúe en torno a estas regiones.



**Fig. 2** Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de una película  $\text{YMnO}_3$

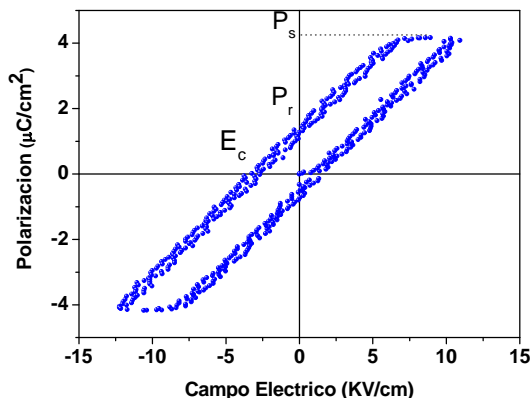
A partir del análisis estadístico utilizado el programa SPIP® se obtuvo una rugosidad de  $4.1 \pm 0.5$  nm y un tamaño de grano de  $181 \pm 3$  nm.

### 3.3 Medidas de polarización

Las películas de  $\text{YMnO}_3$  crecidas por el método de pulverización catódica rf en atmósfera de oxígeno presentan comportamiento ferroeléctrico. La fig 3 muestra una curva de polarización como función del campo eléctrico aplicado. La curva fue tomada en la estructura capacitiva  $\text{Ag/YMnO}_3/\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , a la que se le aplicó un

voltaje de 4V, en un condensador de área  $4,388 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Los valores obtenidos a partir de esta medida para la polarización de saturación ( $P_s$ ), Polarización remanente ( $P_r$ ) y campo coercitivo fueron  $4.17 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $1.39 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$  y  $-2.69 \text{ KV}/\text{cm}$  respectivamente. Estos resultados son comparables con los valores reportados por otros autores<sup>[4]</sup>.

[4] S. H. Cho et al., Journal of the Korean Physical Society, Vol. 35, December (1999)



**Fig. 3** curva de polarización en función del campo eléctrico aplicado para la estructura capacitiva  $\text{Ag}/\text{YMnO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ .

#### 4. Conclusiones

Se llevo a cabo de manera exitosa el crecimiento de películas delgadas de  $\text{YMnO}_3$  en fase hexagonal sobre substratos de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , confirmando esto, con los resultados obtenidos por difracción de rayos x.

Se fabricaron estructuras capacitivas  $\text{Ag}/\text{YMnO}_3/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  en las cuales se logró una respuesta ferroeléctrica, esto es respaldado por un comportamiento histerético con una polarización de saturación, una polarización remanente y un campo coercitivo de  $4.17 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $1.39 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $-2.69 \text{ KV}/\text{cm}$ , respectivamente.

#### Agradecimientos:

Este trabajo se realizó bajo la colaboración del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales - CENM – Colciencias contrato 043-2005, Colciencias a través del proyecto 1106-05-17612, contrato 239-05 y Dra. Liliana Tirado, Grupo de investigación de Optoelectrónica (Universidad del Quindío).

#### Referencias

[1] J. Dho et al., Journal of Crystal Growth **267**, 548–553, (2004)  
 [2] WPrellier et al., J. Phys.: Condens. Matter **17**, R803–R832, (2005)  
 [3] K. T. Kim, C. I. Kim, Journal of the European Ceramic Society **24**, 2613–2617, (2004)