

Nucleación y crecimiento de la fase perovskita en láminas delgadas de $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{TiO}_3$

M. ALGUERÓ¹, M.L. CALZADA¹, C. QUINTANA² Y L. PARDO¹

¹Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC. Cantoblanco. 28049 Madrid

²Instituto de Microelectrónica de Madrid, CNM-CSIC. Isaac Newton 8, Tres Cantos. 28760 Madrid

Se ha estudiado por difracción de rayos X con incidencia rasante la presencia de segundas fases en láminas de titanato de Pb modificado con La preparadas por sol-gel, y cristalizadas con tratamientos térmicos con distintas temperaturas y tiempos, y una velocidad de calentamiento superior a $500^\circ\text{C min}^{-1}$. Su microestructura y composición se caracteriza por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía. El análisis de los resultados nos lleva a proponer un mecanismo de nucleación y crecimiento de la fase perovskita durante el tratamiento térmico. Inicialmente nuclea una fase intermedia en las láminas amorfas mientras se pierde PbO. Esta fase se transforma en perovskita. Las diferencias crecientes en composición entre las dos fases ralentizan la transformación, siendo necesarias varias horas para completarla a 650°C .

Palabras claves: láminas delgadas ferroeléctricas, sol-gel, mecanismos de nucleación

Perovskite nucleation and growth in $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{TiO}_3$ thin films

Phases appearing in lanthanum modified lead titanate thin films, prepared by a sol-gel technique and crystallised through thermal treatments at different temperatures and soaking times, with a heating rate higher than $500^\circ\text{C min}^{-1}$, have been studied by grazing incidence X-ray diffraction. Films microstructure and composition have been characterised by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. A mechanism of perovskite nucleation and growth during annealing of the spin-on deposited film is proposed. Initially, an intermediate phase nucleates in the amorphous layers while PbO losses occur. This phase transforms in perovskite. Increasing differences in the Pb content of the two phases, intermediate and perovskite, slow the transformation, being necessary several hours to complete it at 650°C .

Key words: ferroelectric thin films, sol-gel, mechanisms of nucleation

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los puntos clave en la preparación por sol-gel de láminas delgadas de titanatos de Pb modificados es el control de la composición, puesto que las pérdidas de Pb que se producen durante el tratamiento térmico de cristalización, por volatilización de PbO, provocan la aparición de fases espurias no ferroeléctricas deficientes en Pb (1-5). Se acepta que se trata de fases intermedias, es decir, fases que nuclean en la lámina amorfa, y que se pueden transformar posteriormente en la estructura perovskita, que son estabilizadas a causa de una deficiencia en Pb de la lámina. Estas fases no aparecen en láminas de titanato de Pb modificado con Ca (PTCa) (2), y de titanato zirconato de Pb (PZT) (6) cuando se usan velocidades de calentamiento rápidas, mayores que $500^\circ\text{C min}^{-1}$, lo que ha llevado a los autores a proponer que el uso de estas velocidades modifica el mecanismo de formación de las láminas: se inhibe la nucleación de la fase intermedia. Sin embargo, experimentos de microscopía de transmisión de electrones (TEM) en láminas de PZT tratadas térmicamente con velocidades de 80°C s^{-1} durante 1 segundo y tiempos superiores, han puesto de manifiesto que estas fases sí aparecen en los primeros momentos del tratamiento, pero que se transforman en perovskita rápidamente (7). Por otro lado, sí aparecen segundas fases en láminas de titanato de Pb modifica-

do con Sm (PTS) (3) y con La (PTL) (5) tratadas térmicamente con velocidades de calentamiento rápidas incluso con tratamientos de varios minutos. De hecho, contienen más segunda fase que láminas análogas, pero tratadas con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Teniendo en cuenta que el incremento de la velocidad supone una importante disminución del tiempo total del tratamiento térmico, este comportamiento sugiere que, al igual que en PZT, el mecanismo de formación de las láminas no se modifica, es decir, que la segunda fase es una fase intermedia en transformación en perovskita. Sin embargo, la cinética de la transformación parece mucho más lenta que en PZT porque 12 minutos no son suficientes para completarla a 650°C .

