

Síntesis de películas delgadas base Pb-Ti depositadas por el método de CVD-AA, caracterización cristalográfica y microestructural

Ramos-Cano J.*, González- Zamarripa G., Soria- Aguilar M. de J.
Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila
Carr.57, Km. 5, Monclova, Coah, C.P. 25710

Amézaga-Madrid P., Hurtado-Macías A., González-Hernández J., Miki-Yoshida M.
Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., and Laboratorio Nacional de Nanotecnología
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31109 México
 (Recibido: 18 de septiembre de 2013; Aceptado: 17 de diciembre de 2013)

Se depositaron películas delgadas de PbTiO₃ (PT) a temperatura de 400°C en un sustrato de Pt/Ti/SiO₂/Si <100> por el método de depósito químico asistido por aerosol (CVD-AA) usando precursores organometálicos. Con el propósito de estabilizar la fase Perovskita, la película fue recocida a temperaturas de 550°C por 12 horas, en una atmósfera rica en Pb. Se realizaron análisis termogravimétricos de los precursores con la finalidad de conocer la temperatura teórica de depósito. La cristalinidad de la fase antes y después del recocido fue caracterizada por difracción de rayos-X a incidencia rasante. Por otro lado, también se realizó análisis microestructural por microscopias electrónicas de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

Palabras clave: Películas delgadas; PbTiO₃; CVD-AA; Ferroeléctrico; Perovskita

Thin films of PbTiO₃ were deposited at a temperature of 400°C onto Pt/Ti/SiO₂/Si <100> substrates by the aerosol assisted CVD method using organometallic precursors. With the purpose of stabilizing and homogenizing the Perovskite phase, the films were annealed at 550°C, in a Pb-rich atmosphere, for 12 h. Thermogravimetric analysis of the precursors were performed to determine the theoretical temperature of deposition. The crystallinity of the phase before and after annealing was characterized by grazing incidence x-ray diffraction. Additionally, microstructural analysis using scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy was also performed.

Keyword: Thin film; PbTiO₃; CVD-AA; Ferroelectric; Perovskite

1. Introducción

En las últimas cuatro décadas el desarrollo de la industria microelectrónica ha dado la pauta en la tendencia de la producción de materiales ultra finos (con microestructura nanométrica) y ultra puros (sin impurezas, ni defectos) que garanticen un incremento en la eficiencia funcional de sus partes con el menor volumen posible. Las aplicaciones involucradas como memorias, sensores, transductores, actuadores, etc. están basadas casi en su totalidad en materiales ferroeléctricos del tipo Titanato de Bario (BaTiO₃), Titanato de Plomo (PbTiO₃) ó Titanato Zirconato de Plomo Pb (Zrx Ti1-x)O₃ (PZT) en forma de películas delgadas[1-6]. En todas las aplicaciones mencionadas, pero particularmente en los actuadores se presentan problemas de origen eléctrico o mecánico asociados con la degradación de estos materiales. Su buen funcionamiento se basa en el control de sus propiedades microestructurales, ferroeléctricas y mecánicas a escala microscópica principalmente, las cuales en la actualidad se desconoce mucho de ellas. Por otro lado, la síntesis de películas delgadas indistintos métodos (físicos o químicos)

como erosión catódica, sembrado de iones, sol-gel, depósito químico de vapor (CVD) con sus diferentes versiones, entre otros pueden ser utilizados [7-14]. CVD-AA es un método químico de depósito asistido por aerosol muy utilizado ya que dentro de sus principales ventajas se encuentran 1) facilidad de agregar dopantes en cualquier proporción a la película tan solo con el hecho de introducirlos a la solución precursora, 2) el método no requiere de partes costosas como bombas de alto vacío u otros dispositivos, representando una gran ventaja en instalaciones a nivel industrial [15-17].

El objetivo general de este trabajo consistió en sintetizar (depósito y recocido) películas ferroeléctricas de Titanato de Plomo (PT) depositadas sobre sustrato de Pt/Ti/SiO₂/Si <100>. El método utilizado fue CVD-AA debido a lo antes mencionado. En general en este tipo de películas el recocido es una etapa necesaria para obtener la fase Perovskita (ferroeléctrica) deseada. El trabajo incluye su respectivo análisis térmico gravimétrico, y su caracterización cristalográfica y microestructural.

