

**ANALISIS DE PATRONES DE DIFRACCION POR HAZ RASANTE
UNIDIMENSIONAL Y BIDIMENSIONAL DE PELICULAS DELGADAS Pb
(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ SINTETIZADAS POR DEPÓSITO QUÍMICO DE VAPOR
ASISTIDO POR AEROSOL**

J. Ramos-Cano, L. Fuentes-Cobas^{*}, M. Miki-Yoshida, A. Hurtado-Macías, J. González-Hernández, P. Amezaga-Madrid, W. Antúnez-Flores.

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

Abstract

Patrones de difracción con incidencia rasante de rayos-X unidimensional y bidimensional (2D) correspondientes a películas delgadas Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ depositadas mediante el método CVD-AA fueron analizados con el objetivo de conocer su evolución estructural. Las películas fueron tratadas térmicamente (recocido) con diferentes tiempos de permanencia en una atmósfera rica en Pb. Los patrones 2D fueron obtenidos en el sincrotrón de Stanford y analizados con el programa ANAELU. Antes del recocido, difractogramas correspondiente a fases intermedias (pirocloro) fueron identificados. Después del recocido, los difractogramas mostraron picos más afilados correspondientes a la fase perovskita característica de estos materiales ferroeléctricos.

Palabras Clave: Ferroeléctricos, Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol CVD-AA, PZT, Sincrotrón, ANAELU.

* Corresponding author: Dr. Luis E. Fuentes Cobas

Introducción.

Películas delgadas ferroeléctricas del tipo PbTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) despiertan interés por sus propiedades ferro-piezoeléctricas. Independientemente del método de síntesis [1-5], la caracterización y el análisis de patrones de difracción de rayos-x por haz rasante (GIXRD) es conveniente [6-12]. Algunas características interesantes del sistema PZT son: a) durante el depósito, prevalecen temperaturas relativamente bajas, donde una fase metaestable (pirocloro) antiferroelectrica es favorecida [7,13-15]; b) para lograr la transformación de fase pirocloro a la fase perovskita (ferroeléctrica) es necesario realizar un tratamiento térmico de recocido [7,13-16]. La técnica GIXRD unidimensional (1D) puede analizar entre otras cosas; fase presente, tamaño de cristalita, parámetros de red, intensidad de picos (%), textura etc. [6-12]. Por otro lado patrones de difracción haz rasante GIXRD bidimensionales (2D) obtenidos en sincrotrón son comúnmente utilizados ya que facilitan la investigación en mapas de espacio recíprocos, deformaciones, textura y en general fenómenos de orden-desorden en cristales y policristales [17,18]. Algunos de los programas de computadora utilizados para la interpretación, cuantificación y análisis de patrones 2D pueden ser: a) FIT2D (Hammersley et al., 1996); b) BLU-ICE (Mc Phillips et al., 2002); c) MAUD (Ischia et al., 2005) entre otros. El uso de estos programas requiere de complementar información por aplicación de herramientas matemáticas para el análisis de textura [17]. Debido a que los métodos de síntesis en películas delgadas a menudo conducen a la formación de texturas de fibras, investigarlas a través de la técnica de difracción es una necesidad. Esto ha conducido al desarrollo de nuevos métodos específicos más versátiles en el análisis de texturas de fibras. ANAELU (Analytical Emulator Laue Utility) es un software desarrollado por Luis Fuentes Montero y colaboradores [17], utilizado para la interpretación de patrones de difracción de rayos-X 2D. Más sobre el uso de este software, ver [17]. El presente trabajo describe el análisis de patrones de difracción (1D y 2D) de una película delgada de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ depositada a 400°C sobre sustrato de platino $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) mediante el método depósito químico de vapor asistido por aerosol (CVD-AA) y posteriormente recocidas a 60, 120 y 150 minutos en una atmosfera rica en el de Pb. La evolución en la transformación de fase (Pirocloro - Perovskita) referente a la estabilidad y homogenización de la fase de interés (Perovskita) fue caracterizada antes y

después del recocido por GIXRD 1D y 2D con radiación sincrotrónica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión en alta resolución (HRTEM)

2. Metodología Experimental

Películas delgadas de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ fueron depositadas en sustrato de platino por la técnica de AA-CVD ; detalles del equipo experimental se describen [19, 20]. La solución inicial fue una dilución de Acetato de Plomo (II) trihidratado [$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], Titanio (IV) Oxiacetilacetato [$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2 \text{TiO}$], y Zirconio (IV) Pentaniodato ($\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$) en metanol (99.9 %). La concentración de los precursores fue: Acetato de Plomo = 0.0250 M, Titanio IV = 0.00625 M y Zirconio IV = 0.0180 M. La solución fue homogenizada mediante un agitador magnético a temperatura ambiente a 950 RPM, por 2 h. La secuencia de homogenización es importante [11]. Nuestro procedimiento fue como sigue. Cada uno de los precursores fue agitado 30 minutos en metanol (99.9%), después se mezcló el Acetato de Plomo con Titanio IV y nuevamente fueron agitados por 30 minutos. Posteriormente el precursor de Zirconio IV fue agregado a la mezcla y se agitó por 60 minutos para obtener la solución final. Antes del depósito, el sustrato fue lavado subsecuentemente en acetona, metanol y agua tridestilada en un baño de ultrasonido por 10 minutos en cada solvente. Pruebas de optimización fueron realizadas para fijar otros parámetros como concentración de la solución inicial, flujo de gas de arrastre, distancia entre sustrato y tobera. Después las películas fueron sintetizadas bajo las condiciones de depósito mostradas en la Tabla 1. La nube micrométrica (aerosol) de la solución precursora fue generado por un nebulizador ultrasónico Sonaer 241 PG operado a 2.4 MHz. El gas de arrastre fue aire micro-filtrado a una presión óptima de 310 kPa con un flujo de $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. El aerosol fue conducido hacia el sustrato por una tobera, que tenía un movimiento periódico a velocidad constante de $1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabla 1. Variables utilizadas en el proceso de depositación de la película