Esta comunicación recoge una serie de experimentos realizados con el objetivo de caracterizar esta transformación en PTL. Aporta evidencias claras de que velocidades de calentamiento rápidas no modifican el mecanismo de nucleación y crecimiento de la fase perovskita, al menos en láminas de PTL. Con este fin, se preparan láminas amorfas a partir de dos soluciones con relaciones $\text{La/Ti}=0.08$ y $\text{Pb/Ti}=0.88$, las nominales de la perovskita, y 0.08 y 0.92, las relaciones correspondientes a un exceso de PbO del 5% sobre el nominal. Estas láminas se cristalizan usando temperaturas y tiempos de calentamiento variables con una velocidad mayor que $500^\circ\text{C min}^{-1}$. Las fases pre-

sentes en las láminas se estudian por difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD). La microestructura de las láminas se caracteriza por microscopía electrónica de barrido (SEM) y su composición se mide por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDXS).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las láminas

El procedimiento de síntesis de las dos soluciones precursoras es análogo al descrito en (8) para la síntesis de soluciones multicomponentes y su utilización como precursoras. Las soluciones se depositan sobre sustratos de Pt/TiO₂/Si-(100) por goteo y centrifugación ("spin-coating"). Las láminas húmedas que se obtienen se secan en una placa calefactora a 350°C durante 1 minuto. Estos dos pasos, el depósito de la solución y el secado, se repiten tres veces con el fin de obtener láminas de espesores entre 250 y 350 nm. Finalmente las láminas amorfas se cristalizan mediante tratamientos térmicos a temperaturas entre 600 y 700°C durante tiempos entre 1 minuto y 12 horas, y velocidad superior a 500°C min⁻¹.

2.2. Caracterización de las láminas

Las medidas de GIXRD se realizan con un difractómetro de polvo Siemens D-500 con ánodo de Cu en la geometría de incidencia rasante, con un ángulo de incidencia de 2°.

La microestructura de las láminas se caracteriza con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-800 FEG operando a 10 kV y sin emplear metalización. El equipo incluye un espectrómetro de rayos X Quantum Kevex. Las medidas de EDXS se realizan a 8 kV con el fin de evitar la excitación del sustrato, y no se utilizan patrones. El error en la medida del cociente atómico Pb/Ti se estima en un 2% utilizando una cerámica con una composición nominal igual a la del titanato de Pb modificado con un 8% de La, y en la que no se espera que las pérdidas de Pb superen el 3%. Para esta cerámica se ha obtenido un Pb/Ti=0.87, muy próximo al 0.88 nominal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1a muestra los diagramas GIXRD de tres láminas preparadas a partir de la solución precursora sin exceso de PbO, y cristalizadas con 650°C y tiempos crecientes. Los picos etiquetados con sus índices de Miller corresponden a la fase con estructura tipo perovskita, y los dos picos etiquetados con un * a la segunda fase. El pico poco intenso de TiO₂ se debe al sustrato y su aparición, más o menos evidente dependiendo del espesor de la lámina, nos asegura que la estamos analizando en su totalidad. Se observa como la intensidad de los picos de la segunda fase disminuye con el tiempo, hasta desaparecer en la lámina tratada durante 12 horas. La Figura 1b muestra los diagramas GIXRD de tres láminas preparadas a partir de la misma solución, y cristalizadas mediante tratamientos térmicos de 12 minutos a distintas temperaturas. La intensidad de los picos asociados a la segunda fase disminuye con la temperatura, hasta desaparecer en la lámina tratada a 700°C. La disminución de la cantidad de la segunda fase con el tiempo y la temperatura de calentamiento apunta claramente a la existencia de la transformación de la segunda fase en perovskita.

