Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 22, n. 2, 78-81, 2003. © 2003

ESTUDO DE FILMES FINOS DE $PbTiO_3$ PELA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA EM INFRAVERMELHO

C.A. Guarany; J. C. S. Moraes; E. B. Araújo

Universidade Estadual Paulista – Campus de Ilha Solteira
CEP: 15388-000, Ilha Solteira SP Brasil.
guarany@fqm.feis.unesp.br

Palavras chaves: $PbTiO_3$, ferroelétricos, infravermelho.

RESUMO

O presente trabalho apresenta medidas de espectro infravermelho por reflexão em filmes finos de titanato de chumbo $PbTiO_3$ (PT) preparados pelo método dos precursores óxidos (MPO). Duas séries de filmes foram produzidas, uma com diferentes temperaturas de cristalização e outra com diferentes espessuras. O modo vibracional stretching do TiO_6 é monitorado e comparado com o mesmo modo na forma cerâmica prensada. Foi observado um deslocamento dos modos vibracionais do $PbTiO_3$ devido ao stress nos filmes.

ABSTRACT

This work shows measurements of the infrared reflectivity spectra for lead titanate $PbTiO_3$ thin films prepared by the named oxide precursor method (MPO). Two sets of films were prepared, the first one under different crystallization temperature and the second one under different thickness. The normal vibration mode stretching of the TiO_6 was monitored and compared with the same normal mode of the ceramic bulk. A shift was observed to the normal vibrational modes of the $PbTiO_3$ and this shift was attributed to stress in films.

1. INTRODUÇÃO

Os filmes finos ferroelétricos têm despertado um grande interesse devido a grande variedade de aplicações, tais como transdutores ultra-sônicos, capacitores SMD, micro-motores, sensores de imagem infravermelha, memórias não voláteis etc [1,2]. Estas aplicações baseiam-se nas altas constantes dielétricas e piezelétricas bem como na reversibilidade da polarização espontânea. Filmes finos ferroelétricos tem sido objeto de intensos estudos, devido ao atrativo potencial tecnológico que oferecem a aplicações de dispositivos eletrônicos. Particularmente filmes finos de PT, pertencentes à família das perovskitas de estrutura ABO_3, são de grande interesse devido à elevada temperatura de Curie (T_c) 490°C e alta polarização remanescente [3] (P_r) ao redor de 30 μC cm^{-2}.

Diversos métodos foram desenvolvidos e usados na preparação de filmes finos de PT tais como, RF sputtering [4], deposição de laser pulsado [5], sol gel [6] entre outros. Recentemente um outro método denominado Método dos Precursores Óxidos [3,7] tem sido utilizado com bastante eficiência na obtenção de filmes finos de PT, com a vantagem de se obter um alto controle estequiométrico, baixo custo de produção e alta reprodutibilidade.

Os filmes finos de PT foram preparados pelo método MPO com tamanho de grãos variando de 130,6 a 213,6nm. É esperado que para filmes nano-estruturados ocorra uma tensão residual devido ao contorno de grão e diferenças nos parâmetros de rede entre o substrato e o filme depositado [8]. Existem trabalhos apontando a presença de stress residual em filmes de PT [9], o que afeta diretamente as propriedades eletromecânicas e ópticas dos filmes.

A influência que o stress exerce nos filmes de PT não só inviabiliza as aplicações em alguns dispositivos como também afeta diretamente seu uso em outros filmes de outros materiais ferroelétricos como o (1-x) $Pb(M_{1/3}N_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ (PMN-xPT) que utiliza o PT com objetivo de elevar T_c [10]. Conhecer e controlar o stress nestes filmes é muito importante para aplicações praticas em dispositivos ferroelétricos.

Neste trabalho filmes finos de PT, preparados pelo método MPO [3], foram estudados utilizando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho (IR) por reflexão difusa, monitorando o modo vibracional *stretching* do octaedro TiO_6 e comparando com espectros de PT na forma cerâmica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os filmes finos de PT foram preparados por nós pelo MPO [3] que consiste na incorporação de íons metálicos a uma resina polimérica. Os precursores utilizados foram o acetato de chumbo $Pb(C_2H_3O_2)_2 \bullet 2Pb(OH)_2$ e o tetra isopropril ortotitanato $C_{12}H_{28}O_4Ti$. Os precursores são misturados com água destilada e aquecidos a 80°C em constante agitação para homogeneização. Vencida esta etapa é adicionado ácido cítrico e um controle de pH é feito utilizando-se hidróxido de amônio para manter o pH em torno de 7. Em seguida é adicionado etileno glicol e aumentamos a temperatura para 90°C mantendo ainda em agitação. Nesta fase ocorre a polimerização obtendo-se uma resina levemente amarelada.