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$

Muestra	Temperatura de depósito ($^{\circ}\text{C}$)	Distancia tobera-sustrato (mm)	Flujo aire ($\text{L}/\text{min.}$)	Sustrato
PZT-1	400	2	4	Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si

La película depositada (PZT-1) fue dividida en 4 partes, tres de las cuales fueron recocidas a 650 °C por 60,120 y 150 minutos en un horno tubular Lindberg/Blue M, modelo STF54454C. Una atmosfera rica en Pb fue obtenida colocando polvo de PbO alrededor de las muestras. Cinco segmentos fueron aplicados en la estabilización de la fase Perovskita (ver fig. 1). Segmentos 1 y 2 fueron usados en la descomposición y eliminación de posibles residuos orgánicos del precursor. Las etapas 3 y 4 fueron usadas para la homogenización de la fase Perovskita. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de 3 °C·min⁻¹. Detalles del recocido se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Espesor de películas con y sin recocido a diferentes tiempos de permanencia.

Muestras	Tiempo de recocido (min)	Espesor de película después del recocido(nm)	Temperatura de recocido(°C)
PZT-1A	0	769.6 ± 51	650
PZT-1B	60	1035.0 ± 46	
PZT-1C	120	944.2 ±100	
PZT-1D	150	823.8 ±150	

La morfología de la superficie y la microestructura de la sección transversal referente a la película óptima (PZT-1B) fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido usando un equipo JEOL JSM-7401F operado a 7 kV. El patrón de difracción de nano-haz (NBD) en microscopía electrónica de transmisión fue obtenido en un JEOL JEM-2200FS operado a 200kV. Las muestras para HRTEM fueron preparadas mediante haz de iones enfocados (FIB) usando un equipo JEOL JEM-9320 operado a 30 kV. La estructura cristalina de las muestras fue analizada por difracción de rayos-X en incidencia rasante (XRD-1D) en un difractómetro Panalytical X-Pert. Los patrones fueron obtenidos usando radiación de Cu K α 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 2 θ fue variado entre 20° y 80°, con un tamaño de paso de 0.2°. El patrón de difracción (2D) se obtuvo en la línea 11-3 del Laboratorio de radiación Sincrotrónica de Stanford. Parámetros característicos de los experimentos 2D-GIXRD: E = 12 keV (λ =

0.9744 Å), detector-2D Mar345 (diámetro = 345 mm), distancia muestra-detector 125 mm, dimensiones de la pantalla en pixeles 0.15 x 0.15 mm², ángulo de incidencia = 0.2°.

3. Resultados y discusión

III.1. DRX: Estructura Cristalina y Textura

Los patrones unidimensionales (1D) de difracción de rayos-x de la película PZT-1A sin recocido muestran picos correspondientes a óxidos de plomo ($2\theta = 28^\circ$), platino y circonato-titanato de plomo, ver la Figura 1 (gráfica a). Las intensidades de los picos no son elevadas, lo cual está relacionado con que presentan cierto nivel de ensanchamiento.

