

Características cerámicas y ferroeléctricas de láminas delgadas preparadas por sol-gel con composiciones basadas en titanatos de plomo modificados

M.L.CALZADA Y B.JIMÉNEZ

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

Se han preparado láminas delgadas de $(\text{Ca,Pb})\text{TiO}_3$, $(\text{Sm,Pb})\text{TiO}_3$ y $(\text{La,Pb})\text{TiO}_3$ con estructura perovskita a partir de soluciones sintetizadas por sol-gel y posteriores tratamientos térmicos de cristalización. La evolución térmica, composición, estructura y microestructura de estos materiales se han estudiado con las técnicas de análisis termogravimétrico y determinación de los gases desprendidos durante la termólisis [TGA+EGA], difracción de rayos X con ángulo rasante [GIXRD] y microscopía electrónica de barrido [SEM]. Las medidas de ciclos de histéresis ponen de manifiesto el comportamiento ferroeléctrico de estas láminas, con unos valores medios de campos coercitivos de $E_c \sim 150$ kV/cm y polarizaciones remanentes de $\Delta P_r \sim 80$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Palabras clave: lámina delgada, titanato de plomo, ferroelectricidad.

Ferroelectric and ceramics characteristics of modified lead titanate sol-gel prepared thin films

$(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb,Sm})\text{TiO}_3$ and $(\text{Pb,La})\text{TiO}_3$ thin films have been prepared with perovskite structure, by deposition from sol-gel synthesized solutions and further thermal treatments of crystallization. The thermal evolution, composition, structure and microstructure of the resulting materials have been studied by thermogravimetric analysis and evolved gas analysis [TGA+EGA] by means of mass spectrometry, grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) and scanning electron microscopy (SEM). Hysteresis loops of these films show their ferroelectric behaviour with average values of coercive fields of $E_c \sim 150$ kV/cm and remanent polarizations of $\Delta P_r \sim 80$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Key words: thin film, lead titanate, ferroelectricity.

1. INTRODUCCION

Durante los últimos años, numerosos grupos de investigación han venido desarrollando una gran actividad dirigida hacia la obtención y estudio de láminas delgadas ferroeléctricas basadas en composiciones del titanato de plomo. En esta perovskita, la sustitución parcial de Pb por elementos alcalinotérreos o lantánidos permite reducir sensiblemente el campo coercitivo del material, E_c , sin variaciones bruscas de la polarización remanente, P_r . Esto unido a la preparación del material en forma de lámina delgada facilita su integración con silicio en dispositivos microelectrónicos, haciéndoles potencialmente útiles como memorias no volátiles, sensores piezoeléctricos y piroeléctricos y microactuadores (1,2).

Distintas técnicas de depósito se pueden utilizar para la obtención de estas láminas. Entre ellas destaca la preparación por sol-gel. Esta es una técnica de depósito química que permite obtener láminas delgadas con un alto grado de homogeneidad composicional, estructural y microestructural (3).

Aquí, se presentan láminas delgadas ferroeléctricas de titanato de plomo modificado con calcio o lantánidos, preparadas a partir de un proceso sol-gel basado en la utilización de alcóxidos de titanio modificados y dioles como disolventes. A tra-

vés de esta ruta química, se sintetizan soles de Pb y Ti en los que es fácil incorporar cationes modificadores y obtener así soluciones multicomponentes estables (4). Estas soluciones se depositan por "spin-coating" sobre sustratos de silicio recubiertos con electrodos metálicos, obteniéndose películas amorfas que necesitan un posterior tratamiento térmico de cristalización.

La cristalización de la lámina ferroeléctrica es un paso determinante en su preparación, ya que el tipo de tratamiento condiciona las fases cristalinas y los posibles defectos desarrollados en estos materiales.

En este trabajo, se hace especial énfasis en la forma de actuar sobre las etapas de síntesis de soluciones y cristalización de la perovskita para así, controlar las propiedades ferroeléctricas de las láminas delgadas de titanato de plomo modificado obtenidas.

