

# Influencia del substrato sobre las propiedades ferroeléctricas de láminas delgadas de PTCa.

R. JIMÉNEZ, R. POYATO, L. PARDO, C. ALEMANY Y J. MENDIOLA.

Inst. Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC). Cantoblanco, 28049, Madrid.

Se han estudiado las propiedades ferroeléctricas de láminas delgadas de titanato de plomo modificado con calcio ( $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$  (PTCa)) preparadas vía sol gel mediante cristalizaciones sucesivas sobre tres tipos de substratos: (A) Pt / Ti /  $\text{SiO}_2$  / Si (100), (B) Ti / Pt / Ti /  $\text{SiO}_2$  / Si(100) y (C) Pt /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  / Si (100). Los resultados de la caracterización ferroeléctrica muestran valores del coeficiente piroeléctrico espontáneo entorno a  $\approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ C cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . La baja conmutabilidad de las laminas facilita la estabilización del valor del coeficiente piroeléctrico en el tiempo. Un tratamiento térmico posterior de recocido a  $650^\circ\text{C}$  1 hora produce cambios en las propiedades ferro-piezoelectricas que se pueden asociar con modificaciones de la textura en las láminas.

*Palabras clave:* ferroeléctricos, lámina delgada, sol - gel, substratos

## Substrate influence on the ferroelectric properties of PTCa thin films.

The ferroelectric properties of calcium modified lead titanate ( $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$  (PTCa)) thin films prepared by a sol - gel method with successive crystallisations on three different substrates (A) Pt / Ti /  $\text{SiO}_2$  / Si (100), (B) Ti / Pt / Ti /  $\text{SiO}_2$  / Si(100) y (C) Pt /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  / Si (100), have been studied. The results of the ferroelectric characterisation show values of the spontaneous pyroelectric coefficient close to  $\approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ C cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ . The low switching properties favour the stabilisation in time of the pyroelectric coefficient value. A latter annealing thermal treatment ( $650^\circ\text{C}$  1h) produces changes in the ferro - piezoelectric properties that can be related with changes in the texture of the films.

*Keywords:* Ferroelectrics, thin films, sol - gel, substrates.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales ferroeléctricos en forma de lámina delgada, son intensamente estudiados debido a que presentan propiedades interesantes para aplicaciones en microelectrónica y dispositivos micromecánicos (1). Las posibles aplicaciones de los ferroeléctricos abarcan dos grupos principales: las que necesitan emplear las propiedades de conmutación de la polarización remanente,  $P_r$ , y las que emplean variaciones de la misma que no implican su cambio de sentido. Dentro del primer grupo destacan las memorias de acceso aleatorio no volátiles (NVM) y en el segundo, las aplicaciones piezoeléctricas, piroeléctricas y las memorias de acceso aleatorio dinámicas (DRAM). En función de las aplicaciones deseadas se elige el material y la técnica de procesado para optimizar la propiedad a utilizar. La principal característica común a los dos grupos es la necesidad de una elevada retención de la polarización remanente. En aplicaciones del primer grupo, la  $P_r$  conmutable debe mantenerse por encima de unos valores mínimos tras de su uso prolongado (baja fatiga), mientras que en el segundo, es el valor de la  $P_r$  total la que debe permanecer estable en el tiempo (bajo envejecimiento). En el caso de láminas para las memorias NVM también es exigible que el valor de  $P_r$  en ambos sentidos sea el mismo (imprint despreciable) (2), mientras que en el segundo grupo el hecho de dificultar su conmutabilidad puede suponer una ventaja (3).

De acuerdo con lo indicado, para aplicaciones piroeléctricas, sería deseable que las láminas delgadas se pudieran obtener con una  $P_r$  neta importante, o lo que es lo mismo, que las láminas presentaran una textura favorable con una componente según el eje polar normal al plano de la lámina y anclada, para evitar el posterior proceso de envejecimiento.

