

**EL METODO PYROSOL.  
UNA NUEVA TECNICA PARA EL DEPOSITO DE PELICULAS DELGADAS.**

Arturo TIBURCIO SILVER. (\*)

Lab. des Matériaux et du Génie Physique. ENSPG-INPG.  
B.P. 46, 38402 St. Martin d'Hères. FRANCE.

El método Pyrosol, o pirólisis de un aerosol generado por vibraciones ultrasonoras, es una técnica de depósito que permite elaborar películas delgadas perfectamente homogéneas. Gracias a ello, las películas obtenidas poseen propiedades altamente isotrópicas y su calidad es excelente.

**INTRODUCCION.**

Las necesidades cada vez mayores de materiales en forma de película delgada ha dado lugar a la aparición de múltiples técnicas de depósito, desarrolladas en función de las propiedades específicas que se esperan del material de interés. Ninguna técnica puede considerarse como la mejor; cada cual tiene sus ventajas y sus inconvenientes, ya sea en su realización práctica o en la calidad de las películas obtenidas. El método Pyrosol es una técnica de depósito que se desarrolló hace relativamente poco tiempo<sup>(1)</sup>. Este método permite la obtención simple y a bajo costo de películas delgadas adherentes, homogéneas y de muy buenas propiedades físicas.

**EL METODO PYROSOL.**

El uso de la pulverización ultrasónica para producir un aerosol ya era conocido en las aplicaciones médicas y en la producción de polvos de calidad controlada. Su aplicación para el depósito de películas delgadas es, por el contrario, relativamente reciente<sup>(1)</sup>. La técnica ha sido patentada bajo el nombre de "método Pyrosol".

Como es el caso de toda técnica de depósito por pulverización química reactiva, para el depósito de películas delgadas utilizando el método Pyrosol se requiere emplear soluciones que contengan sales metálicas. El aerosol de esta solución se transporta por medio de un gas portador hasta las cercanías del sustrato a recubrir, donde es descom-

puesto por pirólisis. El producto final de la descomposición del (de los) precursor(es) contenido(s) en las pequeñas gotas del aerosol depende de la temperatura de la superficie a recubrir<sup>(2)</sup>.

**La pulverización ultrasónica.**

Si se focaliza un intenso haz ultrasónico hacia la superficie libre de un líquido, se forma un "geiser" y, al mismo tiempo, como resultado de los efectos de cavitación dentro del líquido y de las vibraciones en su superficie, se produce un aerosol. Las propiedades de éste último dependen de la naturaleza del líquido y de la frecuencia e intensidad del haz de ultrasonidos.

La fórmula de Kelvin<sup>(3)</sup> establece la relación entre la longitud de onda ( $\lambda$ ) de las vibraciones engendradas en la superficie del líquido y la frecuencia de excitación ultrasónica ( $f$ ):

$$\lambda^3 = \frac{2\pi t}{\delta f}$$

con "t" la tensión superficial del líquido (dyna/cm) y "δ" su densidad (g/cc).

Adicionalmente, Lang<sup>(4)</sup> ha establecido la relación

$$d = k \left( \frac{2\pi t}{\delta f^2} \right)^{1/3}$$

donde "k" es una constante y "d" el diámetro medio de las gotas producidas. La determinación experimental de la constante "k" conduce, finalmente, a que<sup>(4)</sup>:

$$d \cong \left( \frac{\pi t}{4\delta f^2} \right)^{1/3}$$

En otras palabras, el diámetro medio de las gotas del aerosol producido es función de la frecuencia ultrasónica. Así, por ejemplo, para frecuencias de excitación del orden de 800 KHz (las más comúnmente empleadas), el diámetro medio de las gotas de agua es de unos 4-5  $\mu\text{m}$ . (fig. 1).

