

**DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
K_{1-x}Ta_xNb_{1-x}O₃ (KTN) DOPADAS CON LITIO**

Por

Milton Chasly Manotas Albor

Tesis sometida en cumplimiento parcial
de los requisitos para el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

en
FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ
2006

Aprobado por:

Pablo J. Marrero Soto, Ph. D
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Esov S. Velázquez, Ph. D
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Félix E. Fernández, Ph. D
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Héctor J. Jiménez, Ph.D
Director del Departamento

Fecha

Jorge Laboy, Ph. D
Representante de Estudios Graduados

Fecha

Abstract

In this research work suitable conditions were found for deposition of epitaxial thin films of potassium niobate-tantalate (KTN) and lithium-doped potassium-niobate tantalate (KLTN) using the Pulsed Laser Deposition (PLD) technique. Thin films with preferential (100) orientation and no extraneous phases were obtained. From the morphological study of the films it can be concluded that they have smooth surfaces with average roughness near 45 Å rms. From an x-ray diffraction study of the KTN and KLTN films grown using a complementary KNO_3 target it was determined that no peak shifts or additional peaks which could be attributed to incorporation of the lithium dopant; that is, no structural differences were observed between the KTN and lithium – doped films. However, films deposited using a $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$ complementary target under nominally identical conditions to the other films did show peaks evidencing a change in the KTN structure which can be attributed to lithium incorporation in its structure. The epitaxial character of the films grown on both MgO and SrTiO_3 substrates was demonstrated by an x-ray diffraction study for off- plane orientations of the samples.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se han encontrado las condiciones apropiadas para depositar películas delgadas epitaxiales de niobato- tantalato de potasio (KTN) y niobato-tantalato de potasio dopado con litio (KLTN) por la técnica de deposición con láser pulsado (PLD). Se lograron películas con orientación preferencial en la dirección (100) sin fases distintas a la del material. Del análisis morfológico de las películas se desprende que estas tienen superficies suaves con rugosidades promedio alrededor de 45 Å RMS. Con el estudio de la difracción de rayos X realizado a películas de KTN y KLTN crecidas con un blanco complementario KNO_3 , no se encontraron desplazamientos ni picos adicionales que puedan ser atribuibles a la presencia de litio como dopante; es decir no se observaron diferencias estructurales entre las películas de KTN y las dopadas con litio. Sin embargo, películas depositadas empleando como blanco complementario $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$ bajo condiciones nominalmente iguales a las anteriores mostraron picos que evidencian un cambio en la estructura de KTN el cual puede ser atribuido a la incorporación de litio en la estructura del material. El carácter epitaxial de las películas crecidas tanto sobre MgO como sobre SrTiO_3 se demostró mediante un estudio de difracción de rayos x para orientaciones fuera del plano superficial de las muestras.

Declaración de derechos de autor

Por este medio autorizo a la biblioteca del Recinto Universitario de Mayagüez el permitir copiar parte o en su totalidad del documento de trabajo realizado para la obtención de mi grado

La copia parcial o total del mismo será únicamente para propósitos de investigación.

Milton Chasly Manotas Albor

Fecha

Dedicatoria

A Dios mi compañero y amigo en todo tiempo y lugar.

A mis padres Patrocinio y Nohemí:

Por darme vida e impulsarme en cada uno de mis sueños. Por enseñarme el valor y aprecio por el estudio, la superación personal y darme las bases sólidas para resistir, superar y transformar las dificultades de la vida en experiencias que me ayuden a ser un hombre de bien.

A Yelena por ser mi amiga, mi novia, mi esposa y el ser humano que canta, ríe, baila y llora con cada una de mis tristezas, alegrías y sueños; quien ha sabido superar las dificultades de espacio y tiempo de nuestro amor. Sólo Dios sabe lo grande de nuestro amor y le pido humildemente que transforme mi trabajo de grado en abono de nuestro amor para que al pasar los días podamos cultivar y recoger los frutos.

Agradecimientos

A Dios por darme la paciencia, la sabiduría y la fuerza para luchar hasta el fin por mis sueños.

Al Dr Félix Fernández por darme la oportunidad de aprender al lado suyo el significado de hacer ciencia sin dejar de ser persona, pues con su ejemplo día a día en el laboratorio entendí la dimensión real del ser maestro y que los títulos no tienen validez sino en la medida que somos capaces de expresar las realidades físicas con extrema claridad.

Al señor Alfredo Moreu por darme su confianza y enseñarme con ejemplos el verdadero significado de trabajar en grupo.

A mis amigos de F-439 por darme fuerza y acompañarme en el camino a la maestría.

A mi familia: Patrocinio, Nohemí, Alberto, Indira, Carlos, Lineth, Andrea y tati quienes siempre me han brindado su amor, apoyo, comprensión y cariño incondicional a pesar de la distancia.

Al Dr. Wilfredo Otaño por facilitarme sus equipos en La universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Cayey.

CONTENIDO

Dedicatoria	
Agradecimiento	
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	VIII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2 TRABAJO PREVIO	6
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA	8
3.1 Introducción	8
3.2 Deposición con Láser Pulsado	9
3.2.1 Partes del Sistema PLD	9
3.2.2 Proceso de Ablación Láser	11
3.2.3 Ventajas y Desventajas de la Técnica PLD	14
3.2.4 Modelos de Crecimiento de Películas Delgadas	15
3.3 Fabricación de Blancos de KTN, KLTN, KNO_3 , $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$	17
CAPÍTULO 4. FABRICACIÓN	21
4.1 Fabricación de Películas KTN y KLTN	21
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
5.1 Condiciones de Deposición	30
5.2 Estructura Cristalina	34
5.3 Morfología	59
5.4 Tasa de Crecimiento	65
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.	67
BIBLIOGRAFÍA	69

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 1.1	Estructura de perovskita del KTN	2
Figura 1.2.	Gráfica de transformación de fase de KTN dada su composición.	3
Figura 3.1	Partes de un sistema PLD	11
Figura 3.2	Proceso de Ablación Láser	12
Figura 3.3	Modelos de crecimiento de películas delgadas	15
Figura 3.4	Modelo de crecimiento de islas	16
Figura 3.5	Balanza de Denver Instruments XE-100 con resolución de 0.0001gr	17
Figura 3.6	Molino pulverizador de la empresa McCRONE.	18
Figura 3.7	Material en proceso de secado.	18
Figura 3.8	Prensa hidráulica	19
Tabla 3.1.	Datos para fabricar blancos de KTN y KLTN.	20
Tabla 3.2.	Rampas para sinterizar KTN y KLTN.	21
Figura 4.1	Medida de la temperatura sobre el sustrato (T_s) en presencia de Oxígeno con una termocupla.	25
Figura 4.2	El porta blanco y los blancos segmentados de KTN, KLTN, KNO_3 y $K_{1-y}Li_yNO_3$	26
Tabla 4.1	Parámetros de deposición para KTN y KTNL sobre MgO y SrTiO ₃	26
Tabla 5.1	Notación de las películas relacionadas en el análisis de los resultados	26
Figura 5.1	Espectro de difracción de rayos x de los blancos $KTa_{0.7}Nb_{0.3}O_3$, $KTa_{0.7}Nb_{0.3}O_3:Li$ y del patrón $KTa_{0.77}Nb_{0.23}O_3$	27

Figura 5.2 Espectro de difracción de rayos x del blanco $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$	28
Figura 5.3.1 Espectro de difracción de rayos x del blanco $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ y de los Patrones KNbO_3 ortorrómbico y KTaO_3 en el primer y segundo pico.	29
Figura 5.3.2 Espectro de difracción de rayos x del blanco $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ y de los Patrones KNbO_3 ortorrómbico y KTaO_3 en el pico de tercer orden.	30
Figura 5.4 Espectro de difracción de rayos x de la película KLTN034 y del patrón $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$	33
Figura 5.5 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN010, depositada a 752°C	35
Figura 5.6 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN011, depositada a 725°C	36
Figura 5.7 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN012, depositada a 700°C	37
Figura 5.8 Superposición de espectros de difracción de rayos x de las muestras KTN010, KTN011, KTN012 y del patrón $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$	38
Figura 5.9 Superposición de espectros de las muestras KTN010, KTN011, KTN012 y patrones para KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la región del pico de segundo orden (200)	38
Figura 5.10 Superposición de espectros de las muestras KTN010, KLTN011, KLTN012 y patrones para KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la región del pico de primer orden (100)	39
Figura 5.11 Superposición de espectros de las muestras KLTN013, KLTN014, KLTN015 y del patrón $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$	40
Figura 5.12 Superposición de espectros de las muestras KLTN013, KLTN014, KLTN015 y patrones para KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la región del pico de primer orden (100)	41
Figura 5.13 Superposición de espectros de las muestras KLTN013, KLTN014, KLTN015 y patrones para KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la	42

región del pico de segundo orden (200)	
Figura 5.14 Superposición de espectros de las muestras KTN012, KLTN014, KLTN045 y patrones para MgO, KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la región del pico de segundo orden (200)	43
Tabla 5.2 Índices de Miller, ángulos de difracción (para Cu $K_{\alpha 1}$) e intensidades relativas para algunos materiales. Adaptado de la base de datos de ICDD	44
Figura 5.15 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN053	45
Figura 5.16 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN023	46
Figura 5.17 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN027	47
Figura 5.18 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN025	48
Figura 5.19 Picos de segundo orden de la muestra KTN023, KLTN025 y KTN053, las posiciones para reflexiones del KNbO_3 (cúbico), KTaO_3 , SrTiO_3 : Nb y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$	49
Figura 5.20 Picos de segundo orden de la muestra KTN023, KLTN025 y las posiciones para reflexiones del KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$	49
Figura 5. 21 Región elegida para realizar la medida del parámetro B a la película KTN027	50
Tabla 5.3 Valores de τ obtenidos para diferentes muestras de KTN y KLTN	51
Tabla 5.4 Composición de las películas estimada a partir de la regla de Vegard	51
Tabla 5.5 Ángulos 2θ y χ empleados para realizar el barrido en Φ a las películas KLTN052 y KLTN052	53
Figura 5.22 Superposición de espectros de la película KTN052 obtenidos al rotarla alrededor del eje normal a la superficie para distintas inclinaciones donde se satisface la ley de Bragg	54
Figura 5.23 Superposición de espectros de la película KTN021 obtenidos al rotarla alrededor del eje normal a la superficie para distintas inclinaciones donde se	55

satisface la ley de Bragg

- Figura 5.24** Espectro de difracción de rayos x de las película KLTN039, KLTN041 y KTN012 en el pico de primer orden 56
- Figura 5.25** Espectro de difracción de rayos x de las película KLTN039 , KLTN041 y de los patrones $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ y MgO en los picos de segundo orden 57
- Figura 5.26** Espectro de difracción de rayos x de las película KLTN039 , KLTN041 y de los patrones $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ y MgO en los picos de tercer orden 57
- Figura 5.27** Micrografía de muestra KTN052, tomada con un microscopio óptico a una magnificación de x1000 59
- Figura 5.28** Representación en 2-D y 3-D de la imagen tomada con AFM a la muestra KTN023, la rugosidad de la superficie es de 44 Å rms. Aumento en Z = 20 61
- Figura 5.29** Representación en 2-D y 3-D de la imagen tomada con AFM a la muestra KTN025, la rugosidad de la superficie es de 46 Å RMS. Aumento en Z = 20 62
- Figura 5.30** Representación en 2-D y 3-D de la imagen tomada con AFM a la muestra KTN052, la rugosidad de la superficie es de 27 Å RMS. Aumento en Z = 20 63
- Tabla 5.6** Rugosidad y tamaño promedio de grano de películas de KTN y KLTN medido con AFM 64
- Figura 5.31** Bandas de interferencia paralelas observadas con microscopio óptico Nikon Optiphot-2 con lente objetivo interferométrico para un escalón en una muestra de KTN023 65

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad materiales ferroeléctricos tienen diversas aplicaciones entre las cuales está el diseño y construcción de condensadores ferroeléctricos, detectores para el infrarrojo y memorias no-volátiles para computadoras (Ferro - RAM). Además, algunos de estos materiales tienen propiedades ópticas no lineales, alto índice de refracción y son transparentes a la luz visible razón que los hace de interés en la producción de dispositivos electro-ópticos.[1,2]

Muchas de las aplicaciones donde se emplean materiales ferroeléctricos requieren que sean fabricados en forma de películas delgadas. Sin embargo, el hecho de que muchos ferroeléctricos de interés son óxidos complejos hace que las técnicas tradicionales tales como “sputtering” o evaporación sean difíciles de utilizar. Sin embargo la técnica deposición con láser pulsado (PLD), que se fundamenta en la ablación por láser, tiene entre otras ventajas la de favorecer la síntesis de películas con estequiometría muy semejante a la del blanco, [2] razón por la cual es ideal para deposición de óxidos multinarios. Similarmente, mediante PLD es factible la producción de películas con elementos adicionales.

En el presente trabajo se depositaron y caracterizaron películas delgadas de niobato-tantalato de potasio $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) dopadas con litio mediante la técnica de deposición con láser pulsado. La estructura cristalina y composición se determinó

realizando estudios de difracción de rayos x y análisis de rayos x por dispersión de energía (Energy Dispersive X-ray analysis, EDAX), su morfología con un microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope, AFM), el espesor mediante interferometría y con un perfilómetro.

El niobato-tantalato de potasio $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) es un material ferroeléctrico que tiene estructura de perovskita ABX_3 , donde el anión X es oxígeno, la posición de A es ocupada por el potasio y la B es compartida por el niobio y el tántalo. (figura 1)



Figura 1. Estructura de perovskita del KTN

El KTN es una solución sólida del ferroeléctrico niobato de potasio KNbO_3 y del ferroeléctrico incipiente tantalato de potasio KTaO_3 , razón por la cual sus propiedades varían entre la de estos dos compuestos y, dependiendo de su composición particular, lo hacen interesante para múltiples aplicaciones. Por ejemplo, la temperatura de Curie está determinada por su composición de tal forma que varía entre los 703 K para KNbO_3 y cercana de 0 K para KTaO_3 . Este comportamiento se puede extrapolar de la figura 2. Además se observa como cambia linealmente la temperatura de transición del material según su composición, resultando claro que al cambiar los iones de niobio por los de tántalo disminuye la temperatura de Curie del material. El KTN tiene naturaleza

ferroeléctrica cuando su estructura es rombohedral, ortorrómbica ó tetragonal, pero presenta comportamiento paraeléctrico cuando es cúbico. [32]

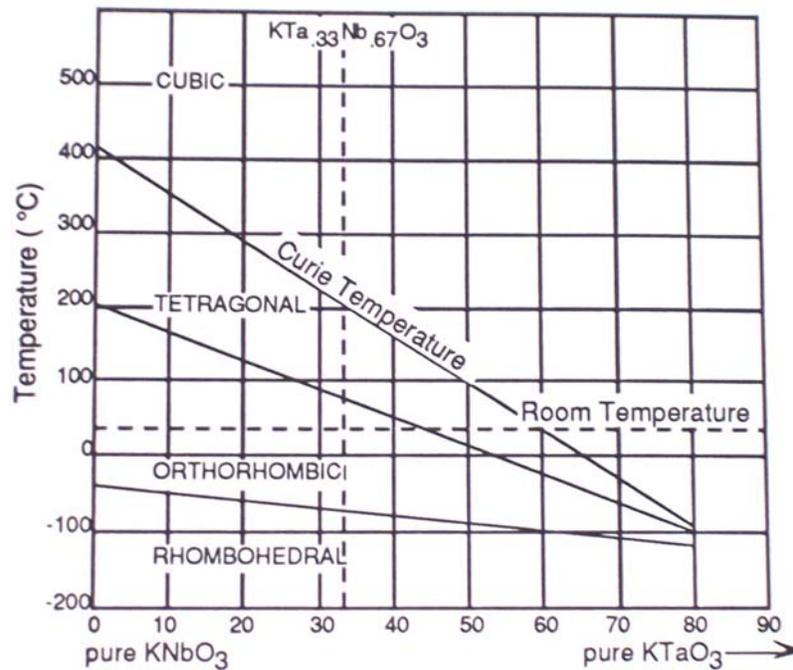


Figura 2. Grafica de transformación de fase de KTN dada su composición. Adaptada de [32]

Los cristales de KTN tienen altos coeficientes electro-ópticos, alta polarización de saturación, baja pérdida dieléctrica y buena transmisión en el infrarrojo. Estas cualidades hacen al material atractivo para aplicaciones en moduladores y deflectores de luz electro-ópticos y electroacústicos, generadores de segunda armónica, osciladores paraeléctricos, retardadores de línea variable y para guardar datos en forma de hologramas. [24,27]

El KTN es un material piezoeléctrico, piroeléctrico y tiene una alta permitividad dieléctrica. Además es transparente en el visible y si es dopado con litio es altamente

fotorefractivo. El KTN se caracteriza por tener una constante dieléctrica dependiente del campo eléctrico aplicado, permitiendo el uso del material para el desarrollo de circuitos de microondas con frecuencia sintonizable. Además, el hecho de poder controlar la temperatura de Curie a partir de la composición del material permite diseñar aparatos para que operen con una mínima pérdida dieléctrica a una frecuencia y temperatura de operación deseada. [15]

Entre las composiciones de KTN reportadas próximas a las crecidas en este trabajo encontramos $\text{KTa}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$ la cual tiene su temperatura de transición cercana a la ambiente, razón por la cual resulta interesante para las aplicaciones de microondas.[22]

Otra composición reportada es $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$. [23]

El $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KLTN) es un material que surge como producto de agregar litio al KTN. El litio sustituye parcialmente al potasio y podría generar cambios en las propiedades paraeléctricas y ferroeléctricas del material debido al cambio en la estructura producto de la sustitución. Trabajos recientes reportan que al dopar cristales de KTaO_3 con Li y Nb se forma KLTN, mostrando una alta sensibilidad a la proporción y cantidad de los dopantes.[17]

KLTN tiene estructura de perovskita. En su fase más simétrica es cúbico y para pequeñas concentraciones de litio mantiene sus transiciones a las estructuras tetragonal, ortorrómbica y rombohedral con la disminución de la temperatura. La introducción de litio en el KTN lleva a la formación de cristales con un mayor número de fases

estructurales que el KTN, cuyas propiedades han sido poco estudiadas. En la década pasada se comenzaron a producir cristales de KLTN usando la cristalización espontánea como técnica de crecimiento, lográndose materiales con gran potencial como cristales no lineales y buena capacidad fotorefractiva. **[10,11]**

CAPÍTULO 2

TRABAJO PREVIO

Los materiales ferroeléctricos han sido estudiados desde hace más de 150 años. Estos exhiben la característica de poder polarizarse espontáneamente a lo largo de los ejes preferenciales de la red cristalina y poder invertir esta polarización bajo la presencia de un campo eléctrico externo. Estos materiales han sido estudiados en forma de cristales y policristales y más recientemente en forma de películas delgadas.[3,15] Luego del desarrollo de la tecnología para la preparación y crecimiento de dispositivos electrónicos semiconductores y superconductores basados en películas delgadas, [4] en la década de los ochenta se empezó a usar esta tecnología para el estudio e implementación industrial de dispositivos electrónicos ferroeléctricos, con excelentes resultados. [5] Para fines de esa década muchos ferroeléctricos, habían sido ya depositados con éxito. [6]

La deposición de KTaO_3 y KNbO_3 por la técnica de PLD es posible, obteniéndose películas de gran calidad y composición controlable. [7] Por otra parte el KTN se ha podido formar en películas delgadas a partir de blancos de KTN y con la técnica de blancos segmentados de KTaO_3 y KNbO_3 sobre distintos sustratos. [8,15,16] El problema de la deficiencia en potasio se resuelve utilizando un blanco adicional de un compuesto como KNO_3 , según demostrado por Yilmaz et al. [9]

Trabajos de este siglo reportan que se han crecido cristales de KTaO_3 dopados con litio y niobio por la técnica “top seeded”, formando KLTN, por sustitución de algunos

iones de potasio por litio y algunos iones de tántalo por niobio, este material muestra una alta sensibilidad a la proporción y cantidad de los dopantes. [17]

La introducción de litio en el KTN lleva a la formación de cristales con un mayor número de fases estructurales que el KTN, cuyas propiedades han sido poco estudiadas. En la década pasada se comenzaron a producir cristales de $K_{1-y}Li_yTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KLTN) usando la cristalización espontánea como técnica de crecimiento, lográndose materiales con gran potencial como cristales no lineales y buena capacidad fotorefractiva. [10,11] También, dado el papel que juega el hidrógeno en la difusión de materiales dopantes en la interfase sólido \ líquido en cristales de KLTN, se han propuesto modelos que describen el mecanismo microscópico que lo relaciona con los dopantes. [12,3] Hasta donde hemos podido determinar, no existen informes hasta ahora en cuanto a la producción de KLTN en forma de películas delgadas por ninguna técnica.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Introducción

Para llegar a producir películas delgadas de $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ y $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ mediante la técnica de láser pulsado (PLD), caracterizarlas y estudiar el efecto que produce el elemento dopante en sus propiedades ópticas y físicas se parte del conocimiento que la técnica PLD favorece la conservación de la estequiometría de los blancos. [13, 19] Los blancos fueron construidos en forma cilíndrica con una prensa hidráulica a partir de compuestos pulverizados - con un 99.999% de pureza – en la composición deseada y con el elemento litio como dopante en un reducido porcentaje.