2. METODO EXPERIMENTAL

Las soluciones precursoras de titanato de plomo modificado con calcio, lantano o samario, con composiciones nominales $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$, $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{TiO}_3$ y $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$ respectivamente, se han sintetizado siguiendo un proceso sol-gel

descrito en una publicación anterior (5). En este procesado, se prepara mediante calentamiento una disolución de acetato de plomo trihidratado, $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot 3H_2O$, en 1,3-propanodiol, $HO(CH_2)_3OH$. Después de un reflujo de 1 hora, se añade al sistema bisacetilacetato diisopropóxido de titanio, $Ti(OC_3H_7)_2(CH_3COCHCOCH_3)_2$, en relación molar $Ti/diol=1/5$, manteniendo el calentamiento y el reflujo durante 8 horas y destilando a continuación, los productos secundarios de reacción. Así se obtiene un sol de Pb y Ti, al que se incorpora el ión modificador en forma de disolución acuosa de alguna de sus sales [acetato, nitrato o acetilacetato]. La fuerte agitación de esta mezcla a temperatura ambiente, conduce a soluciones en agua y diol, con relaciones molares $H_2O/diol$ entre 5-10, concentraciones entre 0.5-0.9M y densidades entre 1.2-1.5 g/cm^3 .

De la misma forma se prepararon soluciones con distintos excesos de PbO respecto al contenido de Pb de la composición nominal [10 y 20 mol% en exceso].

La evolución térmica de los geles derivados de estas soluciones, tras su secado a 100°C durante 12 horas, se siguió mediante análisis termogravimétrico en oxígeno, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, unido al análisis, con espectrometría de masas, de los gases desprendidos durante la termolisis [TGA+EGA].

Las soluciones precursoras se depositaron con la técnica de "spin-coating" sobre sustratos de 1500Å Pt/500Å $TiO_2/(100)Si$, utilizando una velocidad de giro de 2000 rpm durante 45 segundos. Estos depósitos se secaron sobre una placa caliente a 350°C durante 60 segundos, obteniéndose películas amorfas que son cristalizadas por tratamiento térmico en horno. La cristalización de las láminas consistió en tratamientos hasta 650°C, manteniendo esta temperatura durante 12 minutos, y utilizando velocidades de calentamiento de 5, 10, 20 ó 40 °C/min [«convencional»], ó 500 °C/min [«rápido (RTA)»].

La estructura y microestructura de las láminas policristalinas se estudiaron mediante difracción de rayos X con ángulo rasante [GIXRD] y microscopía electrónica de barrido [SEM].

Para la caracterización eléctrica de las películas, se depositaron sobre su superficie electrodos de Pt, de ~0.5 mm de diámetro. Los ciclos de histéresis se midieron con un circuito Sawyer-Tower, mediante la aplicación de una onda sinusoidal de 320 kV/cm a distintas frecuencias (6). Tras la compensación de los ciclos, se determinaron los valores de polarización remanente y campos coercitivos de las distintas láminas obtenidas.

TABLA I

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO DE GELES BASADOS EN TITANATO DE PLOMO MODIFICADO [TGA: ANÁLISIS TERMOTERMIGRÁVIMÉTRICO, EGA: ANÁLISIS DE LOS GASES DESPRENDIDOS]

Temperatura	<200°C		200-400°C		450-650°C		>650°C		
	sal del ión	TGA (% peso)	EGA	TGA (% peso)	EGA	TGA (% peso)	EGA	TGA (% peso)	EGA
$PbTiO_3$		2.6	H_2O	21.6	H_2O, CO_2, CO	—	—	—	—
$(Pb,Ca)TiO_3$	acetato	3.7	H_2O	15.0	H_2O, CO_2, CO	0.5	H_2O, CO_2	1.2	H_2O, CO_2
	nitrato	6.4	H_2O	<29.1	H_2O, CO_2, CO	<0.9	H_2O, CO_2	<1.8	H_2O, CO_2
$(Pb,Sm)TiO_3$	acetato	3.7	H_2O	16.8	H_2O, CO_2, CO	0.5	H_2O, CO_2	—	—
	acac*	2.9	H_2O	17.9	H_2O, CO_2, CO	1.1	H_2O, CO_2	—	—
$(Pb,La)TiO_3$	acetato	2.9	H_2O	15.8	H_2O, CO_2, CO	0.5	H_2O, CO_2	—	—
	nitrato	2.6	H_2O	16.1	H_2O, CO_2, CO	0.8	H_2O, CO_2	—	—