Entre los materiales ferroeléctricos, los titanatos de plomo modificados (MPT) son buenos candidatos para la fabricación de detectores piroeléctricos, especialmente cuando el  $\text{Pb}^{2+}$  es substituido por cationes de menor radio iónico como su isovalente  $\text{Ca}^{2+}$  (4) o  $\text{La}^{3+}$ . (5) Los autores han conseguido obtener láminas de titanato de plomo modificado con Ca (PTCa) con orientación preferente a lo largo del eje polar perpendicular a la superficie de la lámina sobre substratos de Pt / MgO y Pt /  $\text{SrTiO}_3$ , obteniéndose coeficientes piroeléctricos espontáneos aceptables (6). Es conocido que el titanato zirconato de plomo (PZT), presenta también orientación preferente  $\langle 111 \rangle$   $\langle 100 \rangle$  cuando se deposita como disolución sobre substratos de (111)Pt / (100)Si (7). También es conocido que variaciones en la estructura del substrato como son la adición de capas de Ti por debajo del Pt, tienen una clara influencia sobre la orientación preferente y sobre las características finales de la película (8).

En este trabajo se ha estudiado la influencia de diferentes substratos basados en Si sobre las propiedades ferro - piezoeléctricas en láminas de (PTCa) preparadas vía sol - gel.

## 2.- MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se han preparado, mediante sol-gel, soluciones precursoras de  $(\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{TiO}_3$  con una concentración  $\sim 0.3$  molar con un 10% de PbO en exceso. Las películas se han formado mediante sucesivas etapas de depósito y cristalización de 4 capas a  $650^\circ\text{C}$  durante 50 s calentadas a  $30^\circ\text{C s}^{-1}$ , sobre los siguientes substratos: A: Pt / Ti /  $\text{SiO}_2$  / Si (100), B: Ti / Pt / Ti /  $\text{SiO}_2$  / Si (100) y C: Pt /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  / Si (100). Los detalles de la formación de las películas están descritos en otra publicación (9). Sobre la superficie se depositan por pulverización catódica, electrodos de Pt de  $\sim 0.25$  mm de diámetro y  $\sim 100$  nm de espesor. Las medidas de espesor de las películas se hicieron por perfilometría (perfilómetro Taylor - Hobson Talysurf 50). El control de la cristalización y la aparición de fases se realizó mediante difracción de Rayos X empleando un difractómetro Siemens D-500 en geometría Bragg - Brentano empleando un desacoplo  $\theta / 2\theta$  de  $5^\circ$  con el objeto de disminuir el solapamiento con los máximos debidos al substrato. Una explicación más exhaustiva del método empleado para la obtención de la orientación preferente se encuentra en la referencia (8). La variación de la permitividad y pérdidas dieléctricas a varias frecuencias en función de la temperatura se ha medido empleando el puente de impedancias HP-4284 A y una pendiente de calentamiento / enfriamiento de  $2^\circ\text{C / min}$ , con el objeto de determinar la temperatura transición  $T_C$ . Los ciclos de densidad de corriente fueron registrados en un osciloscopio Tektronics TDS 520 después ser amplificadas con el amplificador de corriente Keithley 428. Las señales de excitación empleadas fueron ondas sinusoidales de amplitudes 400 y  $533\text{ kV cm}^{-1}$  a frecuencias de 100 y 1000Hz, producidas por el generador de funciones HP 8116 A. La contribución óhmica y capacitiva lineal ha sido restada de los ciclos empleando un método implementado en nuestro grupo (10). De la posición de los máximos de estas curvas se obtiene el campo coercitivo aparente,  $E_c$ , empleando la expresión  $E_c \approx (|E_c^+| + |E_c^-|)/2$  y los campos bias  $E_b = (E_c^+ - E_c^-)/2$ . Los ciclos de carga eléctrica se obtienen integrando estas curvas de las que se calculan los valores de polarización remanente,  $P_r$ . Las corrientes de conmutación, a diferentes voltajes de polarización fueron medidas empleando una secuencia de pulsos cuadrados, siguiendo la técnica descrita en (11), con pulsos de anchura  $200\ \mu\text{s}$ , a intervalos de  $20\ \mu\text{s}$ . Los dos pulsos de lectura de igual signo y opuestos al de polarización son de  $100\ \mu\text{s}$  separados  $50\ \mu\text{s}$ . De este modo, se pueden calcular la polarización conmutada,  $P_{sw}$  y los tiempos del máximo de densidad de corriente de conmutación,  $t_m$ . El coeficiente piroeléctrico  $\gamma$ , se dedujo a partir de las medidas de las corrientes piroeléctricas, empleando un electrómetro Keithley 6512, obtenidas aplicando una onda térmica triangular de  $1.5^\circ\text{C}$  de amplitud y  $5 \cdot 10^{-3}\text{ Hz}$  de frecuencia, con el que se consigue un gradiente efectivo de  $1.8^\circ\text{C / min}$ , antes y después de polarizar la muestra con  $\pm 16\text{V}$  ( $\approx 615\text{ kVcm}^{-1}$ ). Todas estas medidas se han realizado antes y después de someter a la lámina a un proceso de recocido de  $650^\circ\text{C}$  durante 1h. La medida de la variación de la permitividad con la temperatura se ha realizado después del recocido.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Como se observa de los resultados obtenidos de la textura de las láminas preparadas sobre los substratos A y B, tomando como referencia los del standard de igual composición (ver