Durante el proceso de ablación se utilizó un láser de excimeros con emisión a $\lambda=248$ nm y con un rango de energía por pulso de hasta 350 mJ, donde cada pulso tiene una duración de 20 ns. Las condiciones para la deposición de la mayoría de las películas fueron optimizadas alrededor de las ya conocidas para PLD de KTN, en atmósfera de O_2 . [14]

La estructura cristalina y composición se determinó realizando estudios de difracción de rayos X con un difractómetro Bruker AXS, modelo D8 Discover y de análisis de rayos X por energía dispersada (Energy Dispersive X-ray analysis, EDAX), su morfología con un microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope, AFM), el espesor mediante interferometría y con un perfilómetro Alfa-Step IQ de la empresa KLA TENCOR.

3.2 Deposición con Láser Pulsado (PLD)

La técnica de deposición con láser pulsado (PLD) tiene gran aceptación debido a sus ventajas y múltiples aplicaciones. Es claro que la ablación por láser es una técnica para procesar materiales que se ha conocido desde la invención del láser en el 1960 [21], pero fue más tarde, cuando se demostró que la radiación láser intensa se podría utilizar en la deposición de películas delgadas, que a este uso de la ablación del láser se le dio el nombre que actualmente conocemos. Sin embargo, es el descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura en 1986, el que despierta definitivamente el interés en depositar películas con esta técnica e investigar los procesos de la misma, ya que se presta para depositar óxidos multinarios.

La idea básica de la técnica es emplear pulsos de alta potencia del láser (láser de excímeros o láser de Nd:YAG, por ejemplo) para evaporar una cantidad pequeña de material de un blanco y depositarla en un sustrato.[21]

Ahora de forma cualitativa y gráfica abordaremos la técnica resaltando las ventajas y desventajas, los aspectos del blanco y el plasma, ya que si podemos manipular las propiedades del plasma, entonces se puede manipular y mejorar las propiedades de las películas delgadas. Explicaciones en detalle aparecen en varias referencias.[20,33,35,36]

3.2.1 Partes del Sistema PLD

El sistema PLD tiene las siguientes partes (figura 3.1):

Un láser (EL) el cual suministra un haz de alta intensidad que es dirigido hacia el interior de la cámara por un sistema óptico el cual está formado por un espejos (E) para cambiar la dirección del haz y un lente (L) para concentrar la luz del láser sobre el blanco. La cámara de vacío del sistema PLD cuenta con varias ventanas: la ventana de admisión (VA) que permite la entrada del láser, las ventanas (OW) y (QA) que permiten la observación del fenómeno de forma cualitativa entre otras. El portablancos (PB) del sistema cuenta con 4 puestos tales que al momento de la deposición pueden quedar en forma paralela al calentador (C). A este último se le mide y regula la temperatura por medio de un sistema de control (T/C). El sistemas PLD cuentan con un mecanismo de rotación (R) y uno de refrigeración (W), el primero permite rotar de blanco y cambiar el blanco, mientras que el segundo es el encargado de refrigerar el láser. Un sistema bombas (B) es empleado para obtener el vacío apropiado para la deposición el cual es monitoreado por medio de manómetros (P). También hay válvulas de admisión de gas y de estrangulación con las cuales se controla la presión de los gases en la cámara y la presión de trabajo. Cada uno de estos elementos contribuye en el proceso de formar una película de alta calidad.

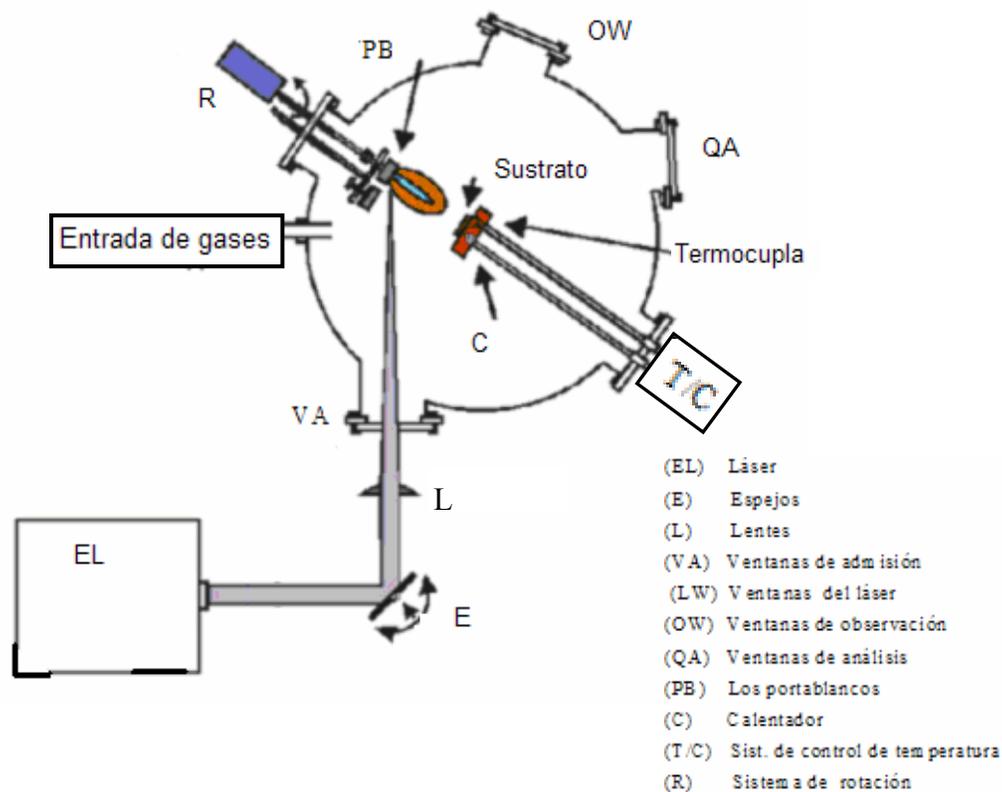


Figura 3.1 Partes del sistema PLD

3.2.2 Proceso de Ablación Láser

Durante el proceso de la ablación por láser, los pulsos enfocados del láser son absorbidos por un volumen pequeño en la superficie del blanco, de tal forma que la energía absorbida durante un pulso es suficiente para romper cualquier vínculo entre los átomos dentro del volumen calentado, lográndose la evaporación e incluso ionización de materia de la superficie del blanco. De esta manera se forma un plasma el cual puede continuar su interacción con la luz del láser en la medida que se aleja del blanco a una alta velocidad. Las especies separadas por ablación se condensan luego sobre el sustrato (figura 3.2).

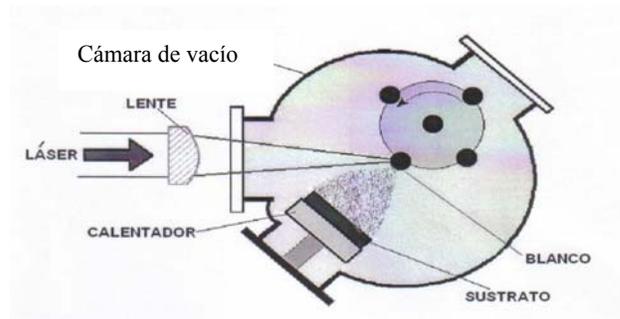


Figura 3.2 Proceso de Ablación Láser

Dentro de los aspectos que se deben tener presentes a la hora de fabricar una película de alta calidad (películas con la composición y estructura cristalina deseada, además de una superficie lisa) se encuentra la interacción entre los pulsos del láser y el blanco, la cual depende fuertemente de la intensidad y fluencia del rayo incidente que son de orden $10^8 - 10^9 \text{ W/cm}^2$ y $\sim 1 \text{ J/cm}^2$ respectivamente, correspondiente a una duración de un pulso de ~ 20 nanosegundos. Es importante recordar que con longitudes de onda más cortas la reflectividad de la mayoría de los materiales es mucho más baja, de tal forma que una parte más grande de un pulso del láser es absorbido, aumentando así la cantidad de material evaporado. Por esta razón se utilizan preferentemente fuentes láser con emisión en el ultravioleta.

La transferencia de energía ocurre cuando el láser incide sobre el material y la energía electromagnética no reflejada es convertida en excitación electrónica y luego en energía termal o química. Esto produce una gran cantidad de calor en un volumen pequeño, lo que ocasiona la evaporación o sublimación del mismo. De este modo se produce un plasma que se propaga en forma hidrodinámica produciendo ionización multifotónica al interactuar con el láser mientras el pulso persista.

La luz visible de la pluma es debida a los procesos de la fluorescencia y de la recombinación en el plasma. Las propiedades físicas del plasma generado por ablación láser son función de las características del pulso de energía del láser, el blanco usado y el ambiente gaseoso en la cámara de vacío. Es por esto que manipulando las condiciones de deposición y las características del blanco se puede obtener una pluma de alta densidad, direccionada y de rápida expansión.

En el arte de PLD se debe observar durante la deposición el tamaño de la pluma y compararlo con la separación existente entre el blanco y el sustrato, ya que si tenemos una pluma larga, es decir cercana al sustrato o incluso pegando al sustrato, puede ocurrir que se produzca daño a la película que se está depositando. Tampoco la pluma deben ser muy corta pues en este caso los átomos pueden termalizarse por colisiones frecuentes con el gas frío de la cámara y el material no alcanza a llegar al sustrato con la suficiente energía para moverse libremente sobre el sustrato y enlazarse de tal forma que resulte una película cristalina con buena cristalinidad. Además esto permite que los elementos volátiles no se enlacen en la película.

Cuando se realizan deposiciones en presencia de oxígeno la distribución espacial y energética de las especies de la pluma se modifica de tal manera que la formación de nuevos óxidos es posible y estos pueden alterar la composición esperada a partir del blanco. Por otro lado, la deposición de óxidos en vacío tiende a producir películas deficientes en oxígeno en comparación con la composición del blanco.

3.2.3 Ventajas y Desventajas de la Técnica PLD

Dada la forma en que se realiza el proceso de ablación láser la técnica tiene ventajas y desventajas. [19] Sin lugar a dudas el hecho de que se pueda aplicar a un gran número de materiales la hace funcional y le permite implementar la técnica de multicapas con mucha facilidad. Otro aspecto es que la composición del material del blanco puede conservarse en gran medida luego de encontrar los parámetros de deposición adecuados. También se pueden obtener composiciones distintas a la del blanco manipulando las condiciones de deposición. Esto último está ligado a que en la técnica de PLD se puede trabajar en un amplio rango de temperaturas y de presiones de fondo, usando gases reactivos e inertes. Además, la fuente que genera la ablación en el blanco (láser) es externa y se pueden variar sus parámetros de tal forma que podemos concentrar la cantidad de energía que necesitamos en una pequeña región del blanco, lo que nos permite optimizar el uso del material del blanco y no tener restricciones en cuanto a la geometría del mismo. Sin embargo al concentrar la energía en una pequeña región se pueden generar surcos en el blanco y particulado en la ablación que no son deseables, ya que modifican las características de la pluma. La pluma es de alta energía y es direccionada. Esto último puede ser conveniente en algunos casos, pero generalmente conduce a una pobre uniformidad de la película debido a la distribución angular cerrada del material. En PLD los parámetros de congruencia son empíricos, ya que no se comprenden del todo los procesos físicos que suceden durante la deposición y los modelos existentes no permiten hacer generalizaciones confiables.

3.2.4 Modelos de Crecimiento de Películas Delgadas

Existen tres modelos que explican como los átomos o grupos de átomos que llegan al sustrato empiezan a adherirse a este e interactuar entre ellos hasta que cubren toda la superficie. Estos modelos de crecimiento son [36]:

Crecimiento de monocapas (Modelo de Frank -Van Der Merwe).

Crecimiento de islas (Modelo de Volmer – Weber).

Crecimiento de islas sobre monocapas (Modelo de Stranski – Krastanov).

La figura 3.3 ilustra los modelos de crecimiento y las flechas indican la forma preferencial de crecimiento en los modelos

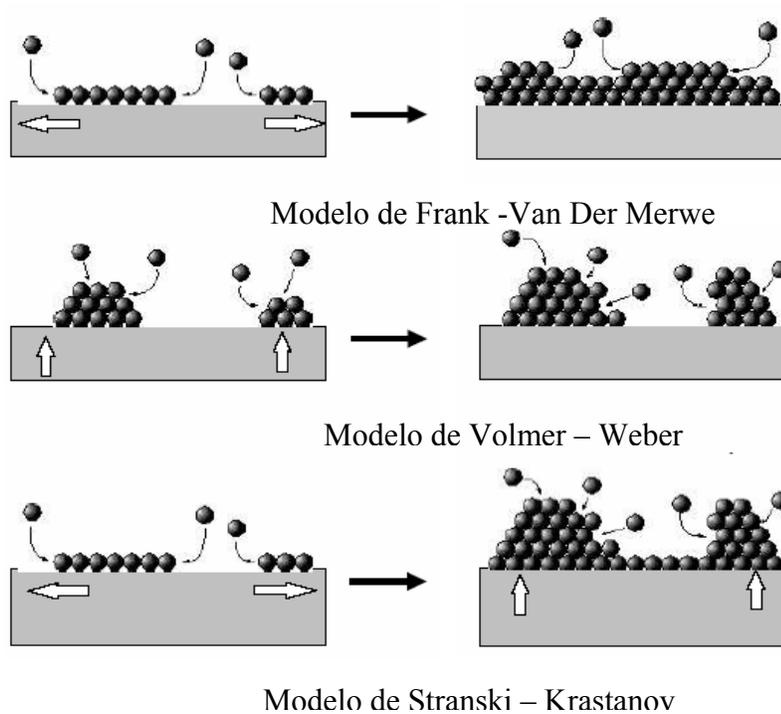


Figura 3.3 Modelos de crecimiento de películas delgadas

El modelo de monocapas es característico en materiales donde es más fuerte la atracción entre el sustrato y las partículas incidentes de tal forma que estas se adhieren a la superficie provocando la formación de las monocapas y desfavoreciendo los cúmulos o islas. El segundo modelo es característico entre aquellos materiales que tienen un enlace más fuerte entre sus propias partículas que con el sustrato, de tal forma que los átomos se difunden por la superficie hasta que encuentran otro átomo o grupo de átomos y se adhieren o causan que otros se separen del grupo e incluso se reevapora (figura 3.4). Finalmente el tercer caso, que combina los anteriores, se asume como el resultado de los cambios en la energía interna de la superficie dado que las primeras monocapas (1-5 monocapas) se adhieren al sustrato debido a los fuertes enlaces químicos entre estas. Ahora, sobre las monocapas crecen las islas posiblemente por el incremento de la tensión en la superficie debido a las diferencias existentes entre el red del sustrato y el material (1-5 monocapas). [36]

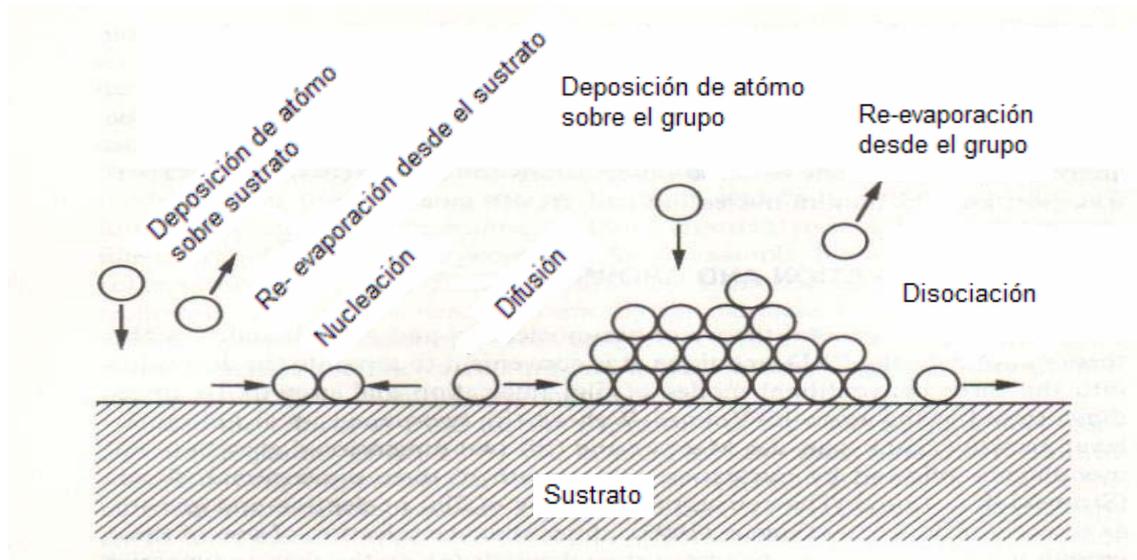


Figura 3.4 Modelo de crecimiento de islas. Adaptado de [36]

3.3 Fabricación de blancos de KTN, KLTN, KNO_3 , $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$

En este trabajo se fabricaron blancos de KTN Y KLTN por la necesidad de utilizar algunos con determinadas composiciones, las cuales no están disponibles comercialmente. Por otro lado los blancos de KNO_3 y $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$ se hacen necesarios para suplir la deficiencia de potasio que se produce en las películas debido a su volatilidad y además el segundo suministra litio a la película. Estos blancos se fabricaron para el presente trabajo, ya que resulta muy fácil hacerlos.

El blanco de $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ se preparó mezclando cantidades apropiadas de KNbO_3 y KTaO_3 según la composición deseada dada su fórmula molecular. Para obtener KLTN se agregó óxido de litio (un 1% de la masa total empleada para producir KTN). Para obtener la proporción deseada con un buen grado de precisión se utilizó una balanza Denver Instruments XE-100 con una resolución de 0.0001gr (figura 3.5) para medir las cantidades de KNbO_3 , KTaO_3 y LiO empleadas.

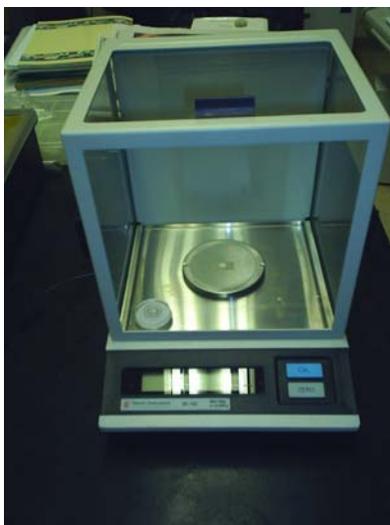


Figura 3.5 Balanza de Denver Instruments XE-100 con resolución de 0.0001gr.

El proceso de pulverizar el material (con pureza del 99.999%), que fue adquirido de la empresa Alfa Aesar, se realizó en un molino micronizador (“micronising mill”) de la empresa McCRONE (figura 3.6) y previamente se maceró en un mortero cerámico. Para recuperar el polvo depositado en el molino se enjuagó el recipiente con alcohol etílico y la mezcla se colocó a secar en un recipiente con ayuda de una fuente luminosa de alta potencia (figura 3.7).



Figura 3.6 Molino pulverizador de la empresa McCRONE



Figura 3.7 Material en proceso de secado

Finalmente se preparó el blanco usando un molde en la forma de cilindro con un diámetro de 2.5 cm y una altura de 0.8 cm usando una prensa hidráulica (Figura 3.8). Durante la sinterización el blanco se cubrió con polvo del mismo material para disminuir la pérdida de potasio y litio debido a su volatilidad. Se empleó un horno Lindberg Blue M modelo BFS1333C, el cual permite establecer las rampas necesarias para producir el blanco.



Figura 3.8 Prensa hidráulica

Los datos de tiempo, presión y temperatura utilizados para fabricar los blancos de KTN y KLTN aparecen en la Tabla 3.1. Las rampas empleadas en su sinterización se resumen en la Tabla 3.2. Para la fabricación de KNO_3 y $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$ no se realizó proceso de sinterización ya que bajo presión estos materiales alcanzan su punto de fusión. La presión aplicada a estos blancos fue de 4300 psi.

Tabla 3.1. Datos para fabricar blancos de KTN y KLTN

Blanco	KTN y KLTN
Tiempo de macerar	30 min.
Tiempo de micronizar	60 min.
Presión al comprimir	4500 psi
Temperatura de sinterización	1050 °C
Tiempo de sinterización	20 horas

Tabla 3.2. Rampas para sinterizar KTN y KLTN

Rampa	1	2	3	4	5	6
Razón de Cambio de Temperatura (°C/ min)	15	20	2	2	2	5
T _x = Temperatura al final de la rampa (°C)	180	800	900	1050	150	28
Tiempo en T _x (min)	30	10	10	1200	10	10

CAPÍTULO 4

FABRICACIÓN

4.1 Fabricación de Películas KTN y KLTN

Para la fabricación de las películas se utilizó un sistema PLD el cual usa un láser de excímeros de KrF (Lambda Physik modelo Compex 110), con $\lambda=248$ nm y con un rango de energía por pulso de hasta 350 mJ, donde cada pulso tiene una duración de 20 ns. La parte óptica del sistema estaba formada por un espejo de alta reflectividad en el ultravioleta a 45 grados de incidencia y una lente de vidrio de sílice la cual permite concentrar el láser en una pequeña región del blanco el cual se encontraba girando con una frecuencia de 0.32 vueltas/seg.

La cámara de vacío del sistema es de acero inoxidable tipo 304 y alcanza un vacío del orden de 10^{-7} torr mediante un sistema formado por una bomba mecánica Varian DS 102 y una bomba turbomolecular de Varian V 70. La deposición fue realizada en ambiente de oxígeno con una presión de 100 mtorr obtenida al estrangular la bomba turbomolecular y monitoreada usando un manómetro de capacitancia.

