

# ESTUDIO DE CERAMICAS FERROELECTRICAS DE LA FAMILIA AURIVILLIUS: $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9 - \text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$

E. Ching Prado  
Facultad de Ciencias y Tecnología  
Universidad Tecnológica de Panamá  
e-mail: eching@keops.utp.ac.pa

## RESUMEN

Muestras en polvo y películas delgadas del ferroeléctrico  $(\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9)_x(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_{1-x}$ , para  $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1$ , fueron preparadas por método estándar de calcinación y por el método de deposición por solución metal-orgánica, respectivamente. Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustrato de  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ . El estudio por Espectroscopía Micro-Raman revela que las muestras son homogéneas y presentan bandas alrededor de  $174, 229, 337, 522, 608, 677$  y  $839 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica la formación de la fase Aurivillius en el material; aunque diferencias relacionadas al grado de cristalización fueron encontradas entre las muestras en polvo y su equivalente en película delgada. Además, se presenta y discute la evolución de las bandas Raman con la inclusión del material SBT en la estructura del BTN. En adición, otras técnicas analíticas como Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Difracción de Rayos X (XRD) y Medición Eléctrica fueron también usadas para caracterizar las muestras y sus resultados son discutidos.

**Palabras Claves:** Ferroeléctricos, fases Aurivillius,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , modos vibracionales, Espectroscopía Raman Difracción de Rayos X.

## ABSTRACT

Powder (Bulk) and Thin films of Ferroelectric  $(\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9)_x(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_{1-x}$  layered structure were prepared for  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ , and  $1.0$  using standard calcination process and metal organic solution method, respectively. The thin films were deposited on  $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates. The Raman spectroscopy reveals that the samples are homogeneous with bands around  $174, 229, 337, 522, 608, 677$  and  $839 \text{ cm}^{-1}$ . This result indicates the Aurivillius phase formation in both groups of samples. However, some differences in the crystallization degree were found between the bulk and thin films. The evolution of the Raman bands with inclusion of SBT material in the BTN structure are presented and discussed. Also, others analytical technique, such as X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), and Electrical Measurements, were used for characterize the samples and the results are presented and discussed.

**Key Words:** Ferroelectrics, Aurivillius phases,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , Raman spectroscopy, vibrational modes, and X-ray diffraction.

## 1. Introducción

Materiales ferroeléctricos con capa de bismuto y fórmula general  $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$  con  $m$  entero positivo,  $\text{A} = \text{Na, K, Ba, Sr y Bi}$ , y  $\text{B} = \text{Fe, Ti, W, Nb}$ , conocidos como familia Aurivillius, son actualmente de mucho interés debido a la posibilidad de las distintas aplicaciones tecnológicas, tales como memorias no volátiles y sensores, entre otras [1,2,3]. Los materiales  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) y  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTN) son dos de estos ferroeléctricos con  $m=2$  y estructura cristalina

ortorrómbica a temperatura ambiente, con ligeras diferencias entre los ejes  $a$  y  $b$ , o una pequeña distorsión de la simetría tetragonal [4].

En particular, SBT es un miembro de esta familia que ha recibido especial atención, por tres razones primarias: exhibe fatiga despreciable, presenta baja corriente de fuga y puede ser preparado en capas muy delgadas sin perder sus características. Sin embargo, en el caso de memorias no volátiles el material no ha podido ser explotado, entre otras cosas, por

problemas relacionados con alta temperatura de procesamiento, baja polarización remanente y baja temperatura de Curie [5].

En este artículo presentamos los resultados de estudios experimentales de modos vibracionales de polvo y películas delgadas de SBT, BTN y una mezcla estequiométrica de SBT y BTN, a través de espectroscopia Raman. También otras técnicas de caracterización, como Difracción de rayos X (XRD), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Medición Eléctrica son utilizadas y sus resultados son discutidos.

## 2. Parte Experimental

Películas delgadas de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ , con  $X=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ , son preparadas por un modificado método de deposición por solución metalorgánica. Los solventes utilizados son ácido 2-etilhexanoico, 2-metoxietanol y ácido acético; mientras los precursores usados son 2-etilhexanoato de bismuto, isopropóxido de titanio, acetato de estroncio y etóxidos de tantalio y de niobio. El sustrato utilizado es  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  y las películas tienen espesor de  $0.25\mu\text{m}$ .