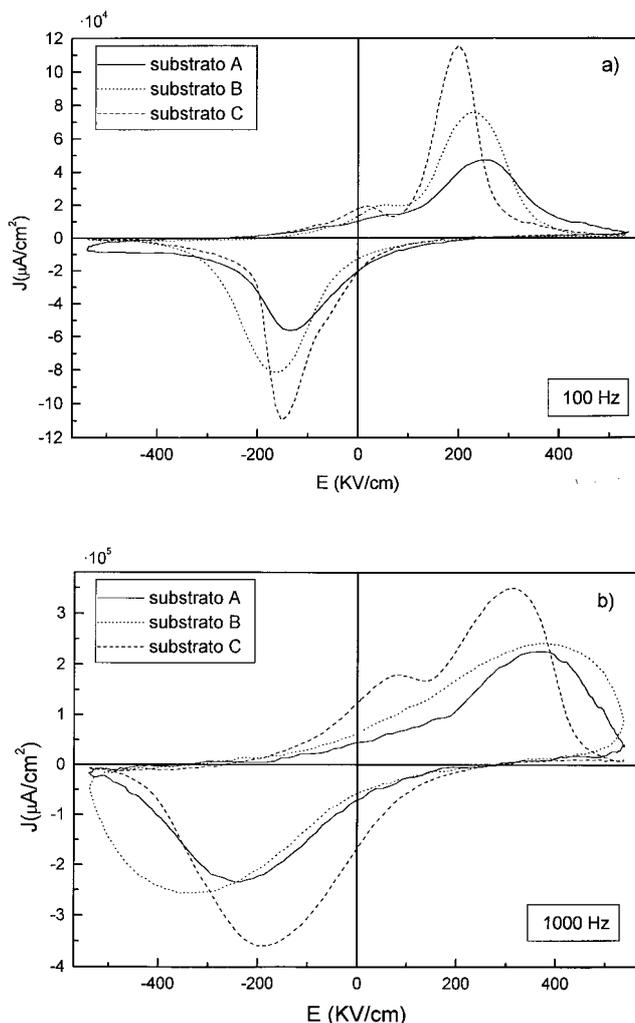


Figura 1: Curvas de densidad de corriente a  $E_{\text{max}} = 533\text{ kV cm}^{-1}$  obtenidas antes del tratamiento de recocido para las muestra A, B y C. a) Frecuencia 1 kHz. b) Frecuencia 100 Hz.