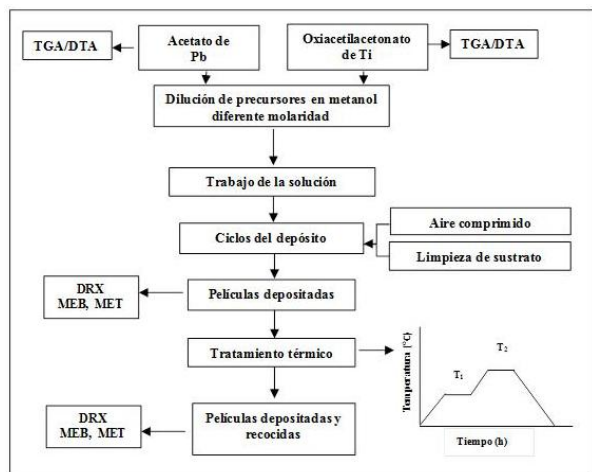


Figura 1. Diagrama de flujo en la síntesis de películas PbTiO₃ por CVD asistido por aerosol usando precursores organometálicos.

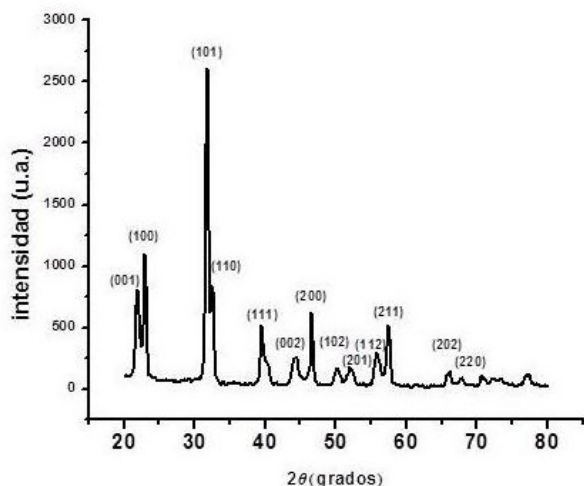


Figura 2. Difractograma de rayos-X, haz rasante para la película PbTiO₃, recocida 550°C por 12 horas.

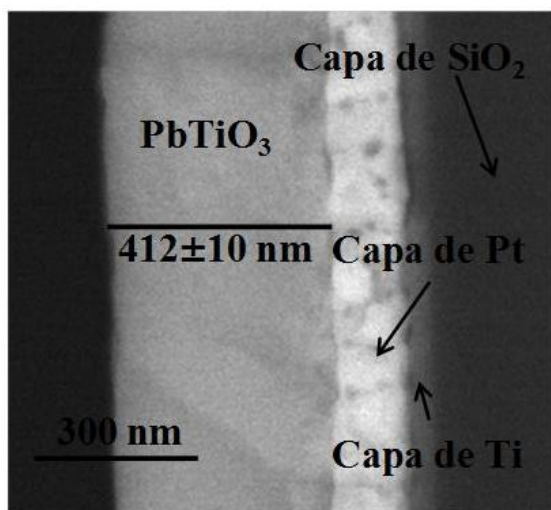


Figura 3. Imagen (MEB) de sección transversal de la película PbTiO₃ antes del recocido.

2. Metodología

2.1. Síntesis de las Muestras (películas) PT

En virtud de que este tipo de películas (PT) ferroeléctricas, su estructura fundamental es del tipo perovskita (ABO₃), que proviene a partir de una estructura metaestable llamada pirocloro (formada a temperaturas relativamente bajas) de fórmula química ABO_{3.5} o sea en los aniones existen vacancias de Oxígeno además de que los cationes de las esquinas pueden ser ocupados por sitios de Zr o Ti (más pequeños) o Pb la cual es no ferroeléctrica[18]; es necesario durante la síntesis llevar a cabo dos procesos fundamentales ver figura 1 (Depósito de la película mediante CVD-AA y tratamiento térmico de recocido).

