

# Síntesis y caracterización de PZT por el proceso sol-gel

R. Caruso\*, O. de Sanctis y N. Pellegrini\*

Laboratorio de Materiales Cerámicos, FCEIyA-UNR, IFIR  
e-mail: oski@unrctu.edu.ar

A. Frattini y R. Trbojevič

Fac. de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas-UNR  
e-mail: frattini@unrctu.edu.ar

Alcóxidos de Pb, Zr y Ti, con el mismo radical alcohólico (metoxietóxidos), fueron preparados a partir de un proceso de deshidratación y alcoholólisis de acetato de plomo, y de intercambio alcohólico de n-propóxido de circonio y etóxido de titanio. Las reacciones de los compuestos de partida se realizaron en metoxietanol, mediante un tratamiento de reflujo y destilación a 124 °C en atmósfera de nitrógeno. Un multialcóxido precursor de PZT fue preparado mezclando los alcóxidos metálicos en proporciones determinadas, para obtener una relación molar Pb:Zr:Ti = 2:1:1; esto se realizó mediante reflujo a 124 °C en metoxietanol seguido de una destilación a 50 °C en atmósfera de nitrógeno a una presión de 20 Torr.

Películas delgadas de PZT fueron depositadas sobre sustratos de vidrio plano común, recubierto con una monocapa de SiO<sub>2</sub>, mediante el proceso de "spin-coating" a una velocidad de giro de 1500 rev/min y tratadas térmicamente a 500 °C durante 30 min. Recubrimientos gruesos de distintos espesores fueron logrados mediante el proceso de multicapas.

En este trabajo, el espesor y propiedades ópticas de los recubrimientos son estudiados por espectrofotometría en el rango del visible al infrarrojo cercano (300 - 1100 nm). El espesor promedio de cada capa fue de 56 nm

Alkoxides of Pb, Zr and Ti, with the same alcoholic radical (methoxyethoxide), were prepared by a dehydration and alcohololysis of acetate of lead, and by alcoholic exchange of zirconium n-propoxide and ethoxide of titanium. The reactions were performed by refluxing and distilling in methoxyethanol at 124 °C under nitrogen atmosphere. A Pb-(Zr,Ti) complex alkoxide was synthesized by mixing of the metallic methoxyethoxide and refluxing at 124 °C in 2-methoxyethanol. After that, a distillation at 50 °C under nitrogen atmosphere to a pressure of 20 Torr was performed. The proportions were such to obtain a molar relation Pb: Zr: Ti = 2:1:1.

PZT thin films were deposited onto substrates of common flat glass (with a thin layer of SiO<sub>2</sub>), by spin-coating process to 1500 rpm and thermal treatment at 500 °C during 30 min. Thicker films were obtained through the process of multilayer. The thickness and optical properties of the coating were measured from the transmission spectra in the wavelength range of the visible and infrared nearly (300 - 1100 nm). The thickness of each single layer was of 56 nm.

\* *Becario del CONICET*

## Introducción

Las promisorias propiedades de materiales ferroeléctricos, para aplicaciones en memorias no volátiles, han incrementado las actividades de investigación sobre películas delgadas ferroeléctricas en todo el mundo<sup>1,2</sup>. Un particular interés tienen las técnicas que permiten la integración de películas ferroeléctricas en circuitos integrados sobre sustratos semiconductores, para la fabricación de celdas de memorias ferroeléctricas<sup>3,4</sup>.

Entre los diferentes materiales que son candidatos potenciales para aplicaciones en películas delgadas ferroeléctricas, el más prometedor es el de la familia del plomo-zirconato-titanato (PZT)<sup>1</sup>; ya que presenta una elevada polarización remanente y bajo campo depolarizante.

Los métodos tradicionales de manufactura de estos materiales, vía una reacción de estado sólido de los componentes de la mezcla de óxidos, tienen la desventaja de la alta temperatura de procesamiento y dificultades para controlar la homogeneidad, estequiometría, tamaño de partícula y pureza.

La ruta Sol-Gel permite preparar películas delgadas a bajas temperaturas de procesamiento con alta pureza y excelente control de la composición<sup>5</sup>, usando técnicas simples de depósito<sup>6</sup> como son las de "Dip-Coating" o "Spin-

Coating".

El espesor y la composición, estructura y densidad de las películas ferroeléctricas ejercen un importante efecto sobre sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas<sup>7</sup>. Por lo tanto, tener un estricto control del espesor es de importancia. Diferentes técnicas se pueden utilizar para medir espesores: perfilometría, interferometría, elipsometría, microscopía electrónica de barrido. Una técnica bastante precisa y de rápida aplicación, conocida como el método de la envolvente, consiste en el análisis del espectro de transmisión<sup>8</sup>.