Además, fueron preparadas muestras en polvo, con estequiometrías iguales a las películas delgadas, por método estándar de calcinación y los precursores utilizados fueron  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Los detalles del procedimiento pueden encontrarse en la referencia [5,6].

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Muestras en Polvo

La figura 1 presenta los patrones de difracción de rayos X de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$  para  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ . Estos patrones o difractogramas muestran picos, correspondientes a diferentes planos cristalinos, de la simetría ortorrómbica;

además se observan corrimientos de los picos, cuando  $x$  cambia de  $0.0$  a  $1.0$ , producto de la distorsión gradual de la celda unitaria cuando la sustitución atómica toma lugar en la solución sólida. Un análisis detallado de las medidas de rayos X indican que los picos se ensanchan cuando  $x$  cambia de  $0.0$  hasta  $0.6$  y luego va disminuyendo el ensanchamiento para valores de  $x$  de  $0.6$  a  $1.0$ . Este ensanchamiento de los picos debe estar asociado con el desorden en los sitios A y B debido a la introducción de los diferentes iones por la solución sólida.

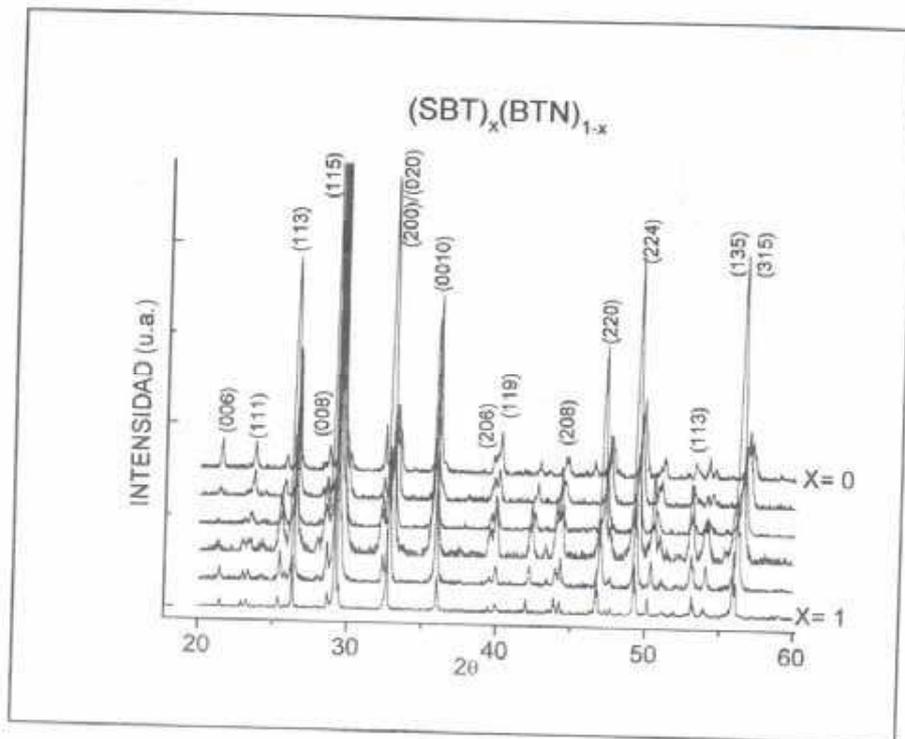
Ajustando los difractogramas mediante programas de computadora se obtuvieron los parámetros de red cristalina de cada una de las muestras. La figura 2 presenta la evolución de los parámetros de red con la estequiometría, en donde  $a$  y  $b$  incrementan cuando aumenta la inclusión de SBT en BTN; sin embargo dos comportamientos diferentes parecen ser observados en la figura 2. Esto es confirmado por la evolución del parámetro de red  $c$ , donde se observa que para  $x=0.0$  hasta  $x=0.4$  se obtiene una línea recta con pendiente positiva y para  $x=0.6$  a  $1.0$  el comportamiento es lineal con pendiente negativa.