2.2. Proceso de Depósito de películas PbTiO₃ (PT)

Inicialmente, análisis termogravimétricos (TGA) de las sales precursoras fueron realizados. El objetivo fue conocer las temperaturas de descomposición de las sales precursoras utilizadas durante su transformación al óxido deseado. Por otro lado conociendo los pesos moleculares de los reactantes (%) y comparándolo con los pesos finales (%) es posible conocer los posibles productos de la reacción. Esto es, qué tipo de óxido es el que se forma. Resultados de cambios de fase durante la reacción también pueden ser conocidos a través de la curva diferencial térmica gravimétrica (DTA). En su análisis, curvas hacia arriba indican reacciones o transformaciones de fase exotérmicas y, hacia abajo, endotérmicas. Esto es muy importante porque con esta herramienta podemos predecir experimentalmente tanto la fase deseada, temperatura de transformación, así como la temperatura de estabilidad del producto [19]. En nuestra experimentación, las sales precursoras a) Acetato de Plomo (II) Trihidratado (Pb [(C₂H₃O₂)₂(3H₂O)], b) Oxiacetilacetato de Titanio (IV), [(C₅H₈O₂)₂TiO₂] utilizadas, fueron caracterizadas mediante esta técnica. Posteriormente se llevó a cabo el depósito de las películas sobre el sustrato Pt/Ti/SiO₂/Si <100> según la figura 1. En el método, la solución precursora inicial (200ml) para el depósito del PbTiO₃ mediante la técnica de CVD-AA estuvo preparada a partir de 1.8967 gr de Acetato de Plomo (II) Trihidratado [Pb (C₂H₃O₂)₂ 3H₂O] peso molecular 2.39.33 gr-mol, y 1.3106 gr de Oxiacetilacetato de Titanio (IV) [(C₅H₈O₂)(2TiO₂)] peso molecular 262.2 gr-mol, como fuentes de Pb y Ti respectivamente, usando Metanol (99.9% de pureza) como solvente. Para garantizar un buen depósito, la solución fue homogeneizada mediante un agitador magnético a 950 RPM, a temperatura ambiente. Pruebas preliminares fueron realizadas con la finalidad de fijar parámetros de depósito, como concentración de la

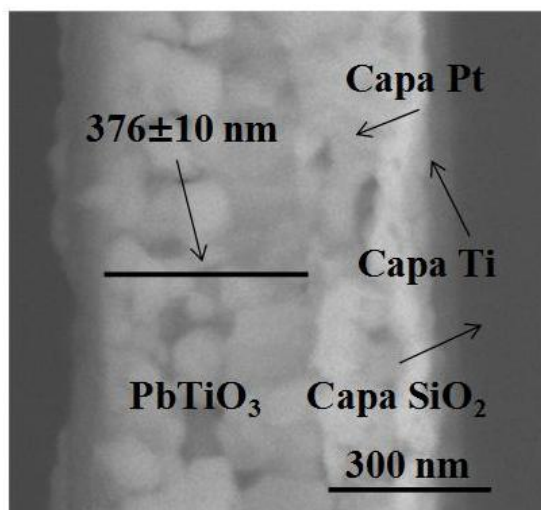


Figura 4. Imagen (MEB) de sección transversal de la película PbTiO₃ después del recocido.

solución inicial, flujo de gas de arrastre, distancia entre sustrato y tobera, etc. Posteriormente la solución optimizada se introdujo en el nebulizador piezoeléctrico ultrasónico modelo 241 PG particle generator 2.4 MHz, responsable de producir la nube de gotas micrométricas. El gas de conducción de la nube fue aire microfiltrado a una presión óptima de 310 kPa. El depósito de las películas fue sobre sustratos de Pt/Ti/SiO₂/Si <100> de tamaño de 2.5cm x 2.5cm. En el depósito, los precursores se conducían al sustrato a través de una tobera móvil que recorría la superficie con movimientos oscilatorios a una velocidad constante de 1 cm/min. (Para más sobre el proceso ver (20,21)). La velocidad relativamente lenta de la tobera fue con la finalidad de obtener el espesor adecuado de la película. Mediante este procedimiento se obtuvo la muestra denominada; PT-12 depositada a temperatura de 400°C como se muestra en la tabla 1.