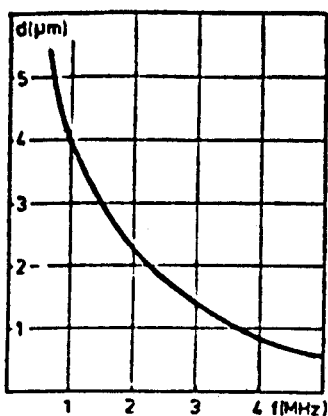


fig. 1.- Diámetro promedio de las gotas de agua producidas por pulverización ultrasónica, en función de la frecuencia de excitación.

Las curvas experimentales de la fig. 2 muestran que la dispersión en el diámetro promedio de las gotas es bastante pequeña, lo cual es la principal ventaja de este método de producción del aerosol<sup>(5)</sup>. Este último será entonces más uniforme y, en consecuencia, también lo será el recubrimiento obtenido.

u. a.

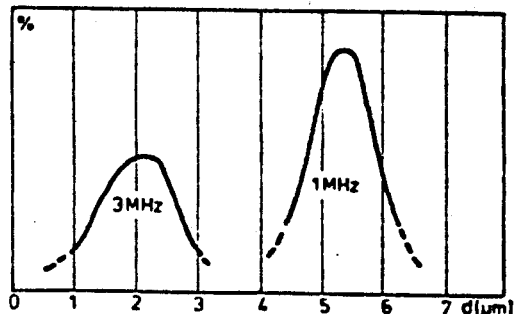


fig. 2.- Espectros de distribución del diámetro promedio de las gotas, para dos frecuencias diferentes.

Los histogramas de la fig. 3 muestran las distribuciones porcentuales, tanto en número como en volumen, de las gotas obtenidas por pulverización ultrasónica y por pulverización neumática.

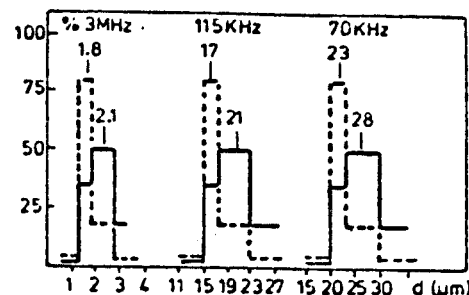


fig. 3a.- Distribución en número (---) y en volumen (—) de gotas producidas ultrasónicamente (agua)

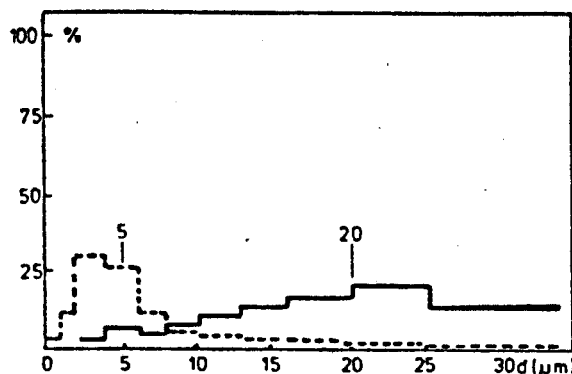


fig. 3b.- Distribución en número (---) y en volumen (—) de gotas producidas neumáticamente (agua).

Debe notarse que en la pulverización ultrasónica una cantidad importante de gotas de diámetro pequeño pueden representar un volumen apreciable de solución pulverizada (histograma de la izq. en la fig. 3a), lo cual no es el caso de la pulverización neumática, en la cual la mayor parte del volumen de solución pulverizada corresponde a gotas de tamaño muy superior (aprox. 10 veces mayor que las del caso citado anteriormente).

Por otra parte, debe notarse que la naturaleza del solvente empleado es un factor importante en cuanto a la cantidad de aerosol producida. GERSHENZON et al.<sup>(6)</sup> han mostrado que ella es proporcional a ciertas propiedades físicas de la solución y hasta han propuesto un factor de proporcionalidad

$$\beta = \frac{p_s}{\eta t}$$

con "p<sub>s</sub>" la presión de vapor saturado del líquido (en mm de Hg) y "η" su viscosidad (en centipoises).

Así, gracias a todas las ventajas antes mencionadas, mediante la pulverización ultrasonora es posible obtener películas cuyo espesor y distribución de elementos constitutivos son muy uniformes; sus propiedades físicas serán entonces altamente isotrópicas.