En este trabajo se preparó una solución sol-gel de PZT, en una relación molar Pb:Zr:Ti igual a 2:1:1. Con esta solución se depositaron películas delgadas por "spin-coating". El índice de refracción y el espesor de las películas depositadas se estudiaron mediante la técnica de la envolvente.

## Teoría

### Método de la envolvente.

La figura 1 muestra esquemáticamente una película delgada sobre un sustrato, donde el espesor de este es mucho mayor que el de la película.

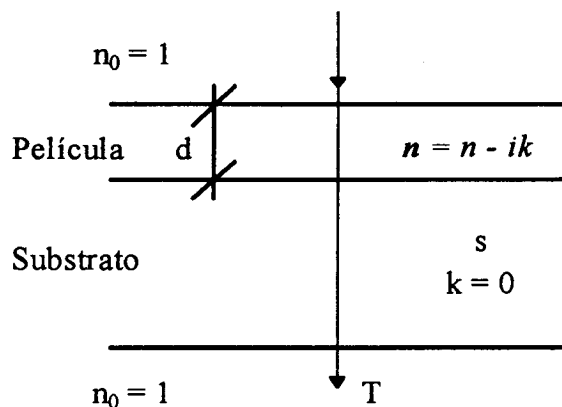


Fig. 1: Sistema de una película delgada sobre un sustrato totalmente transparente

Si se conoce el espesor y el índice de refracción se puede conocer la transmitancia y la reflectancia de la película; sin embargo, puede ser necesario calcular el índice de refracción de la película y el espesor de la misma. El espesor de la película es  $d$  y su índice de refracción complejo está representado por  $n = n - ik$ , donde  $n$  es el índice de refracción y  $k$  es el coeficiente de extinción. En un sistema de una capa absorbente sobre un sustrato transparente hay solo dos cantidades medibles,  $T$  (transmitancia) y  $R$  (reflectancia), y  $3 + 2$  cantidades desconocidas (3 desconocidas para la película,  $n$ ,  $k$  y  $d$ ; y 2 para el sustrato: el índice de refracción ( $s$ ) y el coeficiente de extinción), que pueden reducirse a tres si se conocen las propiedades del sustrato. Afortunadamente, es posible utilizar un método más directo<sup>9</sup> donde  $n(\lambda)$  y  $\alpha(\lambda)$  (coeficiente de absorción de la película) pueden calcularse a partir de solamente la curva de transmitancia representada en la figura 2.

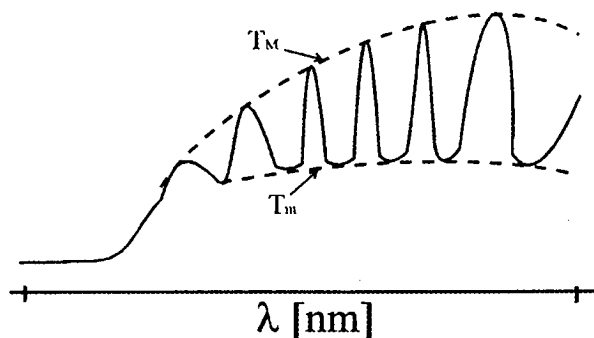


Fig. 2: Curva de transmitancia

La curva de transmitancia puede dividirse en cuatro zonas<sup>8</sup> de acuerdo a la absorbancia (fuerte, media, débil y transparente). En la zona de absorbancia fuerte ( $\alpha$  muy grande) la transmitancia decrece drásticamente, en la zona de absorbancia media todavía es muy importante el efecto de  $\alpha$ , en la región de absorbancia débil los efectos de  $\alpha$  son pequeños pero suficientes para comenzar a reducir la transmisión, mientras que, en la zona transparente la absorbancia es nula.

Las curvas envolventes del patrón de interferencia de la figura 2 y los extremos de interferencia contienen información sobre el índice de refracción y el espesor de la

película.