Las expresiones que mejor representan estas dos regiones son:

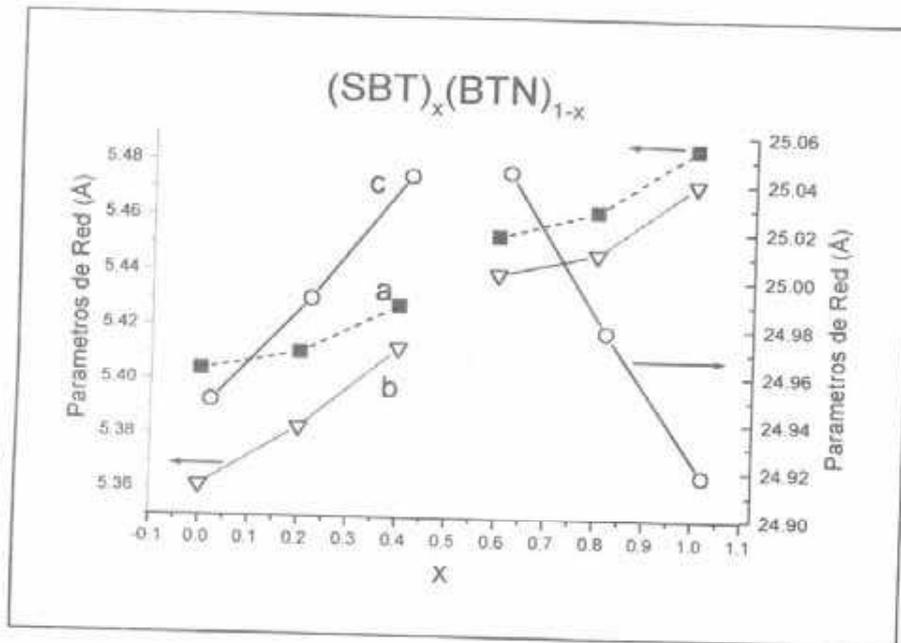
$$\begin{aligned} c(\text{\AA}) &= 0.2350 \cdot x + 24.9467 && \text{para } 0.0 \leq x \leq 0.4, \\ c(\text{\AA}) &= -0.3150 \cdot x + 25.2320 && \text{para } 0.6 \leq x \leq 1.0. \end{aligned}$$

Donde  $x$  está en moles. Este resultado está relacionado al cambio de estructura de la matriz cuando  $x$  aumenta; es decir que la línea con pendiente positiva corresponde a la región donde la estructura tiene las características de BTN, mientras la línea con pendiente negativa se refiere a las características de SBT.

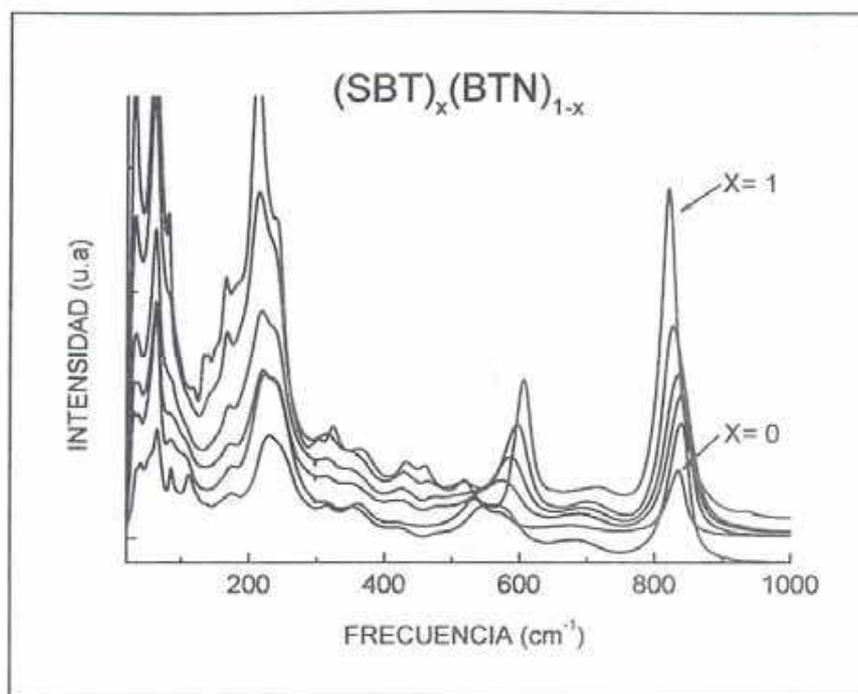
La figura 3 muestra los espectros Raman de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$  para  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ . A fin de determinar la frecuencia y el ancho de cada una de las bandas, fue utilizado