#### Montaje experimental.

El montaje utilizado para realizar depósitos por el método Pyrosol es, en general, de bajo costo, poco sofisticado y cuya puesta a punto es relativamente sencilla. En función de la dirección en que el aerosol llega sobre los substratos, la configuración puede ser:

- perpendicular (superficie a recubrir perpendicular al flujo del aerosol).
- paralela (superficie a recubrir paralela al flujo del aerosol).

El montaje experimental a configuración paralela empleado en el laboratorio se presenta bajo la forma de una columna vertical de dos etapas o zonas (fig. 4).

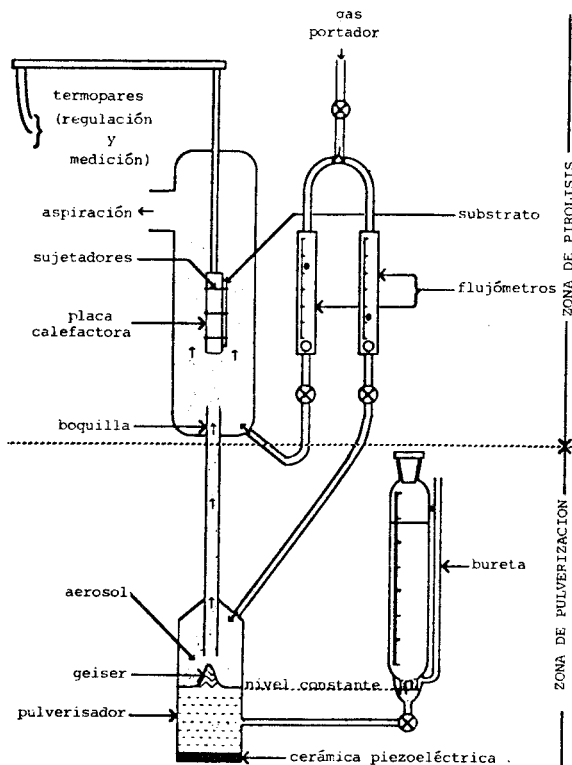


fig. 4.- Esquema del sistema de depósito a configuración paralela.

El flujo de aerosol que se envía hacia la zona de pirólisis aumenta con el flujo del gas portador que entra al pulverizador, y es sólo limitado por la producción misma del aerosol.

La entrada de gas en la parte baja de la zona de pirólisis evita que el aerosol interrumpa su progresión al salir de la boquilla, reforzando su movimiento ascendente. Además, esta entrada de gas permite modificar la velocidad de paso del aerosol sobre el substrato, sin cambiar por ello el volumen de aerosol proveniente del pulverizador, es decir, sin modificar la cantidad de compuesto fuente que se transporta. La potencia de aspiración en la parte alta de la columna es también un factor que influye en la velocidad de paso del aerosol sobre el substrato.

La geometría misma de este montaje hace que el espesor de los depósitos sea difícilmente homogéneo sobre toda la superficie a recubrir. Por un lado el paso del aerosol a lo largo del substrato caliente induce un gradiente de concentración en la fase gaseosa, el cual decrece en sentido del flujo, afectando a la concentración local de especies presentes y, por consecuencia, a la homogeneidad del depósito<sup>(7)</sup>; por otra parte, el estado superficial de la placa calefactora (maquinado y erosión producida por los productos químicos) afecta a la uniformidad en temperatura del substrato, a consecuencia del deficiente contacto térmico entre éste último y la placa. Adicionalmente, la manera como el substrato se fija a la placa también afectará a la homogeneidad en el espesor de la película.

Partiendo de estudios recientes, los cuales muestran que es posible obtener depósitos de espesor altamente uniforme utilizando flujos laminares del aerosol<sup>(8)</sup>, se concibió un montaje a configuración perpendicular, para intentar remediar los inconvenientes del dispositivo anterior. Estos estudios muestran que, para lograr distribuir uniformemente el aerosol se deben emplear "boquillas" de forma cónica; en este caso, el factor que afecta a las características del flujo es el ángulo de abertura del cono, el cual se ha encontrado que debe ser de 10°-15°<sup>(8)</sup>.