Depositou-se esta resina em substrato Si(100) utilizando um *Spinner Headway PWM 32* com uma velocidade de 4000 rpm por 40 segundos a temperatura ambiente. A seguir os filmes são aquecidos a 400°C por 4 h a cada deposição, para remoção do material orgânico e finalmente são cristalizados a uma temperatura superior a 400°C. Foram produzidas duas séries de filmes, uma variando a temperatura e fixando o número de camadas em 5 deposições e cristalizado em 500°C, 600°C e 700°C por 1 h. Na outra série, fixamos a

temperatura de cristalização em 700°C e variou-se o número de deposições no filme. A Figura 1 ilustra o processo de obtenção dos filmes usando um fluxograma.
Obtiveram-se filmes de PT estequiometricamente corrigidos com espessura ente 92 – 407 nm. A espessura foi medida utilizando um perfilometro *Mytutoyo 178-896D* com precisão de 15nm.
Para a caracterização estrutural dos filmes utilizou-se um espectrômetro Nicolet – Nexus 670 FTIR. Espectros na região entre 400 e 800 cm^{-1} e com 4 cm^{-1} de resolução foram obtidos pelo método de reflexão. A Figura 2 ilustra um esboço do acessório utilizado para fazer a medidas por reflexão. Todas a medidas foram feitas à temperatura ambiente.

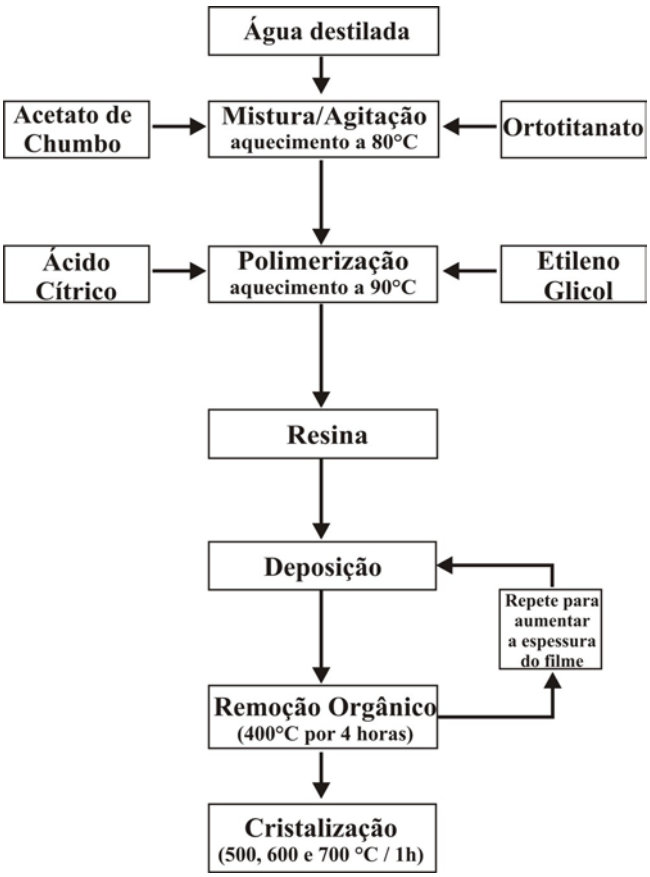

Figura 1- Fluxograma para a preparação de filmes finos de PT pelo MPO [3].

3. RESULTADO E DISCUSSÕES

A Figura 3 ilustra os espectros obtidos para os filmes de PT cristalizados a diferentes temperaturas. Duas bandas de absorção centrais são observadas uma a 513 cm^{-1} (ν_1) e outra em 609 cm^{-1} (ν_2). Para a temperatura de 400°C o filme só exibe a banda de (ν_2) não deixando clara a banda de (ν_1) indicando uma cristalização incompleta para esta temperatura. Ao aumentar a temperatura de cristalização observou-se uma definição da banda (ν_1).