La Figura 2 recoge las micrografías de tres láminas: (a) crista-

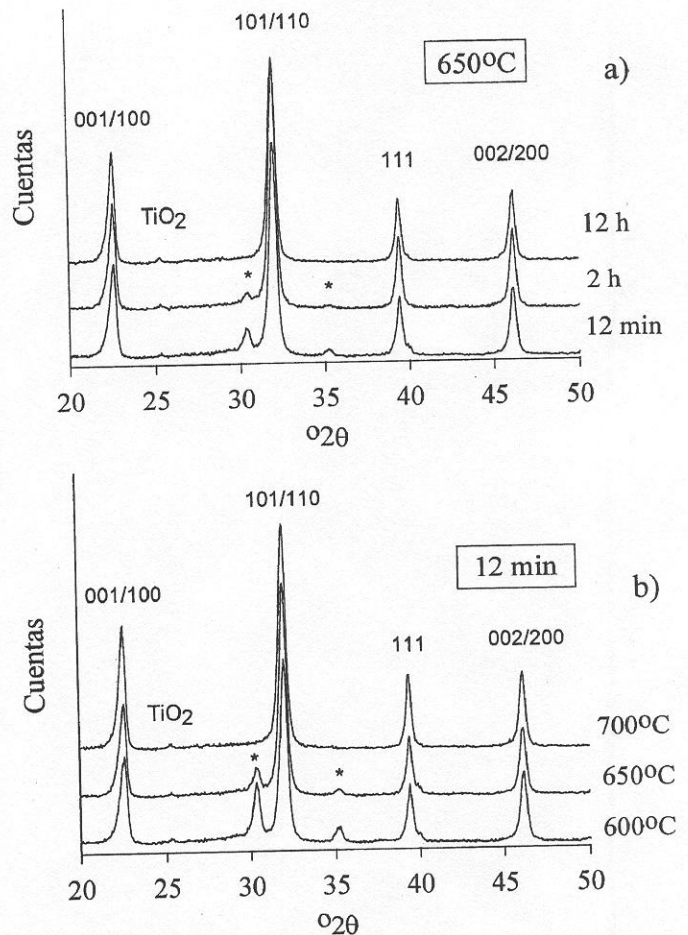


Fig. 1. (a) Diagramas GIXRD de tres láminas preparadas a partir de la solución precursora con la composición nominal, y cristalizadas con tratamientos térmicos de distinta duración. (b) Diagramas GIXRD de tres láminas preparadas a partir de la misma solución, y cristalizadas con tratamientos térmicos a distinta temperatura.

lizada con 650°C y 12 minutos, que presenta cantidades apreciables de segunda fase de acuerdo con los resultados de GIXRD, (b) cristalizada con 650°C y 12 horas, libre de segunda fase, y (c) cristalizada con 700°C y 12 minutos, también libre de segunda fase. La microestructura de las tres láminas es muy similar. Las láminas libres de segunda fase presentan una mayor porosidad y fronteras de grano mejor definidas que aquella que tiene segunda fase. La Tabla I recoge el cociente Pb/Ti medido por EDXS en distintas láminas. Cada valor es el promedio de cinco medidas tomadas barriendo el haz de electrones en un área de 100 μm². El hecho de que la desaparición de los picos de difracción de la segunda fase se produzca a composición constante permite descartar que se deba a su simple descomposición por volatilización de PbO, y por tanto, corrobora que se está transformando en perovskita. La porosidad que acompaña esta transición puede deberse a diferencias en la densidad de las fases.

Existe un punto que no se puede pasar por alto, la relación Pb/Ti que presentan estas láminas es significativamente menor que el de la solución precursora, y por tanto del nominal de la perovskita. Es necesario aceptar que se han producido pérdidas de Pb, por volatilización de PbO, en los primeros momentos del calentamiento. Si asumimos que la perovskita tiene la composición nominal, la segunda fase ha de tener un contenido en Pb menor. Hasta ahora no se ha dicho nada sobre la naturaleza de