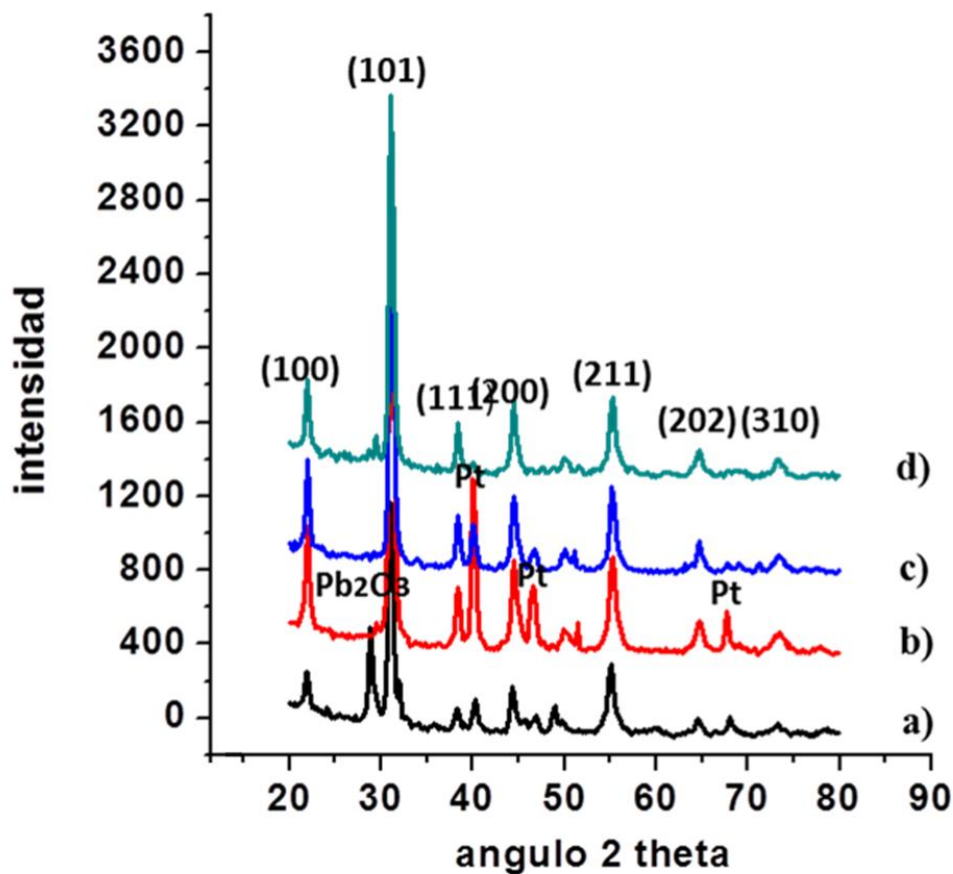


Figura 1. Difracción de rayos -X haz rasante (GIXRD) de la muestra PZT-1 recocidas a 650°C con diferentes tiempos de permanencia

Otras características de las muestras, que se infieren de los difractogramas, son las siguientes.

La síntesis de las películas de PZT se llevó a cabo a temperaturas relativamente bajas (400°C). Predomina una fase metaestable, pirocloro, antiferroelectrica y nanocrystalina. Esta fase debe modificarse a través de un tratamiento térmico de recocido. Con el recocido es posible obtener la fase perovskita característica de los materiales ferroelécticos, donde los picos de difracción son de mayor intensidad ver la Figura 1 (b, c y d).

Los picos de platino que aparecen más intensamente reflejados en la grafica son producidos por el sustrato, posiblemente formando una aleación (con bajo punto de fusión) entre el Pt y el exceso de Pb de la película [21]. Las graficas b), c) y d) muestran formas de picos mejor definidos correspondientes a la fase $\text{Pb}(\text{Zr}_{.52}\text{Ti}_{.48})\text{O}_3$.

Las muestras PZT-1C y PZT-1D mostraron algunos defectos, que se analizan en la Sección III.2. Por otro lado patrones de difracción correspondientes a las graficas 1B), 1C) y 1D) presentan un par de características importantes: i) La posición de los picos está ligeramente desplazada al lado bajo de "d" comparado con materiales en bulk $\text{Pb}(\text{Zr}_{.52}\text{Ti}_{.48})\text{O}_3$, indicando que una deformación en la estructura ideal está presente, probablemente debido al esfuerzo generado durante la síntesis o tratamiento térmico de recocido; ii) La grafica d) correspondiente a 150 minutos de recocido, muestra nuevamente un pico correspondiente a la fase pirocloro en $2\Theta=28^\circ$. Este hecho es debido principalmente al incremento realizado en el tiempo de recocido (150 minutos). Este efecto produce un incremento en la evaporación del Pb, cambiando rápidamente la composición elemental de la película, resultando que la fase pirocloro se forme de nuevo [7,23,24,]. Debido a los resultados obtenidos, nosotros consideramos que la grafica b) correspondiente a un tratamiento de 60 minutos es la óptima.

La realización e interpretación de difractogramas bidimensionales (2D) permitió una caracterización semi-cuantitativa de la textura.

La Figura 2 a) muestra el difractograma 2D experimental de la muestra PZT-1B. Las otras componentes de esta Figura corresponden a la interpretación de este difractograma, como se explica a continuación.