De entre las diversas fuentes de calor ensayadas para este montaje, el baño de estaño líquido mostró ser el que mejor permite homogeneizar las películas obtenidas<sup>(9)</sup>. Además, este tipo de surtidor de calor permite que la sonda de medición de la temperatura esté en contacto con el substrato durante el depósito, sin obstruir al flujo del aerosol, sumergiéndola en el estaño y haciendo que sólo aflore su extremo bimetalico justo en la interfaz estaño-substrato; la medición y control de la temperatura es entonces más eficaz.

En este montaje, el substrato debe encontrarse en el interior de la "boquilla" cónica, ya que sólo ahí se puede garantizar la laminaridad del flujo de aerosol. A fin de evitar que el aerosol se concentre contra una de las paredes

de la "boquilla" cónica, es necesario que en la parte superior de ésta y prolongando su eje central se emplee una entrada adicional de gas; así, ajustando los flujos de gas (el que impulsa al aerosol, y el que entra por la parte superior del cono) se logra que el aerosol se distribuya uniformemente en su interior. El sistema completo se colocó dentro de una campana de flujo laminar, por cuestiones aerodinámicas de evacuación de los gases. El resultado final es el que se muestra esquemáticamente en la fig. 5.

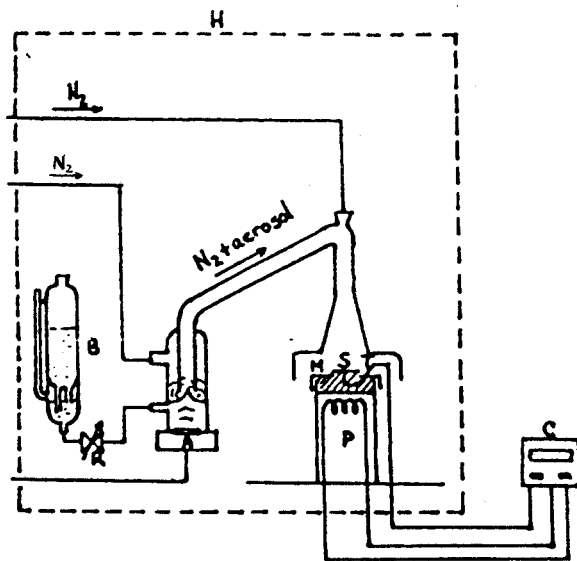


fig. 5.- Esquema del sistema de depósito a configuración perpendicular.

#### Productos a emplear.

El compuesto fuente .-Su elección debe satisfacer ciertas condiciones esenciales: ser estable a temperatura ambiente, no oxidarse en presencia de aire o vapor de agua, es recomendable que su temperatura de descomposición sea inferior a  $500^{\circ}\text{C}$  y, de preferencia, mayor que sus temperaturas de ebullición o sublimación. Por ello en general se usan compuestos organometálicos (acetilacetonatos, acetatos, alcoholatos, alcoholóxidos, etc.) y eventualmente se llegan a emplear sales minerales (cloruros).

El solvente .-Debe elegirse en función del compuesto fuente y debe permitir obtener soluciones de concentración superior a  $0.02 \text{ mol/l}$ , e inferiores a  $0.5 \text{ mol/l}$ <sup>(5)</sup>. También es aconsejable que no sea fácilmente inflamable. Los más usuales son: metanol, etanol, butanol, acetilacetona.

El gas portador .-Debe ser compatible con la reacción que producirá el depósito.

Adicionalmente, cuando se desean depositar compuestos mixtos que contienen varios cationes (o cuando se desea impurificar un compuesto), éstos deben poder estar presentes al mismo tiempo en una misma mezcla, la cual debe poder permanecer estable y límpida a temperatura ambiente.

