

Orientación de láminas delgadas de (Pb, Ca)TiO₃ preparadas por Sol-gel

M.L.CALZADA, R.JIMÉNEZ Y J.MENDIOLA

Inst. Ciencia de Materiales de Madrid (C.S.I.C.). Cantoblanco. 28049 - Madrid

Se han preparado láminas delgadas de PbTiO₃ modificado con calcio sobre sustratos de Si, MgO y SrTiO₃ electrodados con Pt. Las películas se depositaron a partir de una solución sintetizada por sol-gel, con concentración 0.3 M y con un 10 % en exceso de PbO. En cada lámina se hicieron dos depósitos de la solución sobre el sustrato mediante la técnica de "spin-coating", cristalizando cada uno de ellos con un tratamiento térmico rápido. Todas las láminas resultantes presentaban como única fase cristalina la perovskita de (Pb,Ca)TiO₃. Las láminas presentaron una cierta textura, observándose una orientación preferente en la dirección polar en el caso de las películas depositadas sobre MgO y SrTiO₃. Como resultado de esta orientación, se midieron coeficientes piroeléctricos, sin polarización previa, en las láminas sobre MgO y SrTiO₃. Las medidas piroeléctricas de estos materiales evidencian su utilidad en dispositivos para sensores de infrarrojo.

Palabras clave: sol-gel, lamina delgada, titanato de plomo, piroelectricidad..

Orientation of Sol-Gel prepared (Pb,Ca)TiO₃ thin films

Calcium modified PbTiO₃ thin films have been prepared on platinumized Si, MgO and SrTiO₃ substrates. The films were deposited from a sol-gel solution with a concentration of 0.3 M and with a 10% excess of PbO. Two deposits of this solution on the substrates were made by spin-coating, crystallizing each of them by a Rapid Thermal Processing. The resulting films present a single (Pb,Ca)TiO₃ perovskite phase. All the films are textured, but the films deposited on MgO and SrTiO₃ show a preferred orientation in the polar direction of the perovskite. As a result of this orientation, pyroelectric coefficients were measured, without any poling, for the films on MgO and SrTiO₃. Pyroelectric measurements indicate the application of these films in infrared sensors.

Keywords: sol-gel, thin film, lead titanate, pyroelectricity.

1. INTRODUCCION

Las láminas delgadas basadas en perovskitas de PbTiO₃ se presentan como materiales adecuados para su uso en micro-sensores de infrarrojo, debido a la alta polarización espontánea, P_s , del PbTiO₃ y a su relativamente baja constante dieléctrica, ϵ' . Sin embargo el PbTiO₃ tiene un alto campo coercitivo, E_c , que dificulta su polarización. La sustitución parcial del Pb²⁺ de la perovskita por Ca²⁺, produce una apreciable disminución de E_c manteniendo, sin embargo, valores altos de P_s . Esto hace que las perovskitas de (Pb,Ca)TiO₃, depositadas en forma de lámina delgada se presenten como candidatos ideales para ser utilizadas en dispositivos piroeléctricos. Por otra parte, para estas aplicaciones es importante tener películas orientadas en la dirección polar de la perovskita, ya que esto elimina la necesidad de polarizar eléctricamente el material, y lo que es más importante, evita los problemas de envejecimiento de esta polarización.

Se han obtenido películas epitaxiales o con un alto grado de orientación mediante métodos físicos de depósito (1). Los métodos químicos de depósito no parecen favorecer crecimientos orientados de la lámina. Sin embargo, se ha encontrado que utilizando unas condiciones de procesado (composición química del sol, depósito de capas muy finas, cristalización de la perovskita con una velocidad de caldeo alta y sin

realizar una pirólisis previa, ...) que favorezcan la nucleación heterogénea de la película, se pueden obtener por sol-gel, láminas con un alto grado de orientación (2). El otro factor que parece tener un gran efecto sobre la orientación es el sustrato (3). Un buen acoplamiento de las estructuras cristalinas de la lámina y el sustrato favorece el crecimiento orientado de la película. Las tensiones generadas en la lámina durante el secado y posterior cristalización de la película depositada por sol-gel, determinan también el grado de orientación de la lámina cristalina (4).