Para medir la temperatura de crecimiento de la película sobre el sustrato fue necesario, dado el gradiente de temperatura existente entre la parte superior del sustrato y el calentador, realizar una tabulación de la temperatura indicada en el controlador de temperatura del calentador (T_c) y la medida con una termocupla aplicada directamente al sustrato (T_s) en presencia de oxígeno a la presión usada para el crecimiento. El arreglo

se ilustra en la figura 4.1. Las variaciones encontradas fueron significativas y de carácter lineal de tal forma que la ecuación que describe la relación es:

$$T_s = 0.908T_c - 1.94, \text{ con } T_s \text{ y } T_c \text{ en } ^\circ\text{C}$$



Figura 4.1 Medida de la temperatura sobre el sustrato (T_s) en presencia de oxígeno con una termocupla

La temperatura de trabajo T_s oscilaba entre los 700 °C y 800 °C para muchas deposiciones. Estas temperaturas eran alcanzadas a una razón de cambio de 14 °C/min. Para bajar la temperatura a nivel ambiente una vez realizada la deposición (en presencia de oxígeno a 100 mtorr) se usaba una razón de cambio de -10 °C/min. El controlador de temperatura frecuentemente era revisado utilizando un termómetro calibrador externo Omega CL3512A con el objetivo de garantizar las medidas que este reportaba.

La Figura 4.2 ilustra el porta blanco y los blancos segmentados de KTN, KLTN, KNO_3 y $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$ que se utilizaron en las deposiciones. A todos estos se les realizaba un

proceso de limpieza por medio del láser y cuando a estos se les formaban surcos se pulían manualmente con una lija # 600.

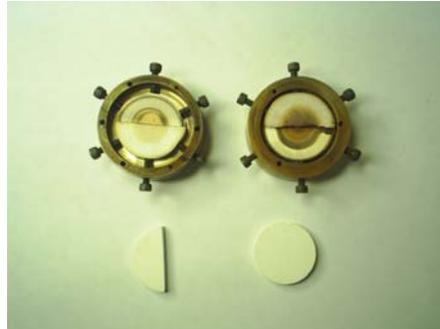


Figura 4.2 El porta blanco y los blancos segmentados de KTN, KLTN, KNO_3 y $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$

La tabla 4.1 resume las condiciones de deposición para KTN y KLTN sobre sustratos de MgO y $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$.

Tabla 4.1 Parámetros de deposición para KTN y KLTN sobre MgO y SrTiO_3

Parámetro	Magnitud
Frecuencia de disparo del Láser:	4Hz
Energía del pulso:	126 mJ
Fluencia estimada:	1.6 J/cm^2
Tiempo de deposición:	45 minutos
Rotación del blanco:	0.32 vueltas/seg
Distancia entre el calentador y el sustrato:	6 cm
Presión de deposición :	100 mtorr
Flujo de oxígeno:	4 sccm

Los sustratos usados fueron de óxido de magnesio y titanato de estroncio. Ambos tienen estructura cúbica y constantes de red 4.212 Å y 3.9046 Å respectivamente. Antes de cada deposición se limpiaron los sustratos utilizando un proceso que consistía en pasarlos por tres baños de ultrasonido de 10 minutos de duración cada uno. Los líquidos empleados fueron tricloruro de etilo, acetona y metanol en ese orden. Al final, cualquier residuo de metanol era secado con aire o nitrógeno seco.

Durante la deposición se observaba claramente que la pluma formada por los blancos de KTN y KLTN era mucho más grande y brillante que la formada por el blanco de KNO_3 .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan y analizan los datos de estructura cristalina, composición, morfología y tasa de crecimiento obtenidos al realizar la caracterización de películas delgadas de KTN y KLTN que se fabricaron para el presente trabajo.

Para la identificación de las películas se ha utilizado la notación de indicar primero el material al que corresponden y seguido un número que nos dice el puesto que ocupó dentro del orden con el que fueron depositadas. Las películas también están referenciadas según la composición del blanco (fracción Ta/Nb) y la estructura esperada, criterio fundamentado en la relación existente entre el tántalo y el niobio según la composición del blanco.

La tabla 5.1 resume las películas utilizadas en el análisis de los datos y las figura 5.1, 5.2 y 5.3 ilustran los espectros de difracción de rayos x de los blancos empleados en las deposiciones. Los blancos de $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3:\text{Li}$ fueron elaborados para este trabajo tal como se describió en el capítulo tres. Estos espectros muestran unos picos intensos en las posiciones cercanas a las reportadas en la tabla 5.2 (p. 45) para $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$, correspondiente a la base de datos de la ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data), y con intensidades que guardan proporción con las reportadas. Por su parte el blanco $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ muestra pares de picos cercanos, distintos a los mostrados por los otros blancos y cercanos a los del patrón KNbO_3 ortorrómbico;

confirmando así que no tiene estructura cúbica, sino ortorrómbica, por lo que se espera que sea ferroeléctrico.

Tabla 5.1 Notación de las películas relacionadas en el análisis de los resultados

Notación	Crecida sobre sustrato orientado (100)	Composición del blanco (fraccion Ta/Nb)	Blanco complementario	Estructura esperada
KTN010	MgO	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KTN011	MgO	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KTN012	MgO	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KLTN013	MgO	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KLTN014	MgO	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KLTN015	MgO	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KTN021	MgO	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KTN023	SrTiO ₃ :Nb	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KLTN025	SrTiO ₃ :Nb	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KTN027	SrTiO ₃ :Nb	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KLTN034	MgO	70, 30	LiNO ₃	Cúbica
KLTN039	MgO	70, 30	K _{0.92} Li _{0.08} NO ₃	Cúbica
KLTN041	MgO	70, 30	K _{0.95} Li _{0.05} NO ₃	Cúbica
KTN042	MgO	33, 67	KNO ₃	Ortorrómbica
KTN050	MgO	70, 30	KNO ₃	Cúbica
KTN052	SrTiO ₃ :Nb	33, 67	KNO ₃	Ortorrómbica
KTN053	SrTiO ₃ :Nb	33, 67	KNO ₃	Ortorrómbica

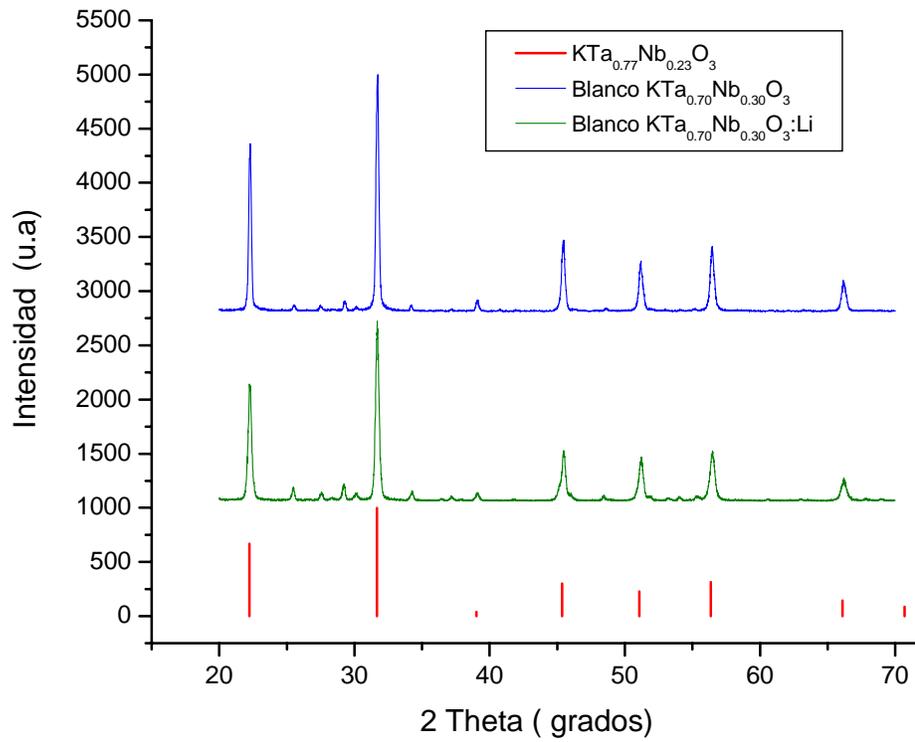


Figura 5.1 Espectro de difracción de rayos x de los blancos $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3:\text{Li}$ y del patrón $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$

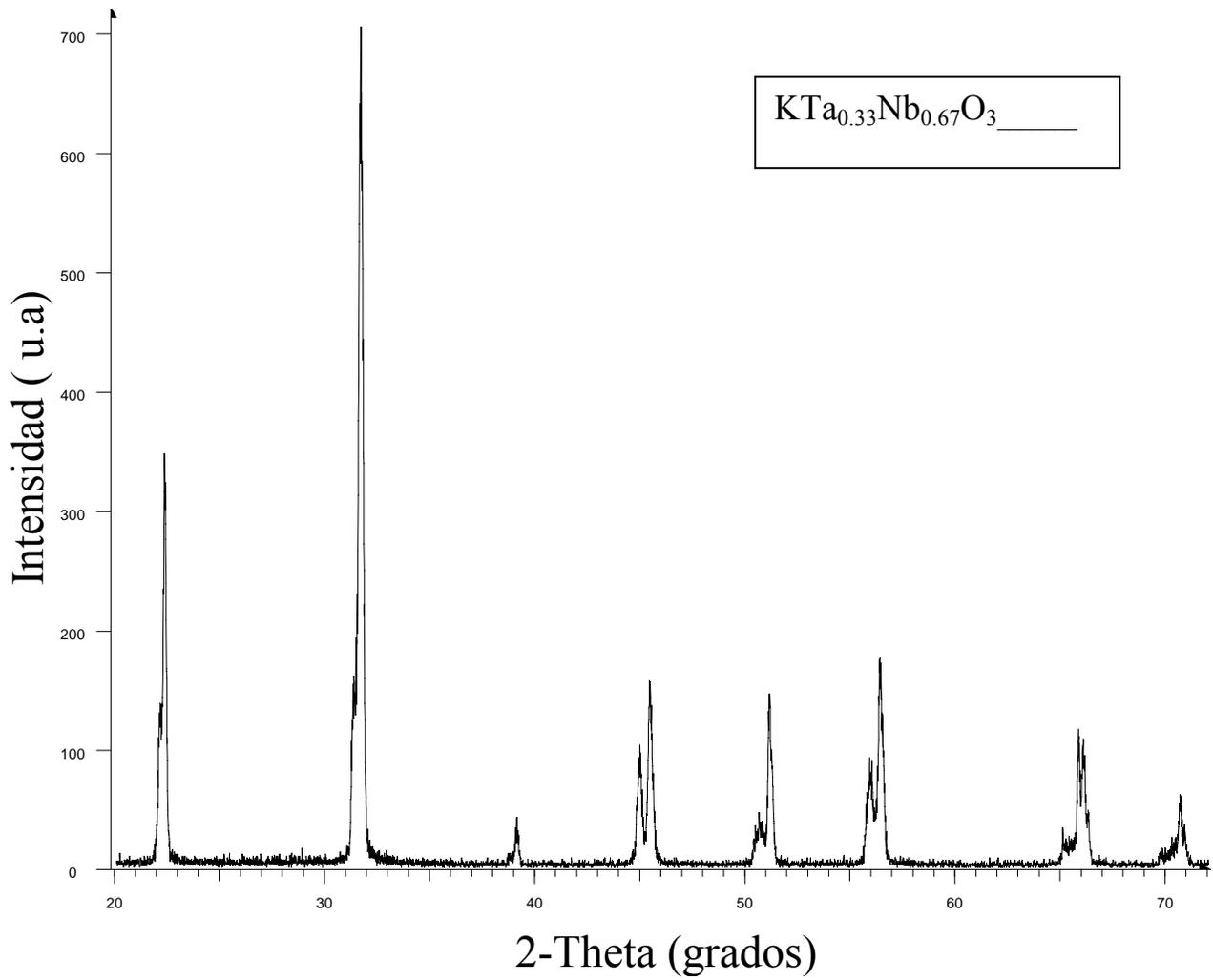


Figura 5.2 Espectro de difracción de rayos x del blanco $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$

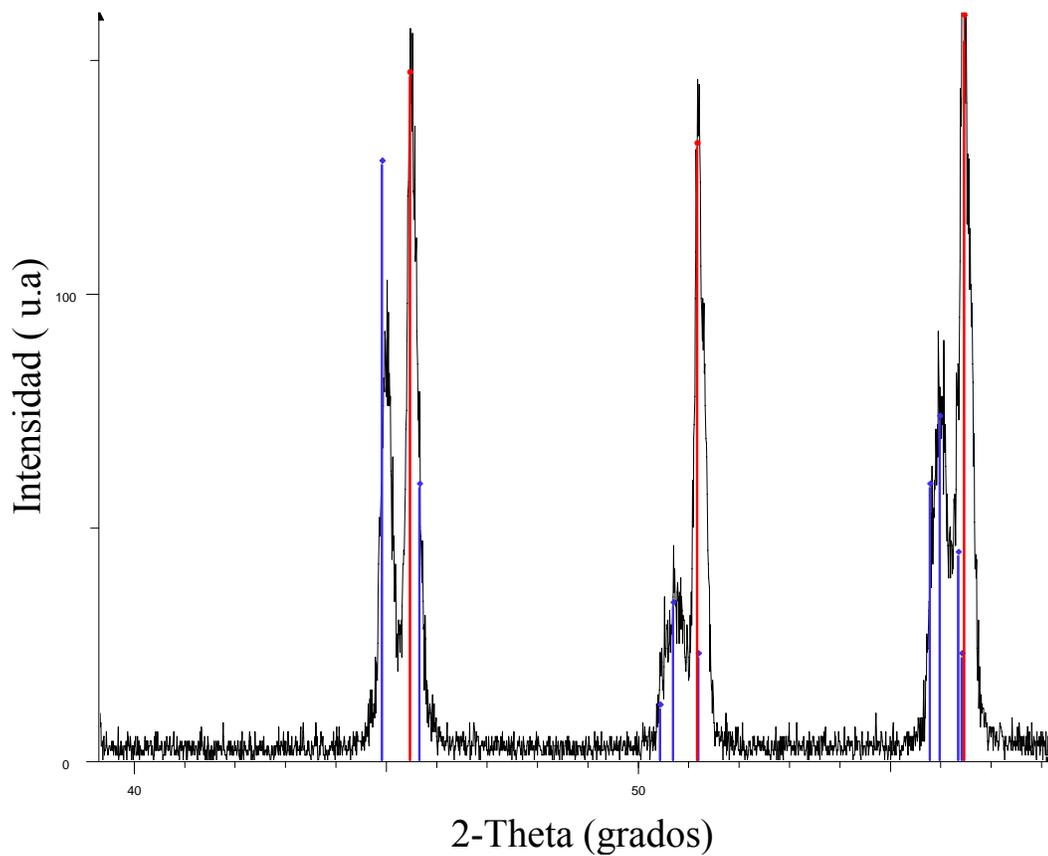
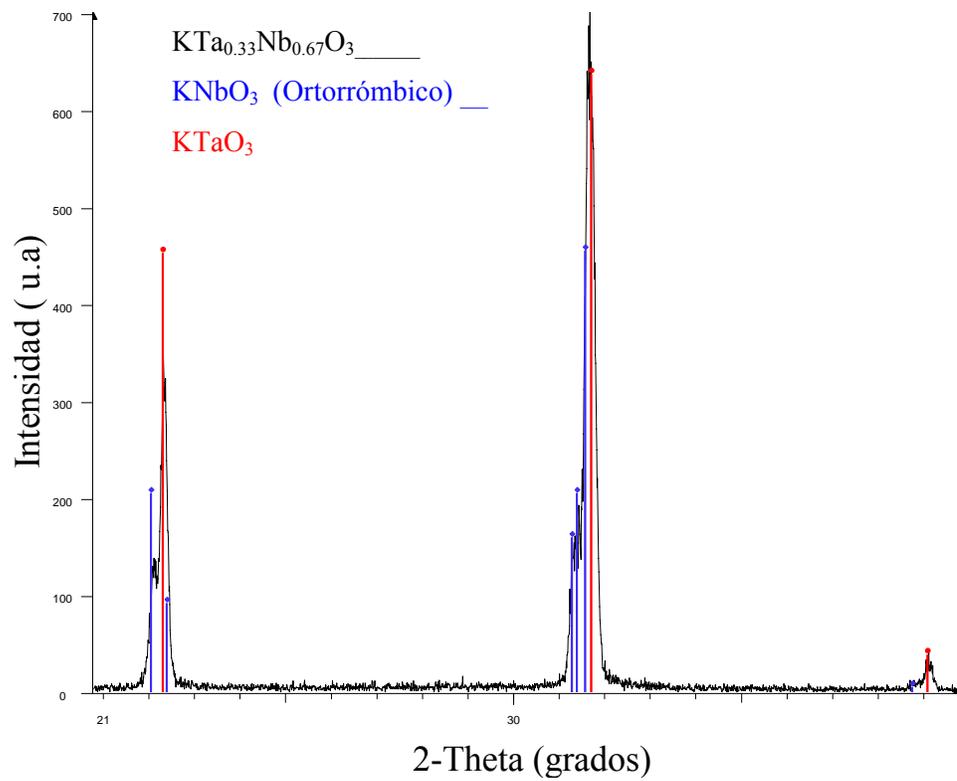


Figura 5.3.1 Espectro de difracción de rayos x del blanco $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ y de los patrones KNbO_3 ortorrónico y KTaO_3 en el primer y segundo pico.

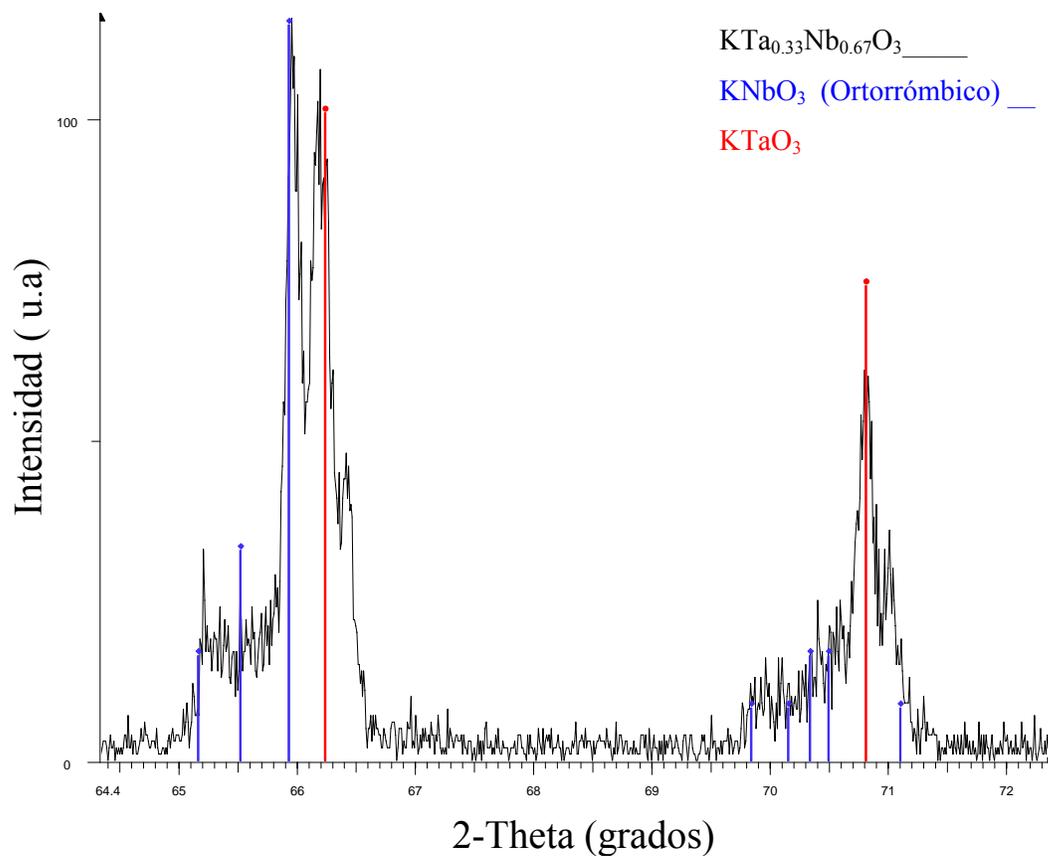


Figura 5.3.2 Espectro de difracción de rayos x del blanco $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ y de los patrones KNbO_3 ortorrónico y KTaO_3 en el pico de tercer orden.

5.1 Condiciones de deposición

Para encontrar los parámetros de deposición apropiados en un comienzo se depositaron películas KLTN sobre MgO (100) en el rango de temperatura de 700°C a 800°C con frecuencias de 1Hz y 4 Hz, usando un blanco formado por mitades de los blancos

$\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3\text{:Li}$ y KNO_3 . En primera instancia se encontró que las películas depositadas a 1 Hz a 776°C (KLTN005) y a 800°C (KLTN008) tenían picos distintos a los del material deseado en su espectro de difracción de rayos x. Esto mismo ocurrió con KLTN002 la cual se depositó a 776°C pero a una frecuencia de 4Hz. Este hecho sirvió para descartar trabajar a temperaturas superiores a 776°C con frecuencias de 1Hz y 4Hz y concentrarnos en el rango de 700°C a 750°C .