#### APLICACIONES.

Los revestimientos obtenidos usando el método Pyrosol han sido depositados sobre substratos de naturaleza muy variada: vidrio, cuarzo, silicio, alúmina, granate, grafito, metales y aleaciones. No obstante, el rango de aplicaciones está restringido debido al limitado espesor de los revestimientos obtenidos (usualmente unos pocos  $\mu\text{m}$ ). Por lo tanto, el método no es útil para aplicaciones de protección contra la corrosión y el desgaste. Diversos materiales han probado ya poder ser depositados en película delgada por este método:

- Metales nobles .-Mediante un control estricto del ambiente en el reactor de pirólisis se han podido depositar metales tales como platino<sup>(10)</sup>, paladio<sup>(11)</sup> y rutenio<sup>(11)</sup>.

- Sulfuros .-Se requieren dos compuestos fuente, uno portador del metal (organometálico) y el otro del azufre (thiourea), así como una atmósfera neutra para lograr depositar estos revestimientos. Así se han podido obtener películas delgadas de  $\text{CdS}$ <sup>(12)</sup> y de  $\text{ZnS}$ <sup>(13)</sup>.

- Oxidos .-Por el método Pyrosol se han podido obtener una gran variedad de óxidos. En la mayoría de los casos el depósito se realiza en atmósfera de aire. Se pueden obtener tanto óxidos simples, como a dos o más cationes. En el caso de óxidos mixtos, la estequiometría del compuesto se controla mediante la dosificación apropiada de los precursores en la solución de partida. Se han realizado y estudiado también las impurificaciones más diversas. Así, se han obtenido varios óxidos semiconductores:  $\text{SnO}_2:\text{F}$ <sup>(14)</sup>,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ <sup>(14)</sup>,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ <sup>(14)</sup>,  $\text{ZnO}:\text{In}$ <sup>(9)</sup>,  $\text{ZnO}:\text{Al}$ <sup>(15)</sup>,  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ <sup>(16)</sup> y  $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ <sup>(16)</sup>. También se han obtenido óxidos de diversas ferritas aplicables al registro magnético y magneto-óptico, tales como:  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>(17)</sup>,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>(17)</sup>,  $(\text{Ni},\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ <sup>(17)</sup>,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ <sup>(17)</sup>,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ <sup>(17)</sup>,  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ <sup>(18)</sup> e  $\text{YFe}_5\text{O}_{12}$ <sup>(19)</sup>. Así mismo, se han elaborado películas de diversas cerámicas:  $\text{TiO}_2$ <sup>(11)</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>(11)</sup>,  $\text{ZrO}_2:\text{Y}$ <sup>(20)</sup> y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(11)</sup>. Se han logrado depositar también materiales tales como:  $\text{VO}_2$ <sup>(11)</sup>,  $\text{V}_2\text{O}_3$ <sup>(11)</sup>,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>(11)</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>(11)</sup>,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ <sup>(10)</sup> y  $\text{PbTiO}_3$ <sup>(21)</sup>.

## CONCLUSION Y PERSPECTIVAS FUTURAS.

El método Pyrosol es una técnica de depósito intermedia entre el CVD y la pulverización neumática ("Spray"), que permite eliminar muchos de los problemas intrínsecos de la primera, así como remediar y mejorar las limitaciones de la segunda. Con relación al CVD, el método Pyrosol permite evitar el uso de compuestos fuente de alta tensión de vapor, lo cual evita los problemas de descomposición prematura del mismo. Comparado con la pulverización neumática, el método Pyrosol permite producir un aerosol con gotas cuyo diámetro se puede controlar con mayor precisión y de talla mucho menos dispersa; gracias a ello las propiedades físicas de los materiales obtenidos por el método Pyrosol son más homogéneas.