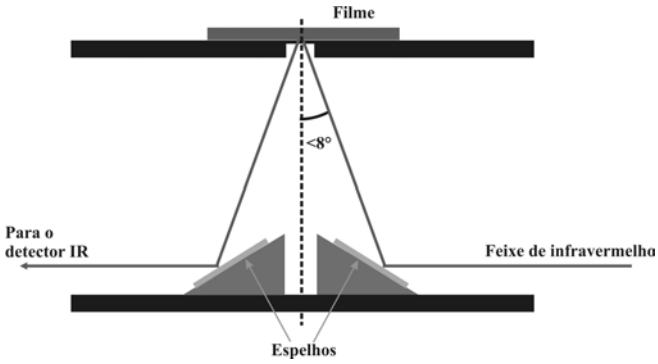

Figura 2 - Esquema do acessório usado para medidas de reflexão no IR

Os espectros IR dos filmes foram comparados com espectros retirados da literatura para o PT na forma de cerâmica prensada [11], e também com a calcinação da resina (800°C/3h) utilizada na preparação dos filmes. Na Figura 4 temos os espectros utilizados para comparação com os espectros do filmes. Na Figura 4(A) são informações retiradas da literatura [11]. Na Figura 4(B) o espectro foi obtido a partir da calcinação da resina utilizada na preparação dos filmes. As pequenas diferenças, consideradas desprezíveis, entre a freqüência central dos modos vibracionais apresentado na Figura 4 pode ser devido a tensões geradas na preparação. Já as mudanças nos modos vibracionais ν_1 = 513cm^{-1} e ν_2 = 609cm^{-1} dos filmes em relação aos modos vibracionais da resina calcinada, ν_1 = 574cm^{-1} e ν_2 = 705cm^{-1}, são bastante significativos. A mudança nos modos vibracionais pode ser compreendida em termos do stress gerados na produção dos filmes.
Na Figura 5 têm-se os espectros obtidos para filmes com diferentes espessuras, que variam de 92nm a 407nm, o controle da espessura foi feito aumentando o número de deposições. Para 2, 3, 4 e 7 deposições foram obtidos 97, 92, 164, 407 nm de espessura respectivamente. Isto indica que o aumento da espessura em função do número de camadas não é linear e a incoerência na espessura entre os filmes com 2 e 3 deposições na verdade esta dentro do erro do perfilometro utilizado para a medida. A medida que aumentou-se o número de deposições os picos vão se definindo, principalmente o modo ν_1 (~513cm^{-1}) o que, provavelmente está associado ao tamanho dos grãos que aumentam com o aumento da espessura do filme. Nesta série de filmes observa-se também um deslocamento das bandas em relação à resina calcinada.
Nas duas séries de filmes é notado o deslocamento dos modos vibracionais, devido ao stress, para as mesmas regiões. A chave para explicação do stress no filme esta na diferença de parâmetros de rede entre o filme depositado e o substrato utilizado, Si(100). A redução da largura das bandas informa que as distâncias interatômicas da rede no PT (O-Ti-O,) foram reduzidas indicando que o stress é compressivo. Um outro motivo para que ocorra stress nos filmes é o chamado stress térmico e está relacionado com a diferença entre o coeficiente de dilatação do substrato e o filme ferroelétrico [8,12].

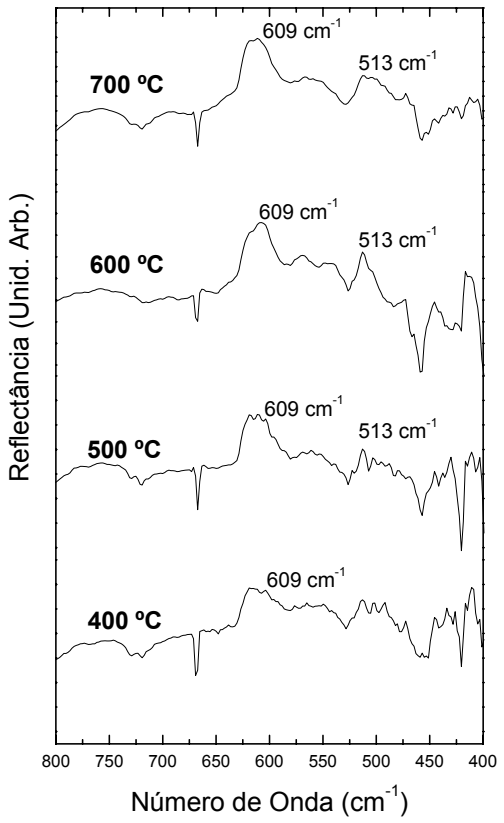

Figura 3 - Espectros IR para filmes de PT depositados em substratos de Si(100) e cristalizados em 400°C por 4h e em 500°C, 600°C e 700°C por 1h.

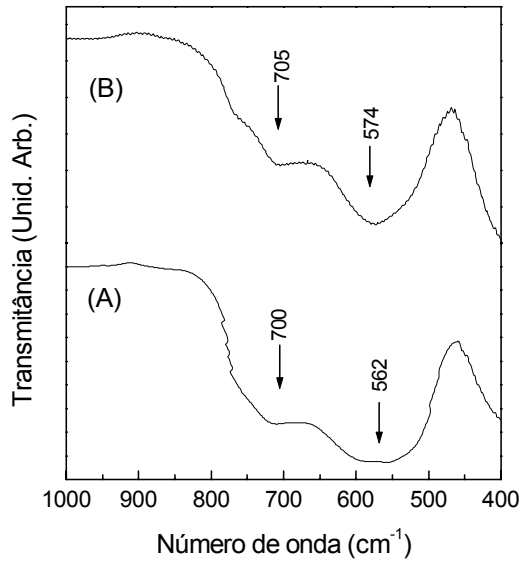

Figura 4 - Espectros IR do PT. Em (A) espectro da cerâmica prensada de PT obtido da literatura [11], em (B) espectro obtido a partir da calcinação da resina utilizada na preparação dos filmes.