Luego de establecido un rango de temperatura, se depositaron sobre MgO tres películas de KTN e igual número de KLTN a temperaturas de 700°C , 725°C y 750°C con el resto de condiciones nominalmente iguales (tabla 4.1) para establecer comparaciones en términos de la variable temperatura. Los resultados obtenidos (descritos en detalle en las siguientes secciones) mostraron la presencia del material orientado preferencialmente y seguros que la utilización de un sustrato como $\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ (100), con constante de red más similar a la de KTN que la del MgO, mejoraría la textura de la películas se realizaron varias deposiciones sobre dicho sustrato. Al observar y analizar los resultados de rayos x, de microscopia de fuerza atómica y óptica se notó en efecto una mejoría en la orientación de las películas al no observarse el pico (110) que se presentaba en las películas de KTN sobre MgO.

Los parámetros descritos en la tabla 4.1 para una temperatura de 735°C han sido verificados realizando varias deposiciones de películas de KTN y KLTN con resultados que muestran una orientación preferencial en la dirección (100) y garantizan la reproducibilidad de las mismas. También análisis de rayos x muestran el carácter

epitaxial de estas películas confirmando así la idoneidad de las condiciones de deposición.

Luego de encontrar las condiciones óptimas para depositar películas de KTN y KLTN usando mitades de los blancos $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3:\text{Li}$ respectivamente, acompañadas con mitades de KNO_3 , se intentó encontrar las mismas pero esta vez usando el blanco $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ y como segmento complementario LiNO_3 . Los espectros de rayos x mostraron (KLTN034) una estructura diferente a KTN (figura 5.4) , atribuible a exceso de litio o de deficiencia de potasio en la película, de tal forma que se descartó implementar el uso de este blanco complementario. En el mismo sentido se implementó un segmento de $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$ para y igual a 0.03, 0,05 y 0.08 con el ánimo de suplir potasio y litio simultáneamente. Los espectros de rayos x obtenidos muestran la presencia de KTN, pero también picos adicionales de fases no deseadas por lo que se hace necesario optimizar las condiciones de deposición para usar efectivamente este blanco complementario. Los espectros de difracción de rayos x son mostrados y analizados en detalle en la sección 5.2 y figuras 5.23, 5.24 y 5.25.

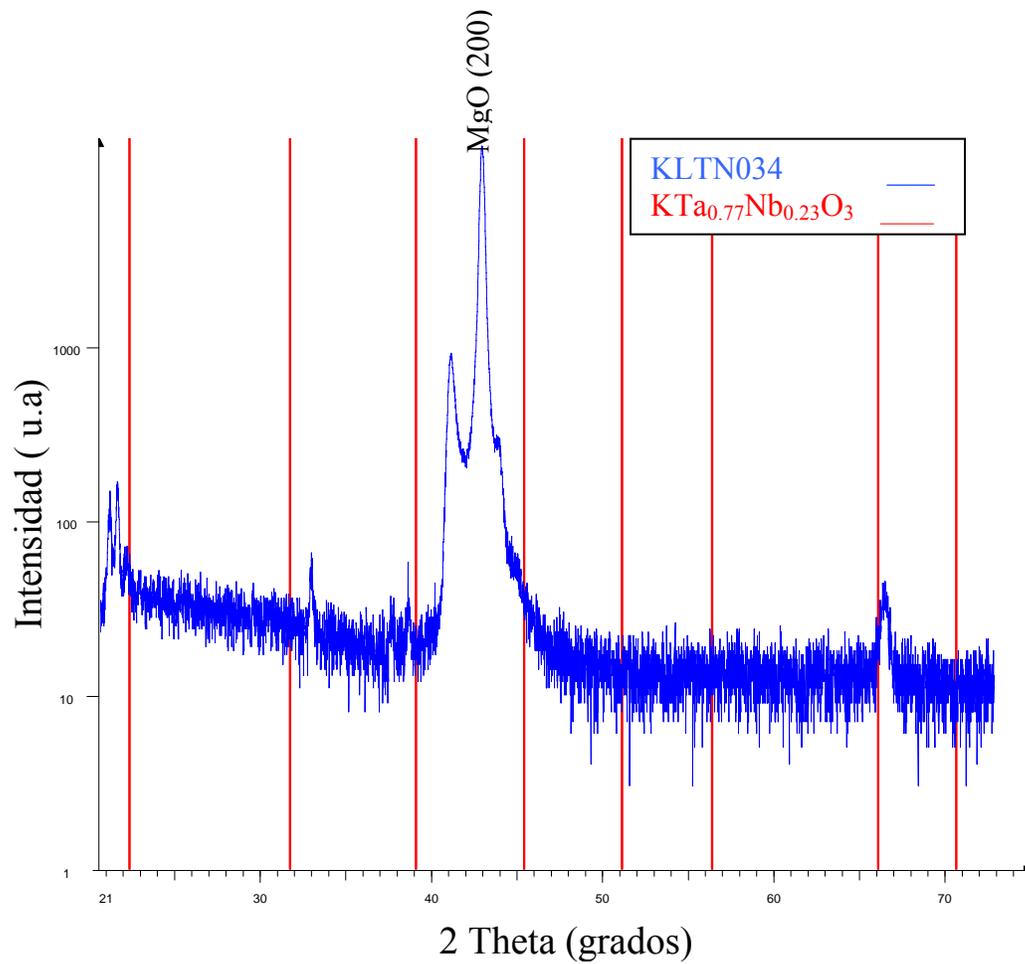


Figura 5.4 Espectro de difracción de rayos x de la película KLTN034 y del patrón $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$

5.2 Estructura Cristalina

La estructura cristalina del material se determinó utilizando difracción de rayos x. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y la radiación utilizada fue la línea $K\alpha$ del cobre, cuya longitud de onda es $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$.

A continuación se muestran y estudian los espectros de difracción de rayos x obtenidos para las películas de KTN y KLTN en función de distintas condiciones de deposición: cambio de sustratos y variación de la temperatura de deposición.

Para el estudio se dividen las muestras en dos grupos: películas depositadas sobre MgO y películas depositadas sobre STO. En primera instancia consideraremos las películas de KTN depositados sobre MgO con las condiciones descritas en el capítulo 4, pero a distintas temperaturas y luego las de KLTN bajo las mismas condiciones.

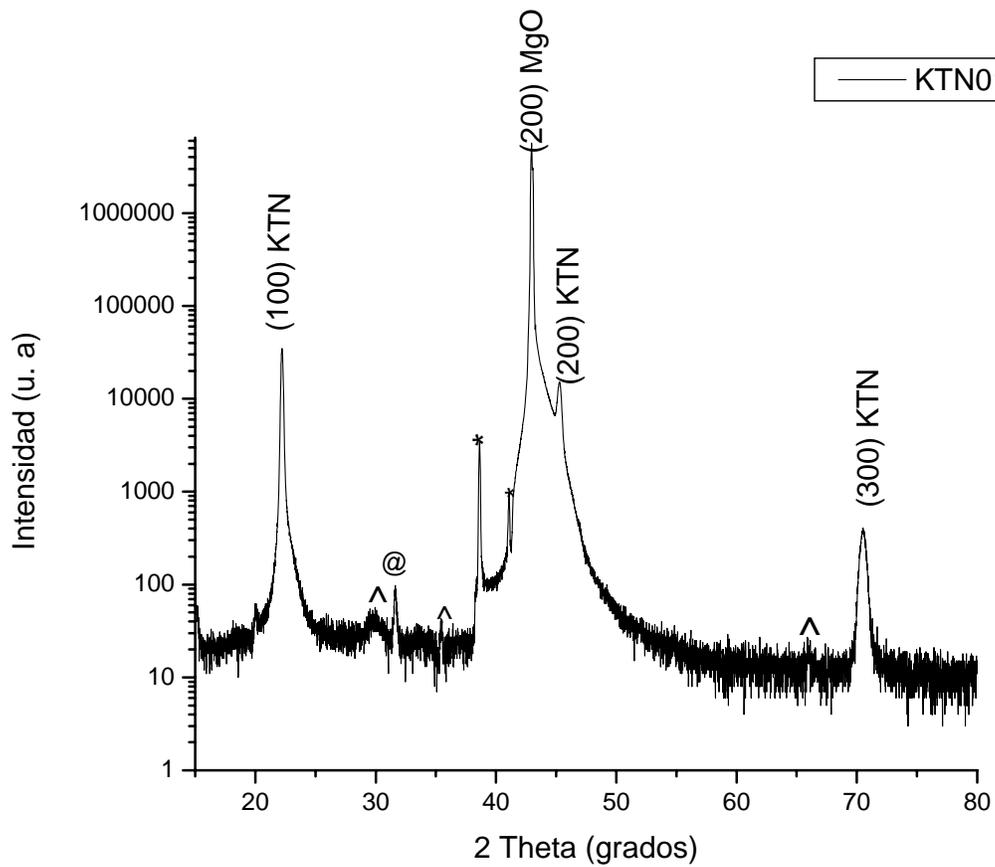


Figura 5.5 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN010, depositada a 752 °C.

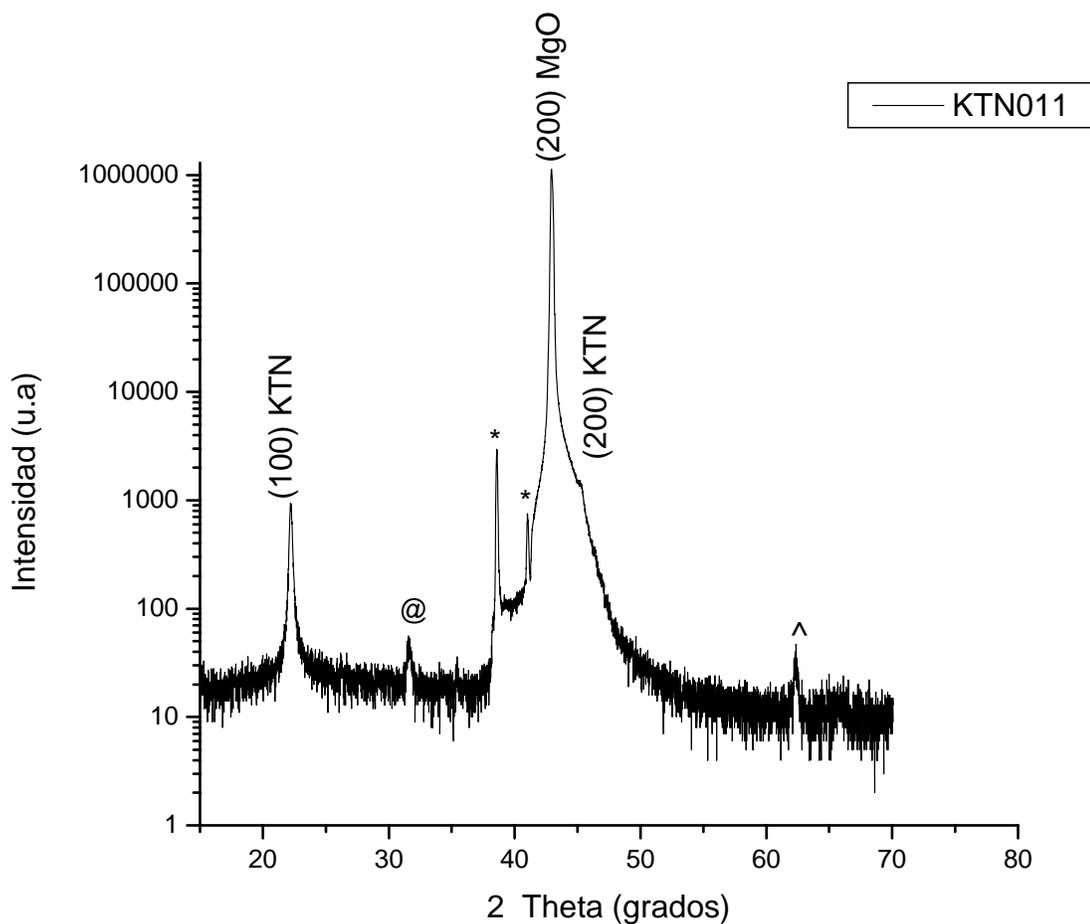


Figura 5.6 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN011, depositada a 725 °C.

Al analizar las figuras 5.5, 5.6, 5.7 se observan picos correspondientes a KTN y el pico (200) del sustrato, correspondiente a la orientación (100); además existen picos, notados con (*), que representan las réplicas correspondientes a la radiación Cu K_β y W L_α , los cuales pueden ignorarse. En estos espectros se notan otros picos que no corresponden a la orientación (100) del sustrato ni de la película, notados con @ y ^, pero algunos son característicos de KTN en otras orientaciones. Nótese que por ser logarítmica la escala de

intensidad en las gráficas, estas reflexiones muy débiles, lo que implica que es muy baja la fracción de material que no está orientado con el plano (100) paralelo al sustrato.

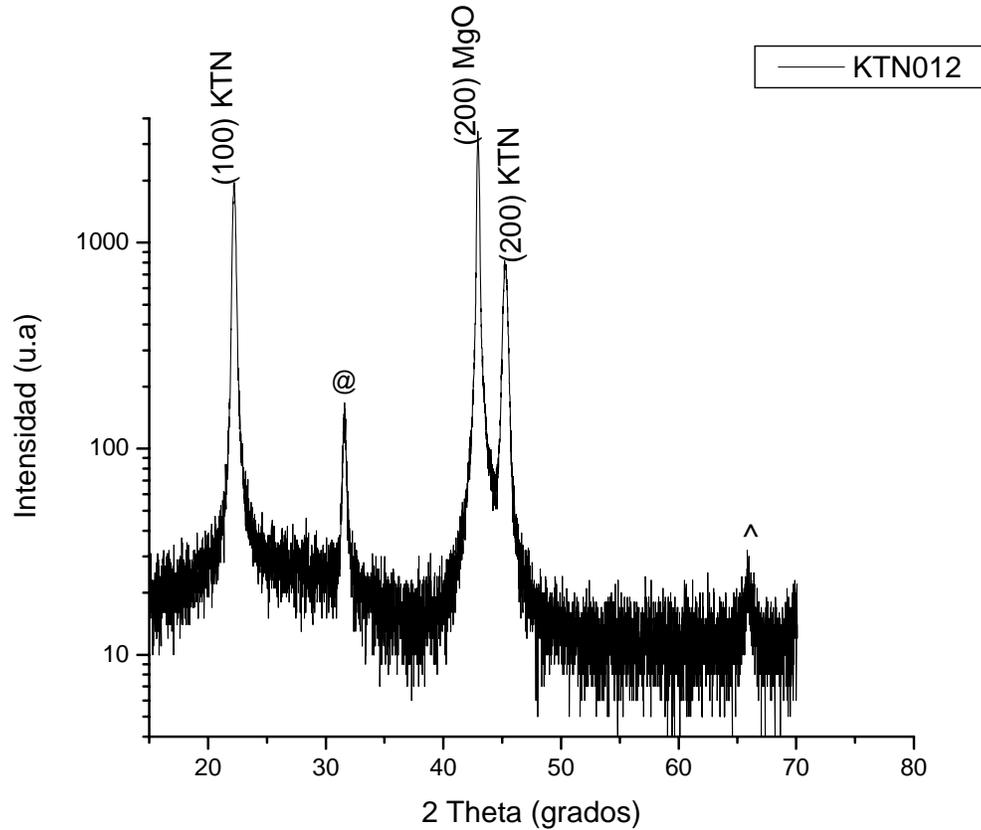


Figura 5.7 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN012, depositada a 700 °C.

La figura 5.8 nos confirma la presencia de KTN orientado al superponer los espectros obtenidos con el de $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$, obtenido de la base de ICDD. Se puede observar que el pico identificado con @ en las figuras 5.5, 5.6 y 5.7 corresponde al pico (110) ubicado en 31.64 grados tal como lo describe la tabla 5.2. Realizando una observación con más detalle de los picos de las películas se puede estimar ó verificar la composición aplicando la regla de Vegard. Los resultados aparecen en la tabla 5.4 .

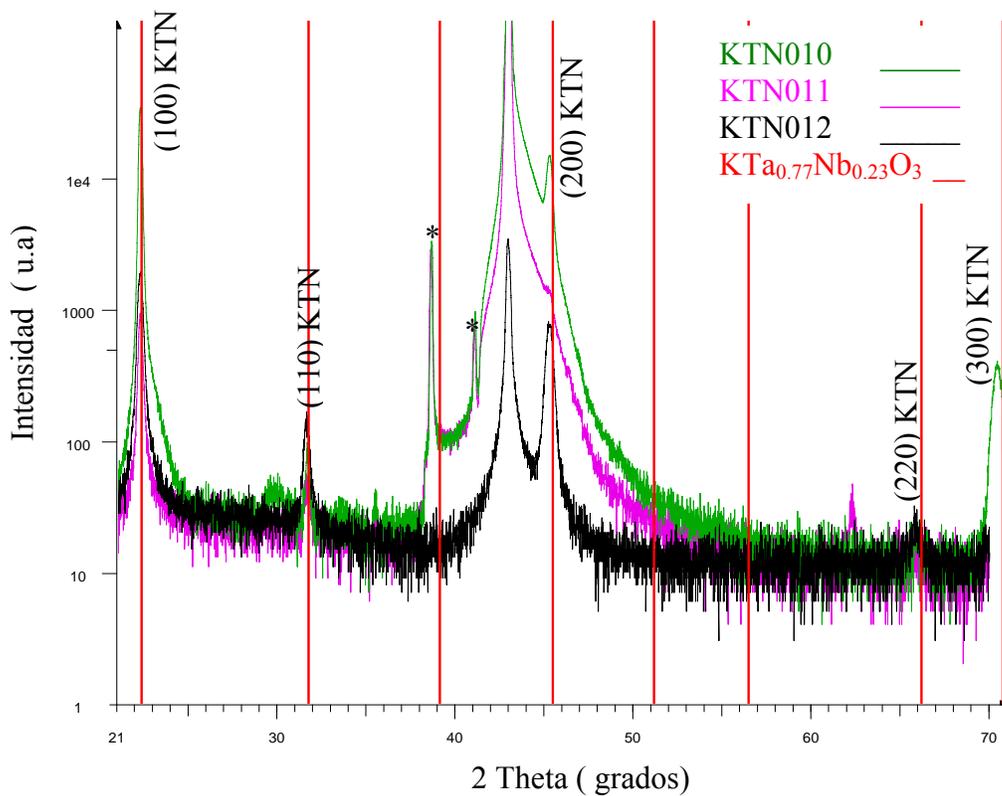


Figura 5.8 Superposición de espectros de difracción de rayos x de las muestras KTN010, KTN011, KTN012 y del patrón $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$

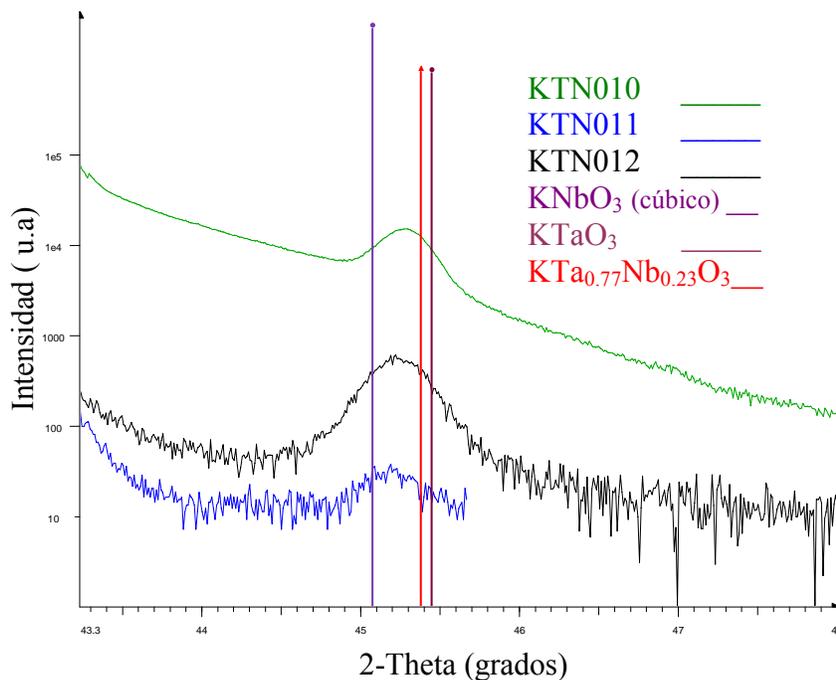


Figura 5.9 Superposición de espectros de las muestras KTN010, KTN011, KTN012 y patrones para KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la región del pico de segundo orden (200)

Las figuras 5.9 y 5.10 nos muestran los picos de segundo y primer orden respectivamente en los cuales se observa que el material depositado tiene una composición que se encuentra entre los materiales base del KTN (KTaO_3 y KNbO_3) y ligeramente más cercano a $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$. (ICDD), lo cual es congruente con la composición esperada entre el Ta y Nb para estas películas. También es claro que en este rango de temperatura estudiado el crecimiento de KTN es posible y que a temperaturas altas ($750\text{ }^\circ\text{C}$), la presencia de picos no identificables en la región de 25 grados a 45 grados (2θ) es un poco más notoria y que a $725\text{ }^\circ\text{C}$ tienden a desaparecer. Esto último motiva a trabajar en el rango de temperatura de $700\text{-}725\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener así películas que contengan una sola fase, es decir, KTN.