2.3 Tratamiento térmico de recocido

La película depositada fue dividida en 4 partes, 2 de las cuales se dejaron de referencia (sin recocido). De las 2 restantes, una se utilizó para realizar recocido a 550°C por 12 horas y la otra con tiempo de recocido de 14 horas. Las

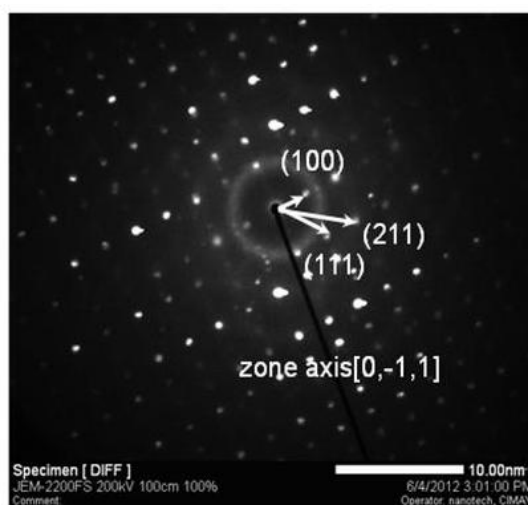


Figura 5. Indización de patrón de difracción (NBD) en microscopio electrónico de transmisión de la película PbTiO₃ después del recocido.

condiciones aparecen en la tabla 3. El diseño del recocido contempló 5 segmentos de calentamiento denominados S1, S2,...S5. El segmento S2 fue con la finalidad de eliminar los residuos orgánicos presentes durante el depósito; mientras que el S4 donde los tiempos de recocido (S4) fueron de 12 y 14 horas tuvo como objeto, estabilizar la fase Perovskita (ferroeléctrica) a partir de una matriz Pirocloro (antiferroeléctrica) nanocristalina generada en las etapas del depósito [16,17]. La velocidad de calentamiento y/o enfriamiento fue de 3°C/min., el equipo utilizado fue un horno de tubo marca LINDBERG/BLUE M, modelo STF54454C. Con la finalidad de controlar la evaporación del Pb durante el recocido, una atmósfera rica en plomo fue generada en el horno colocando polvo de PbO en un crisol cerca de la muestra. La morfología de la superficie y microestructura de la sección transversal referente a la película óptima (PT-12) fue estudiada por microscopía electrónica de barrido usando un equipo JEOL JSM-7401F operado a 7 kV. Adicionalmente se obtuvo un Patrón de difracción (NBD) en microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2200FS operado a 200kV. La muestra fue preparada usando el equipo JEOL JEM-9320 haz de iones enfocados (FIB) operado a 30 kV. Por otro lado la estructura cristalina de las muestras fue analizada por incidencia de rayos-x haz rasante (GIXRD)

Tabla 1. Condiciones de depósito películas de PT sobre sustrato de Pt/Ti/SiO₂/Si (100).

Muestra	Temperatura de depósito (°C)	Concentración de la solución (Mol/dm ³)	Flujo de gas de arrastre (L/min.)	Distancia tobera-sustrato (mm)	Velocidad de tobera (cm/min.)
		Pb	Ti		
PT-12	400	.025	.025	4	1

Tabla 2. Análisis elemental cualitativo promedio en % atómico (EDS en MEB) de la película PT-12.

Muestra	Oxígeno	Titanio	Plomo	Platino
PT-12	69.4	11.1	17.4	2.1

en un difractor Panalytical X-Pert, los patrones fueron obtenidos usando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ a 40 kV y 35 mA. La trayectoria del haz difractado incluye un monocromador con cristal plano de grafito. El ángulo rasante de incidencia se fijó a 0.5° y el ángulo de barrido 2θ fue variado entre 20° y 80° , con un tamaño de paso de 0.02° .

3. Resultados y Discusión

3.1. Resultados TGA/DTA para la película PT

Analizando las gráficas DTA/TGA correspondientes al Acetato de Plomo ($\text{Pb}[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(3\text{H}_2\text{O})]$) y el Oxiacetilacetato de Titanio (IV) $[(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)(2\text{TiO}_2)]$, se observaron las diferentes transformaciones de los constituyentes (pérdida de peso con el aumento de la temperatura) así como sus cambios de fase. Con Base en el análisis de los reactantes mediante esta técnica nosotros definimos una temperatura teórica de depósito entre 400 y 500°C de donde obtuvimos una temperatura óptima de depósito de 400°C para el compuesto de PbTiO_3 . En virtud de que la película que mostró mejores resultados fue la PT-12, solo mostraremos resultados respecto a ella.