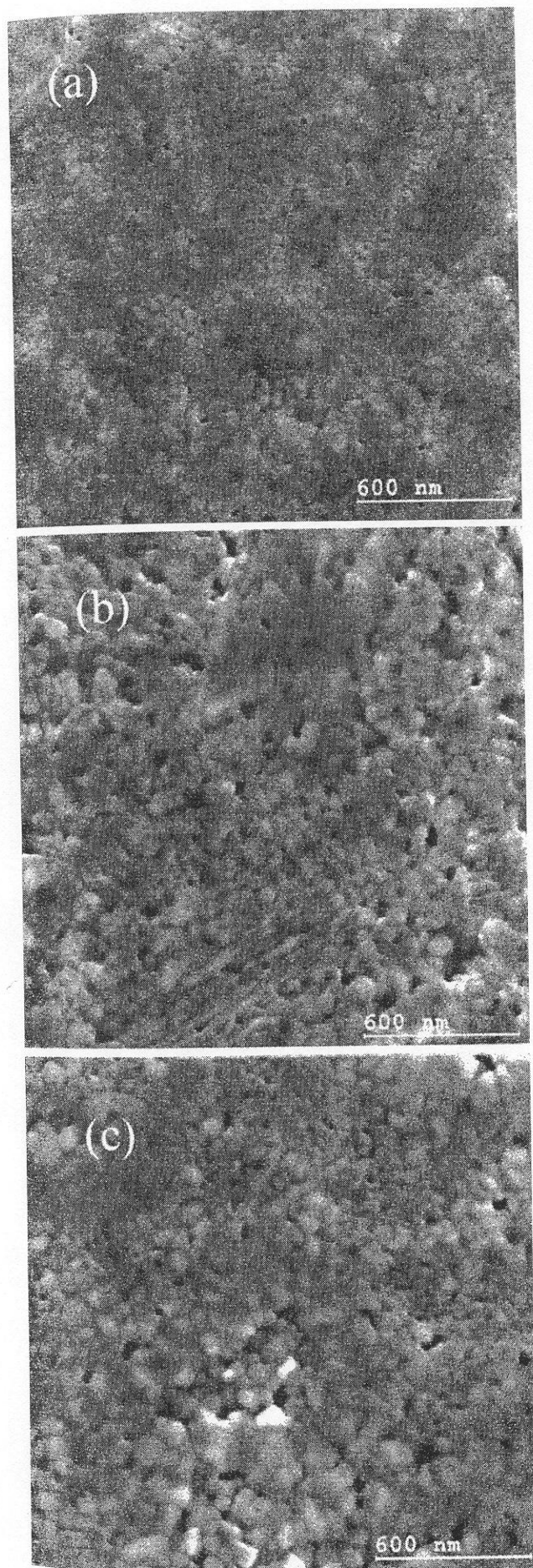


Fig. 2. Imágenes de electrones secundarios de tres láminas preparadas a partir de la solución precursora con la composición nominal, y cristalizadas con: (a) 650°C y un tiempo de 12 minutos, (b) 650°C y un tiempo de 12 horas, y (c) 700°C y 12 minutos.

TABLA I
COCIENTE Pb/Ti MEDIO EN DISTINTAS LÁMINAS PREPARADAS A PARTIR DE LA SOLUCIÓN CON LA COMPOSICIÓN NOMINAL DE LA PEROVSKITA

	12 min	2 h	12 h
600°C	0.80±0.02		
650°C	0.81±0.02	0.78±0.02	0.81±0.02
700°C	0.77±0.02		

esta segunda fase. Medidas de GIXRD en un intervalo de 2θ mayor que el mostrado en la Figura 1, de 10 a 75°, en una lámina tratada con 600°C, y por tanto con una gran cantidad de segunda fase, sugieren que se trata de una modificación isoestructural del pirocloro $Pb_2Ti_2O_6$ (ficha JCPDS-ICDD # 26-142). El desplazamiento de los picos hacia ángulos mayores indica que incluye probablemente cantidades apreciables de vacantes de Pb y sustituciones de La, en buen acuerdo con los resultados de EDXS. Esto último implica la segregación de una tercera fase, amorfa o nanoestructurada ya que no se observa por GIXRD; durante la transformación de la segunda fase en perovskita.

Comportamientos análogos se observan en las láminas preparadas a partir de la solución con un 5% de exceso de PbO. La Figura 3a muestra los diagramas GIXRD de tres láminas preparadas a partir de dicha solución, y cristalizadas con 650°C y tiempos crecientes. La Figura 3b muestra los diagramas GIXRD de tres láminas preparadas a a partir de la misma solución, y cristalizadas con distintas temperaturas y 12 minutos. Se observa que la cantidad de segunda fase presente es menor que en láminas preparadas a partir de la solución sin exceso de PbO y tratadas térmicamente de la misma forma, lo que indica que la transformación ocurre a mayor velocidad. La microestructura de las láminas es muy similar a la de aquellas preparadas a partir de la solución sin exceso de PbO. El cociente Pb/Ti se recoge en la Tabla II, y es igual, o un poco menor, al de las láminas preparadas a partir de la primera solución.