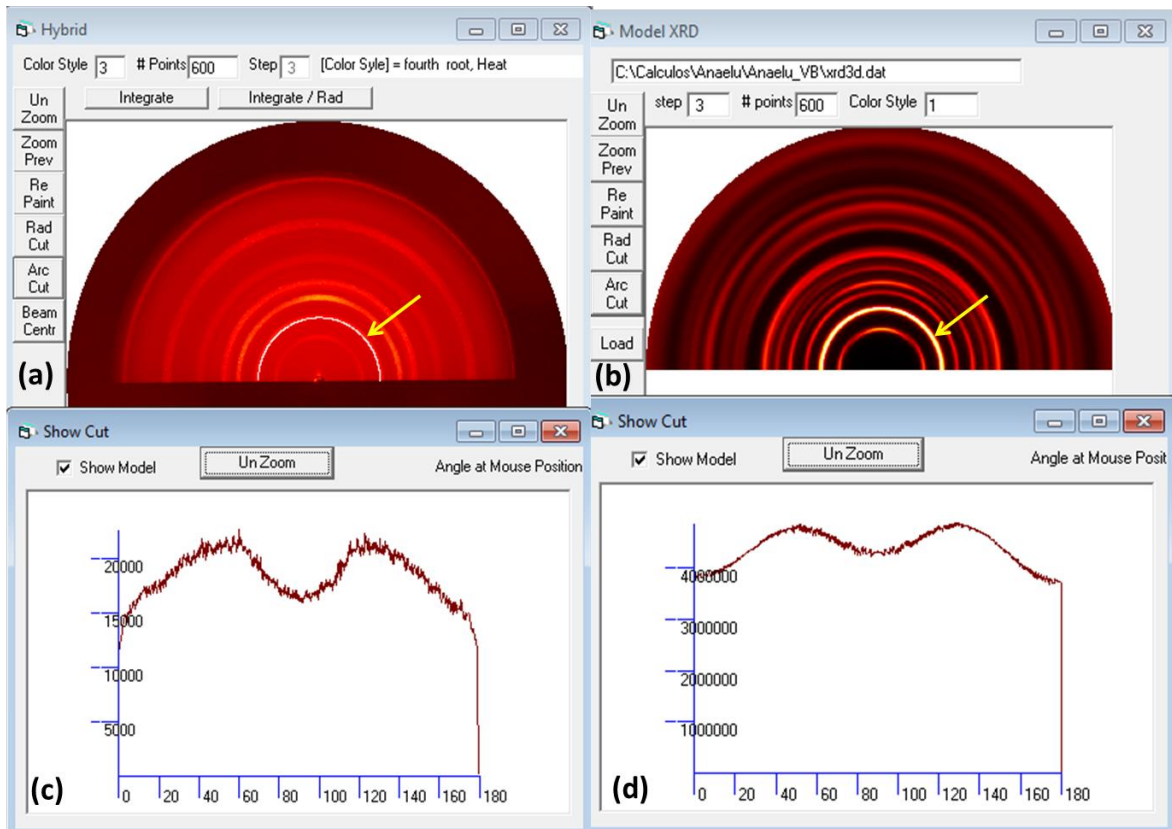


Figura 2: Patrones de difracción bidimensional de la muestra PZT-1B.
a) Difractograma experimental. b) Difractograma simulado en computadora para la fase PZT texturada. c) y d) “Cortes de arco” para los picos en $2\theta \approx 19^\circ$ de los patrones experimental y teórico. Textura (0,0,1), anchura de la distribución $\approx 35^\circ$.
Datos procesados con el programa ANAELU [17].

Para la interpretación de este difractograma 2D, la primera etapa consistió en calcular y plotear el difractograma “1D” que se obtiene al integrar las intensidades correspondientes a todos los ángulos azimutales para un ángulo 2θ dado. En otras palabras, se integra las intensidades en un “anillo de Debye”. Este patrón 1D se compara con los patrones teóricos de las fases esperadas y así la composición de fases se puede confirmar. La Figura 3 muestra los difractogramas 1D experimental-integrado y teóricos de Pt y PZT. La coincidencia cualitativa demuestra que efectivamente la muestra está formada por Pt (sustrato) y PZT (lámina delgada).

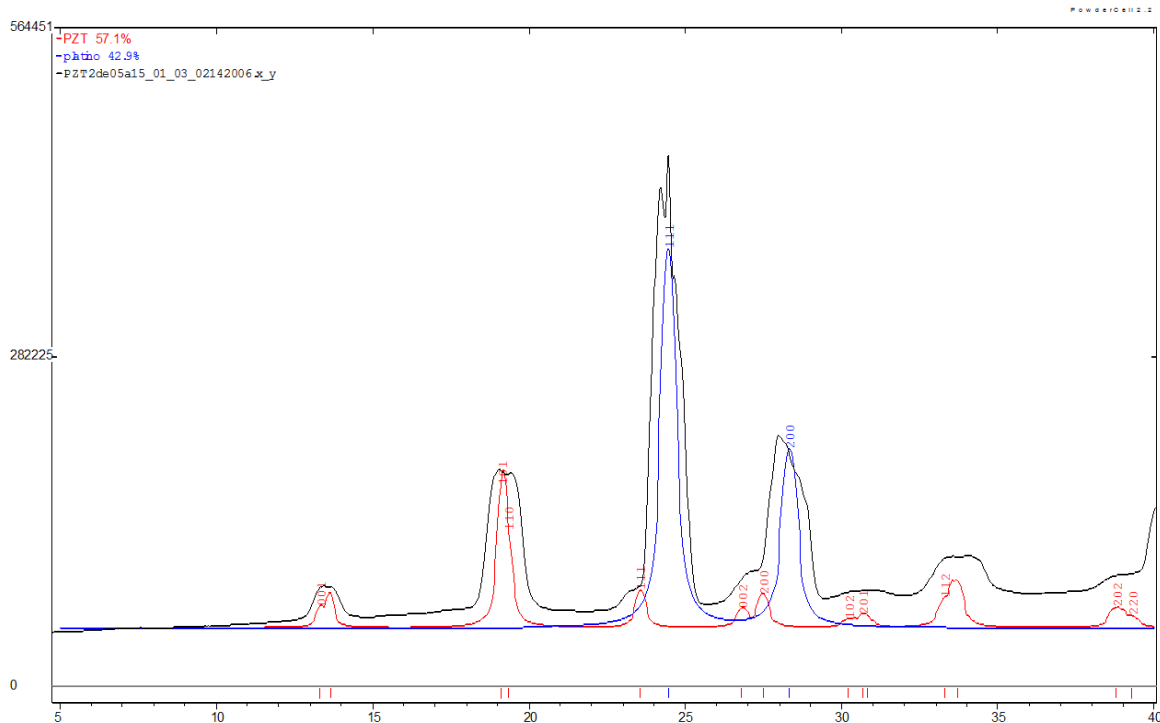


Figura 3: Patrones experimental (integrado en azimut) y teóricos (PZT, Pt) para la muestra PZT-1B.