En este trabajo se muestra cómo, a través de una técnica de depósito químico, sol-gel, se pueden obtener láminas delgadas de (Ca,Pb)TiO₃ con un alto grado de orientación preferente en la dirección c de la perovskita, mediante el control de los parámetros del proceso y el tipo de sustrato.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Mediante un proceso sol-gel previamente publicado (5), se ha sintetizado una solución precursora de Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO₃ conteniendo un 10% molar en exceso de Pb y con concentración 0.3M (mol/l de la composición nominal de la perovskita que

se va a cristalizar). Esta solución se depositó mediante "spin-coating" a 2000 rpm durante 45 segundos, sobre los siguientes substratos: (111)Pt/TiO₂/(100)Si, (PTC-Si) (111)Pt/(100)MgO, (PTC-Mg) y (111)Pt/(100)SrTiO₃, (PTC-Sr). Sobre cada substrato se hicieron dos depósitos de la solución, cristalizando en aire cada uno de ellos mediante un tratamiento rápido de cristalización (RTP, del inglés "Rapid Thermal Processing") a 700°C durante 50 segundos, con velocidad de caldeo de 30°C/s. Las láminas cristalizadas se estudiaron mediante difracción de rayos X (DRX). La geometría $\theta - 2\theta$ se utilizó para estudiar las muestras PTC-Si y PTC-Mg. Para el caso de la muestra PTC-Sr fue necesario utilizar la incidencia rasante (GIXRD, del inglés "Grazing Incidence X-Ray Diffraction"), con un ángulo $\alpha=2^\circ$. De esta forma, en esta última muestra se evita la interferencia del substrato.

El espesor de las láminas se obtuvo mediante perfilometría. Los espesores de los tres tipos de muestras oscilaron entre los 200 - 300 nm. La curvatura de los substratos y de los substratos con la lámina depositada y cristalizada fueron también medidos mediante perfilometría.

Para llevar a cabo las medidas eléctricas, se depositaron por pulverización catódica electrodos de Pt de ≈ 0.25 mm de diámetro y ≈ 100 nm de espesor.

Los coeficientes piroeléctricos, g , se calcularon a partir de las corrientes piroeléctricas obtenidas, después de someter a las muestras a un tratamiento térmico, siguiendo una onda triangular de $\approx 1.5^\circ\text{C}$ de amplitud y $2 \cdot 10^{-3}$ Hz, que conduce a un gradiente efectivo de temperatura de $2.6^\circ\text{C}/\text{min}$. Estos coeficientes fueron obtenidos antes y después de la polarización de la muestra con ± 8 V.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La obtención de orientación preferente en láminas delgadas preparadas por sol-gel se ha venido considerando más difícil que en las láminas depositadas mediante métodos físicos. Esto es debido, fundamentalmente, a la baja movilidad que en la película amorfa tienen los distintos cationes imbuidos en esta matriz sólida. Esto conduce a una competición, durante la cristalización de la película, entre los procesos de nucleación homogénea y heterogénea, que determinan el tipo de creci-

miento y orientación de la película depositada.

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras PTC-Si, PTC-Mg y PTC-Sr. Para la muestra PTC-Si sólo se presentan en el difractograma los picos 001/100 y 002/200 de la perovskita, porque el resto aparecen solapados con el substrato. Para la muestra PTC-Mg se muestran los picos 001/100, 101/110 y 002/200, ya que el pico 111 de la perovskita aparece solapado con una reflexión del Pt. En todos los casos se obtuvo como única fase cristalina la fase perovskita de $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$. Ningún resto de otras fases no ferroeléctricas tipo pirocloro fue detectado con esta técnica. Como puede observarse el grado de orientación de cada una de las láminas es diferente, a pesar de que el proceso de preparación ha sido el mismo. En el caso de la muestra PTC-Si, la perovskita no desarrolla orientación preferente en la dirección del eje c ; al contrario se observa una orientación en la dirección paralela al substrato. Sin embargo, las otras dos muestras, PTC-Mg y PTC-Sr, presentan orientación en la dirección del eje c de la perovskita. Para calcular el grado de orientación según [001], se ha utilizado la expresión de Kim&Baif (3):

$$\infty_c = (I_{001} \nabla R_t) / [(I_{001} \times R_t) + I_{100}]$$

dónde I_{001} y I_{100} son las intensidades de los picos de difracción 001 y 100 de la perovskita, y $R_t = 1.87$ (para este material, ver Ref.6). Un valor de $\infty_c = 0.5$ es indicativo de orientación al azar de los cristales de perovskita. Para $\mu_c < 0.5$ la perovskita tiene una orientación preferente en la dirección del eje a y para $\infty_c > 0.5$ en la dirección de c .