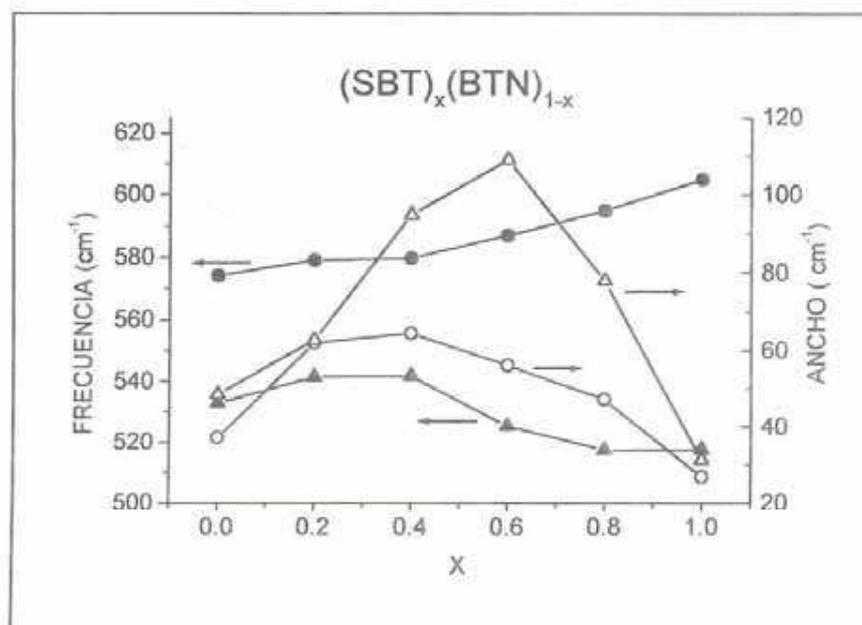
**Figura 1:** Patrones de difracción de rayos X de muestras en polvo de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ .



**Figura 2:** Evolución de los parámetros de red cristalina con la estequiometría de muestras en polvo de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ .



**Figura 3:** Espectros Raman de muestras de polvo de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ .



**Figura 4:** Evolución de la frecuencia y el ancho de las bandas Raman con la estequiometría en muestras en polvo de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ .

un modelo de oscilador armónico amortiguado.

La banda en  $839\text{ cm}^{-1}$  en BTN ó  $818\text{ cm}^{-1}$  en SBT es un modo  $A_{1g}$  de la simetría tetragonal y corresponde a una vibración simétrica B-O (*stretching*) del octaedro  $\text{BO}_6$ . La banda en  $229\text{ cm}^{-1}$  en BTN ó  $212\text{ cm}^{-1}$  en SBT es también asignada a otro modo  $A_{1g}$ , relacionado a vibración del ión B en el eje-z. Similar vibración es atribuida a la banda en  $174\text{ cm}^{-1}$  pero en el eje x(y) de la simetría tetragonal [4,6,7].

La banda en  $65\text{ cm}^{-1}$  para BTN decrece suavemente hasta  $60\text{ cm}^{-1}$  para SBT y está asociada con la vibración de los iones Bi en la dirección z ( $A_{1g}$ ) de la capa  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . En forma similar, las bandas en  $87$  y  $112\text{ cm}^{-1}$  parecen estar relacionadas a movimientos de los iones Bi en el eje x(y) en la capa de óxido de bismuto [3].