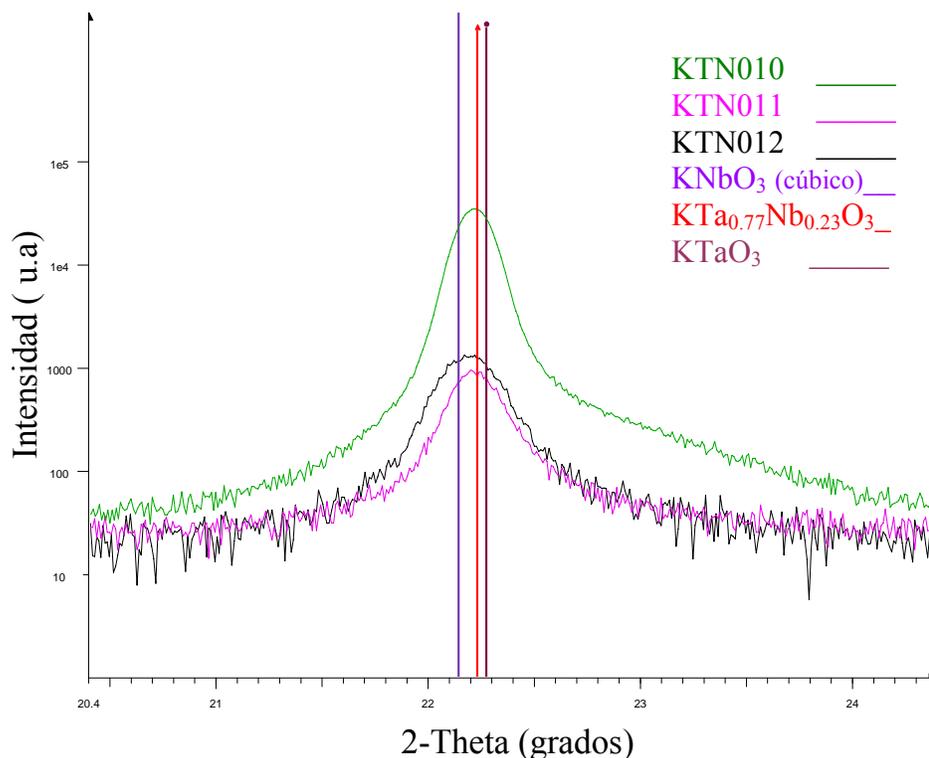


Figura 5.10 Superposición de espectros de las muestras KTN010, KLTN011, KLTN012 y patrones para KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la región del pico de primer orden (100)

Ahora analizaremos el espectro de difracción de las muestras KLTN013, KLTN014 Y KLTN015 las cuales fueron depositadas con condiciones nominalmente iguales a las de KTN010, KTN011 y KTN012 respectivamente.

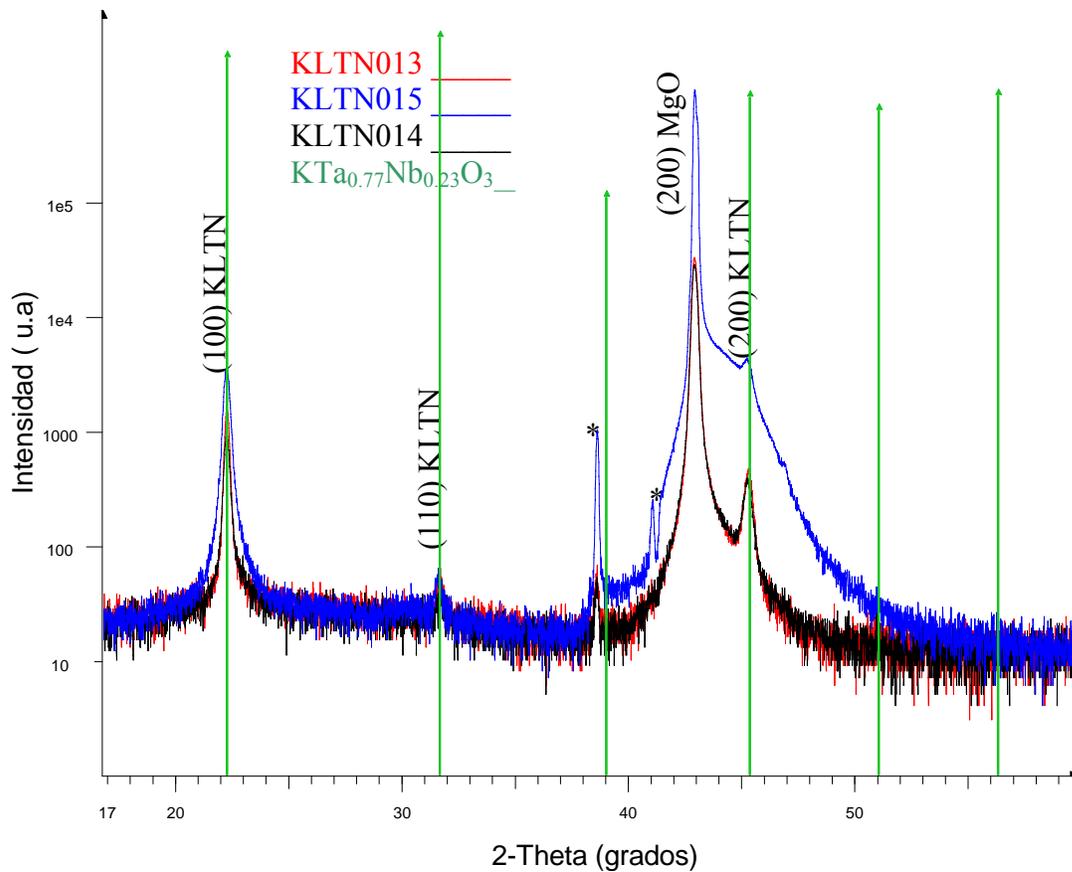


Figura 5.11 Superposición de espectros de las muestras KLTN013, KLTN014, KLTN015 y del patrón $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$

La figura 5.11 nos muestra la superposición de espectros de las muestras KLTN015, KLTN013, KLTN014, además del patrón para $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ según la base de datos ICDD. En ella se nota claramente la presencia del pico del sustrato MgO (200) y la coincidencia de los picos (100), (200), (110) del $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ (Tabla 5.2 p. 45) con los

de las películas. La anterior concurrencia y la aparición de picos que son réplicas de la radiación Cu K_β y W L_α coincide con lo observado en la figura 5.8 de tal forma que bajo estas condiciones de deposición se pueden obtener películas de KTN y KLTN orientadas preferencialmente, evidenciado por la ausencia de picos correspondientes a otras orientaciones del material ó a otras fases que pudieran formarse. La composición está dentro del rango esperado para la proporción tántalo/niobio utilizada (figuras 5.12 y 5.13).

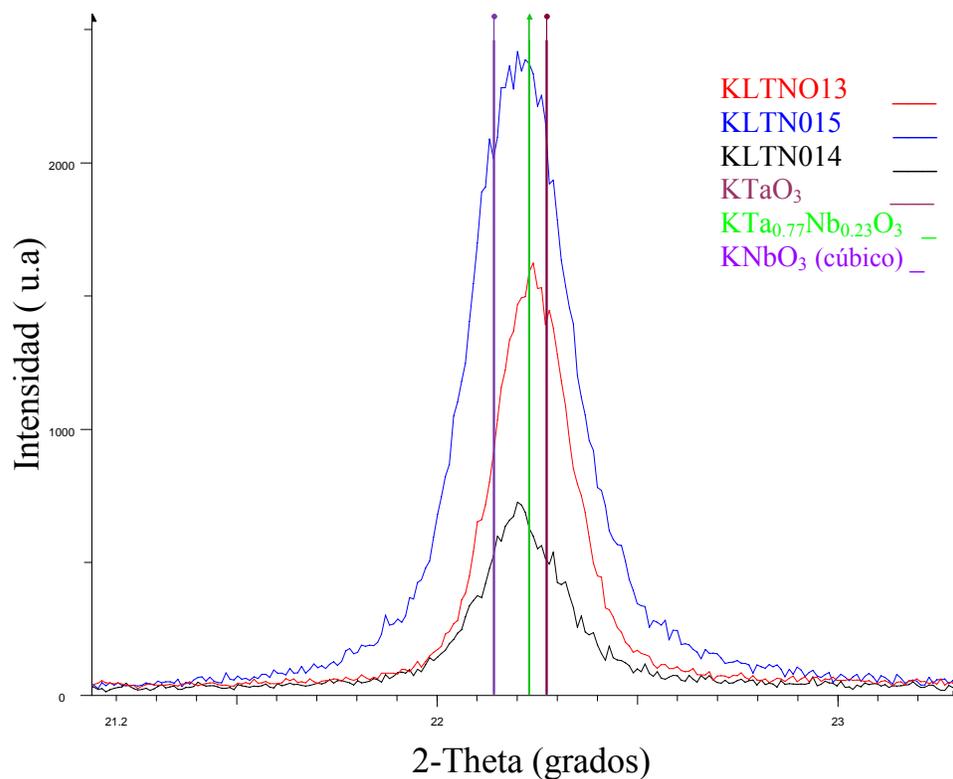


Figura 5.12 Superposición de espectros de las muestras KLTN013, KLTN014, KLTN015 y patrones para KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la región del pico de primer orden (100)

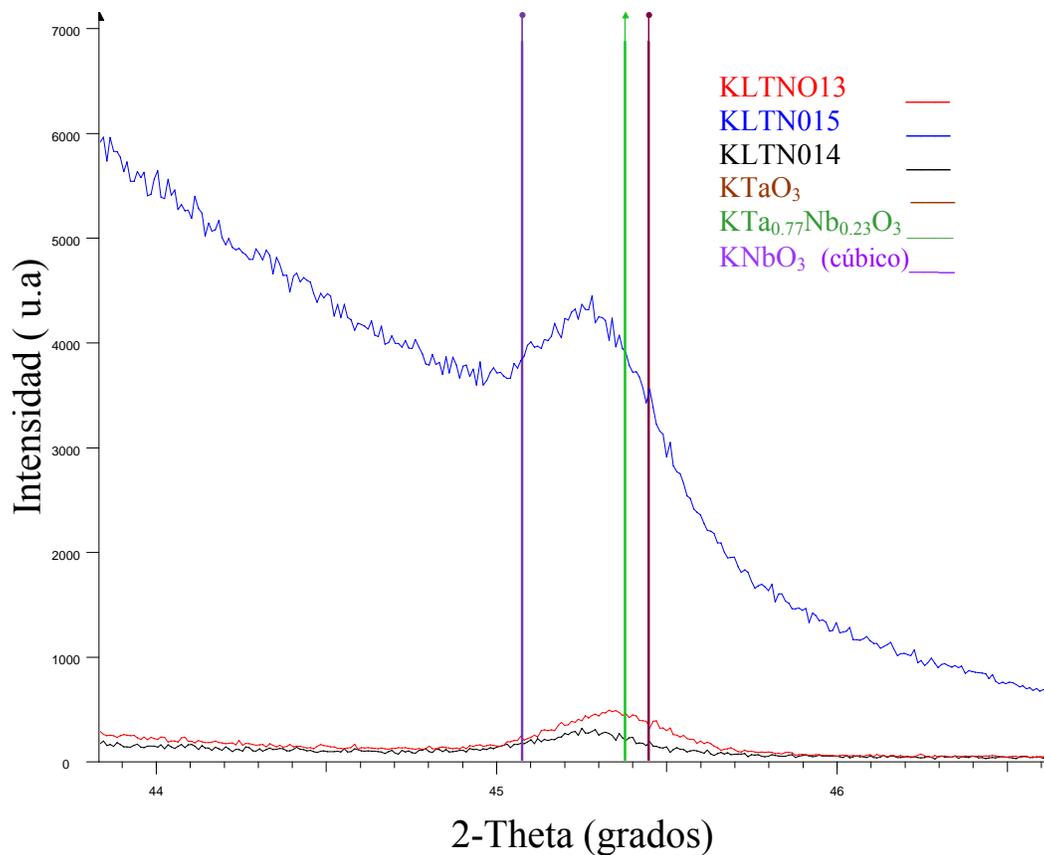


Figura 5.13 Superposición de espectros de las muestras KLTN013, KLTN014, KLTN015 y patrones para KTaO_3 , KNbO_3 (cúbico) y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ en la región del pico de segundo orden (200)

Al comparar los picos presentes de las películas de KTN y KLTN no se observan picos atribuibles a la presencia de litio y es más, al estudiar los picos principales de las películas, después de ser obtenido su espectro con un monocromador, para eliminar las radiaciones Cu K_β y W L_α , y usando como punto de referencia el pico del sustrato (para alinear los espectros) no se encontró algún desplazamiento o desdoblamiento atribuible a la presencia de litio (figura 5.14).

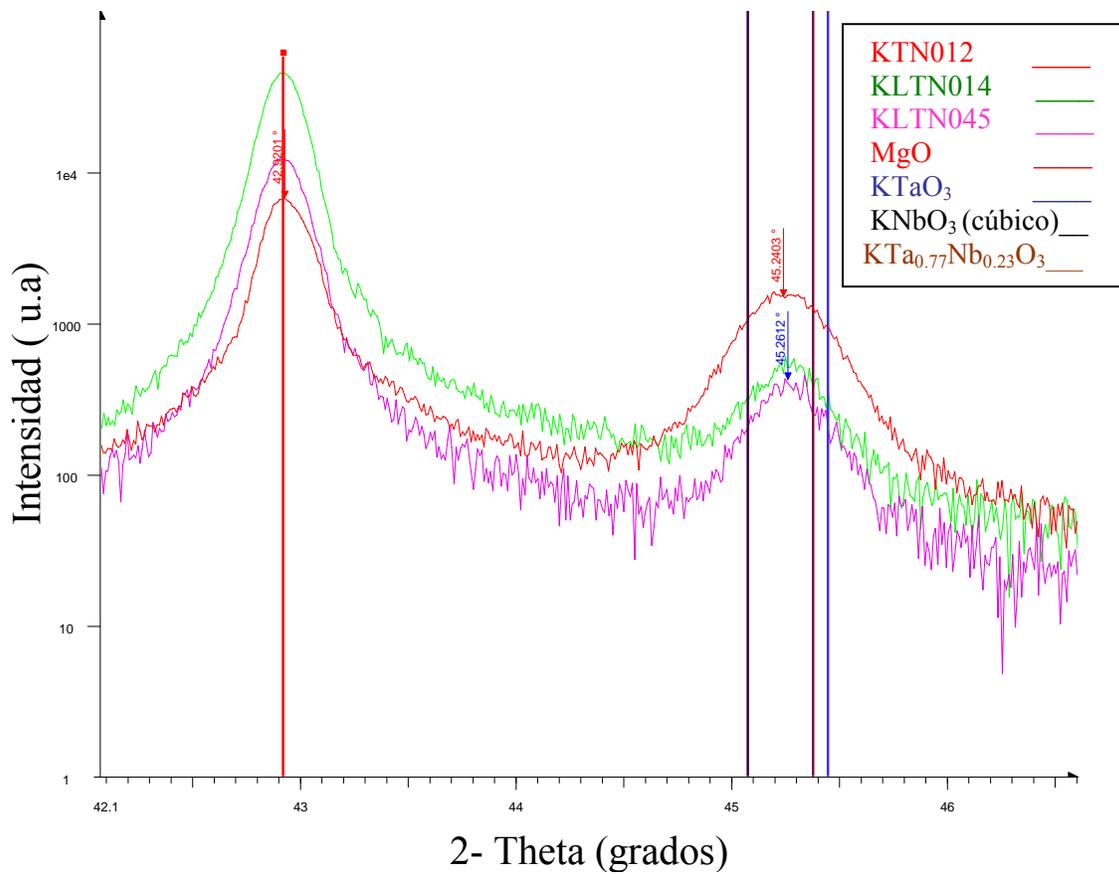


Figura 5.14 Superposición de espectros de las muestras KTN012, KLTN014, KLTN045 y patrones para MgO, KTaO₃, KNbO₃ (cúbico) y KTa_{0.77}Nb_{0.23}O₃ en la región del pico de segundo orden (200)

Tabla 5.2 Índices de Miller, ángulos de difracción (para Cu $K_{\alpha 1}$) e intensidades relativas para algunos materiales. Adaptado de la base de datos de ICDD.

MATERIALES											
KTa _{0.77} Nb _{0.23} O ₃			KNbO ₃			KTaO ₃			SrTiO ₃		
2 Θ	Int	(hkl)	2 Θ	Int	(hkl)	2 Θ	Int	(hkl)	2 Θ	Int	(hkl)
22.235	669	(100)	22.150	100	(100)	22.270	710	(100)	22.278	12	(100)
31.648	999	(110)	31.474	100	(110)	31.702	999	(110)	32.424	100	(110)
39.020	42	(111)	38.783	20	(111)	39.087	59	(111)	39.984	30	(111)
45.366	300	(200)	45.067	90	(200)	45.445	294	(200)	46.483	50	(200)
51.082	226	(210)	50.824	80	(210)	51.172	256	(210)	52.357	3	(210)
56.368	314	(211)	56.102	100	(211)	56.469	330	(211)	57.794	40	(211)
66.100	145	(220)	65.701	100	(220)	66.223	148	(220)	67.803	25	(220)
70.684	88	(221)	70.236	70	(300)	70.818	105	(221)	72.543	1	(300)
75.142	109	(310)	74.677	80	(310)	75.287	120	(310)	77.175	15	(310)
79.510	19	(311)	79.077	50	(311)	79.666	27	(311)	81.721	5	(311)
83.817	40	(322)	83.481	90	(322)	83.986	43	(322)	86.204	8	(222)
88.089	32	(320)	87.491	40	(320)	88.271	40	(320)	95.127	16	(321)

Ahora daremos paso al estudio de difracción de rayos x de películas depositadas sobre SrTiO₃: Nb a una temperatura de 735⁰C. Este material que tiene constante de red (3.9046 Å) más cercana a la de KTN (~4 Å) que la del MgO (4.212 Å), por lo que se espera mejor arreglo estructural de las películas. Las figuras 5.15, 5.16 , 5.17 y 5.18 ilustran los espectros.

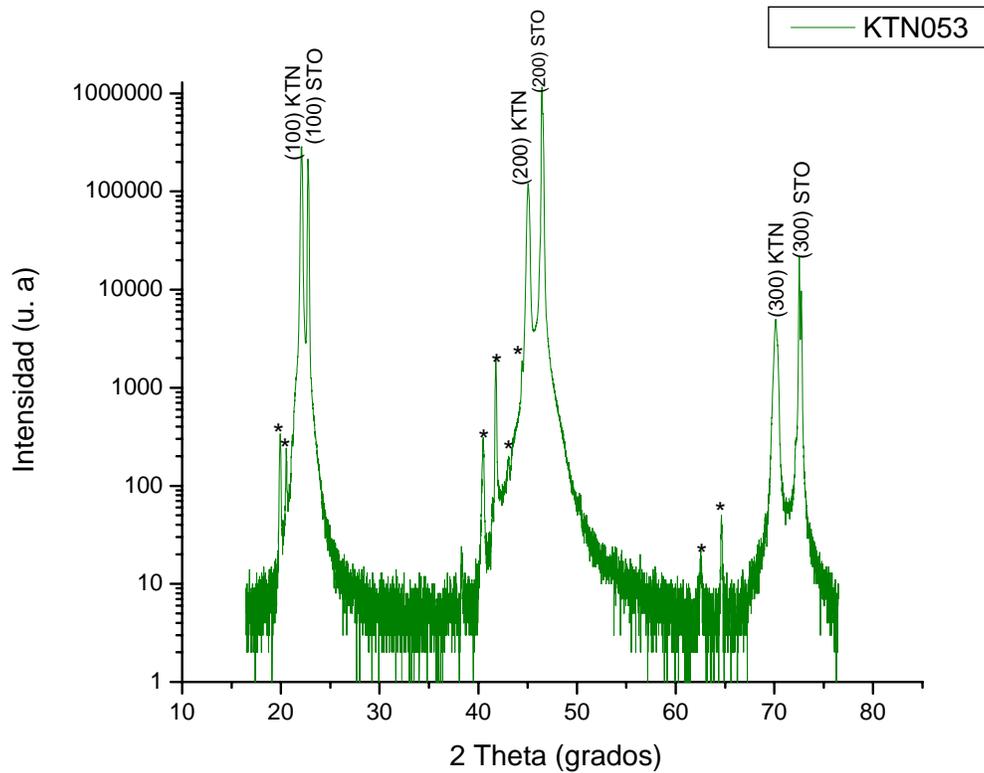


Figura 5.15 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN053

Al observar los resultados para las muestras KTN023, KLTN025, KTN027, KTN053, se distinguen las reflexiones correspondientes al sustrato y al material de primer, segundo y tercer orden. Se nota claramente como aumenta la separación entre ellos, en la medida que aumenta el orden. También encontramos las réplicas de estos picos correspondientes a la radiación Cu K_β y W L_α , igual que en el caso de las películas crecidas sobre MgO , las cuales están marcadas con asterisco y pueden ignorarse. De tal forma que estas películas están muy bien orientadas en la dirección (1 0 0) y no presentan fases distintas a KTN. Si las comparamos con las figuras 5.8 y 5.11 notamos la ausencia del pico (110), confirmando así la mejor orientación de la película en un sustrato con constante de red más cercana a la del KTN.