El modelo estructural de la fase PZT es el siguiente:

- Composición: $\text{Pb}(\text{Zr}_{.52}\text{Ti}_{.48})\text{O}_3$
- Estructura cristalina: sistema tetragonal, grupo espacial $P4mm$
- Parámetros reticulares: $a = 4.058(1) \text{ \AA}$; $c = 4.070(1) \text{ \AA}$

El siguiente paso en la interpretación de la difracción 2D consiste en proponer y modelar texturas, una para cada fase detectada, que conduzcan a un patrón simulado parecido al experimental. Este trabajo se realiza con el programa ANELU [17].

Para la textura de la fase PZT, se logra una coincidencia cualitativa satisfactoria si se propone una textura $\{100\}$ con un ancho de 35° en la distribución de orientaciones. La Figura 4 muestra la *Figura Inversa de Polos* correspondiente. La Figura 2b muestra el difractograma 2D modelado. Las flechas en los DRX-2D señalan el anillo de Debye PZT $\{101\}$. Las Figuras 2c y 2d representan las distribuciones azimutales de intensidades observada y modelada para este anillo. La fase PZT posee textura $\{100\}$ débil.

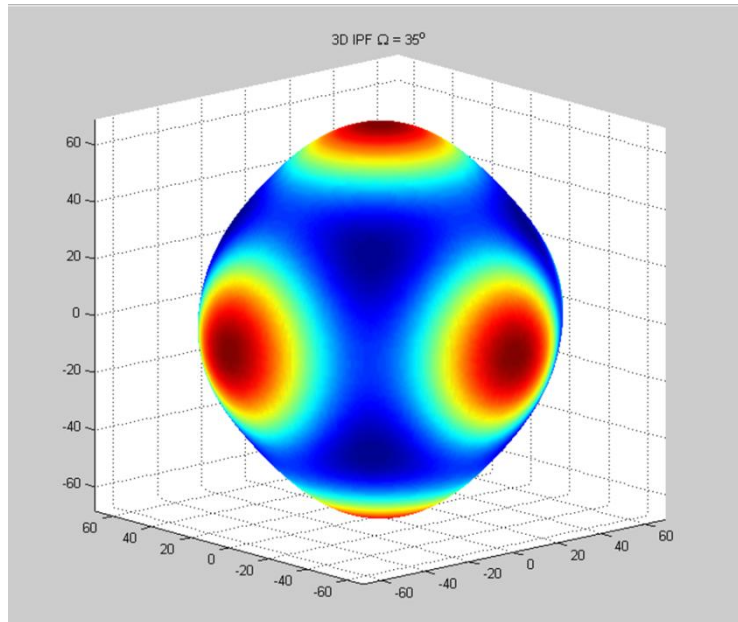


Figura 4: Figura inversa de polos modelada para la fase PZT. Simetría cristalina pseudo-cúbica, simetría de muestra axial. orientación preferida $\{100\}$, anchura de la distribución de orientaciones $\approx 35^\circ$.

La Figura 5 representa la determinación por DRX-2D de la textura en la fase Pt. En este caso la orientación preferida es (1,1,1) con una anchura de 15° (textura más afilada).