La transmitancia puede escribirse, si se conoce el índice de refracción del sustrato, como:

$$T = T(n, x) \quad (1)$$

donde:  $x = \exp(-\alpha d)$

Una expresión válida para la mayor parte del espectro es tomando  $n^2 \ll k^2$ :

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (2)$$

donde:

$$A = 16n^2s$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2)$$

$$C = 2(n^2-1)(n^2-s^2)$$

$$D = (n-1)^3(n-s)^2$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda$$

La transmitancia en los extremos de interferencia se obtienen introduciendo en la ecuación (2) el valor de  $\cos \varphi = +1$  o  $-1$ , para  $T_M$  y  $T_m$  respectivamente. Para continuar el análisis es necesario suponer a  $T_M$  y  $T_m$  como funciones continuas de la longitud de onda de manera tal que  $n = n(\lambda)$  y  $x = x(\lambda)$ .

En la zona de absorción media ( $\alpha \neq 0$  y  $x < 1$ ), es posible encontrar una expresión independiente de  $x$  a partir de  $T_M$  y  $T_m$ <sup>7</sup>:

$$\frac{1}{T_m} + \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (3)$$

combinando las ecuaciones (2) y (3) resulta un índice de refracción igual a:

$$n = \left[ N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

con:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (5)$$

esta ecuación puede usarse para calcular  $n(\lambda)$  de las envolventes superior e inferior ya que a cada valor  $T_M$  le corresponde un valor  $T_m$ .

Si en dos extremos adyacentes de interferencia de longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  los índices de refracción son  $n_1$  y  $n_2$ , a partir de las condiciones de máximos y mínimos de interferencia puede encontrarse que el espesor de la película es:

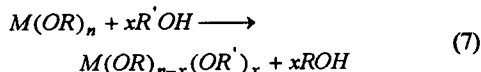
$$d = M \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (6)$$

con  $M=1$  para dos mínimos o máximos adyacentes y  $M=1/2$  para un mínimo y un máximo adyacente.

#### Alcóxidos metálicos.

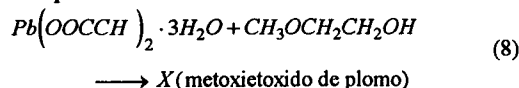
Los alcóxidos metálicos son compuestos en los que el metal está ligado a un grupo orgánico a través de un oxígeno y pueden ser considerados como derivados de alcoholes, hidróxidos metálicos o ácidos inorgánicos. En los alcóxidos metálicos se puede producir el cambio del grupo orgánico

por una reacción de intercambio alcohólico:

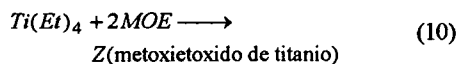
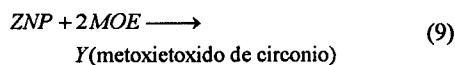


La reacción puede ser desplazada hacia el lado derecho, si el alcohol (ROH) tiene más bajo punto de ebullición y es extraído por destilación.

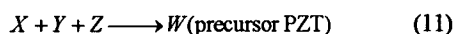
Recientes investigaciones han involucrado la preparación de PZT a partir de acetato de plomo tri-hidratado, y de alcóxidos de titanio y circonio. La utilización de precursores con distintos grupos alquilo ejerce una fuerte influencia sobre la morfología, las propiedades eléctricas y la microestructura<sup>10</sup>, por lo tanto es conveniente utilizar alcóxidos con igual grupo orgánico para obtener un multialcóxido. El procedimiento consiste en la deshidratación y alcoholólisis del acetato de plomo tri-hidratado en presencia de 2-metoxietanol de acuerdo a:



y en el intercambio alcohólico de n-propóxido de circonio (ZNP) y etóxido de titanio en metoxietanol (2MOE):



para obtener el multialcóxido de acuerdo a:



## Experimental

### Preparación de las soluciones precursoras.

Las soluciones fueron preparadas a partir de acetato de plomo tri-hidratado ( $Pb(O_2C_2H_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) (N° de catálogo: 7375, 99,5 %) y etóxido de titanio ( $(C_2H_5O)_4Ti$ ) (N° de catálogo: 821083, 95 %) provistos por Merck, n-propóxido de circonio 70 % en propanol ( $Zr(O(CH_2)_2CH_3)_4$ ) (N° de catálogo: 22989, 21,6 % de circonio) provisto por Johnson Matthey. El solvente, metoxietanol ( $C_3H_8O_2$ ), es obtenido de Riedel-de Haën (N° de catálogo: 24234, 99 %).

Los alcóxidos de titanio, circonio, plomo y el alcóxido precursor de PZT fueron preparados de acuerdo al diagrama de flujo de la figura 3. Este procedimiento es una modificación del originalmente reportado por Blum y Gurkovich<sup>11</sup> y modificado por Coffman y Dey<sup>5</sup>.