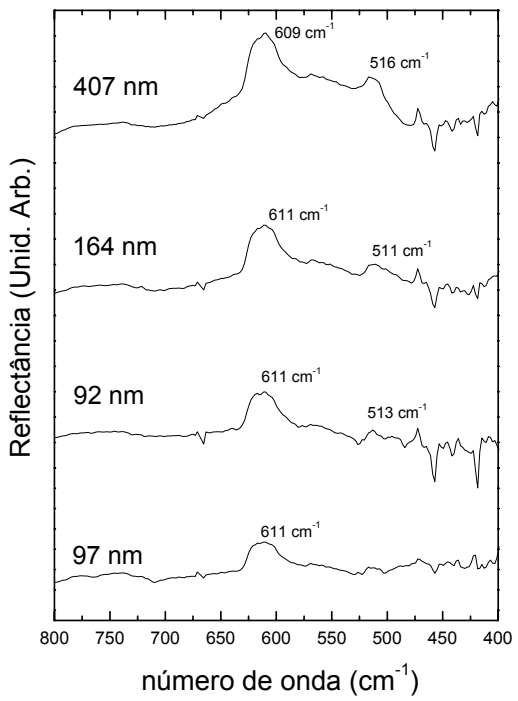

Figura 5 - Espectro IR dos filmes finos de PT crescidos com diferentes espessuras.

Os espectros foram medidos em diferentes regiões geométricas dos filmes e resultados sempre muito similares eram obtidos, o que quer dizer que os filmes têm uma boa homogeneidade.

O método utilizado para confecção dos filmes finos de PT exibiu um menor stress se comparado com outras método químicos de preparação [9].

4. CONCLUSÃO

Os filmes finos de PT produzidos pelo método dos precursores óxidos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia no infravermelho apresentando um desvio no modo *strenching* de vibração. Esse desvio é devido ao stress dos filmes causado pela diferença entre os parâmetros de rede do substrato de *Si* e do titanato de chumbo. Com o aumento da espessura dos filmes há uma melhor formação de fase dos mesmos o que provavelmente indica tamanho de grãos maiores.

As alterações no ponto de Curie e nas propriedades piezelétricas podem implicar no comprometimento dos ferroelétricos para determinadas aplicações sob a forma de filmes finos. O estudo do stress em filmes finos é de suma importância para compreendermos e controlarmos tais propriedades de acordo com as necessidades a que se destina.

5. AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao Dr J. A. Malmonge do Departamento de Física e Química da UNESP - campus de Ilha Solteira e ao Dr J. A. Eiras do Departamento de Física da Universidade Federão de São Carlos pelo uso dos seus respectivos laboratórios. O Dr A. G. Souza Filho do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pelas medidas de espessura. Agradecemos também ao CNPq, a CAPES, a FUNDUNESP e a FAPESP pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

1. UCHINO, K. Ferroelectric Devices. New York: Marcel Dekker, 2000. 374.
2. BLINC, R., Ferroelectrics 267, 3-22, 2002.
3. IGNÁCIO, C.; SOARES, A.R. at al., Materials Science & Engineering A 346 (2003) 223-227.
4. SCOTT, J.F.; DAWBER M., Ferroelectrics 265,119(2001).
5. XIANG, W.B.; LIU, Z.G.; CHEN X.Y., Matter. Lett. 25, 213 (1995).
6. MAEDA, H.; ISHIDA, K.K.K; et al., Jpn. J. Appl. Phys. 32, 4136 (1993)
7. ARAÚJO E.B; EIRAS J.A., J. Matter Sci. Lett. v. 17, p. 833 (1998).
8. KYOUNG, W. C.; KYOUNG, S. C. et al., J. Mater. Res. V.14, N. 12, 1999
9. XIANGJIAN M. et al., Infrared Physics & Tehnology. 41 (2000) 47-50
10. CHING-PRADO, E. et al., Ferroelectric Letters V. 21, p 17-23, 1996
11. NYQUIST R.A. and KAGEL R.O., Infrared spectra of inorganic compounds, Academic Press, New York, (1971) p.100 e 106
12. SESHU, B.D., Mat. Res. Soc. Symp. 200, p.199, 1990