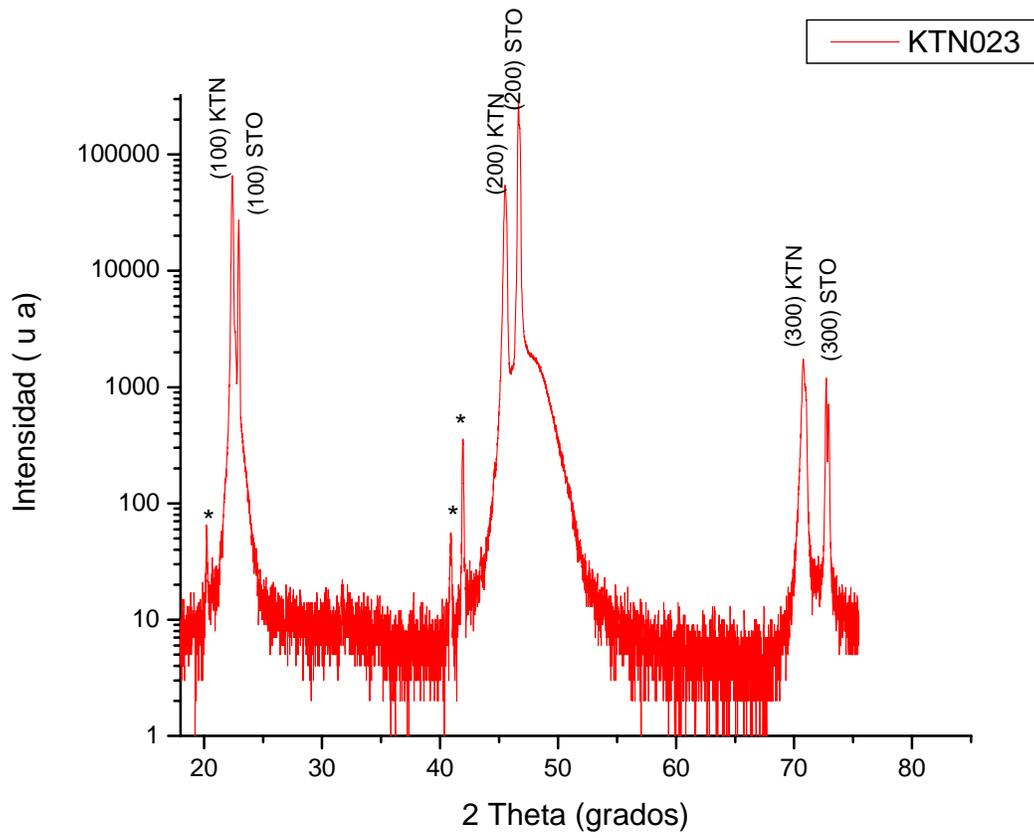


Figura 5.16 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN023

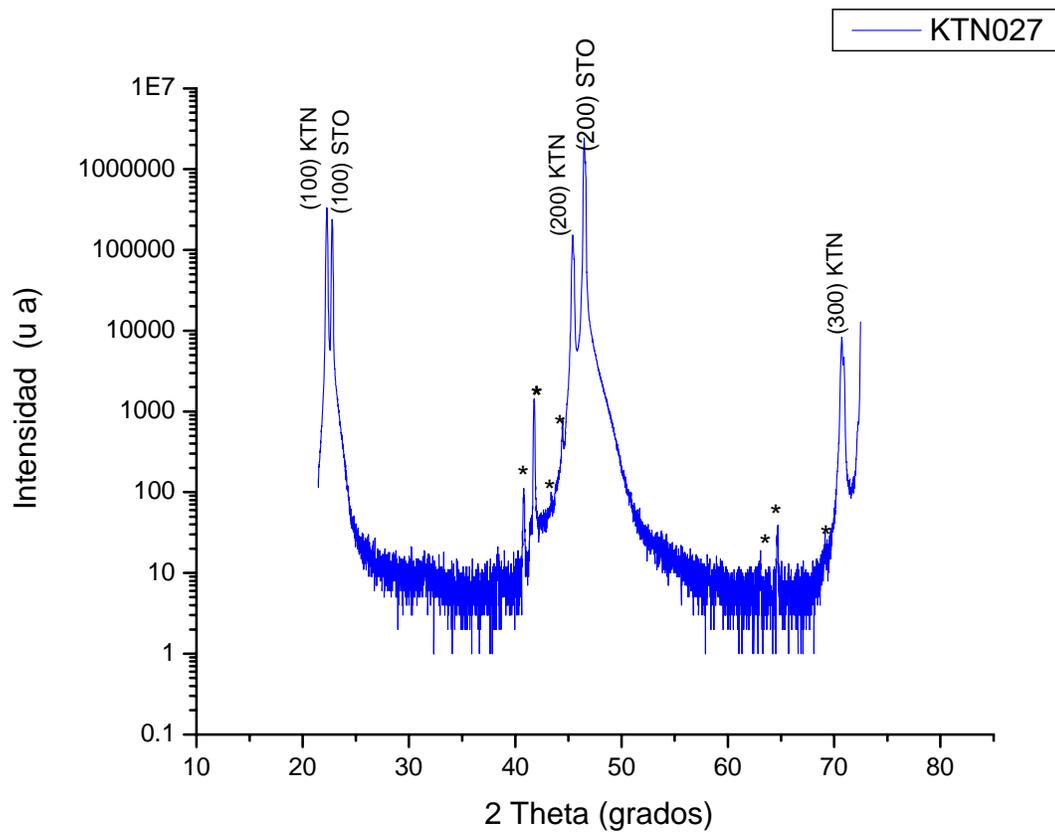


Figura 5.17 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KTN027

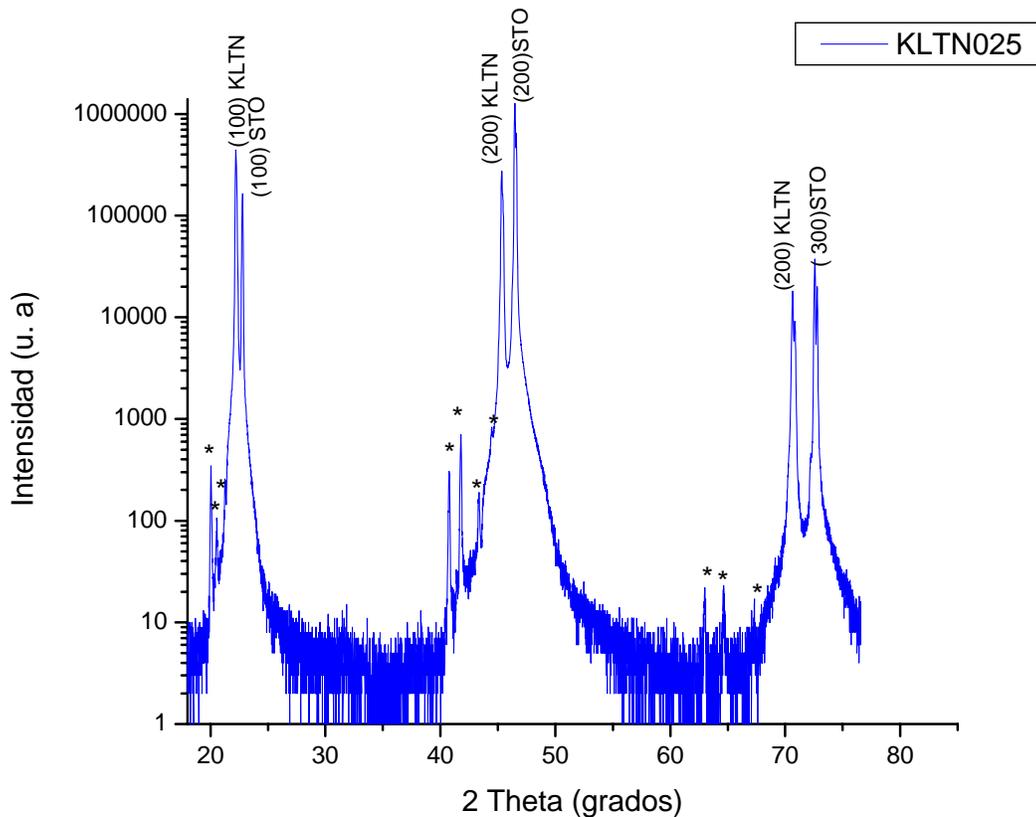


Figura 5.18 Espectro de difracción de rayos x de la muestra KLTN025

La figura 5.19 nos muestra los picos de segundo orden de las películas KTN023, KLTN025, KTN053, además de las posiciones para las reflexiones de KNbO_3 , KTaO_3 y $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$ las cuales confirman la composición intermedia del material y se aprecia como el espectro de KTN053 está corrido hacia la línea de KNbO_3 , lo que se esperaba, ya que la composición del blanco usado fue Ta/Nb : 33/77. Este corrimiento es confirmado al utilizar los picos del sustrato como punto de referencia. La figura 5.20 muestra en forma ampliada la región del pico de segundo orden de las muestras KLTN025 y KLTN023 tal que al compararlas no se observa un desplazamiento atribuible a la presencia de litio.

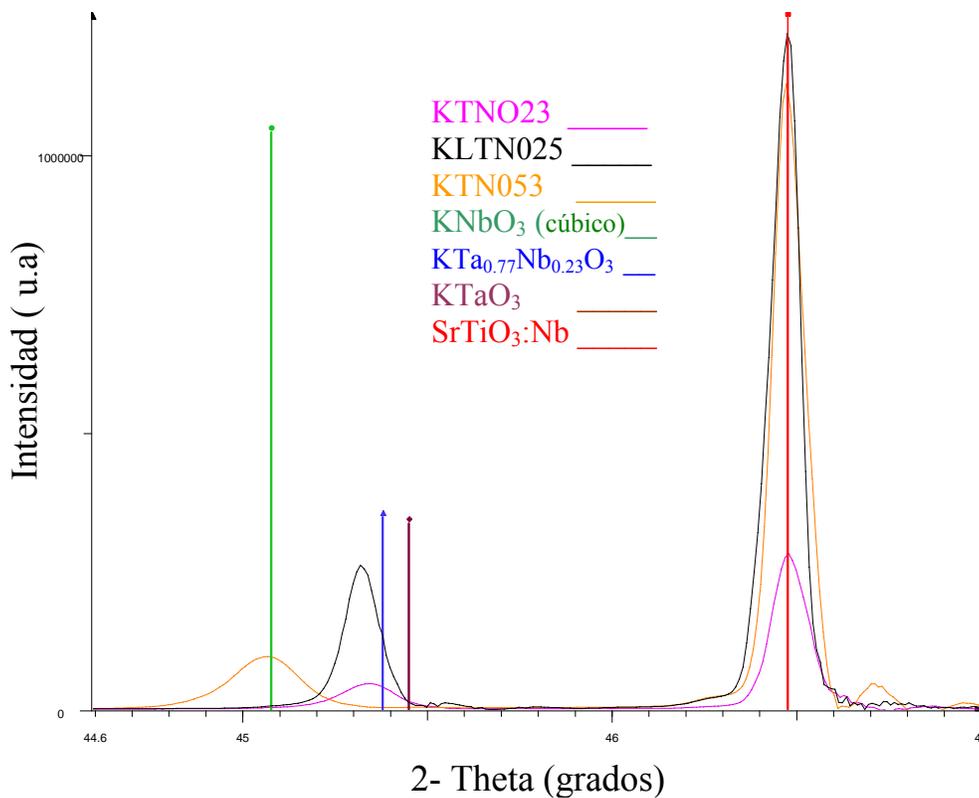


Figura 5.19 Picos de segundo orden de la muestra KTN023, KLTN025 y KTN053, las posiciones para reflexiones del KNbO₃ (cúbico), KTaO₃, SrTiO₃: Nb y KTa_{0.77}Nb_{0.23}O₃

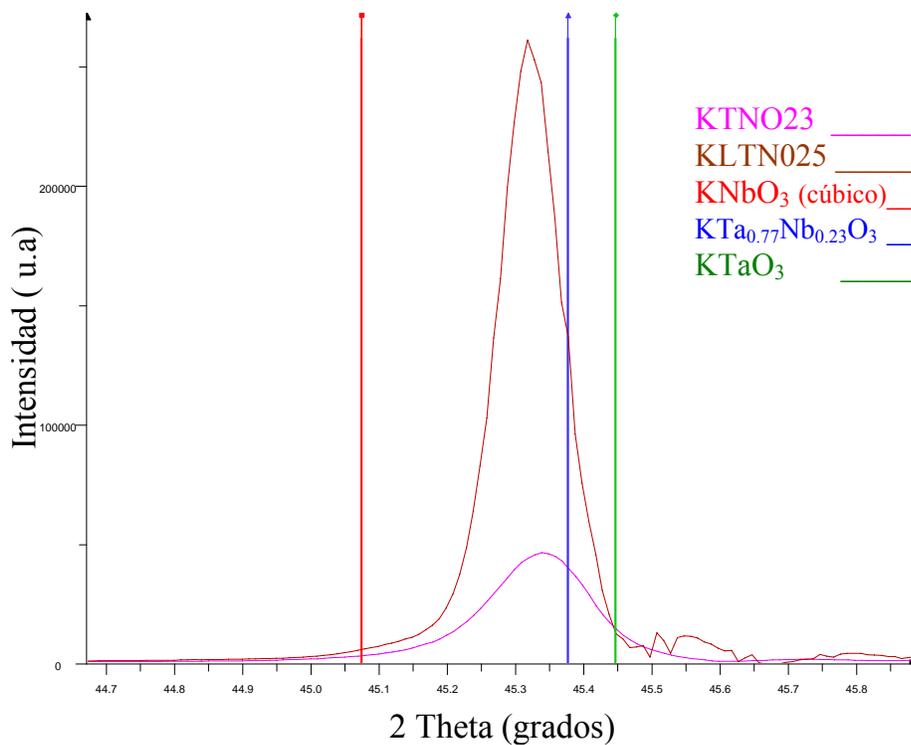


Figura 5.20 Picos de segundo orden de la muestra KTN023, KLTN025 y las posiciones para reflexiones del KNbO₃ (cúbico) y KTa_{0.77}Nb_{0.23}O₃

El tamaño del grano cristalino en la dirección normal al sustrato para las películas de KTN puede estimarse aplicando la formula de Scherrer [38]

$$\tau = 0.94\lambda / \beta \cos(\Theta)$$

Donde β es el ancho del pico dado en radianes, tomado a la mitad de la intensidad del pico y λ es la longitud de onda de la radiación utilizada. La tabla 5.3 (p. 52) resume los resultados encontrados para τ en diferentes muestras. Para tener mejor precisión estas medidas se realizaron utilizando un monocromador para restringir la radiación Cu K_β y W L_α y se empleó la técnica de “rocking curve”. Los resultados obtenidos indican que las películas realizadas con blancos que tiene una relación Ta/Nb de 70/30 tienen un tamaño promedio de grano mayor que las depositadas con blancos cuya relación Ta/Nb es de 33/67. La característica monocristalina o policristalina del material será discutida en la sección de microscopía de fuerza atómica. La figura 5.21 muestra la región elegida para realizar la medida del parámetro β a la película KTN027 con la técnica de “rocking curve” en el pico (200) de la película.

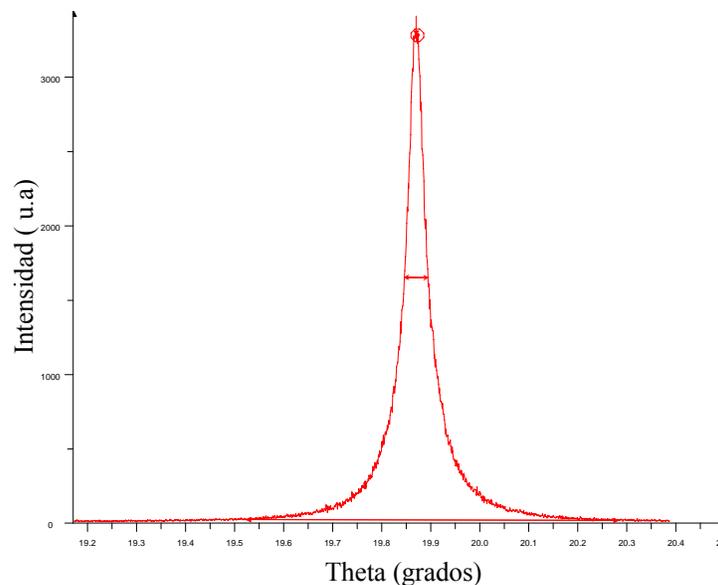


Figura 5. 21 Región elegida para realizar la medida del parámetro β a la película KTN027

Tabla 5.3 Valores de τ obtenidos para diferentes muestras de KTN y KLTN

Muestra	2θ Máximo (grados)	Θ (grados)	β (grados)	β (radianes)	τ (Å)
KTN027	45.3542	22.6771	0.0485	0.00085	~ 1846
KLTN025	45.3183	22.6591	0.0705	0.00123	~ 1276
KTN052	44.7711	22.3855	0.0707	0.00122	~ 1283

La composición de algunas películas se estimó a partir de la regla de Vegard y los resultados se resumen en la tabla 5.4. Para obtener una relación lineal entre la constante de red y la concentración de niobio en el material se asumió una concentración de 1 para Nb en la posición de la reflexión del KNbO_3 cúbico (200) (constante de red 4.020 Å) y que disminuye hasta llegar a 0 en la reflexión del KTaO_3 (200) (constante de red 3.9884 Å). Se usó x para denotar el porcentaje atómico de Nb en la muestra, δ_{\max} para notar la posición angular del pico encontrado en la región de estudio, con el cual se encontró la distancia interplanar (d) y el parámetro “ a ”. Vale la pena notar que todos los espectros empleados en estas medidas fueron alineados con el pico (200) del sustrato.

Tabla 5.4 Composición de las películas estimada a partir de la regla de Vegard

Muestra	δ_{\max} (grados)	Θ (grados)	(d) distancia interplanar (Å)	(a) Parámetro (Å)	(x) Porcentaje atómico de Nb	Relación Ta/Nb
KTN027	45.3542	22.6771	1.99799	3.99598	0.24	76/24
KLTN025	45.3183	22.6591	1.99949	3.99898	0.34	64/66
KTN023	45.3294	22.6647	1.99903	3.99806	0.31	69/31

Todas las películas en la tabla 5.4 fueron fabricadas con blancos de KTN o KLTN que tenían una relación Ta/Nb de 70/30 y los espectros utilizados en esas medidas se obtuvieron usando un monocromador con el objetivo de restar el efecto de la radiación $K_{\alpha 2}$ o se le restó numéricamente. Las películas fabricadas con el blanco que tenía una relación

Ta/Nb de 33/67 quedaron por fuera del rango de las reflexiones de KNbO_3 y KTaO_3 cúbicos de tal forma que no se les pudo aplicar la regla de Vegard, evidenciando el carácter no cúbico de esas películas.

Para determinar más directamente la composición de algunas películas, depositadas con las directamente las condiciones descritas en el capítulo 4 a una temperatura de 735°C , en cuanto a la relación Ta/Nb en porcentos atómicos se empleó el análisis de rayos x por energía dispersada (Energy Dispersive X-ray analysis, EDAX) a muestras depositadas con $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ y $\text{KTa}_{0.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_3:\text{Li}$ obteniendo para el primero en la muestra KTN042 una relación Ta/Nb = 12/ 15.67, lo que equivale a un porciento relativo a la suma de los dos para el tántalo de $12/(27.67)= 0.43$ y para el niobio de $15.67/(27.67)= 0.57$. Para el blanco $\text{KTa}_{0.70}\text{Nb}_{0.30}\text{O}_3:\text{Li}$ la relación tántalo niobio determinada en la muestra KLTN050 fue Ta/Nb=6.96/2.78 de donde el porciento relativo para Ta es de 0.71 y el de Nb es 0.29 de tal forma que según los resultados de EDAX las películas realizadas con este blanco mantienen la relación tantalo/niobio del blanco y las depositadas con $\text{KTa}_{0.33}\text{Nb}_{0.67}\text{O}_3$ se alejan de la relación del blanco.