*acac: acetilacetato

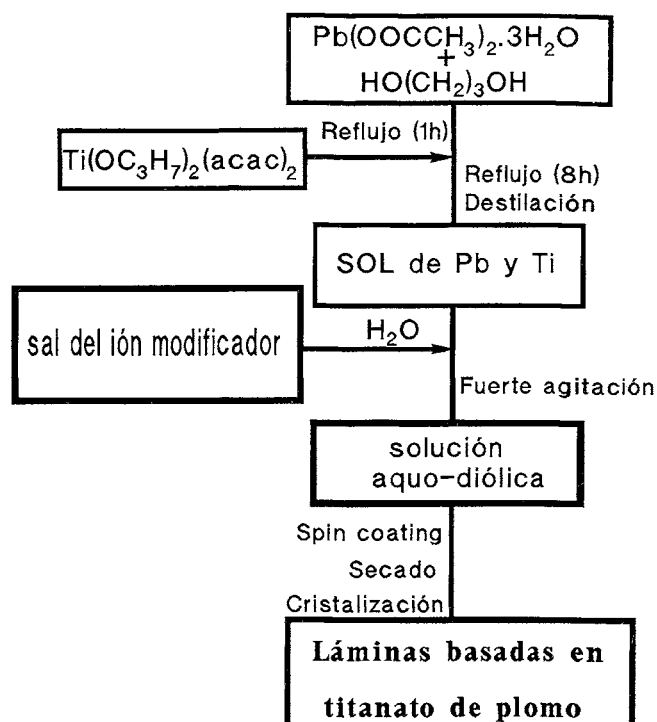


Fig.1: Esquema de preparación de láminas delgadas de titanato de plomo modificado.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las soluciones precursoras de titanato de plomo modificado con calcio, lantano o samario, se han obtenido utilizando el proceso sol-gel esquematizado en la Fig.1. Mediante esta ruta se sintetiza un gel de plomo y titanio que presenta la particularidad de redisolverse en exceso de agua (7). De esta forma es posible incorporar elementos minoritarios al sistema en forma de una sal disuelta en agua, simplificando así la preparación de soluciones multicomponentes estables, difíciles de obtener a través de otras rutas sol-gel.

La descomposición térmica de los geles derivados de estas soluciones se resume en la Tabla I. Se puede observar que la

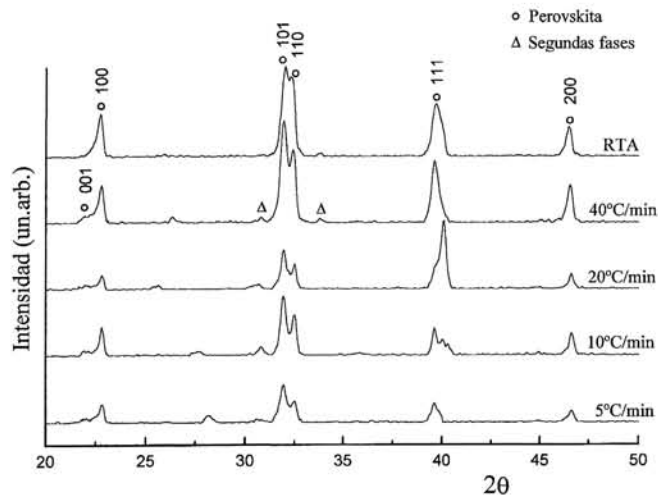


Fig.2: Patrones de difracción de rayos X de láminas delgadas de titanato de plomo modificado con calcio, cristalizadas con diferentes velocidades de calentamiento.