Con el fin de comparar mejor la cinética de la transformación en las láminas preparadas a partir de las dos soluciones se ha representado el cociente entre las intensidades del pico de difracción de la segunda fase situado a $2\theta=30.5^\circ$, que corresponde al pico 222 del $Pb_2Ti_2O_6$, y del doblete 101/110 de la perovskita, en láminas cristalizadas con 650°C y tiempos entre 12 y 120 minutos. La Figura 4 muestra los resultados. Las líneas discontinuas corresponden a un ajuste lineal de los datos, y su pendiente está relacionada con la velocidad de transformación. No se observan diferencias significativas entre la velocidad de transformación en los dos grupos de láminas, al menos en el rango de tiempos de 12 a 120 minutos en el que, como ya se ha visto, su composición es similar. Sin embargo, es necesario aceptar que, al menos inicialmente, cuando su contenido en Pb era superior, la velocidad de transformación fue mayor en las láminas preparadas a partir de la solución con exceso, ya que sino no tendrían menor cantidad de segunda fase. Para comprobar este punto, se preparó una lámina adicional a partir de la solución con exceso con un tratamiento de 1 minuto.

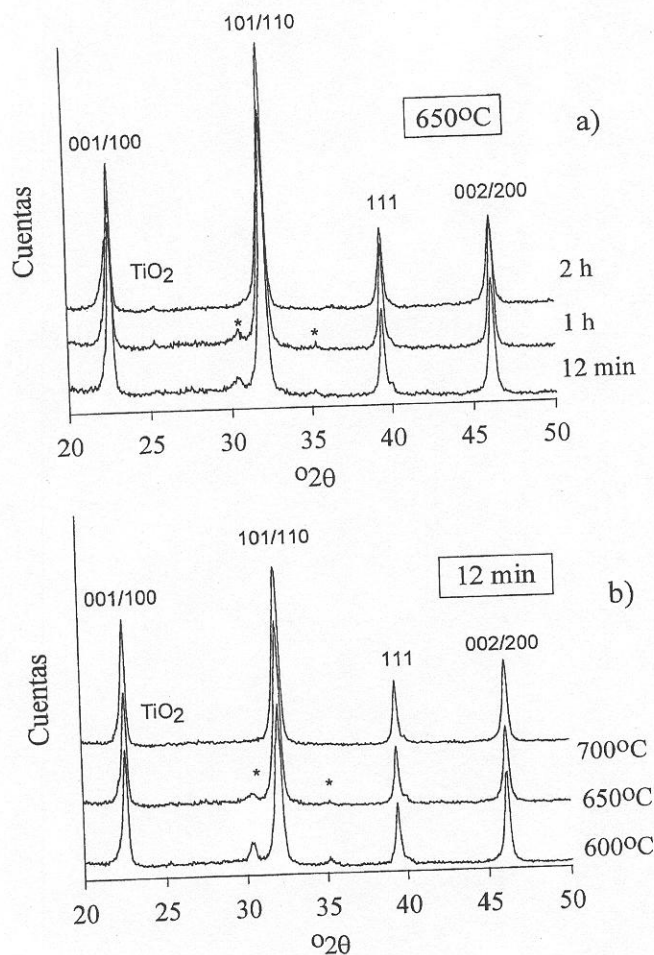


Fig. 3. (a) Diagramas GIXRD de tres láminas preparadas a partir de la solución precursora con un exceso de PbO del 5%, y cristalizadas con tratamientos térmicos de distinta duración. (b) Diagramas GIXRD de tres láminas preparadas a partir de la misma solución, y cristalizadas con tratamientos térmicos a distinta temperatura.

TABLA I
COCIENTE Pb/Ti MEDIO EN DISTINTAS LÁMINAS PREPARADAS A PARTIR DE LA SOLUCIÓN CON UN EXCESO DE PbO DEL 5%

	12 min	1 h
600°C	0.76±0.02	
650°C	0.77±0.02	0.75±0.02
700°C	0.75±0.02	

Efectivamente, al añadir el nuevo punto en la Figura 4 se observa que la velocidad de transformación entre 1 y 12 minutos es mucho mayor que entre 12 y 120 minutos. Estos resultados indican que la velocidad de transformación depende de la composición de la lámina, y por consiguiente de la diferencia en composición entre la segunda fase y la perovskita.