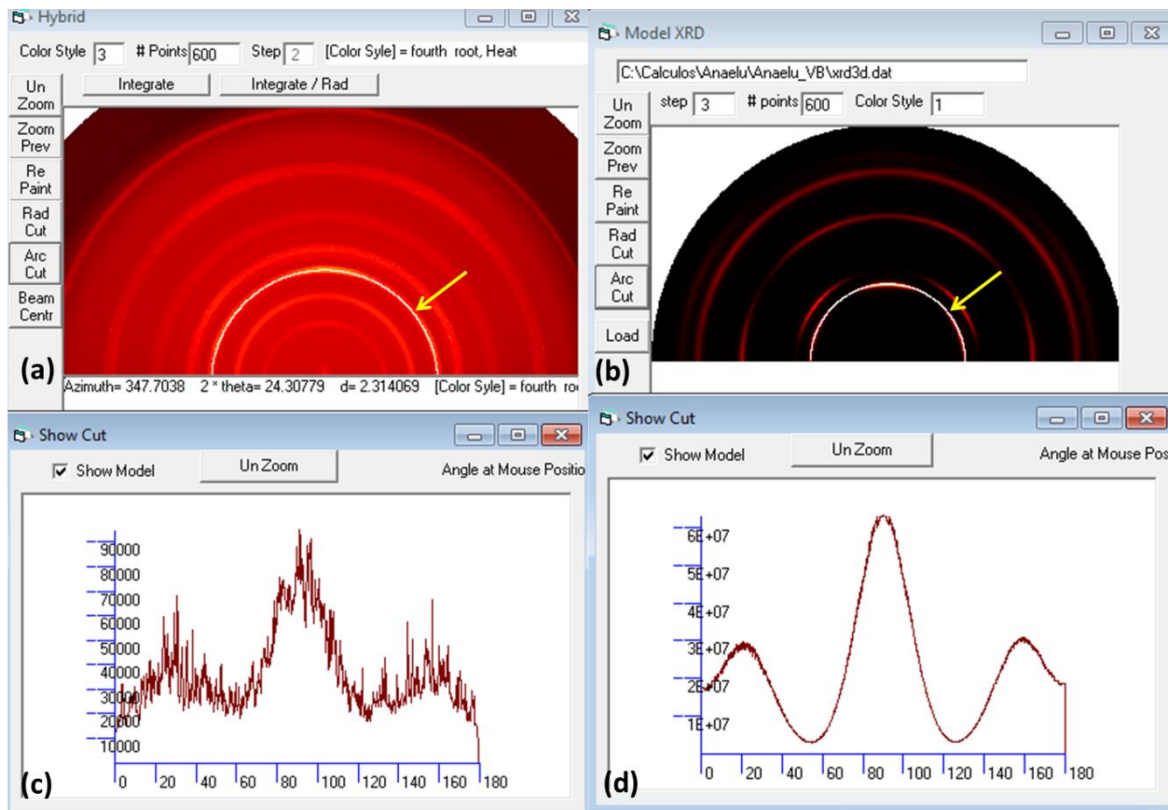


Figura 5: Patrones de difracción bidimensional de la muestra PZT-1B.
a) Difractograma experimental. b) Difractograma simulado en computadora para la fase Pt texturada. c) y d) “Cortes de arco” para los picos en $2\theta \approx 24^\circ$ de los patrones experimental y teórico. Textura (1,1,1), anchura de la distribución = 15° .

III.2. Morfología, microestructura e indexación de patrón de difracción

La evolución de la fase perovskita PZT, durante la síntesis se puede mejorar por dos factores; i) temperatura de depósito ii) tratamiento térmico. Es bien conocido que un apropiado tratamiento térmico de recocido mejora la homogeneidad de la fase perovskita [15, 24,]. En cuanto a la morfología de la película sin recocido (PZT-1A), ésta presentó aglomerados en forma de hojuelas crecidas al azar, formadas por cristalitas de 48 nm. Las superficies se mostraron libres de grietas, el espesor de la película fue de (813 ± 31) nm, ver Figuras 6a y 6b. Nosotros pensamos que la forma de crecimiento (similar a los óxidos de Plomo y óxidos de Titanio) de los aglomerados es la causante de las cavidades en la película.

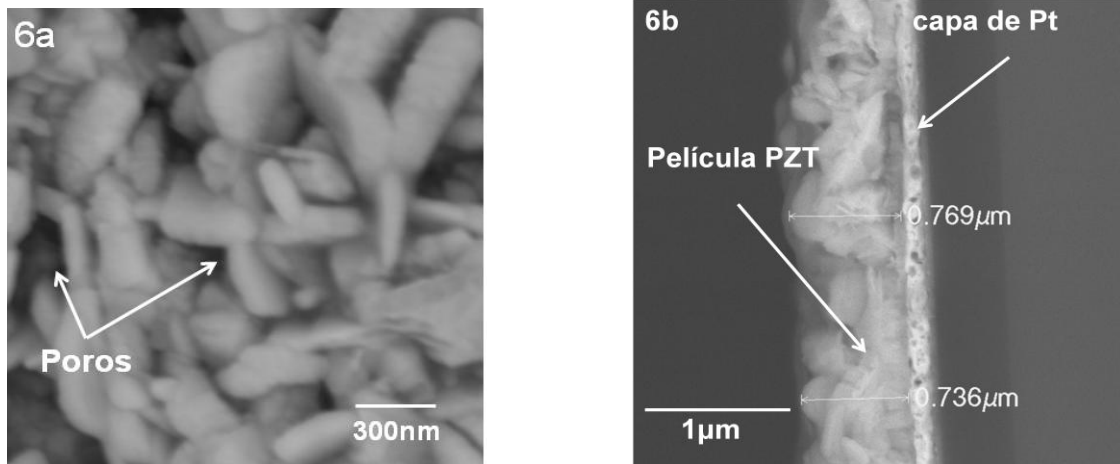


Figura 6. Imágenes MEB película 6a)PZT-1A superficial y 6b)PZT-1B espesor. sin recocido

Bajo las mismas condiciones de depósito, con el hecho de disminuir la temperatura del sustrato (de 400°C a 350°C) nosotros hemos logrado obtener películas más homogéneas y menos rugosas. Por otro lado, después del recocido la película óptima (PZT-1B) mostró morfologías de aglomerados más esféricos y tamaños de cristalitas semejantes a las películas sin recocido. Este hecho indica que la temperatura de recocido no influyó significativamente en cuanto a la forma de crecimiento de los aglomerados y el tamaño de cristalita. En cuanto al espesor de la película, éste fue de (1076 ± 68) nm., ver las Figuras 7a y 7b.