termólisis de estos precursores viene determinada no solamente por el ión modificador, sino también por el tipo de sal utilizada para la incorporación de este catión al sistema del titanato de plomo. En todos los casos se obtiene una primera pérdida de peso a temperaturas bajas, $<200^{\circ}\text{C}$, debida a la evaporación de agua. La principal pérdida de peso se sitúa entre $200\text{--}450^{\circ}\text{C}$, dónde la mayor parte de los volátiles son eliminados del sistema. Por encima de estas temperaturas, $450\text{--}650^{\circ}\text{C}$, se detectan pequeñas pérdidas de peso debido a la combustión de compuestos orgánicos residuales. Solamente, los geles de titanato de plomo modificado con calcio, $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, muestran una evolución térmica diferenciada del comportamiento general. En este caso, la incorporación del calcio en forma de nitrato, produce una descomposición explosiva entre $200\text{--}450^{\circ}\text{C}$ (8), que origina numerosas grietas y poros en las láminas derivadas de este sistema, imposibilitando su posterior utilización como materiales activos. Cuando el calcio se adiciona como acetato, se miden pequeñas pérdidas de peso en el termograma a temperaturas altas, $>650^{\circ}\text{C}$, indicando la posible formación en el sistema de derivados de calcio con altas temperaturas de descomposición $[\text{CaCO}_3, \dots]$.

Los difractogramas de rayos X de la Fig.2 muestran las distintas fases cristalinas desarrolladas en las láminas de titanato de plomo modificado, en función de la velocidad de calentamiento utilizada durante el tratamiento térmico de cristalización. Además de la formación de la perovskita de $(\text{Pb,Ca})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb,Sm})\text{TiO}_3$ o $(\text{Pb,Lu})\text{TiO}_3$, en determinados casos se observan reflexiones en los patrones de difracción correspondientes a fases con estructura pirocloro, $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ o $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$, o monoclinica, PbTi_3O_7 . Cuando cristalizan segundas fases, las láminas desarrollan microestructuras complejas como la de la Fig.3b. En esta micrografía la perovskita cristaliza en forma de rosetas rodeadas por una fase finamente granulada que se corresponde con las segundas fases deficientes en plomo (9). Estas fases tienden a desaparecer con el incremento de la velocidad de calentamiento, de manera que en láminas cristalizadas con tratamientos rápidos (RTA) sólo se desarrolla la perovskita ferroeléctrica y se obtienen microestructuras homogéneas [Fig.3c]. Sin embargo, estudios composicionales realizados con la técnica de "Rutherford Backscattering Spectroscopy" (RBS) (10) han puesto de mani-