En el paso A, de acuerdo a la reacción (8) para obtener metoxietóxido de circonio se realizó el reflujo y destilación de 44,1 g de n-propóxido de circonio a 124,5°C durante 3 hs en metoxietanol. En el paso B, de acuerdo a la reacción (9) para obtener metoxietóxido de plomo, acetato de plomo tri-hidratado fue reflujo y destilado en metoxietanol durante 4 hs a 124,5°C para remover el agua de hidratación y promover la alcoholización en la proporción de 38 g en 100 ml seguido de una dilución en metoxietanol y de un secado durante 48 hs a 100°C. En el paso C, 22,8 g de etóxido de titanio se reflujo y destilaron en metoxietanol a 124,5°C durante 2 hs, para obtener metoxietóxido de titanio de

acuerdo a la reacción (10).

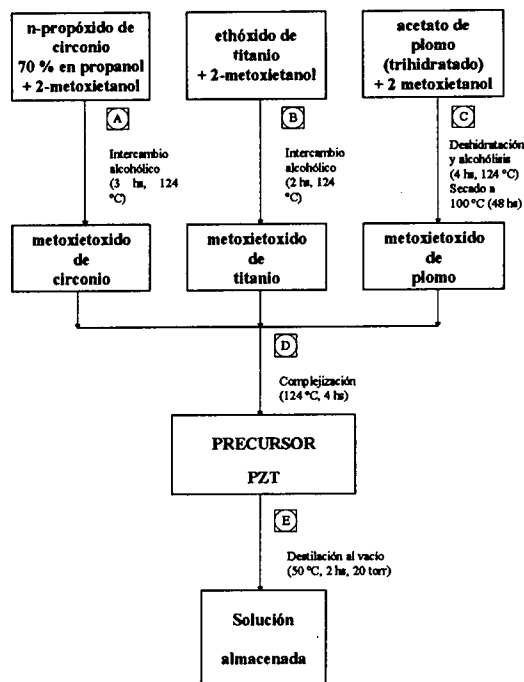


Fig. 3: Diagrama de flujo para la síntesis del alcóxido de PZT

Los metoxietóxido de plomo, circonio y titanio fueron mezclados en la relación molar Pb:Zr:Ti igual a 2:1:1 para pirolizar en una composición de  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ . Luego de un reflujo en metoxietanol a 124,5°C durante 4 hs el precursor se destiló al vacío (20 torr) durante 2 hs a 50°C.

### Depósito de las películas de PZT y medición del espectro de transmisión.

Las películas de PZT fueron preparadas por "Spin-Coating" a 1500 rpm (30 s) sobre sustratos de vidrio común recubierto con una monocapa de  $SiO_2$  tratada a 500 °C durante 30 min, para evitar la difusión de sodio desde el sustrato y favorecer la adhesión de los recubrimientos. Después de depositada la película, la muestra fue secada durante 5 min a 100° C y luego tratada a 500 °C durante 30 min en aire. Varias capas (7, 9 y 10) fueron depositadas a los fines de obtener una película más gruesa. Todas las muestras tuvieron el mismo tratamiento térmico independientemente del número de capas.

El espectro de transmisión fue medido usando un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer Lambda 2S, en un rango de 200 a 1100 nm, con una velocidad de lectura de 200 nm/min y un intervalo de muestreo de 2 nm usando un sustrato no recubierto como referencia.

### Resultados y discusiones

La Fig. 4 muestra el espectro de transmisión de los recubrimientos de PZT, depositados sobre el sustrato de vidrio común, previamente recubierto con una capa de  $SiO_2$ . Así como en el caso de la Fig. 2, el espectro de transmitancia ( $T(\lambda)$ ) de la figura 4 puede ser envuelto por dos curvas,  $T_{max}$  y  $T_{min}$ , las cuales son obtenidas a través de los máximos y mínimos de la  $T(\lambda)$ . Estos extremos de transmisión son el

resultado de la interferencia entre las dos interfaces: aire-película y película-substrato. Podemos dividir el espectro de transmisión en tres regiones de absorción: débil, media y fuerte. En este estudio, la región con valores de transmitancia mayores que 0,8 será considerada como la región de absorción débil, la región con valores entre 0,7 y 0,8 será considerada como la de absorción media y la región con valores de transmitancia menores que 0,7 será considerada como la de absorción fuerte (esta última no es mostrada en la Fig. 4). Por lo tanto, para nuestras muestras, los recubrimientos con 7, 9 y 10 capas tienen todo el espectro de transmisión comprendido en la zona de absorción débil.