Así, si aparte de la calidad de los depósitos obtenidos, se considera que los costos necesarios para su realización práctica son relativamente bajos, entonces el método Pyrosol se presenta como una alternativa en los campos que requieren de la elaboración de materiales en película delgada, cuyos espesores vayan de unos 1000 Å a algunos  $\mu\text{m}$ : captores, condensadores, electrodos transparentes, revestimientos transparentes en el visible y reflectores del infrarrojo, etc., sin perder de vista aplicaciones que ya han probado también su viabilidad, tales como: películas delgadas para el registro magnético de alta densidad, el registro magneto-óptico y, últimamente, las películas superconductoras a  $T_c \geq 90$  K, de composición  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <sup>(22)</sup> y  $\text{BiSrCaCuO}$ <sup>(23)</sup>.

## REFERENCIAS.

- 1.- J. SPITZ, J. C. VIGUIE.  
Brevet français 70.38371 (1970).
- 2.- J. C. VIGUIE, J. SPITZ.  
J. Electrochem. Soc., V.122 (1975), p. 585.
- 3.- J. W. S. RAYLEIGH.  
"The theory of sound", V.2. Dover, New York, 1945, p. 344.
- 4.- R. J. LANG.  
J. Acoust. Soc. Am., V.34 (1962), p. 6.
- 5.- G. BLANDENET, Y. LAGARDE, J. ERNOULT, J. P. TARDIF.  
"Le Procédé Pyrosol", Compte Rendu DMG N° 153/79, CEA-CENG, DMG-LEMM, 14 déc 1979.
- 6.- E.K. GERSHENZON, O.K. EKNADIOSYANTS.  
Soviet Phys. Acoustics, V.10 (oct.-dec. 1964).
- 7.- J. M. BLOCHER Jr.  
Thin Solid Films, V.77 (1981), p. 51.
- 8.- K. MATSUMOTO, K. ITOH, T. TABUCHI, R. TSUNODA.  
J. Cryst. Growth, V.77 (1986), p. 151.
- 9.- A. TIBURCIO-SILVER.  
Tesis Doctoral, ENSPG-INPG, Francia, 1989.
- 10.-Resultados no publicados obtenidos en el LMGP-ENSPG-INPG.
- 11.-G. BLANDENET, M. COURT, Y. LAGARDE.  
Thin Solid Films, V. 77 (1981), p. 81.
- 12.-G. BLANDENET, Y. LAGARDE.  
"Amélioration des techniques 'Spray' pour la réalisation de dépôts photovoltaïques", Compte Rendu DMG N° 94/80, CEA-CENG, DMG-LEMM, 26 août 1980.
- 13.-L. OTTAVI.  
Reporte de fin de estudios-DEA, ENSPG-INPG, Francia, 1987.
- 14.-G. BLANDENET, Y. LAGARDE, J. SPITZ.  
5th Int. Conf. on CVD, London, 1975. The Electrochem. Soc., Princeton, N. J., USA, 1975.
- 15.-P. REY.  
Reporte de fin de estudios-DEA, ENSPG-INPG, Francia, 1985.
- 16.-J. DHAHRI.  
Tesis Doctor Ingeniero, ENSIEG-INPG, Francia, 1985.
- 17.-M. LANGLET.  
Tesis Doctor Ingeniero, ENSIEG-INPG, Francia, 1986.
- 18.-P. VILAIN.  
Reporte de fin de estudios-DEA, ENSEEG-INPG, Francia, 1987.
- 19.-J. L. DESCHANVRES, M. LANGLET, J. C. JOUBERT.  
Int. Symp. on Trends and New Appl. in Thin Films, Regensburg, Alemania, feb.-mar. 1989.
- 20.-F. CELLIER.  
Reporte de fin de estudios-DEA, ENSEEG-INPG, Francia, 1986.
- 21.-T. SAITOH, R. FURUNO, K. KAWAMURA, Y. HAYASHI, I. KIKUCHI.  
3th Proc. of the Elec. Mat. Division of Jap. Cer. Soc.
- 22.-TRAN VAN DANH, C. AYACHE, S. PAIDASSI.  
MRS Conference, Boston, nov. 1983.
- 23.-T. SAITOH, K. SAITO, I. KIKUCHI.  
49th Autumn Meet. of the Jap. Soc. of Appl. Phys., N° 1 (1988), p. 118.