Los espectros Raman también evidencian la presencia de dos características en la estructura de la matriz, mostrado en la figura 4, como ha sido observado en las mediciones de rayos X. El ancho de las bandas del espectro Raman incrementa para las muestras que van desde  $x=0.0$  hasta  $x=0.4-0.6$  y luego va decreciendo hasta  $x=1.0$ . El aumento del ancho de las bandas corresponde al incremento en defectos, el cual está asociado con la diferencia de masa entre los iones Sr y Bi en los sitios A y los iones Ta, Ti y Nb en los sitios B.

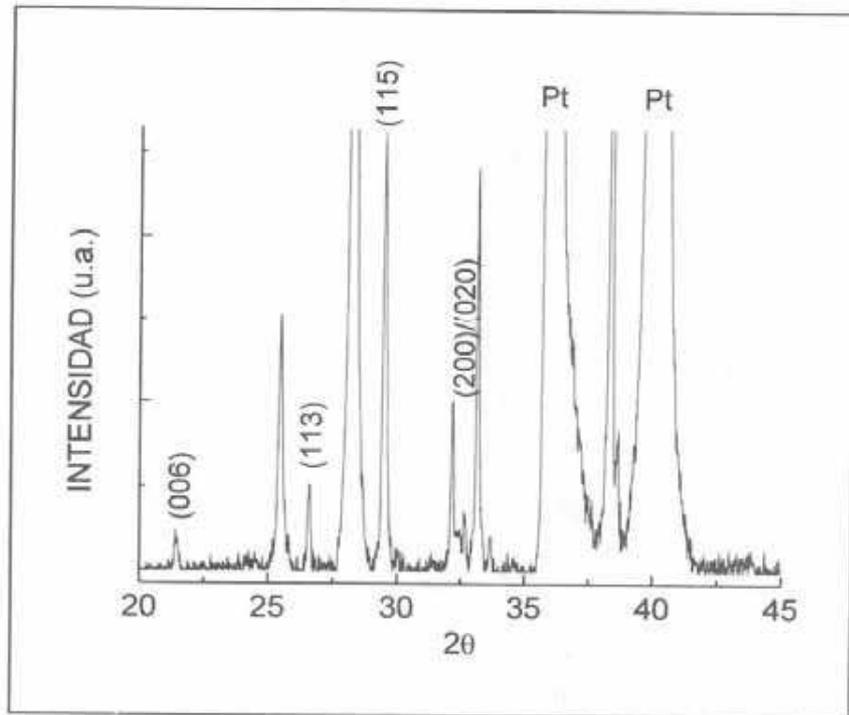
El ancho de banda de un espectro Raman en un cristal, está relacionado con la vida media del fonón creado en el proceso Raman; así el posible mecanismo primario en un cristal perfecto es decaer el fonón óptico a través de un fonón acústico, cuyo vector de onda es de igual magnitud, pero opuesto. Sin embargo, en cristales imperfectos, como BTN, SBT y mezclas estequiométricas SBT-BTN, el fonón creado en el proceso Raman puede también

decaer a través de las fronteras de grano y de los defectos, tales como vacancia e iones diferentes ocupando el mismo sitio cristalográfico, reduciendo así la vida media del fonón y en consecuencia ensanchando las bandas Raman. De modo que, se puede esperar que los espectros Raman sean cada vez más anchas las bandas si se incrementa la densidad de defectos en el material [8].