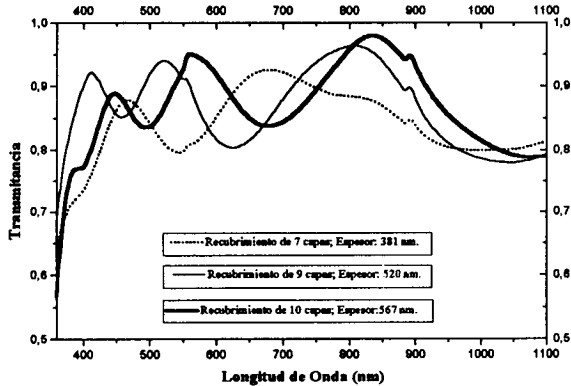


Fig. 4 : Espectro de transmisión óptica de los recubrimientos de  $Pb(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O_3$  sobre sustrato de vidrio común recubiertos con una capa de  $SiO_2$ .

Una vez obtenidas las envolventes  $T_{max}$  y  $T_{min}$  se calcularon los índices de refracción para cada recubrimiento usando las ecuaciones (4) y (5) en cuatro puntos distintos del espectro de transmisión; luego se obtuvo el valor promedio de los valores obtenidos para cada uno de los recubrimientos, estimando para estos cálculos un error del 3 %. Los valores de índice de refracción encontrados para los recubrimientos pueden verse en la Tabla 1.

Una vez determinado el índice de refracción de los recubrimientos, se calculó el espesor de los mismos a través de la ecuación (6), correspondiente a cada uno de los índices de refracción calculados (en cada recubrimiento), y de estos se obtuvo un valor promedio. En la Tabla I se indica el valor de los recubrimientos preparados y el valor de espesor de la monocapa (espesor del recubrimiento/Nº de capas). El error estimado para el cálculo del espesor de los mismos fue de  $\pm 4$  nm.

TABLA 1: Espesor e índice de refracción de los recubrimientos

Número de capas	7	9	10
Índice de refracción	1,91	1,84	1,83
Espesor del recubrimiento	378 nm	522 nm	570 nm
Espesor de la monocapa	54 nm	58 nm	57 nm

A partir de todos los valores encontrados se calculó un valor promedio igual a 1,86, para el índice de refracción, y 56 nm, para el espesor de la monocapa, correspondiente a recubrimientos de  $Pb(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O_3$  depositados por "spin-coating" y tratados térmicamente a 500 °C durante 30 min.

El valor promedio obtenido para el índice de refracción, es menor que el valor encontrado (2,33) por otros autores<sup>7</sup> en recubrimientos de la misma composición; esto se explica considerando que en este último caso se ha producido un recubrimiento mas denso por haber utilizado una mayor temperatura de calentamiento (650 °C) durante un tiempo mas largo (60 min).

### Conclusiones

a) Soluciones de PZT fueron exitosamente preparadas por el proceso Sol-Gel. A través de estas soluciones se obtuvieron recubrimientos.

b) Mediante el método de la envolvente se calculó el espesor (56 nm) y el índice de refracción (1,86) de los recubrimientos.

### Referencias

- 1 - J. F. Scott and C. A. Araujo, Science 246, 1400 (1989).
- 2 - A. Y. Kingon and E. R. Myers, Eds. MRS Conference Proceedings of the Spring Meeting on Ferroelectric Thin Films, San Francisco, April 18-20, 1990, Vol. 200.
- 3 - S. K. Dey and R. Zuleeg, Ferroelectrics, 112 (1990), 309-319.
- 4 - S. K. Dey and R. Zuleeg, Ferroelectrics, 108 (1990), 1643-1652.
- 5 - P.R. Coffman and S. K. Dey, J. of Sol-Gel Science and Technology, 1: 251-265 (1994).
- 6 - R. W. Vest and J. Xu, Ferroelectrics 93, 21 (1989).
- 7 - C. H. Peng and S. B. Desu, J. Am. Ceram. Soc., 77 [4] 929-38 (1994).
- 8 - R. Swanepoel, J. Physics E.: 16, 1214-1222 (1983).
- 9 - J. C. Manificier, J. Gariot and J. P. Fillard, J. Phys. E.: Sci. Instrument. 9 1002-4,(1976).
- 10 - B. Malic and M. Kosec, J. of Sol-Gel Techn., 2, 443-446 (1994).
- 11 - J. B. Blum and S. R. Gurkovich, J. of Mat. Sci. 20 (1985), 4479-4483.