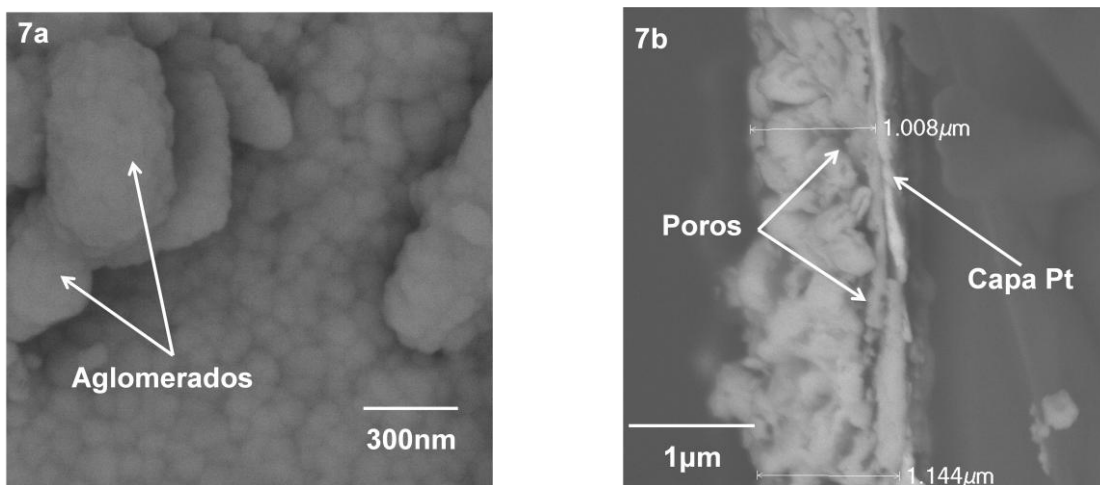


Figura 7. Imágenes MEB película 7a)PZT-2A superficial y 7b)PZT-2B espesor. 60 minutos de recocido

Las muestras PZT-1C y PZT-1D mostraron cavidades más significativas por lo que no fueron consideradas en este análisis. La figura 8 muestra la indexación del patrón de difracción para la película PZT-1B (óptima) recocida a 650°C por 60 minutos. La indexación incluyó; i) Cálculo de distancias interplanares y comparación con fichas PDF, ii) Elección de posibles (hkl); iii) medición de ángulos entre vectores \mathbf{g} en el patrón. iv) comparación de los ángulos medidos con los calculados; v) comprobación del eje de zona [U,V,W] tal que $h.U + k.V + l.W = 0$. De esta manera se comprobó que el patrón corresponde a la estructura perovskita tetragonal, en concordancia con la difracción de rayos-X [26,27].

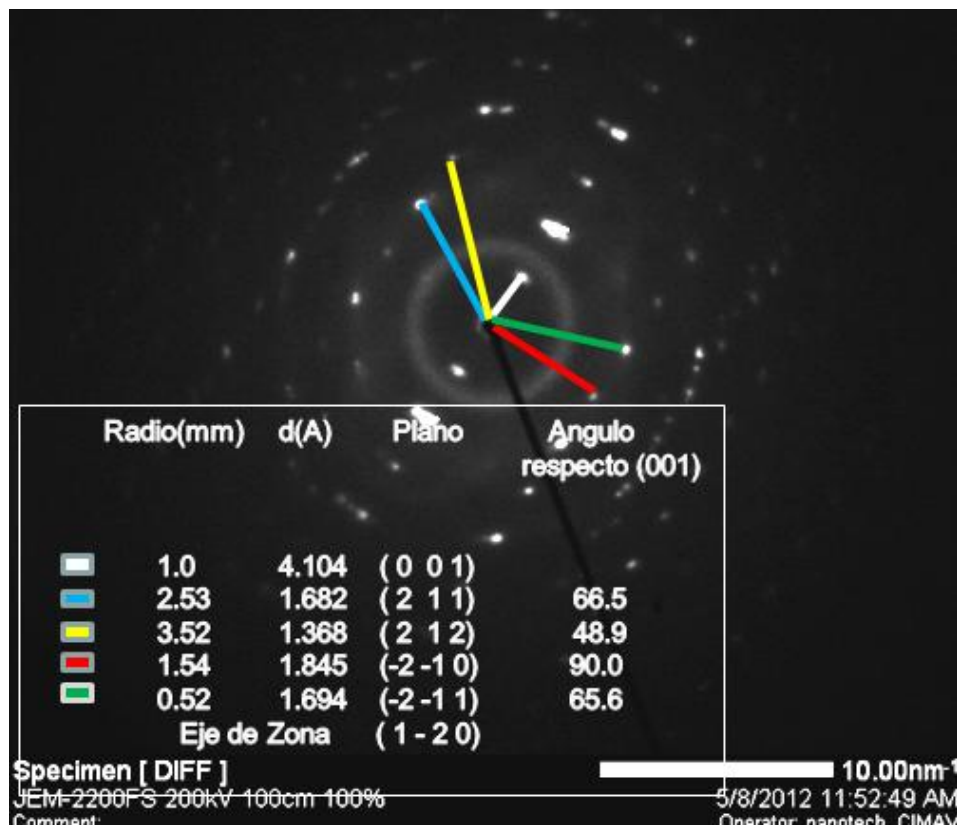


Figura 8. Patrón de difracción indexado de película PZT-2B recocido 60 minutos. Mostrando que el patrón experimental es correspondiente con la estructura Tetragonal del Titanato Zirconato de Plomo $Pb(Zr_{.52}Ti_{.48})O_3$ según carta referente [26,27].