Dados los resultados de rayos x obtenidos para las películas de KTN y KLTN, en cuanto a su orientación preferencial y composición de las películas, podemos decir que el rango de temperatura de 700°C a 750°C se puede depositar el material. Además el crecimiento de las películas es de carácter epitaxial como lo muestra la figura 5.22 para la película KTN052 depositada a 735°C y la KTN021 depositada a 700°C sobre MgO figura 5.23

La figura 5.22 y 5.23 son la superposición de varios espectros de las película KLTN052 y KTN021 obtenidos para distintas inclinaciones (χ) de la superficie de la película, las cuales son seleccionadas a partir del ángulo que forman cada uno de los planos de reflexión permitidos por la ley de Bragg y el plano (001) de la muestra. En este caso los planos de reflexión son obtenidos de la base de datos ICDD. Luego la película barre un ángulo Φ de 360° alrededor de un eje perpendicular a la muestra. La tabla 5.5 describe los valores de 2Θ y χ empleados para obtener las figuras 5.22 y 5.23

Tabla 5.5 Ángulos 2Θ y χ empleados para realizar el barrido en Φ a las películas KLTN052 y KLTN021

KLTN052			KTN021		
Muestra	2Θ	χ	Muestra	2Θ	X
SrTiO ₃ :Nb (111)	39.95	54.74	MgO (110)	31.59	45
KTN (110)	31.41	45	KTN (111)	38.94	54.74
KTN (211)	50.68	26.27	KTN (210)	50.98	26.57
			KTN (220)	63.30	45

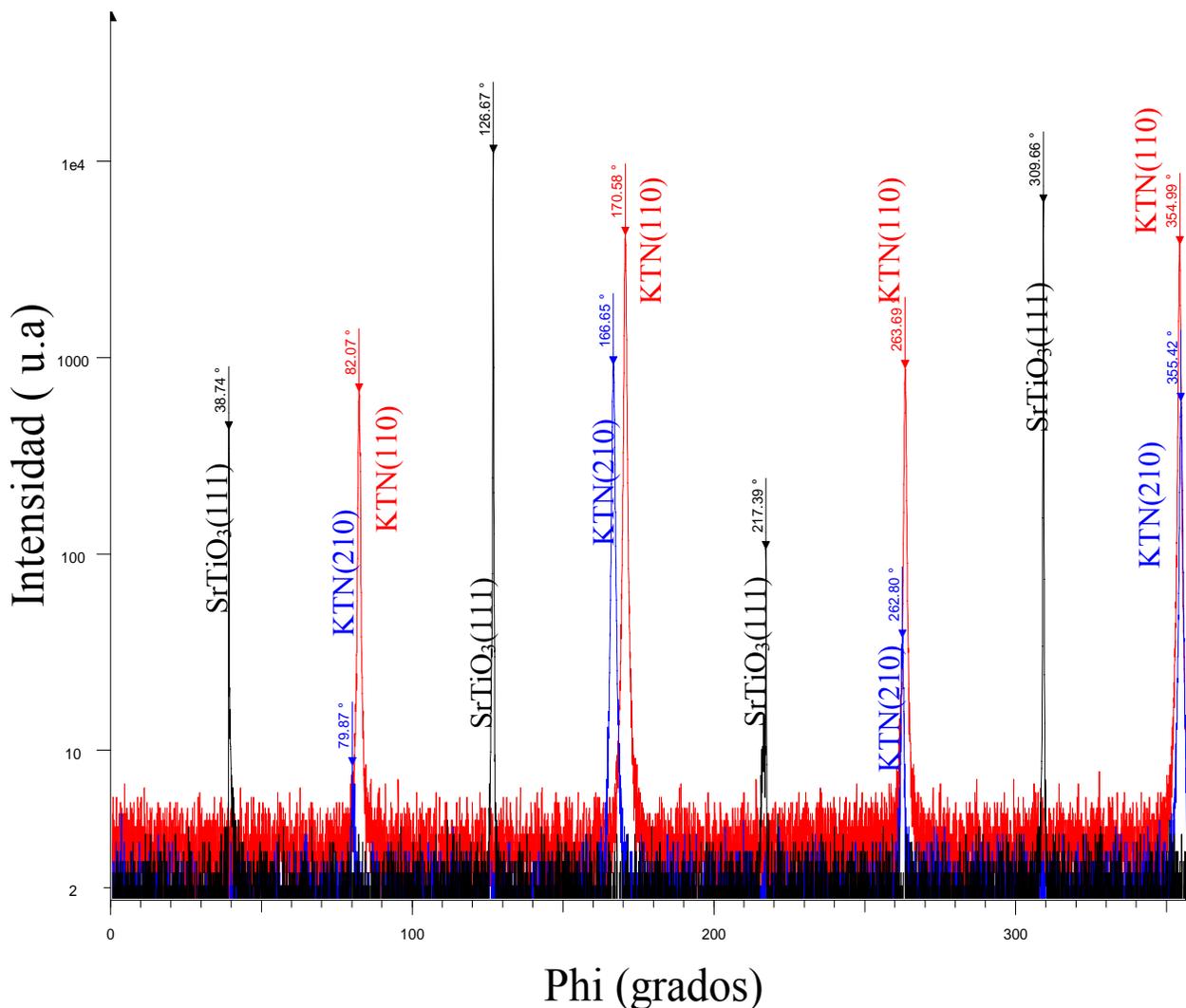


Figura 5.22 Superposición de espectros de la película KTN052 obtenidos al rotarla alrededor del eje normal a la superficie para distintas inclinaciones donde se satisface la ley de Bragg

En la figura 5.22 se notan los cuatro picos correspondientes a la orientación (111) del sustrato y los de KTN en las orientaciones (110) y (210). Para el análisis del carácter epitaxial de las películas es importante notar que los picos se encuentran separados alrededor de 90 grados y en total sus separaciones suman exactamente 360 grados. Lo anterior demuestra el registro de cristalinidad de la película con el sustrato y por tanto su

crecimiento epitaxial. De forma similar, para la película KTN021, que fue depositada sobre MgO se observan los cuatro picos correspondientes a las orientaciones (111), (210), (220) de KTN y la (110) de MgO los picos se encuentran separados 90 grados y el registro de su crecimiento epitaxial es claro debido a la simetría de cuatro que presenta caracterizada por la separación de 90 grados que presentan sus picos (figura 5.23) .

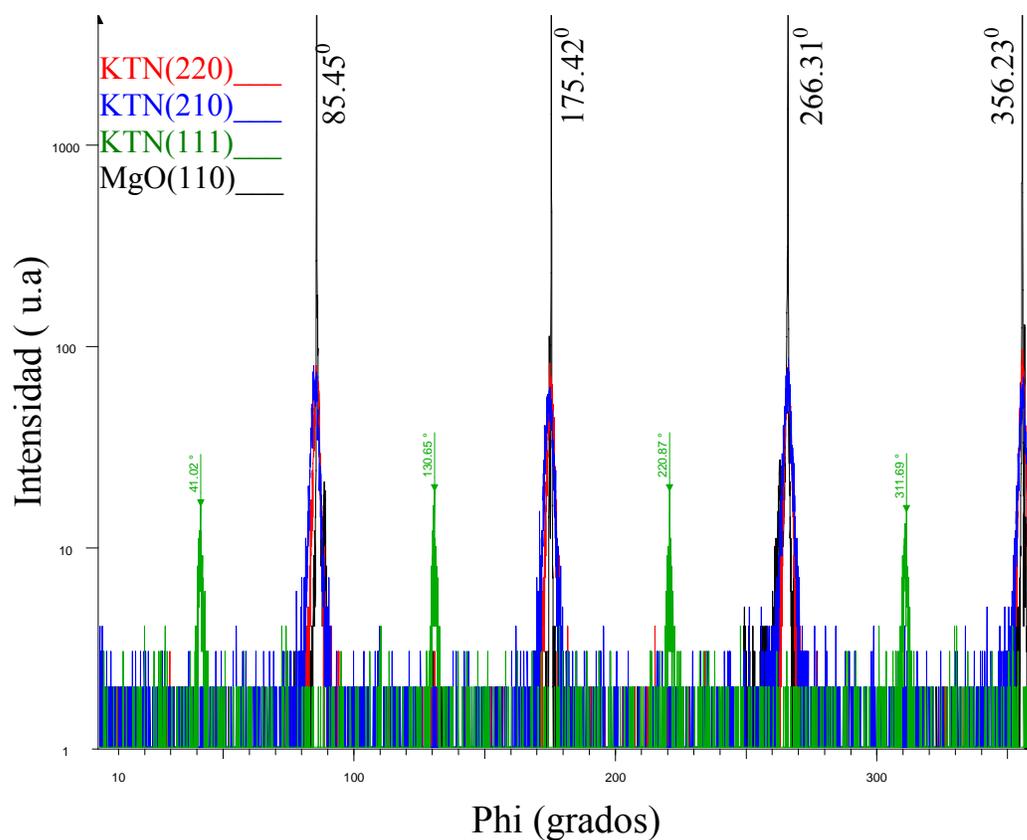


Figura 5.23 Superposición de espectros de la película KTN021 obtenidos al rotarla alrededor del eje normal a la superficie para distintas inclinaciones donde se satisface la ley de Bragg

Ahora estudiaremos los espectros de películas depositadas con mitades de los blancos $\text{KTa}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$. Para el caso $y = 1$ la figura 5.4 mostró un espectro de difracción de rayos x muy distinto a las reflexiones suministradas por la base de datos ICDD para $\text{KTa}_{0.77}\text{Nb}_{0.23}\text{O}_3$, estas diferencias pueden ser atribuibles al exceso de litio o deficiencia de potasio en la película. De esta forma se descartó el uso de este blanco complementario para adicionar litio. Con el objetivo de suministrar litio y potasio simultáneamente se realizaron deposiciones para valores de 'y' iguales a 0.05 y 0.08. Las figuras 5.24 , 5.25, 5.26 muestra los espectros superpuestos para los distintos órdenes de reflexión y se observa la presencia de dos picos en las regiones para las reflexiones (h00) del KTN. Al observar las tres figuras notamos que el pico que es más alto en una película hace pareja con el menor de la otra.

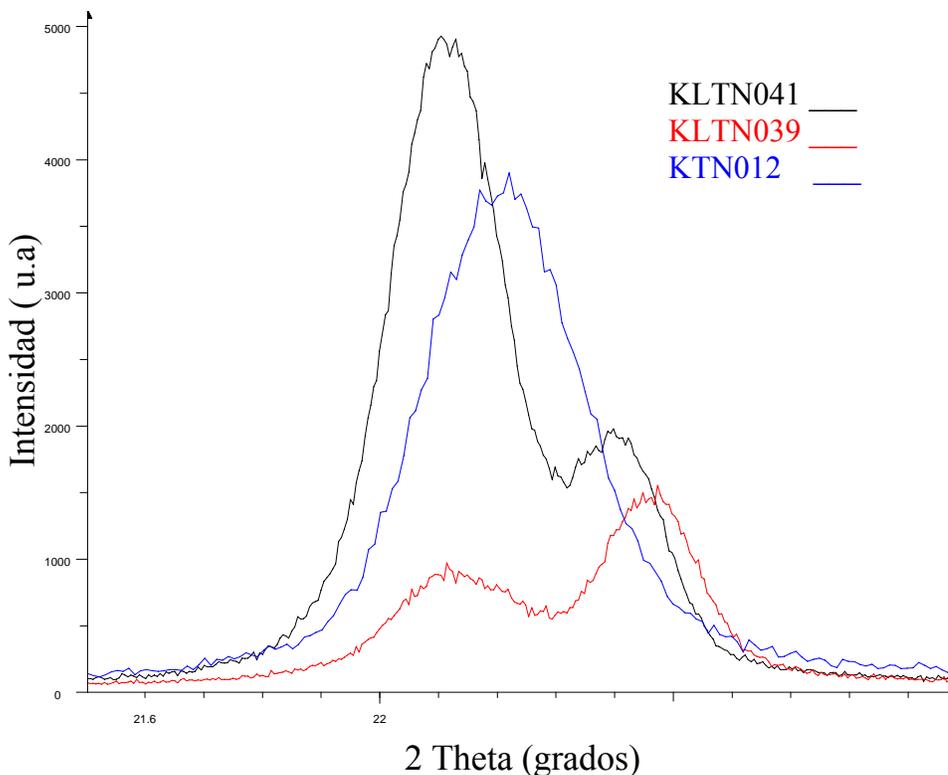


Figura 5.24 Espectro de difracción de rayos x de las película KLTN039, KLTN041 y KTN012 en el pico de primer orden

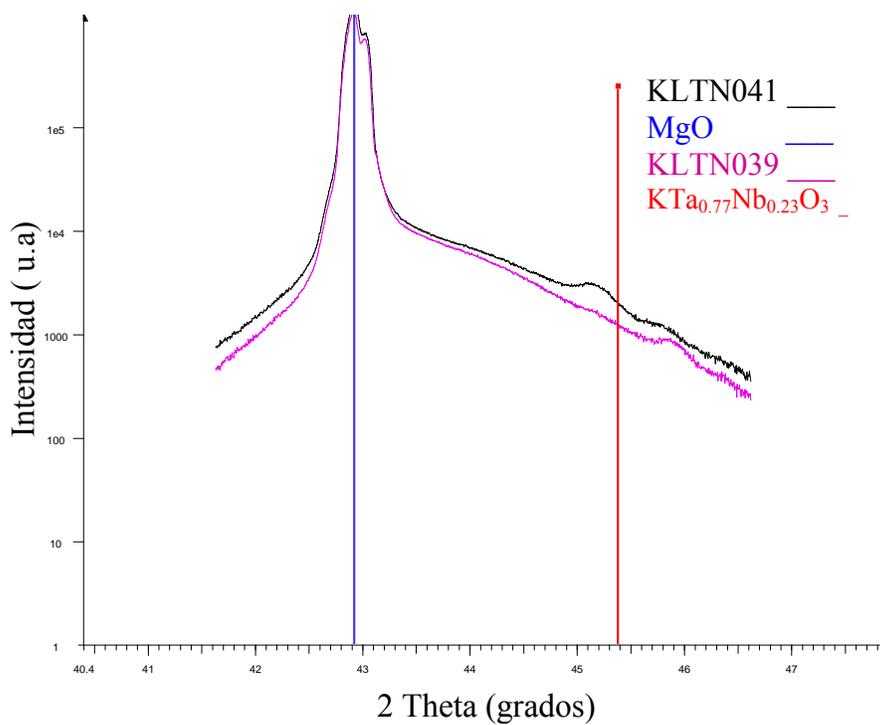


Figura 5.25 Espectro de difracción de rayos x de las película KLTN039 , KLTN041 y de los patrones KTa_{0.77}Nb_{0.23}O₃ y MgO en los picos de segundo orden

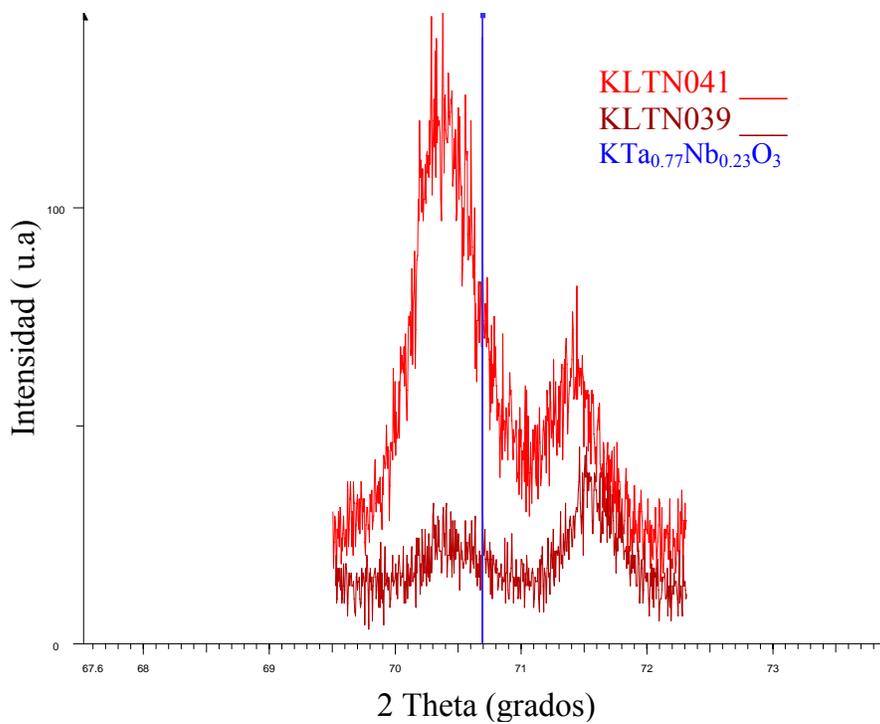


Figura 5.26 Espectro de difracción de rayos x de las película KLTN039 y KLTN041 y del patrón KTa_{0.77}Nb_{0.23}O₃ en el pico de tercer orden

Tales picos evidencian un cambio en la estructura de KTN el cual puede ser atribuido a la presencia de litio en el material. Estos posibles cambios de estructura en el material por la presencia de litio hace necesario analizar y optimizar las condiciones de deposición para usar efectivamente el $K_{1-y}Li_yNO_3$ como blanco complementario.

5.3 Morfología

En primera instancia la morfología se estudió en las magnificaciones de x50, x100, x400, x1000 con un microscopio óptico (Nikon Optiphot-2) el cual está conectado a un sistema de adquisición de imagen. El microscopio nos permitió observar la presencia de irregularidades y seleccionar las películas para un análisis en más detalle de los granos y rugosidad de la superficie con un microscopio de fuerza atómica (Autoprobe CP de Park Scientific Instruments) operado en modo de contacto.

La figura 5.27 ilustra el aspecto de la superficie de una película de KTN depositada sobre SrTiO₃:Nb (100). En esta no se observa presencia de particulado, grietas, ni fracturas y conserva un solo color. Lo anterior evidencia, a ese nivel de aumento, una superficie suave y homogénea. Las condiciones para la deposición de esta película son las descritas en la tabla 4.1, con temperatura del sustrato de 735⁰C. Estas observaciones fueron típicas para las muestras estudiadas con el microscopio, excepto en los casos que se mencionan más adelante.



Figura 5.27 Micrografía de muestra KTN052, tomada con un microscopio óptico a una magnificación de x1000

Las figuras 5.28, 5.29 y 5.30 muestran imágenes en dos y tres dimensiones tomadas a temperatura ambiente con AFM a películas de KTN y KLTN depositadas sobre SrTiO₃:Nb (100). Además, en algunas se muestran las líneas utilizadas para realizar el análisis de las mismas. Para caracterizar las muestras se empleó el análisis por línea y por región. El procedimiento de análisis por líneas consiste básicamente en trazar una de estas en cualquier dirección o sobre los granos a estudiar en la imagen. Luego de esto el programa permite seleccionar posicionadores que serán los puntos límite para las medidas. De esta forma se pueden tomar diversos valores y sacar un promedio de ellos. El análisis por área es análogo, simplemente consiste en seleccionar el área a estudiar. El análisis por línea se empleó para aproximar el tamaño del grano y el de región para la rugosidad RMS de la superficie (RMS: “root mean square”). La tabla 5.6 (p. 65) muestra los resultados obtenidos.

Para analizar la morfología de las películas de KTN y KLTN en primera instancia podemos agrupar las películas en dos categorías: películas opacas y películas transparentes a la luz visible. Las películas transparentes a la luz visible mostraron una superficie homogénea, sin fracturas y con poco particulado al ser observadas por el microscopio óptico. Por otro lado las películas opacas mostraron una superficie irregular o poco uniforme cuando se observaron con el microscopio (esto es, se tenían distintos planos de observación al enfocar el microscopio).

Las causas que han podido generar el carácter opaco de algunas películas son variadas. En algunos casos podemos atribuirla a una temperatura de deposición por encima de los 750⁰C. En otros la distribución de calor en el sustrato ha podido ser no uniforme debido

al deterioro de la pintura de plata utilizada para pegar el sustrato. En algunos casos ha podido ocurrir la formación de particulado, generado cuando los blancos se empiezan a deteriorar como resultado de la acción del láser (formación de surco), lo que también modifica la pluma.