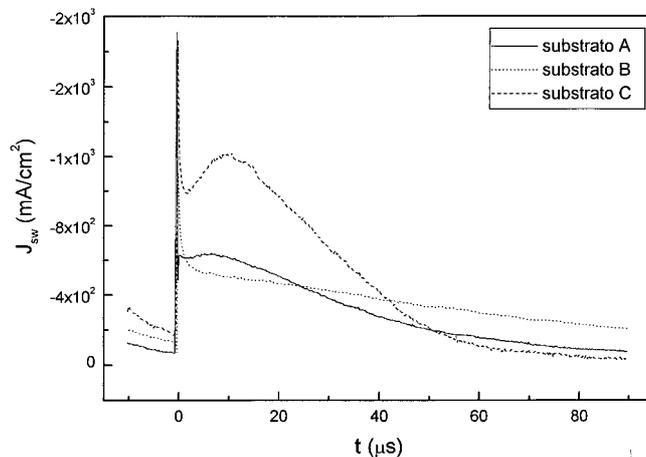


Figura 2: Curvas de densidad de corriente de conmutación obtenidas antes del tratamiento térmico para las muestras A, B y C. Voltaje de lectura aplicado -16V.

tabla I), los depósitos en forma de multicapas finas cristalizadas sucesivamente, promueve, añadida a la habitual orientación preferente  $\langle 100 \rangle$  una orientación en la dirección  $\langle 111 \rangle$  que no se había obtenido previamente en muestras preparadas mediante una sola cristalización sobre sustratos no basados en Si, ni sobre el sustrato tipo C (6,12), en las que se obtenían las orientaciones preferentes  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 001 \rangle$  (12). El proceso de recocido de las muestras aumenta la orientación preferente  $\langle 111 \rangle$  ligeramente en las láminas A y de forma más acusada en las láminas C. En el caso de la muestra B el recocido produce un aumento de la intensidad relativa de los picos 101 y 110, reduciéndose la orientación preferente. Cabe mencionar que después del recocido, la lámina B presenta unas manchas en superficie que, de acuerdo con los resultados de difracción de Rayos X, pudieran atribuirse a la formación y posterior difusión de  $\text{TiO}_2$  hacia la superficie de la muestra, lo que justificaría la degradación de sus propiedades ferroeléctricas. Esta degradación desaconseja el proceso de recocido como tratamiento de mejora de las propiedades ferroeléctricas en láminas sobre sustrato B.

Los espesores de las láminas obtenidas son muy similares siendo el espesor medio  $0.26 \pm 0.07$  mm. Los resultados obtenidos de las curvas de densidad de corriente, en las muestras