Este grado de orientación resulta ser de ~ 0.10 para la muestra PTC-Si, ~ 0.82 para la muestra PTC-Mg y ~ 0.78 para la muestra PTC-Sr. En todos los casos, el desarrollo de una orientación preferente, ya sea en a o en c , es indicativo de que las condiciones de procesado de la lámina, soluciones diluidas, múltiples depósitos y RTP, están favoreciendo la nucleación heterogénea de la perovskita sobre el substrato, durante su cristalización. Sin embargo, el que esta nucleación sea diferente en los distintos substratos estudiados, pone de manifiesto que éste también juega un papel importante en la orientación de la lámina.

La Tabla I, entre otros datos, resume las tensiones generadas en cada una de las láminas durante su preparación, obtenidas a través de las medidas de radios de curvatura y utilizando la expresión (6):

$$\sigma_{01} = [E_s / 6(1-\nu_s)] [t_s^2 / t_f] [1/R_1 - 1/R_0]$$

dónde σ_{01} es la tensión de la lámina, E_s es el módulo de Young del substrato, ν_s es la razón de Poisson del substrato, t_s y t_f son los espesores del substrato y de la lámina, respectivamente, y R_1 y R_0 son los radios de curvatura de la lámina sobre el substrato, y del substrato sólo, respectivamente. Como se puede observar en la Tabla I, la lámina depositada sobre Si está sometida a una tensión en tracción, mientras que las otras dos están sujetas a compresión. De acuerdo con resultados publicados por Tuttle *et. al.* (4), en el caso de tracción la lámina se orienta en la dirección paralela al substrato, mientras que la compresión produce una orientación de la perovskita en la dirección c , perpendicular al substrato. La mayor compresión a que se encuentra sometida la muestra PTC-Mg comparada con la PTC-Sr, justificaría el mayor grado de orientación en c que se ha deducido para la primera, a través de los patrones de difracción de la Fig.1.

Las dos muestras con orientación preferente en c , PTC-Mg y

TABLA 1.

GRADO DE ORIENTACIÓN, TENSIONES Y COEFICIENTES PIROELÉCTRICOS MEDIDOS EN LAS MUESTRAS SIN POLARIZAR, DEPOSITADAS SOBRE LOS DISTINTOS SUBSTRATOS

Muestra	grado de orientación α_c	tensión σ_{01} (Mpa) ⁴	Coficiente piroeléctrico sin polarizar γ (C.cm ² °K ⁻¹)
PTC-Si ¹	0.10	+370	—
PTC-Mg ²	0.82	-700	2.5×10^{-8}
PTC-Sr ³	0.78	-585	1.1×10^{-8}

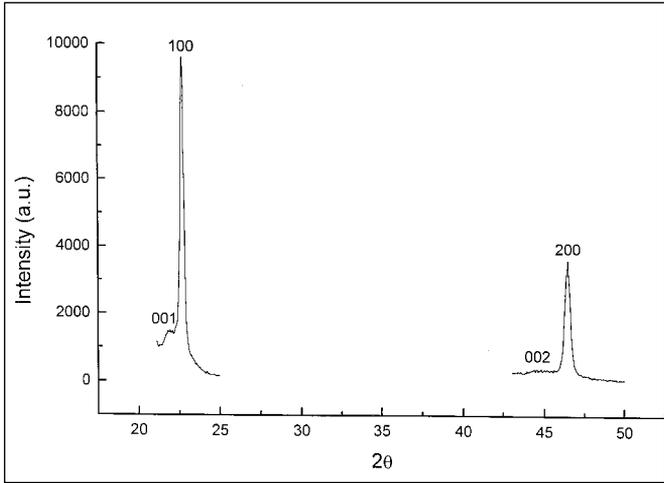
En la fórmula: $\sigma_{01} = [E_s / 6(1-\nu_s)] [t_s^2 / t_f] [1/R_1 - 1/R_0]$