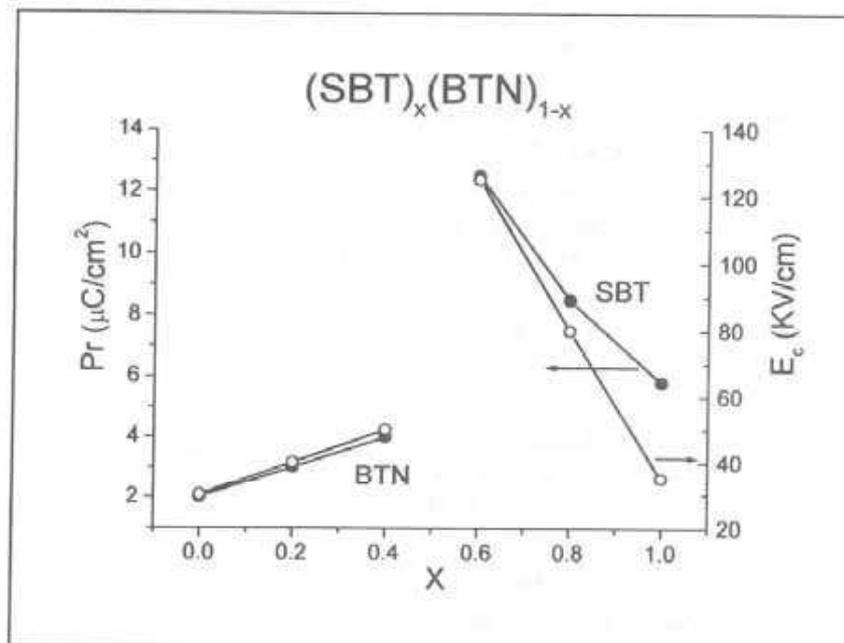
### 3.2. Muestras en Películas Delgadas

Los estudios de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), realizados en un área de  $1\mu \times 1\mu$ , indican que las muestras de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ , para  $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1.0$ , presentan una significativa variación del tamaño promedio de grano con la estequiometría. El grano aumenta de  $140\text{ nm}$  para  $x=0.2$  hasta  $211\text{ nm}$  para  $x=0.8$  y luego decrece ligeramente a  $182\text{ nm}$  para  $x=1$ . Este resultado es opuesto al reportado en las muestras en polvo preparadas por métodos estándares de calcinación, donde el tamaño promedio de grano va decreciendo para las muestras que van de  $x=0.2$  a  $x=0.8$ . Esto sugiere que existe en las películas delgadas una fuerte dependencia del tamaño de grano con el tipo de sustrato y/o el método de preparación. Además, las imágenes (no presentadas aquí) muestran un material libre de defectos y sin evidencias de rajaduras.

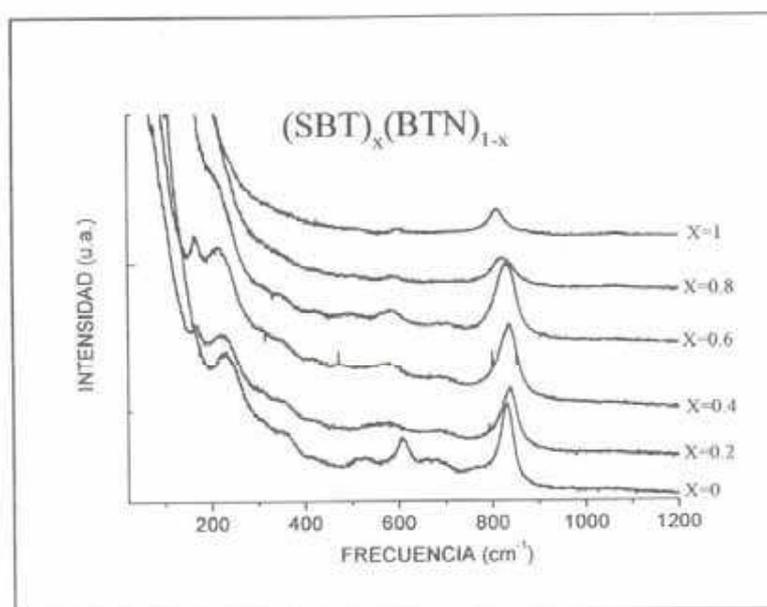
La figura 5 presenta el típico patrón de difracción de rayos X de las muestras, donde se revela que las películas son de naturaleza policristalina y sin orientación preferencial. Una comparación del parámetro de red  $c$ , entre las muestras en polvo y las películas delgadas, indica un comportamiento similar; sin embargo el valor de  $c$  de las películas es menor. Los análisis de rayos X de las películas delgadas muestran también la transición de estructura observada entre  $x=0.4$  y  $x=0.6$  en las muestras en polvo, la cual es apoyada por los resultados de la medición de polarización