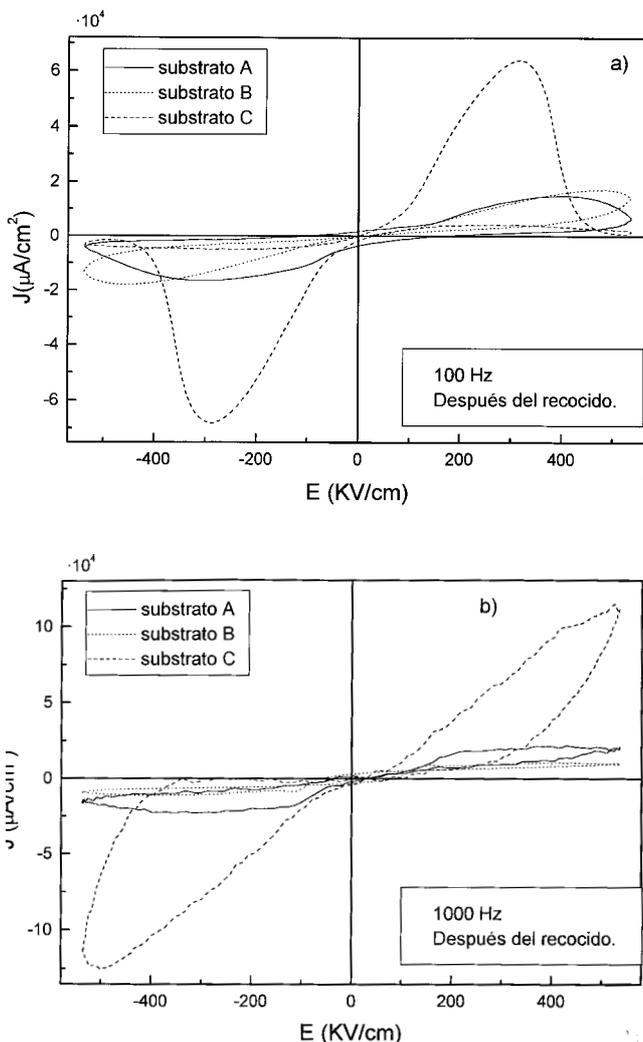


Figura 3: Curvas de densidad de corriente a  $E_{\text{max}} = 533 \text{ kV cm}^{-1}$  obtenidas después del tratamiento de recocido para las muestra A, B y C. a) Frecuencia 1 kHz. b) Frecuencia 100 Hz.

antes del recocido, figura 1, muestran una gran diferencia en el valor de  $E_c$  con la frecuencia. Los valores pasan de  $\approx 369 \text{ kVcm}^{-1}$  (para 1 kHz) a  $\approx 196 \text{ kV cm}^{-1}$  (para 100 Hz) en la lámina B, (ver tabla II). Además, los ciclos aparecen desplazados debido a un campo bias que es mayor a la frecuencia de 100 Hz en las tres láminas, siendo el valor máximo de  $\approx 57 \text{ kV cm}^{-1}$  en la lámina sobre sustrato A. La aparición de un campo bias en estas láminas implica que la conmutación en un sentido es más difícil que en el opuesto. La fuerte variación de  $E_c$  con la frecuencia implica una conmutación lenta de los dominios ferroeléctricos. Las medidas de corriente de conmutación, figura 2, apoyan esta hipótesis ya que los  $t_m$  (cuando se observa máximo) son elevados (ver tabla II). Se ha constatado una mejor conmutación con pulsos negativos (menor  $t_m$  y mayor  $P_{\text{sw}}$ ) que con pulsos positivos. De las láminas estudiadas es la lámina sobre sustrato C la que presenta mejores características de conmutación.

La aparición de un campo bias suele estar asociada a la neutralización de los dipolos ferroeléctricos por parte de la carga libre que hay en la muestra. En el caso de carga debida a impurezas este problema ha sido tratado por Takahashi (13) suponiendo que el campo interno bias tiene el mismo signo que la polarización espontánea en las cerámicas polarizadas. Las muestras en estudio, debido a la orientación preferente producida, se comportan de forma similar a las cerámicas ligeramente polarizadas, pudiéndose formar el campo interno bias debido a la neutralización de la polarización neta en la lámina por parte de los portadores de carga presentes. La aparición de segundos máximos en las curvas de densidad de corriente a bajos campos aplicados (ver figura 1), está en relación con la aparición de los campos bias (13). Además de este fenómeno, los campos coercitivos elevados y tiempos de conmutación largos podrían indicar un cierto anclaje de los dominios ferroeléctricos en el volumen de la lámina que ralentizaría los movimientos de paredes o tal vez la nucleación de los dominios en sentido opuesto, como mecanismo alternativo.

De las medidas de polarización conmutable realizadas se desprende que el proceso de formación seguido produce una disminución de las propiedades de conmutación en comparación con láminas sobre sustratos de tipo C de una sola capa, según se indica en un trabajo previo (14) donde se obtiene  $P_{\text{sw}} \approx 20 \mu\text{C cm}^{-2}$ ,  $t_m \approx 6 \mu\text{s}$  a 7V. En el caso de dos capas cristalizadas sobre sustratos Pt / MgO (6) se obtiene  $P_{\text{sw}} \approx 21 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ,  $t_m \approx 0.5 \mu\text{s}$  a 7V.