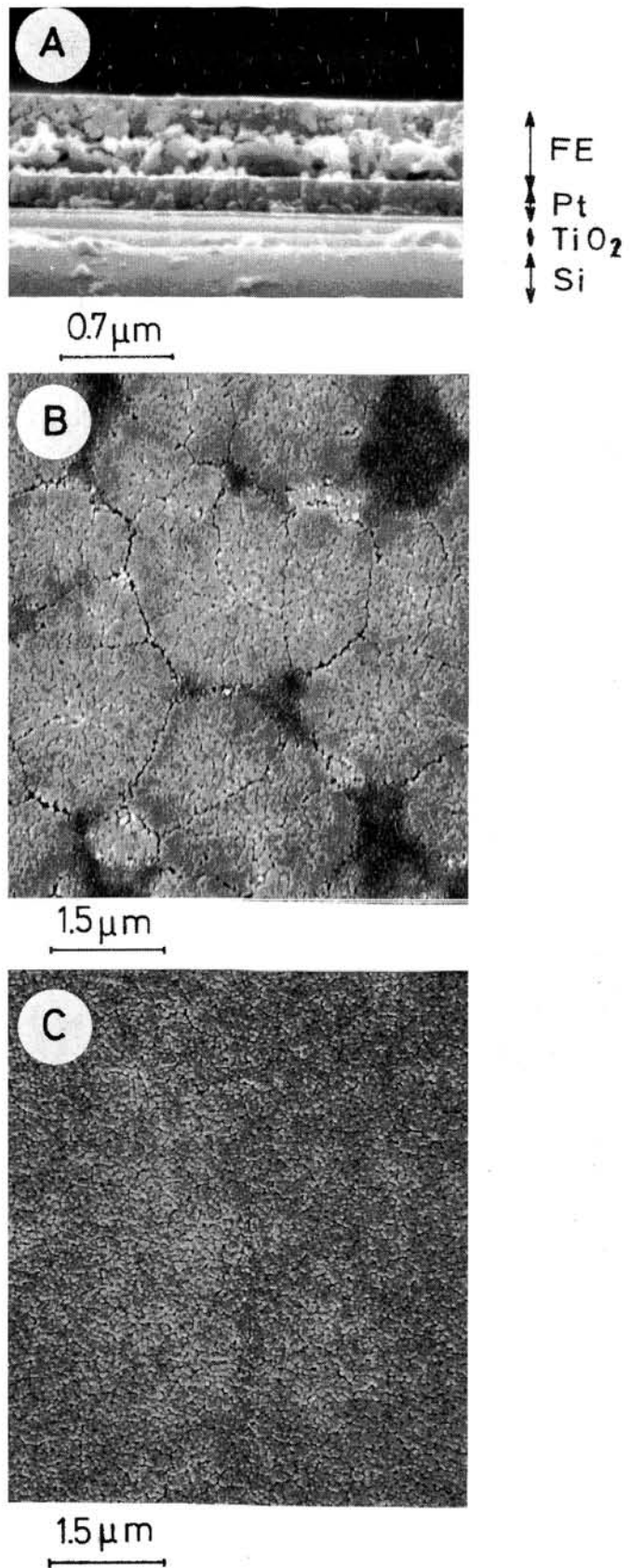


Fig.3: Microestructuras de láminas policristalinas de titanato de plomo modificado. A) sección transversal de una lámina, B) lámina cristalizada con tratamientos «convencionales» mostrando dos fases cristalinas [perovskita y pirocloro], diferenciadas microestructuralmente, y C) lámina cristalizada con «RTA», con estructura perovskita y homogénea microestructuralmente.

TABLA II
PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LÁMINAS DELGADAS DE TITANATO DE PLOMO MODIFICADO CON CALCIO

Lámina delgada	Constante dieléctrica	2Pr($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Ec(kV/cm)	Pérdidas	Fases cristalinas	Microestructura
convencional	59	4	57	0.09	secundarias + perovskita	inhomogénea
RTA	158	76	153	0.26	perovskita + vacantes	homogénea
RTA + PbO	152	83	159	0.04	perovskita	homogénea

fiesto que las láminas cristalizadas con RTA, presentan deficiencias en Pb y O. Esto da lugar a la formación de vacantes en la perovskita, responsables del deterioro del comportamiento ferroeléctrico del material.

La incorporación de PbO en exceso en las soluciones precursoras unido a la utilización de tratamientos térmicos rápidos (RTA+PbO), permiten compensar las pérdidas de plomo por volatilización durante la cristalización evitando además, la formación de fases no deseadas. Estas fases son estables a temperaturas bajas, 450-550°C, de forma que calentamientos rápidos hasta $\geq 650^\circ\text{C}$, evitan su formación y sólo producen la cristalización de la perovskita ferroeléctrica. Los excesos de PbO en solución necesarios para compensar la pérdida de plomo a estas temperaturas, dependen de la composición de la lámina. En láminas de $(\text{Ca,Pb})\text{TiO}_3$, excesos de ~ 10 mol% son suficientes para obtener perovskitas con la composición nominal, $\text{Ca}_{0.24}\text{Pb}_{0.76}\text{TiO}_3$. Sin embargo, con titanatos de plomo modificados con lantánidos, $\text{Sm}_{0.08}\text{Pb}_{0.88}\text{TiO}_3$ y $\text{La}_{0.08}\text{Pb}_{0.88}\text{TiO}_3$, parecen requerirse excesos más altos, del orden del 10-20 mol%. En todos los casos, la incorporación de excesos de PbO en solución induciría la formación de una película superficial enriquecida en plomo de ~ 100 nm de espesor, en la lámina ya cristalizada (10). Esto indica que el plomo en exceso no se elimina en su totalidad por volatilización con los tratamientos de cristalización empleados. Sin embargo, esta película superficial no parece deteriorar las propiedades de estos materiales. Así, otros autores han publicado la preparación de láminas ferroeléctricas de PLZT con características similares a las aquí señaladas (11).