3.2. Resultados de cristalinidad para la película PT

En este tipo de películas (PbTiO_3), es evidente que antes del recocido el difractograma muestre una gráfica en donde solo algunos picos correspondientes a la estructura aparecen. Esto es normal ya que en el proceso de depósito una fase metaestable (Pirocloro) no ferroeléctrica y nanocristalina está presente debido a las bajas temperaturas de depósito. Por otro lado la figura 2, muestra el difractograma de la película después del recocido en donde el desdoblamiento de los planos (002) y (200) que es un indicador de la tetragonalidad de la fase perovskita característico de estos materiales es bien definido. Igualmente los picos del patrón de difracción corresponden con la fase deseada según carta de referencia [22]. Por otro lado con base en el patrón de difracción haz rasante (GIXRD) de la película después del recocido, se constató que la estructura cristalina es la del PbTiO_3 Tetragonal, del grupo espacial P4mm , con parámetros de celda $a = 3.8712 \text{ \AA}$; $c = 4.0594 \text{ \AA}$ (calculados haciendo uso de los difractogramas y la ley de Bragg) y con volumen de celda, a partir de estos valores, de 60.79 \AA^3 . De la misma manera, considerando los radios iónicos del Oxígeno y Titanio de 0.73 \AA y 1.32 \AA , respectivamente, se calculó el volumen de celda cúbica del PbTiO_3 obteniéndose un valor de 68.92 \AA^3 .

Tabla 3. Condiciones de recocido películas PT depositadas sobre sustrato Pt/Ti/SiO₂/Si (100).

Muestras	Temperatura de depósito ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de Recocido ($^\circ\text{C}$)	Tiempo de Recocido (h.)
PT-12	400	550	12
PT-14	400	550	14

Esto es, la sola transformación de fase de cúbica a tetragonal implica una disminución de volumen de 11.80%.

3.3. Resultados microestructurales de la película PT

Antes del recocido las películas depositadas mostraron superficies libres de grietas y poros, con rugosidad homogénea. El espesor fue de $412 \pm 10 \text{ nm}$. El contacto de platino no sufrió degradación aparente indicando que la temperatura de depósito fue adecuada, ver figura 3. Después del recocido la película sufrió un cambio de volumen apreciado por una disminución de espesor ($376 \pm 10 \text{ nm}$), esto indica que la película sufrió una disminución en volumen (8.73%) debido principalmente a la transformación de fases cúbica a tetragonal [23] figura 4. Desde luego que en el proceso de recocido además de la transformación de fase, otros eventos aparecen tales como; efectos de tensión y compresión, además de la generación de poros que contrarresta la contracción de la película. Los pequeños poros encontrados, hecho difícil de controlar es común en el recocido, y es debido principalmente al control de la atmósfera en el horno, lo que conduce a la evaporación de Pb de la película. También se puede apreciar que la difusión del Pb en Si en el sustrato es nula, este hecho es importante porque algunas propiedades eléctricas dependen de esta difusión, ver figura 4. El tamaño de grano promedio fue de aproximadamente 200 nm . Las tablas 2 y 4 muestran el análisis elemental cualitativo (EDS) de la película PT-12 antes y después del recocido. En el análisis elemental cualitativo antes del recocido (tabla 2) se aprecia que la relación $\text{Pb/Ti} = 1.6$, mientras que la relación Pb/Ti después del recocido (tabla 4) es igual a 1.03. Desde luego que esta composición de la película (después del recocido) está dentro de la correspondiente al PbTiO_3 . La imagen 5 muestra la indización de un patrón de difracción en microscopio electrónico de transmisión para la película PT-12 con algunos vectores "g" correspondientes a sus familias de planos y su eje de zona (0 -1 1). La indización es correspondiente con el patrón de difracción GIXRD y con la carta referente [22].

Tabla 4. Análisis elemental cualitativo promedio en % atómico (EDS en MEB) de la película PT-12 después del recocido.