Hay que tener en cuenta que estas medidas dan cuenta únicamente de la polarización conmutable y no de la polarización remanente total en dirección perpendicular a la lámina que tiene el material, responsable de su respuesta piroeléctrica. Los coeficientes piroeléctricos  $\gamma$ , deducidos experimentalmente de las muestras sin polarizar muestran unos valores muy similares, mostrando una influencia relativa de la orientación preferente  $\langle 111 \rangle$  en el coeficiente. Al aplicar un campo eléctrico en el sentido en el que está dirigida espontáneamente la polarización ferroeléctrica se produce un aumento notable de  $\gamma$ . En el caso de polarización en sentido contrario se produce un cambio de signo en  $\gamma$ , que indica una conmutación de los dominios en sentido contrario en las láminas preparadas sobre los sustratos A y B. La lámina sobre el sustrato C presenta un comportamiento algo diferente puesto que el coeficiente piroeléctrico apenas varía, dentro de los errores estimados (error relativo en la determinación del coeficiente es  $\approx 15\%$ ), cuando está polarizada en ambos sentidos. Este resultado está de acuerdo con las mejores propiedades de conmutación de esta lámina y un menor campo bias.

TABLA I. RESUMEN DE LOS RESULTADOS DE LOS ESTUDIOS DE ORIENTACIÓN MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS LÁMINAS DELGADAS FERROELÉCTRICAS OBJETO DE ESTE ESTUDIO.

Tipo de sustrato	Tratamiento	I <sub>001</sub>	I <sub>100</sub>	I <sub>101</sub>	I <sub>110</sub>	I <sub>111</sub>
A	Sin recocido	9	100	3	2	36
	Con recocido	9	100	18	11	41
B	Sin recocido	11	66	9	10	100
	Con recocido	2	69	44	46	100
C	Sin recocido	9	100	23	18	29
	Con recocido	12	100	20	23	61
Valores de referencia correspondientes al fichero de XRD JCPDS - ICDD # 39 1336.		13	21	100	45	34

En las muestras recocidas, se produce un aumento del campo coercitivo aparente (ver tabla II) y una disminución de los campos bias. Éste último efecto indica una redistribución de los portadores de carga en las láminas. Únicamente se observan ciclos de densidad de corriente con máximos evidentes de corriente de conmutación en las láminas C, figura 3a,b. Las curvas de densidad de corriente de conmutación sufren un cambio notable, sin la aparición de un máximo (de aquí que no se aporten) lo que supondría la existencia de una distribución ancha de tiempos de conmutación. En trabajos anteriores los estudios de la variación de las curvas de corriente de fuga con el tratamiento de recocido indicaban un desplazamiento de las cargas desde el volumen del material hacia las intercaras (12). Así pues, suponiendo que el efecto de la redistribución de carga en el recocido sea la misma en estas láminas, la pérdida de velocidad de conmutación observada ahora pudiera relacionarse con una ralentización de la nucleación de los dominios en el sentido del campo aplicado en la intercara, ya que la conmutación ferroeléctrica se produce, como se observa en el aumento de los coeficientes piroeléctricos al polarizar las láminas A y C, (ver tabla III).

Tras del recocido, los valores de  $\gamma$  espontáneo aumentan más en las láminas A y ligeramente en la C (tabla III), lo que está cualitativamente de acuerdo con el aumento de la orientación preferente <111>, aunque debería aumentar más el coeficiente piroeléctrico en la lámina C. Este desacuerdo podría deberse por un lado, a que la información sobre la orientación preferente empleado es incompleta (se requieren las figuras de polo completas) y por otro lado, que hay otros factores que influyen sobre el valor del coeficiente piroeléctrico, tales como los efectos del recocido sobre a movilidad de las paredes de dominios 180° (la difracción de rayos X no distingue sentidos opuestos en los mismos). La temperatura de transición T<sub>C</sub> en el caso de la lámina C es ligeramente menor a la medida para láminas de un solo depósito y espesor similar (12). En el caso de las láminas sobre sustratos A y B se aprecia un descenso en la temperatura lo que pudiera estar ligado a una menor tensión en la lámina (15). Este descenso en la tensión puede ser debido al proceso de fabricación en multicapas y a la orientación preferente generada en las mismas. En el caso de láminas de la misma composición sobre Pt / MgO depositadas en dos capas y orientación preferente <001> el T<sub>C</sub> medido fue de 304°C (6), lo que apoya la influencia de la orientación preferente en la relajación de tensiones.