4. Conclusiones

Películas homogéneas libres de grietas, con aglomerados crecidos al azar y topografía rugosa fueron obtenidas como primeros resultados en la síntesis de películas PZT. Actualmente se ha mejorado la calidad superficial de las películas (rugosidad) disminuyendo la temperatura de depósito de 400°C a 350°C. Se establece que CVD-AA es una técnica adecuada para elaborar estas películas ferroeléctricas PZT.

Películas PZT con estructura perovskita tetragonal fueron obtenidas usando la técnica CVD-AA.

Los resultados referentes a patrones 2D-GIXRD mostraron que la estructura cristalina del $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ correspondieron a perovskita tetragonal con parámetros de celda $a = 0.4036$ y $c = 0.4146$ [26] en correspondencia con el patrón de difracción 1D-GIXRD y el patrón de difracción MET indexado. La textura de fibras representada por la figura inversa de polos tuvo como componente principal la orientación (0,0,1) y ancho de distribución aproximado de 35°.

Las condiciones óptimas para estabilizar y mejorar la homogeneidad de la fase perovskita fueron: temperatura de depósito 400°C y recocido a 650°C por 60 minutos.

Agradecimientos

Autores agradecen a los asistentes técnicos; Enrique Torres y Calos Órnelas por su aportación, así como al Stamford Synchrotron Radiation Laboratory. Al apoyo del proyecto Ciencia Básica CONACyT No. 102181.

REFERENCIAS

- [1] D.G. Wang, C.Z. Chen, J. Ma, T.H. Liu, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 1637.
- [2] Z. Xu, W. Chan, Acta Mater. 55 (2007) 3923.
- [3] M. Lisca, L. Pintilie, M. Alexe, C.M. Teodorescu, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 4549.
- [4] K. Byun, W. Lee, Curr. Appl. Phys. 7 (2007) 113.

- [5] J.M. Koo, S. Kim, S. Shin, Y. Park, J.K. Lee, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1003.
- [6] Ch. Dyun, J.W. Jang, Y. J. Chao, K. Jai Lee, B. W. Lee, *Thin Solid Films* 324 (1998) 94
- [7] Ch. Zhu, Z. Young, Y. Chentao, Y. Bangchao, *Applied Surface* 253 (2006)-1500
- [8] D.G.Wang, C.Z. Chen, J. Ma, T.H. Liu, *Applied Surface* 255 (2008)-1637
- [9] L. Sun, O. Kiang Tan, W. Liu W. Zhu, X. Chen, *Ceramic International* 30 (2004) 1835
- [10] D. Bao, X. Yao, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, *Mater. Sci. Eng. B*94 (2002) 269.
- [11] Y. Ya, T. Ski, L.F. Rybakova, T.V. Lunina, O.F. Fedoseeva, S.G. Prutchenko, S.A. Ment'shikh, *In. Mater.* 37 (2001) 500.
- [12] J. Zeng, M. Zhang, Z. Song, L. Wang, J. Li, K. Li, Ch. Lin *Applied Surface Science* 148(1999) 137
- [13] Ch.K. Kwok, S.B. Desu, L. Kammerdiner, *Mater. Res. Symp. Proc.* 200 (1990)83.
- [14] J.A. Voigt, B.A. Tuttle, T.J. Headley, M.O. Eatough, D.L. Lamppa, G. Goodnow, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 310 (1993) 15.
- [15] A.E. Bouchikhi, E. Philippot, M. Et-tabirou, *Stat. Phys. and Cond. Matter. Soc.* 8 (2007) 69.
- [16] V.R. Palkar S.C. Purandare, P.R. Apte, P. Pinto, M.S. Multani *Material Reseach bulleting* 32(1996) 515
- [17] L.F. Montero, M.E. M. Cabrera y L. F. Cobas, *Journal of Applied Crystallography* ISSN 0021-8898b.(2010) 241
- [18] Xu, G., Zhong, Z., Bing, Y., Ye, Z. G. & Shirane, G. (2006). *Nat. Mater.* **5**, 134
- [19] P. Amézaga-Madrid, W. Antúnez-Flores, I. Monárrez-García, J. González- Hernández, R. Martínez-Sánchez, M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* 516 (2008)8282.
- [20] 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 (2010) 629.
- [21] www.taringa.net/posts/apuntes
- [22] L. Fuentes-Cobas, M.E. Fuentes-Montero, *La Relación Estructura-Simetria-Propiedades en Cristales y Policristales*, Ed. Reverté, Madrid (2008).
- [23] C.G. Levi, *Acta Mater.* 46 (1998) 787.

- [24] D. Perednis, L.J. Gauckler, J. Electroceram. 14 (2005) 103.
- [25] A. Muñoz-Romero, G. Aquino-De Los Ríos, P. Domínguez-Barrera, L. Fuentes-Montero, J. Camarillo-Cisneros, H. Camacho-Montes, M.E. Fuentes-Montero, M.E. Montero-Cabrera, M. García-Guaderrama, L. Fuentes-Cobas, Integr. Ferroelectr. 125 (2011) 61.
- [26] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA (2006) cards 00-033-0784.
- [27] U.S. National Institute of Standards, Technology, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany and the U.S. Department of Commerce on the behalf of the United States. Inorganic Crystal Structure Database - ICSD, Version 1.7.1 2010-2.