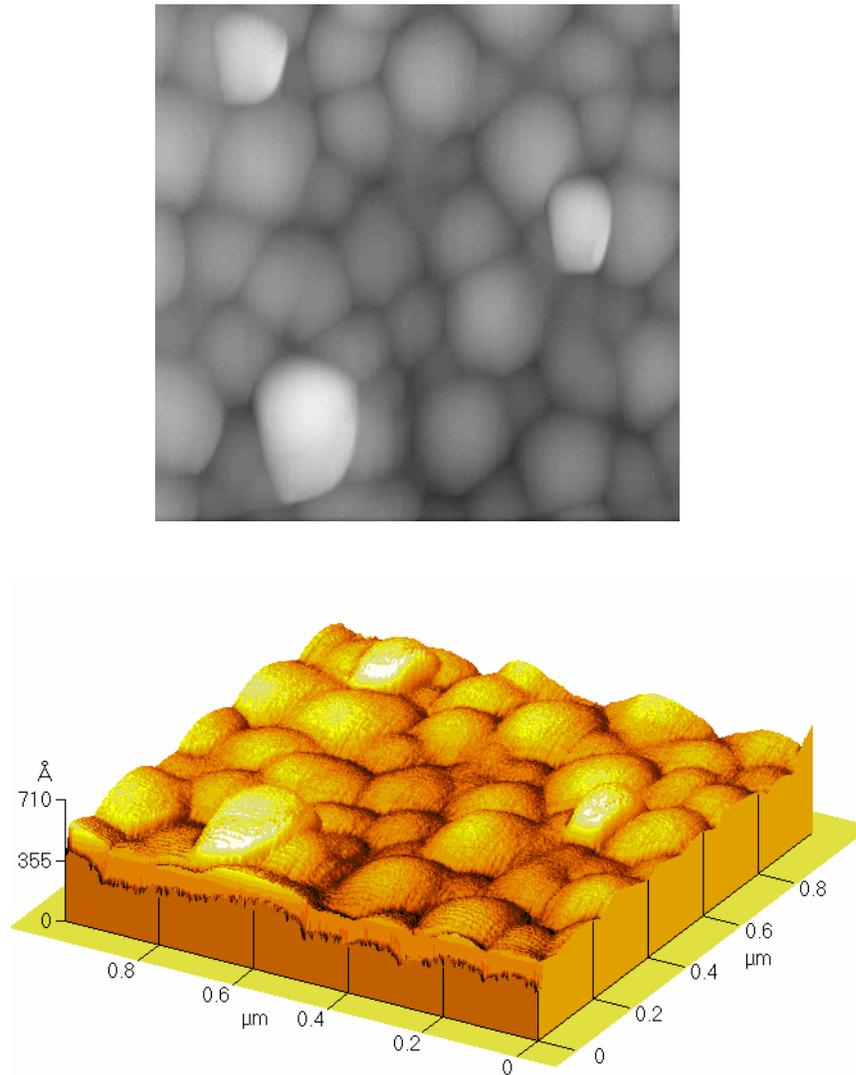


Figura 5.28 Representación en 2-D y 3-D de la imagen tomada con AFM a la muestra KTN023, la rugosidad de la superficie es de 44 \AA rms . Aumento en $Z = 20$

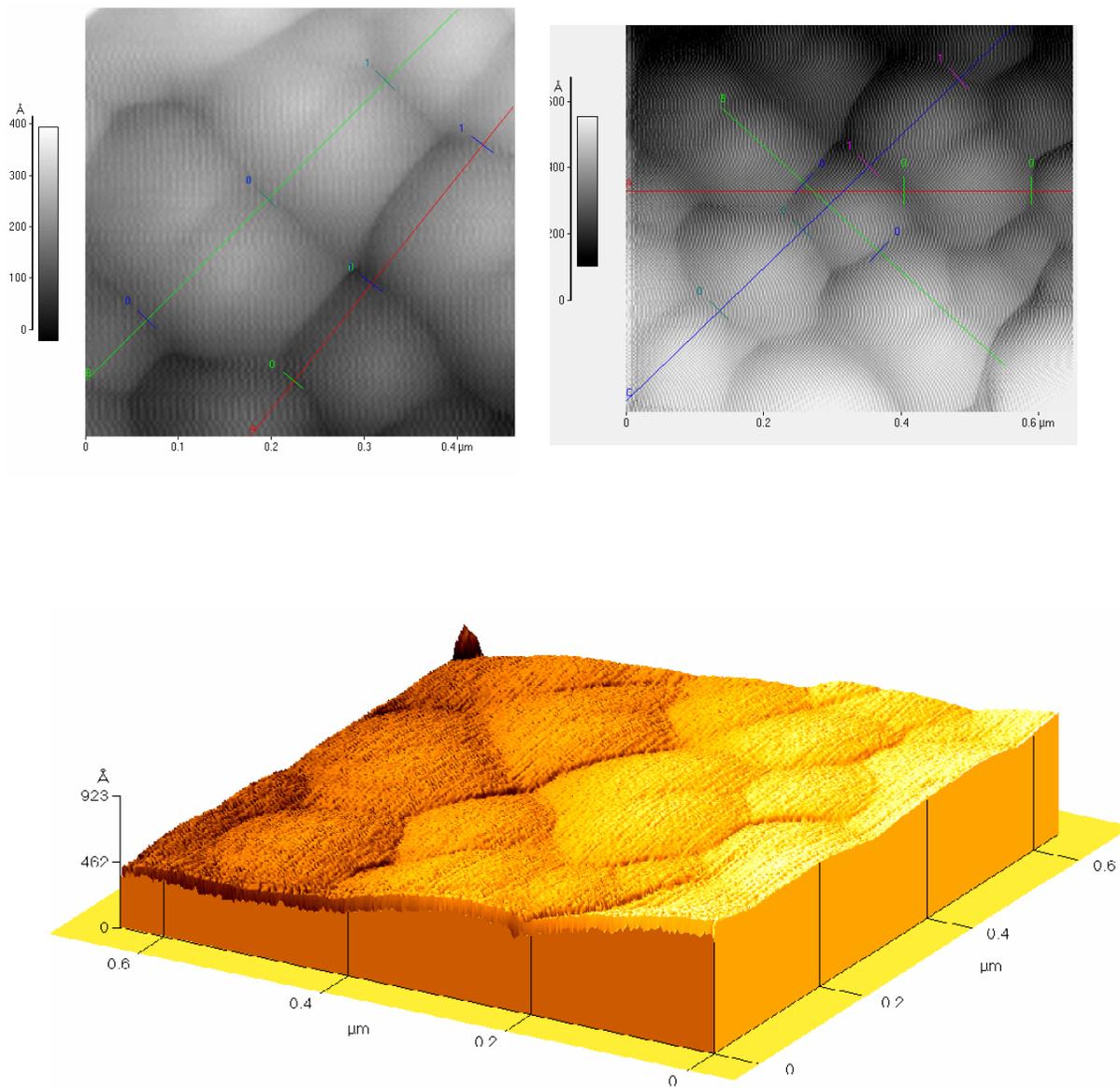


Figura 5.29 Representación en 2-D y 3-D de la imagen tomada con AFM a la muestra KTN025, la rugosidad de la superficie es de 46 \AA RMS. Aumento en $Z = 20$

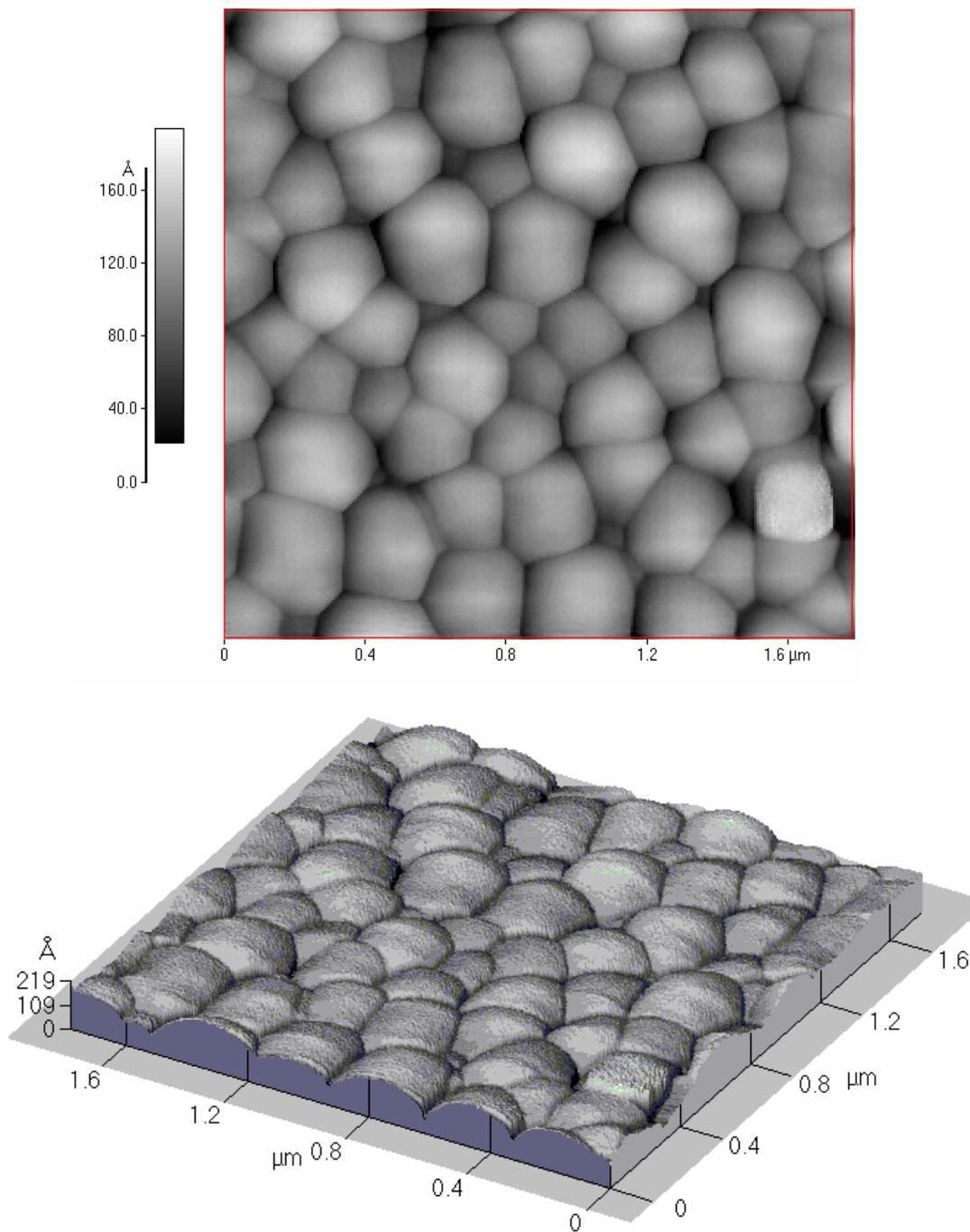


Figura 5.30 Representación en 2-D y 3-D de la imagen tomada con AFM a la muestra KTN052, la rugosidad de la superficie es de 27 \AA RMS. Aumento en $Z = 20$

Tabla 5.6 Rugosidad y tamaño promedio de grano de películas de KTN y KLTN medido con AFM

Muestra	KTN023	KLTN025	KTN052
Rugosidad (RMS)	44 Å	46 Å	27 Å
Tamaño promedio del grano	0.225 μm	0.175 μm	0.286 μm

En las imágenes tomadas con el AFM para muestras de buena calidad se observa claramente la forma y tamaño de los granos. Al comparar las medidas de tamaño promedio de los granos y rugosidad se puede observar que la muestra de menor tamaño promedio de grano es la dopada con litio, con 0.175 μm , la intermedia es KTN023 y el más grande es KTN052 con 0.225 μm y 0.286 μm respectivamente. El menor tamaño de grano de la película dopada con litio podría estar correlacionado con un mayor grado de desorden estructural en esta muestra. Las rugosidades cuantificadas son bajas lo cual es coherente con lo observado en el microscopio óptico y confirman que las películas transparentes a la luz visible son suaves, no presentan cráteres o fracturas y por lo tanto tienen una superficie de mejor calidad. Ahora si comparamos los valores obtenidos para τ reportados en la tabla 5.3 y las imágenes de AFM podemos decir que las películas están formadas por policristales.

5.4 Tasa de Crecimiento

La medida del espesor de las películas se realizó mediante interferometría (método de Tolanski) y con un perfilómetro Alfa-Step IQ de la empresa KLA TENCOR. Para realizar la medida por ambas técnicas se hace necesario formar un escalón sobre la película. Para la fabricación de un escalón se pega sobre una esquina del sustrato, con pintura de plata, un pedazo de silicio para que al ser depositado el material se forme una diferencia de altura que se evidencia al remover mecánicamente el silicio después de la deposición. Cuando se utilizó el perfilómetro se realizaron alrededor de seis medidas sobre el escalón las cuales se promediaron eliminando la menor y la mayor.

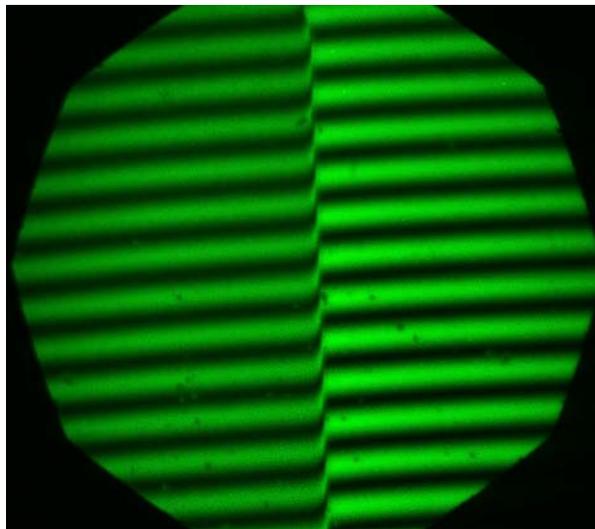


Figura 5.31 Bandas de interferencia paralelas observadas con microscopio óptico Nikon Optiphot-2 con lente objetivo interferométrico para un escalón en una muestra de KTN023

Ahora en la técnica de interferometría se utilizó un microscopio óptico con un lente objetivo interferométrico y luz verde de $\lambda=537\text{nm}$ (obtenida de filtrar la luz blanca de la lámpara del microscopio). Observando por el ocular notamos las bandas de interferencia

paralelas (figura 5.31), que al encontrar el escalón forman un corrimiento el cual permite calcular el espesor de la película con la expresión $E = (\lambda/2)a/b$ donde a es el corrimiento, b es la distancia entre dos bandas y λ es la longitud de onda.

Por ejemplo, el resultado obtenido por la técnica de interferometría para KLTN038 fue de 198 nm y con el perfilómetro fue de 209 nm, de lo cual podemos decir que el por ciento de diferencia es de ~5%. La tasa de crecimiento promedio utilizando el dato del perfilómetro fue de 0.02 nm /pulso obtenida al dividir el espesor por el producto del tiempo de deposición con la frecuencia de deposición por pulso.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Al terminar el trabajo de investigación podemos concluir que :

Se han obtenido las condiciones para depositar películas de KTN y KLTN de alta calidad por la técnica de deposición con láser pulsado (PLD), confirmando así que la técnica PLD es apropiada para depositar óxidos multinarios. De igual forma se confirmó la influencia del sustrato en el crecimiento de las películas mostrando que al ser depositadas sobre titanato de estroncio las películas crecieron orientadas en la dirección (100) sin presencia de otras orientaciones del material y cuando se depositaron sobre óxido de magnesio mostraron otras orientaciones, las cuales pueden ser atribuidas a una mayor diferencia entre el tamaño de red del óxido de magnesio y el material que la existente con el titanato de estroncio. La morfología de las películas estudiadas presentan una superficie calificada como suave por las rugosidades bajas que presentan: los valores encontrados están alrededor de 46 Å para KTN y KLTN.

Los blancos elaborados en la relación tántalo / niobio 70/30 mostraron condiciones apropiadas para ser utilizados en PLD, razón por la cual los parámetros con que fueron construidos pueden servir como punto de partida para encontrar las condiciones óptimas para construir blancos en otras composiciones.

Con el estudio de difracción de rayos X realizado a películas de KTN y KLTN donde se usó como blanco complementario KNO_3 , empleando un haz monocromático de radiación $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ y usando el pico del sustrato como punto de referencia, no se encontraron desplazamientos ni picos que puedan ser atribuibles a la presencia de litio como dopante, es decir no se observaron diferencias estructurales entre las películas de KTN y las dopadas con litio. Sin embargo, películas que emplearon como blanco complementario $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NO}_3$ bajo condiciones nominalmente iguales a las anteriores mostraron picos que evidencian un cambio en la estructura de KTN el cual puede ser atribuido a la presencia de litio en el material. Esto permite concluir que dicha técnica es más adecuada para lograr la inclusión de litio en las películas.

Del estudio de difracción de rayos x para orientaciones distintas al plano superficial de la muestra se demostró que las películas de KTN y KLTN crecieron en registro epitaxial con los sustratos utilizados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O. Medrano, E. Voit, P. Amrhein, and P. Gunter, Optimization of the photorefractive properties of KNbO₃ Crystals. J. Appl. Phys. **64** (9) 4668 (1988).
- [2] C. M. Cotell and K.S Grabowski, Novel Materials Applications of Pulsed Laser Deposition. MRS Bulletin, February, **17**, 44 (1992).
- [3] X. Tong, M. Zhang, A. Yariv, and A. Agranat, Copper, hydrogen, and titanium incorporation in potassium lithium tantalate niobate single crystal. Appl. Phys. Lett. **70** (13) 1688 (1997).
- [4] T. Venkatesan, X. Wu, A. Inam, C.C. Chang, M. Hegde, and B. Dutta, Laser processing of High – T_c superconducting thin films. Journal of Quantum Electronics. **25** (11) 2388 (1989).
- [5] K.L. Saenger, Pulsed Laser Deposition. Processing of Advanced Materials **2**, 1 (1993)
- [6] J. Tcheung and H. Sankur, A review of process characteristics and capabilities. CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **15**, 63 (1988).

[7] C. Zaldo, D.S. Gill, R.W. Eason, J. Mendiola, and P.J. Chandler, Growth of KNbO_3 thin films on MgO by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **65** (94) 502 (1994).

[8] P. Marrero, *Fabricación de películas delgadas de KTN mediante la deposición de multicapas de KTaO_3 y KNbO_3 por evaporación laser*, Tesis M.S., Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P. R. (1995).

[9] S. Yilmaz, T. Venkatesan, and R. Gerhard- Mulhaupt, Pulsed laser deposition of stoichiometric potassium-tantalate-niobate films from segmented evaporation targets. *Appl. Phys. Lett.* **58** (22) 2479 (1991).

[10] Y. Furukawa, S. Makio, T. Miyai, M. Sato, H. Kitayama, Y. Urata, T. Tamiuchi, and T. Fukuda, Growth and characterization of $\text{K}_3\text{Li}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_5\text{O}_{15}$ crystals for blue second-harmonic-generation applications. *Appl. Phys. Lett.* **68** (6) 744 (1996).

[11] A. Agranat, R. Hofmeister, and A. Yariv, Characterization of a new photorefractive material: $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. *Optics Letters.* **17** (10) 713 (1992).

[12] X. Tong, M. Zhang, A Yariv, A. Agranat, R. Hofmeister, and V. Leyva, Near infrared absorption and dark conductivity of $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystals. *Appl. Phys. Lett.* **69** (4) 479 (1996).

[13] T. Venkatesan, X.D. Wu, R. Muenchausen, and A. Pique, Pulsed Laser Deposition: Future Directions. *MRS Bulletin*, February, **17**, 54 (1992).

- [14] H.A. Mourad, *Síntesis de $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN) en Películas Delgadas con Composición Ajustable*, Tesis M.S., Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P. R. (1999).
- [15] W. Chang, A. Carter, J. Horwitz, S.W. Kirchoefer, J.M pond, K.S. Grabowsky, and D.B. Chrisey, Dielectric and structural properties of (100) $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ films grown on MgO, LaAlO and SrTiO_3 substrates by pulsed laser deposition. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **493**, 353,(1998)
- [16] W. Ma, Z. Zhao, S. Wang, D. Zhang, D. Xu, X. Wang, and Z. Chen, Preparation of Perovskite Structure $\text{K}(\text{Ta}_{0.65}\text{Nb}_{0.35})\text{O}_3$ Films by Pulsed Laser Deposition on Si Substrates, *Phys.Stat.Sol.(a)* **176**, 985 (1999)
- [17] G. Bitton, Y. Feldman, and A. Agranat, Relaxation processes off- Center impurities in KTN:Li crystals, *J.of Non-Crystalline Solids.* **305**, pp 362- 367 (2002)
- [18] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam (1991) pp 112-119.
- [19] H.U. Krebs, M. Störmer, J. Faupel, E. Súske, T. Scharf, C. Fuhse, N. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, M. Buback,, Pulsed Laser Deposition (PLD) a Versatile Thin Film Technique. *Adv. Solid State Phys.* **43**, pp 505-517 (2003)

- [20] D. B. Chrisey and G. Hubler, *Pulser Laser Deposition of Thin Films*, J. Wiley and Sons, (1994), pp115-165
- [21] D. B. Chrisey and G. Hubler, *Pulser Laser Deposition of Thin Films*, J. Wiley and Sons, (1994) p 3
- [22] J. Venkatesh, V. Sherman, and N. Shetter, Synthesis and Dielectric Characterization of Potassium Niobate Tantalate Ceramics. *J. Am.Ceramic. Soc.* **80**, (12) 3397-3404 (2005)
- [23] D.M. Zhang, Z.H. Li, M.J. Zhang, X.D Wang, M.T Huang, B.M. Yu, D.S. Xu, and Y.M. Wang, Preparation of KTN on single Crystal Quartz Substrates. *Am.Ceramic. Soc. Bulletin.* **80**, (2) 27 (2001)
- [24] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, North-Holland, Amsterdam (1991) pp 204- 209
- [25] C. DiAntonio and S. Pilgrim, Processing, Characterization, and Dielectric Studies on $K(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ for use at Cryogenic Temperatures. *J. Am.Ceramic. Soc.* **84**, (11) 2547-2552 (2001)
- [26] A. Nazari, Crystallization of sol-gel deposited potassium- tantalite-niobate thin films on platinum. *Appl. Phys. Lett.* **65**, (3) 295 (1994).

- [27] B.H Hoerman, B.M. Nichols, and B.W. Wessels, The electro-optic properties of epitaxial $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$. *Optic Communications*. **219**, 377-382 (2003)
- [28] J. Bursik, V. Zelezny, and P. Vanek, Preparation of potassium tantalite niobate thin films by chemical solution deposition and their characterization. *J. Eur. Ceramic. Soc.* **25**, 2151- 2154 (2005)
- [29] J. Bursik, V. Zelezny, and P. Vanek, Preparation and infrared characterization of potassium tantalate thin films. *J. Eur. Ceramic. Soc.* **25** 2155- 2159 (2005)
- [30] J. Sigman, H.J. Bae, D.P. Norton, and L.A. Boatner, Dielectric response of $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$ thin films. *Appl. Phys. A* **81**, 281-293 (2005).
- [31] A. Rua, *Medidas interferométricas del coeficiente piezoeléctricos d_{33} en películas de nitruro de aluminio*, Tesis M.S., Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P. R. (2004).
- [32] S. Triebwasser, Study of ferroelectric transitions of Solid-Solution Single Crystals of $\text{KNbO}_3 - \text{KtaO}_3$, *Phys. Rev.* **114** , 63 (1959)
- [33] P. Galinetto, E. Giulotto, G. Samoggia, V. Trepakov, S. Kapphan and L. Boatner, Effect of Li- dipoles in $\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: raman study, *Ferroelectrics* **272**, pp87-92 (2002)

- [34] P. Willmott and J. Huber. *Pulsed laser vaporization and deposition*, Rev. Mod. Phys. **72** (1) pp315-328 (2000)
- [35] J. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press, (2000), pp 36 – 60
- [36] D. B. Chrisey and G. Hubler, *Pulser Laser Deposition of Thin Films*, J. Wiley and Sons, (1994) pp 229 - 238
- [37] E. Fogarasesy and S. Lazare, *Laser Ablation of electronic Materials*, North-Holland, Amsterdam, (1992), pp 377 – 384
- [38] B. D. Cullity, *Elements of x-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Massachusetts, (1959) pp 98- 100