TABLA II. RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS CICLOS DE DENSIDAD DE CORRIENTE Y DE LAS DENSIDADES DE CORRIENTES DE CONMUTACIÓN PARA LAS LÁMINAS DELGADAS DEPOSITADAS SOBRE LOS TRES SUBSTRATOS OBJETO DE ESTE ESTUDIO. SE INCLUYEN LOS RESULTADOS OBTENIDOS ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECOCIDO.

Tipo de sustrato	Tratamiento	100 Hz			1000 Hz			Pulso de Lectura -16 V	
		P <sub>r</sub> (μCcm <sup>-2</sup> )	E <sub>c</sub> (kVcm <sup>-1</sup> )	E <sub>b</sub> (kVcm <sup>-1</sup> )	P <sub>r</sub> (μCcm <sup>-2</sup> )	E <sub>c</sub> (kVcm <sup>-1</sup> )	E <sub>b</sub> (kVcm <sup>-1</sup> )	P <sub>av</sub> (μCcm <sup>-2</sup> )	t <sub>0</sub> (μs)
A	Sin recocido	21.3	193.3	57.3	15.2	302.2	66.8	-13.5	6.1
	Con recocido	14.8	354.6	44.4	3.5	374.1	55.4	-1.5	-----*
B	Sin recocido	23.8	195.6	31.4	22.3	369.2	13.8	-16.5	-----*
	Con recocido	21.6	472.6	14.6	2.0	406.1	11.4	-1.3	-----*
C	Sin recocido	14.1	175.0	25.0	17.0	254.0	64.0	-21.0	9.4
	Con recocido	31.1	300.6	15.5	14.0	512.9	11.7	-5.1	-----*

\* No se detectó máximo.

#### 4. CONCLUSIONES

Mediante la deposición y cristalización de sucesivas capas de solución precursora sol - gel de PTca se ha obtenido orientación preferente <111> sobre sustratos basados en Si de A: Pt / Ti / SiO<sub>2</sub> / Si (100), B: Ti / Pt / Ti / SiO<sub>2</sub> / Si(100). En estas láminas se obtienen valores apreciables de coeficiente piroeléctrico espontáneo, frente a las cerámicas de misma composición ( $\gamma=1.7 \cdot 10^{-8} \text{ C cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ) (16), presentando bajas propiedades de conmutación. En el caso de deposición sobre sustrato C: Pt / TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / Si (100) no se obtiene la orientación preferente <111> aunque se obtiene también un coeficiente piroeléctrico espontáneo similar. Un posterior proceso de recocido realza las mencionadas propiedades en las láminas tipo A y C y un aumento de la orientación preferente según <111> sin que se pueda establecer una relación cuantitativa; dicho recocido degrada las láminas tipo B. Se pone de manifiesto el interés del estudio de tales láminas para la potencial fabricación de microsensores piroeléctricos sin envejecimiento, compatibles con la tecnología de integración en silicio.

TABLA III. RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MEDIDA DE LOS COEFICIENTES PIROELÉCTRICOS DE LAS LÁMINAS PREPARADAS SOBRE LOS TRES SUBSTRATOS OBJETO DE ESTE ESTUDIO. SE INCLUYEN LOS VALORES DEL COEFICIENTE PIROELÉCTRICO ESPONTANEO Y DESPUÉS DE POLARIZAR LAS LÁMINAS CON ± 16 V, ANTES Y TRAS LA APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE RECOCIDO. TAMBIÉN SE INCLUYE EL VALOR DE T<sub>C</sub>.

Tipo de sustrato	Tratamiento	$\gamma \times 10^{-9} (\text{Ccm}^{-2}\text{K}^{-1})$			T <sub>C</sub> (°C)
		espontáneo	Pol. Con -16 V	Pol. Con +16 V	
A	Sin recocido	-4.70	-13.40	+8.02	----
	Con recocido	-9.16	-27.70	+22.20	348
B	Sin recocido	-6.49	-7.82	+4.99	----
	Con recocido	-4.81	-----*	-----*	330
C	Sin recocido	-4.76	-8.56	+10.40	----
	Con recocido	-5.73	-12.50	+13.10	353

\* La lámina se degradó.

## AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean agradecer a A. González y a la Dra. M. L. Calzada la preparación de las láminas objeto del estudio. Este trabajo ha sido realizado mediante la financiación recibida de los proyectos MAT98 - 1068 (CICYT) y BRPR - CT98 - 0777 (BRITE EURAM de la U.E.)

## BIBLIOGRAFÍA

- O. Auciello, J. F. Scott and R. Ramesh. "The Physics of Ferroelectric Memories". *Physics Today*, **7** 22. (1998)
- I.K. Yoo, S.B. Desu, and J. Xing. "Correlations among degradations in Lead Zirconate Titanate thin films capacitors" in "Ferroelectric Thin films III". eds E.r. Myers, B. A. Tuttle, S.B. Desu, P. K. Larsen. MRS. Pittsburgh, ennsylvania. 165.
- A. L. Kholkin and N. Setter, "Photoinduced poling of lead titanate zirconate thin films". *Appl. Phys. Lett* **71** (19) 2854. (1997)
- J. Mendiola, B. Jiménez, C. Alemany, L. Pardo and L. del Olmo. "Influence of Calcium on the ferroelectricity of modified lead titanate ceramics". *Ferroelectrics*, **94** 183. (1989)
- M. Algueró, M.L. Calzada y L. Pardo. "Propiedades Funcionales de láminas delgadas ferroeléctricas de (Pb,La)TiO<sub>3</sub>". *Bol. Soc. Esp. Cerám Vidrio*, **37** (2-3) 132. (1998)
- R. Jiménez, M. L. Calzada. and J. Mendiola. "C- Axis oriented (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub>/Pt/MgO thin films processed by sol - gel". *Thin Solid Films*.**348** 253. (1999)
- T. Tani, Z. Xu and D. A . Payne."Preferred Orientations for Sol - Gel Derived PLZT Thin Layers". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **310** 699. (1993)
- K. Brooks, R. Klissurska, P. Moeckli and N. Setter. "Investigation of Pb(Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> thin films of different textures on Ti / Pt electrodes". *Microel. Egeineering*. **29** 293. (1995)
- A. González, M. L. Calzada, R. Jiménez and J. Mendiola." Influencia de los parámetros de procesado y del sustrato en la orientación preferente de láminas delgadas de titanato de plomo modificado con calcio preparadas por sol - gel". *Bol. Soc. Esp. Ceram Vidrio*. **38** [5] 472-475 (1999)
- L. Pardo, J. Mendiola and C. Alemany. "Theoretical treatment of ferroelectric composites using Monte Carlo calculations". *J. Appl. Phys.* **64** (10) 5092 (1998).
- P. Ramos, J. Mendiola, F. Carmona, M. L. Calzada and C. Alemany. "Effect of Electrical Treatment on the Polarization of Modified PbTiO<sub>3</sub> Thin Films". *Phys Stat. Sol. (a)* **156(119)** 119 (1996).
- R. Jiménez, M. L. Calzada, J. Mendiola "Conditioning effects on RTP (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> thin films". *Thin Solid Films*. **335** 292 (1998).
- S. Takahashi. " Effects of impurity doping in lead zirconate titanate ceramics". *Ferroelectrics*, **41** 143 (1982).
- M. L. Calzada, R. Jiménez, P. Ramos, M. J. Martín and J. Mendiola. "Ferroelectric improvements of (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> thin films". *J. Phys. IV Francia* **8** (1998) Pr9 -53.
- J. Mendiola, M. L. Calzada, P. Ramos, M. J. Martín and F. Agulló-Rueda "On the effects of stresses in ferroelectric (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> thin films". *Thin Solid Films*. **315** 195 (1998).
- J. Mendiola, B. Jiménez, C. Alemany, L. Pardo and L. Del Olmo. "Influence of Calcium on the Feroelectricity of Modified Lead Titanate Ceramics". *Ferroelectrics*, **94** (1989).