Muestra	Oxígeno	Titanio	Plomo	Platino
PT-12	65.3	16.1	16.7	1.9

4. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, la elaboración de estas películas reflejó, entre otras cosas i) el método CVD-AA es versátil y adecuado para depositar estas películas, ii) la película depositada (PbTiO₃) fueron competitivas con las elaboradas por otros métodos, iii) las variables fundamentales para obtener una buena película fueron: temperatura de depósito (400°C), velocidad de calentamiento/enfriamiento (3°C por minuto), concentración de los precursores (Pb=Ti= 0.025 mol/dm³), tiempo de recocido (12 horas), temperatura de recocido (550°C).

La estructura cristalina del PbTiO₃ es Tetragonal, del grupo espacial P4mm, con parámetros de celda a = 3.8712(1) Å; c = 4.0594(1) Å. Los patrones de difracción haz rasante (GIXRD) y los patrones en MET fueron correspondientes con la fase deseada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Campus Chihuahua por su apoyo en la realización de este trabajo, así como a la Universidad Autónoma de Coahuila por su colaboración en este proyecto.

Referencias

- [1] Auciello, O.; Scott, J. F.; Ramesh, R. J. Phys. Today., **51**, 22 (1998).
 [2] Haertling, G. H. Rainbow Am Ceram. Soc. Bull., **73**, 93 (1994).

- [3] Whatmore, R.W.; Osband, P.C.; Shorrocks, N.M. Ferroelectrics. **68**, 351 (1987).
 [4] Yoon, S.; Lee, J.; Safari, A. J. Appl. Phys., **76**, 2999 (1994).
 [5] R. Waser. Ferroelectrics. **15**, 39 (1997).
 [6] Dyun, Ch.; Jang, J.W.; Chao, Y.J.; Jai Lee, K.; Lee, B.W. Thin Solid Films., **324**, 94 (1998).
 [7] Uchino. K., Ferroelectric Devices. (Marcel Dekker., Inc. 2000).
 [8] Lines. M.E., and Glass. A.M., Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. (Clarendon Press-Oxford, 2004).
 [9] Wang, D.G.; Chen, C.Z; Ma, J.; Liu, T.H. Appl. Surf. Sci., **255**, 1637 (2008).
 [10] Xu, Z.; Chan, W. Acta Materialia., **55**, 3923 (2007).
 [11] Lisca, M.; Pintilie, L.; Alexe, M.; Teodorescu, C.M. Thickness Effect in Pb (Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ Ferroelectric Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. Appl. Surf. Sci., **252**, 4549 (2006).
 [12] Byun, K.; Lee, W. Current Appl. Phys., **7**, 113 (2007).
 [13] Koo, J.M.; Kim, S.; Shin, S.; Park, Y.; Lee, J.K. Ceramics International., **34**, 1003 (2008).
 [14] Ramos-Cano, J.; Hurtado-Macias, A.; Antunez-Flores, W.; Fuentes-Cobas, L.; González-Hernández, J.; Amézaga-Madrid, P.; Miki-Yoshida, M. Thin Solid Films., **531**, 179 (2013).
 [15] P.S. Patil, Materials Chemistry and Physics. **59**, 185 (1999).
 [16] D. Perednis, L.J. Gauckler. Journal of Electroceramics. **14**, 103 (2005).
 [17] A.E. Bouchikhi, E.Philippot, M. Et-tabirou, Moroccan J. Condens. Matter. Soc. **8**, 69 (2007).
 [18] Levi, C.G. Acta Mater. **46**, 787 (1998).
 [19] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, Mater. Sci. Eng. B **94**, 269 (2002).
 [20] P. Amézaga-Madrid, W. Antúnez-Flores, I. Monárrez-García, J. González-Hernández, R. Martínez-Sánchez, M. Miki-Yoshida, Thin Solid Films **516**, 8282 (2008).
 [21] P. Amézaga-Madrid, W. Antúnez-Flores, J. González-Hernández, J. Sáenz-Hernández, K. Campos-Venegas, O. Solís-Canto, C. Ornelas-Gutiérrez, O. Vega-Becerra, R. Martínez-Sánchez, M. Miki-Yoshida, J. Alloy Compd. **495**, 629 (2010).
 [22] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA cards **01**, 078 (2006).
 [23] Chi, K. K. and Seshu, B. D. Materials Research Society. **310**, 429 (1993).