¹ $E_s = 130 \times 10^9$ Pa, $\nu_s = 0.30$, $t_s = 0.5 \times 10^{-3}$ m, $R_0 = +48$ m, $R_1 = +31$ m

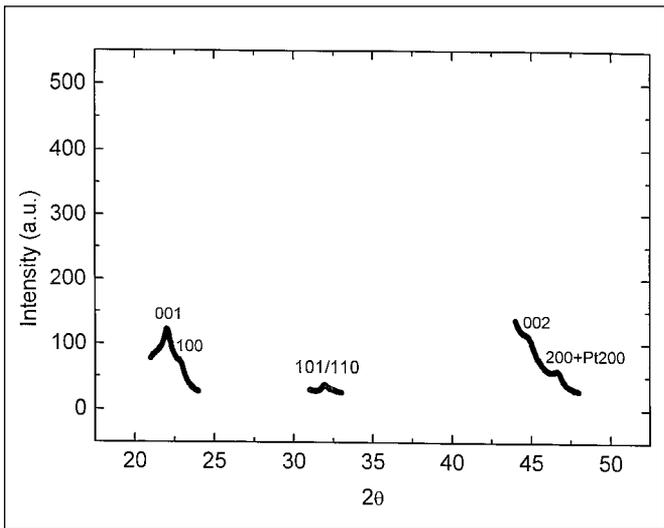
² $E_s = 135 \times 10^9$ Pa, $\nu_s = 0.34$, $t_s = 10^{-3}$ m, $R_0 = -32$ m, $R_1 = -28$ m

³ $E_s = 260 \times 10^9$ Pa, $\nu_s = 0.24$, $t_s = 10^{-3}$ m, $R_0 = +12.4$ m, $R_1 = +12.7$ m

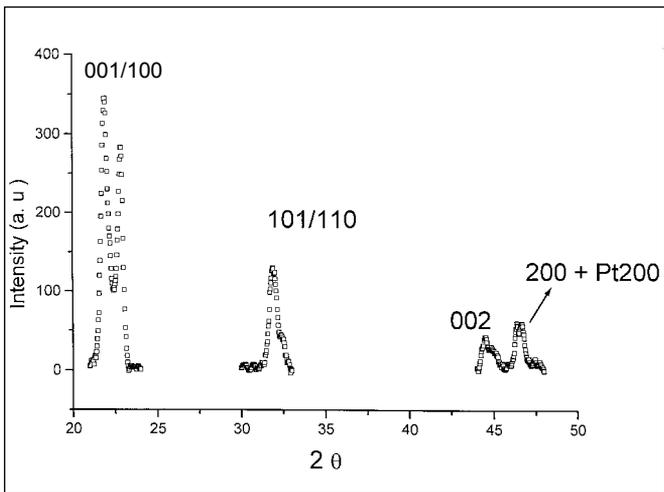
⁴ signo +: tracción, signo -: compresión



a)



b)



c)

Figura 1: Patrones de difracción de las muestras: a) PTC-Si, geometría $\theta - 2\theta$, b) PTC-Mg, geometría $\theta - 2\theta$ y c) PTC-Sr, ángulo rasante, $\alpha=2^\circ$.

PTC-Sr, presentan coeficientes piroeléctricos netos, sin polarizar (Tabla I). Después de polarizar con ± 8 V, se midieron coeficientes piroeléctricos de $3.2 \cdot 10^{-8}$ y $2.0 \cdot 10^{-8}$ C.cm⁻²K⁻¹, para PTC-Mg y PTC-Sr, respectivamente. Sin embargo, tal y como muestra la Figura 2, estos coeficientes piroeléctricos van disminuyendo con el tiempo hasta alcanzar un valor estable que coincide con el obtenido en las muestras sin polarizar, $1-1.5 \cdot 10^{-8}$ C.cm⁻²K⁻¹. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por E.Yamaka *et al.*, $\sim 6 \cdot 10^{-8}$ C.cm⁻²K⁻¹, (1). La menor respuesta piroeléctrica de las láminas de PTC de este trabajo comparada con la publicada en la Ref.1, se debe a la diferente técnica de depósito utilizada. Estos autores depositaron las láminas mediante pulverización catódica que, en general, favorece la obtención de láminas epitaxiales. Los valores de orientación preferente que se dan en este trabajo son próximos a los encontrados en la bibliografía (7), siendo escasos los trabajos publicados en los que se muestran crecimientos epitaxiales de láminas delgadas ferroeléctricas preparadas por sol-gel (8).