Como ejemplo del efecto que, sobre el comportamiento ferroeléctrico de las láminas, tienen los defectos desarrollados durante su cristalización [fases no deseadas, vacantes, ...] se muestran los resultados de la Tabla-II. Aquí se indican las propiedades ferroeléctricas de láminas delgadas de titanato de plomo modificado con calcio. Solamente las láminas depositadas de soluciones conteniendo excesos de PbO [10 mol%] y cristalizadas a 650°C con velocidades rápidas de caldeo [RTA] conducen a la cristalización de la perovskita de $\text{Ca}_{0.24}\text{Pb}_{0.76}\text{TiO}_3$ y al desarrollo de microestructuras homogéneas. Estas muestras presentan propiedades ferroeléctricas

próximas a las publicadas por otros autores para láminas con composiciones próximas a las aquí estudiadas (12).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos MAT95-0110 (CICYT) y CIPA-CT94-0236 (EU). ◆

BIBLIOGRAFIA

1. J.F.Scott, C.A.Paz de Araujo and L.D.Macmillan. "Ferroelectric thin films and thin film devices". In "Ferroelectric Thin Films". Ed.by N.Setter and E.L.Colla, 185-211, Berlin 1993.
2. D. L.Polla. "Integrated ferroelectric micromechanical systems". In "Science and technology of electroceramic thin films". Ed. By O.Auciello and R.Waser. Kluwer Academic Pub, 413-426. The Netherlands 1995.
3. L.M.Sheppard. "Advances in processing of ferroelectric thin films". Ceram.Bull., **71**(1), 85-95 (1992).
4. R.Sirera and M.L.Calzada. "Multicomponent solutions for the deposition of modified lead titanate films". Mater.Res.Bull., **30**(1), 11-18 (1995).
5. R.Sirera, F.Carmona y M.L.Calzada. "Síntesis de soluciones precursoras de titanato de plomo modificado para la deposición y cristalización de láminas delgadas ferroeléctricas". Bol.Soc.Esp.Cerám.Vid., **34**(5-6), 336-340 (1995).
6. P.Ramos y J.Mendiola. "Polarización eléctrica de láminas delgadas de PbTiO_3 modificado". Bol.Soc.Esp.Cerám.Vid., **34**(5-6), 341-346 (1995).
7. M.L.Calzada and R.Sirera. "Chemically derived ferroelectric calcium modified lead titanate thin films deposited from aquo-diol solvent solutions". J.Mater.Sci.-Mater.Elect., **7**, 39-45 (1996).
8. H.Asada, M.Udaka and H.Kawano. "Explosive vaporization of crystal water on temperature-programmed heating of a thin film of hydrated calcium nitrate". Thin Solid Films, **252**, 49-53 (1994).
9. B.A.Tuttle, T.J.Headley, B.C.Bunker, R.W.Schwartz, T.J.Zender, C.L.Hernández, D.C.Goodnow, R.J.Tissot and J.Michael. "Microstructure evolution of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films prepared by hybrid metallo-organic decomposition". J.Mater.Res., **7**(7), 1876-1882 (1992).
10. M.L.Calzada, M.J.Martín, P.Ramos, J.Mendiola and R.Sirera. "Effect of composition and annealing conditions on the properties of sol-gel prepared calcium modified lead titanate thin films". J.Phys.Chem.Solids (in press).
11. T.Tani and D.A.Payne. "Lead oxide coatings on sol-gel-derived lead lanthanum zirconium titanate thin layers for enhanced crystallization into the perovskite structure". J.Am.Ceram.Soc., **77**(5), 1242-1248 (1994).
12. E.Yamaka, H.Kimura, H.Kanaya and H.Ohkuma. "Structural, ferroelectric and pyroelectric properties of highly c-axis oriented $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ thin films grown by rf-sputtering". J.Vac.Sci.Technol., **A6**(5), 2921-2928 (1988).