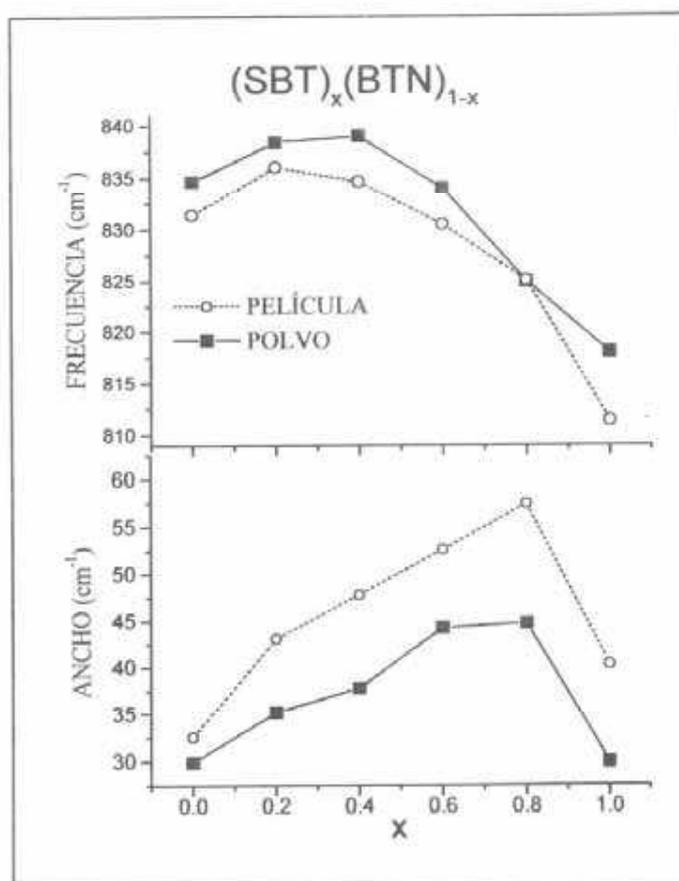
**Figura 5:** Patrón típico de difracción de rayos X encontrado en las películas delgadas de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ .



**Figura 6:** Evolución de la polarización remanente ( $P_r$ ) y el campo coercitivo ( $E_c$ ) con la estequiometría en películas delgadas de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ .



**Figura 7:** Espectros Raman de películas delgadas de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ .



**Figura 8:** Evolución de la frecuencia y el ancho, de la banda Raman alrededor  $832 \text{ cm}^{-1}$ , con la estequiometría en películas delgadas y muestras en polvo de  $(\text{SBT})_x(\text{BTN})_{1-x}$ .

remanente ( $P_r$ ) y campo coercitivo ( $E_c$ ) en función de la estequiometría, figura 6. Aquí se observa una dependencia lineal con pendiente positiva para la región con características de BTN y en la región con características de SBT la relación también es lineal, pero con pendiente negativa. Las expresiones que mejor representan estas regiones son las siguientes:

$$P_r(\mu C/cm^2) = 5.0 * x + 2.0 \quad ; \quad E_c(KV/cm) = 5.0 * x + 30.0$$

para  $0 \leq x \leq 0.4$

$$P_r(\mu C/cm^2) = -16.8 * x + 22.3 \quad ; \quad E_c(KV/cm) = -225.0 * x + 260.0$$

para  $0.6 \leq x \leq 1$ .

Donde  $x$  está en moles.

La figura 7 presenta el espectro Raman de cada una de las muestras a temperatura ambiente y las bandas encontradas son 170, 232, 337, 522, 608, 677 y 832  $cm^{-1}$ . Desafortunadamente, la intensa señal Rayleigh hace difícil observar las bandas que se encuentran con frecuencias menores de 150  $cm^{-1}$ , en todas las películas delgadas. Una comparación de estos espectros y los correspondientes en las muestras en polvo indica claramente la formación del material deseado. Además, un estudio topográfico revela que las muestras son homogéneas.