4. CONCLUSIONES

Mediante la utilización de sustratos que generen en la lámina depositada tensiones en compresión, es posible obtener películas de (Pb,Ca)TiO₃ preparadas por sol-gel con un apreciable grado de orientación preferente en la dirección *c*, siempre que además se controlen las condiciones del procesado como concentración de la solución, número de depósitos y tratamiento térmico.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto español CICYT MAT98-1068.

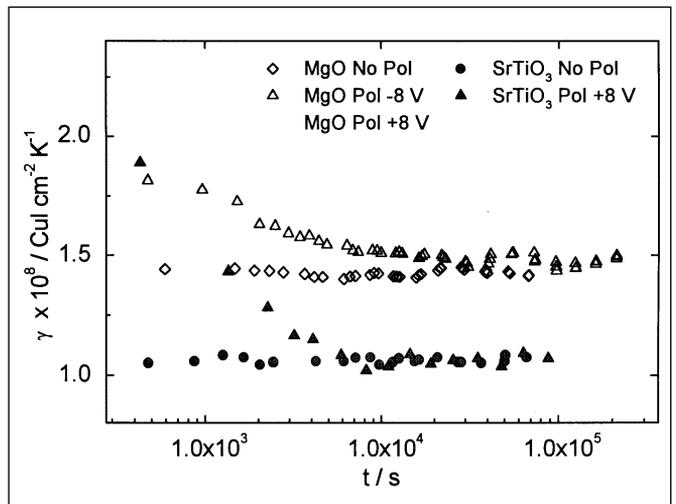


Figura 2: Evolución con el tiempo del coeficiente piroeléctrico, γ , después de polarizar las muestras.

BIBLIOGRAFIA

1. E.Yamaka, H.Watanabe, H.Kimura, H.Kanaya, H.Ohkuma. <<Structural, ferroelectric and pyroelectric properties of highly c-axis oriented $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ thin film grown by radio-frequency magnetron sputtering>>. *J.Vac.Sci.Techn.*, **A6[5]** 2921-2928.
2. R.W.Schwartz, J.A.Voigt, B.Tuttle, D.A.Payne, T.L.Reichert and R.S.DaSalla. <<Comments on the effects of solution precursor characteristics and thermal processing conditions on the crystallization behavior of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films>>. *J.Mater.Res.*, **12[2]** 444-456 (1997).
3. S.Kim and S.Baik. <<Deposition and characterization of $PbTiO_3$ thin films grown by radio frequency sputtering on $MgO(100)$ >>. *Thin Solid Films*, **266**, 205-211 (1995).
4. B.A.Tuttle, T.J.Garino, J.A.Voigt, T.J.Headley, D.Dimos and M.O.Eatough. <<Relationships between ferroelectric 90° domain formation and electrical properties of chemically prepared $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films>>, pp. 117-132 en *Science and Technology of Electroceramic Thin Films*. Ed. by O.Auciello and R.Waser. Kluwer Academic Publishers, London (UK) 1995.
5. R.Sirera and M.L.Calzada. <<Multicomponent solutions for the deposition of modified lead titanate thin films>>. *Mater.Res.Bull.* **30[1]** 11-18 (1995).
6. J.Mendiola, M.L.Calzada, P.Ramos, M.J.Martín and F.Agulló-Rueda. <<On the effects of stresses in ferroelectric $(Pb,Ca)TiO_3$ thin films>>. *Thin Solid Films*, **315**, 195-201 (1998).
7. J.Moon, J.A.Kerchner, J.LeBleu, A.A.Morrone and J.H.Adair. <<Oriented lead titanate film growth at lower temperatures by the sol-gel method on particle-seeded substrates>>. *J.Am.Ceram.Soc.*, **80[10]** 2613-23 (1997).
8. A.A.Seifert, F.F.Lange and J.S.Speck. <<Epitaxial growth of $PbTiO_3$ thin films on $(001)SrTiO_3$ from solution precursors>>. *J.Mater.Res.*, **10[3]** 680-691 (1995).

Recibido: 20-11-98

Aceptado: 5-1-99