Como conclusión del trabajo, proponemos el siguiente mecanismo de nucleación y crecimiento de la fase perovskita durante la preparación por sol-gel de láminas de titanato de Pb modi-

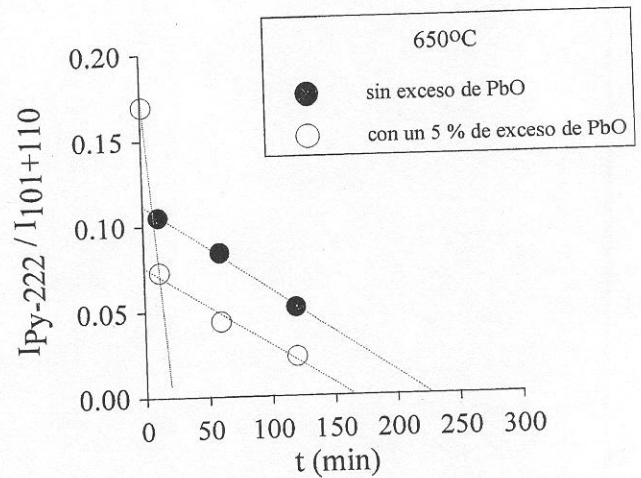


Fig. 4. Variación del cociente entre las intensidades del pico 222 de la estructura pirocloro y del doblete 101/110 de la perovskita con la duración del tratamiento térmico a 650°C, en láminas preparadas a partir de las dos soluciones con distinta composición.

ficado con La, independientemente de cual sea la velocidad de calentamiento usada: inicialmente nuclea una fase intermedia, probablemente una modificación del $Pb_2Ti_2O_6$ que incluye sustituciones de La y vacantes en sitios de Pb, mientras se volatiliza PbO. Esta fase se transforma en perovskita, pero las diferencias crecientes entre el contenido de Pb de las dos fases ralentiza progresivamente la transformación, siendo necesarias varias horas para completarla a 650°C.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado mediante el proyecto CIPA-CT94-0236 de la Unión Europea. Los autores quieren agradecer al Instituto de Microelectrónica de Madrid las facilidades dadas para las medidas de microscopía electrónica. ◆

BIBLIOGRAFÍA

- 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. "Microstructural evolution of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films prepared by hybrid metallo-organic decomposition". *J. Mater. Res.*, vol. 7, nº 7, pp 1876-1882 (1992).
- F. Carmona, M.L. Calzada, E. Román, R. Sirera and J. Mendiola. "Influence of thermal treatment on the properties of Ca-modified lead titanate thin films". *Thin Solid Films*, vol. 279, pp 70-74 (1996).
- L. Pardo, J. Ricote, R. Sirera and M.L. Calzada. "Quantitative study of the microstructure of Sm substituted lead titanate thin films". *Microelectronic Engineering*, vol. 29, pp 301-304 (1995).
- Y. Shimizu, K. R. Udayakumar and L.E. Cross. "Preparation and electrical properties of lanthanum doped lead titanate thin films by sol-gel processing". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, n_12, pp 3023-3027 (1991).
- M. Alguero, M.L. Calzada and L. Pardo. "The effect of the precursor solution stoichiometry on the texture and microstructure of sol-gel processed PTL thin films". *Proceedings de Electroceramics V, Aveiro (Portugal) 2-4 septiembre 1996*. Eds. J.L. Baptista, J.A. Labrincha y P.M. Vilarinho, University of Aveiro (1996), pp 403-406.
- B.A. Tuttle, R.W. Schwartz, D.H. Doughty and J.A. Voigt. "Characterization of chemically prepared PZT thin films". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 200, pp-159-165 (1990).
- K.G. Brooks, I.M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursill and N. Setter. "Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates". *J. Mater. Res.*, vol. 9, n_10, pp 2540-2553 (1994).
- R. Sirera and M.L. Calzada. "Multicomponent solutions for the deposition of modified lead titanate films". *Mat. Res. Bull.*, vol 30, pp 11-18 (1995).