La figura 8 muestra la evolución de la banda en 832  $cm^{-1}$  con la estequiometría, entre las películas delgadas y las muestras en polvo, en donde se observa un corrimiento en la frecuencia. Además, el ancho de esta banda es mayor en las películas que en las muestras en polvo, lo cual sugiere que el grado de cristalización es mayor en las muestras en polvo que en las películas delgadas. Este resultado parece estar asociado al esfuerzo originado en la interfase película-substrato; así, el corrimiento en frecuencia de la banda en 832  $cm^{-1}$  puede estar relacionado con diferente longitud del enlace B-O entre las muestras en polvo y las películas delgadas.

Un estudio de temperatura realizado a estas películas delgadas, desde 50K hasta 580K, revela que la mayor contribución al ancho de las bandas Raman provienen de defectos que de interacción con otros fonones (anarmonicidad).

#### 4. Conclusión

Muestras en polvo y películas delgadas de  $(SBT)_x(BTN)_{1-x}$  para  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y 1.0 fueron estudiadas por distintas técnicas analíticas. Todos los resultados indican una completa solución sólida entre SBT y BTN, en donde cambios importantes son observados con la inclusión de SBT en BTN. Las mediciones indican una transición en la característica de la estructura a ocurrir para  $x$  alrededor de 0.4-0.6, es decir que en las muestras en polvo o las películas delgadas con  $x$  de 0.0 a 0.4 la estructura de la matriz se comporta similar a las características de BTN, mientras que las muestras con  $x$  de 0.6 a 1.0 tienen características de SBT. Los estudios muestran que las películas delgadas son homogéneas y de naturaleza policristalinas, con el tamaño de grano incrementando para  $x = 0.2$  hasta  $x = 0.8$ , teniendo además el parámetro de red  $c$  menor que el de las muestras en polvo. Los espectros Raman indican que las muestras presentan defectos relacionados a la diferencia de masas entre Sr y Bi en los sitios A y entre Ta, Ti y Nb en los sitios B. Adicionalmente, las películas delgadas presentan otros defectos que han sido asociados con esfuerzo en la interfase película-substrato, lo que conlleva a que existan iones que se encuentran fuera de su posición de equilibrio.

#### 5. Agradecimiento

El autor da las gracias a la UTP-Panamá y al Programa CyTED por el apoyo brindado en el V Congreso Nacional de Electrocerámica, celebrado en Barcelona, España. Además

agradece al Dr. Ram Katiyar de la Universidad de Puerto Rico y al Dr. Sesu Desu de la Universidad de Massachussets por la colaboración y discusión del trabajo.

## 6. Bibliografía

- [1] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov y A.I. Agranovskaya, "Ferroelectrics of the Oxygen-Octahedral Type with Layered Structure", *Soviet Physics-Solid State*, **3**, 651 (1961).
- [2] K. Amanuma, T. Hase, e Y. Miyasaka, "Structural and Ferroelectric Properties of SBT Thin Films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **361**, 21 (1995).
- [3] S. Kojima, R. Imaizumi, S. Hamazaki, y M. Takashige, "Raman Scattering Study of Bismuth Layer Structure Ferroelectric", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5559 (1994).
- [4] P.R. Graves, G. Hua, S. Myhra, y J.G. Thompson, "The Raman Modes of the Aurivillius Phases: Temperature and Polarization Dependence", *J. Solid State Chem.*, **114**, 112 (1995).
- [5] X. Zhang, P. Gu, y S. B. Desu, "Solid Solution in the SBT-BTN System", *Phys. Stat. Sol. (a)*, **160**, 35 (1997).
- [6] W. Pérez , E.Ching-Prado, A. Reynes-Figueroa, R.S. Katiyar, S. Tirumala y S. B. Desu, " Micro-Raman Study of SBT-BTN Thin Films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **541**, 247 (1999).
- [7] E.Ching-Prado, W. Pérez, A. Reynes-Figueroa, R.S. Katiyar, D. Ravichandran, and A.S. Bhalla, "Raman Study of SBT Thin Films", *Ferroelectr. Lett.*, **25**, 97 (1999).
- [8] W. Pérez , E.Ching-Prado, A. Reynes-Figueroa, R.S. Katiyar, S. Tirumala y S. B. Desu, "Raman Scattering in the Aurivillius-Layered Ferroelectric SBT-BTN Thin Films", *Integr. Ferroelectr.*, **29**, 33 (2000).