

PELICULAS DELGADAS DE $ZrO_2:Y$ Y $BaZrO_3$ POR SPRAY PIROLISIS

A. Conde*, C. Falcony*, A. Ortiz* y J.M. Domínguez*

*CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740 México, D.F.
+Instituto de Investigación de Materiales, UNAM
& Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)

El método de spray pirolisis es utilizado para el crecimiento de películas de $ZrO_2:Y$ y $ZrBaO_3$. Se determina que las mejores condiciones de crecimiento para el primer compuesto es $T_s=500^\circ C$ $t=10$ -minutos, $f_s=6.0$ mml/min. y $F_g=10.1$ -lt/min; mientras que para el segundo compuesto las mejores condiciones de crecimiento están en vías de desarrollo.

INTRODUCCION

El crecimiento de películas delgadas superconductoras de alta temperatura crítica es de suma importancia desde el punto de vista tecnológico debido a su posible aplicación en dispositivos electrónicos de alta velocidad.

Sin embargo el crecimiento de las mencionadas películas involucra una serie de problemas que aún no se terminan de resolver. Entre dichos problemas destaca el de la interacción de la película superconductoras con el sustrato¹⁻². Dicho sustrato debe elegirse dependiendo del tipo de película superconductoras que se quiera crecer. Diversos estudios han demostrado³⁻⁴ que para los superconductores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ cristales de $ZrO_2:Y$ $BaZrO_3$ son idoneos para servir como sustratos debido a que reducen la interacción del sustrato con la película. Adicionalmente se ha demostrado que por sus propiedades refractarias cristales de óxido de zirconio-itridizadas, $ZrO_2:Y$, resultan buenos sustratos para las películas superconductoras mencionadas. En el presente trabajo se presentan los resultados preliminares del crecimiento de películas delgadas de ZrO_2 , ZrO_2 -itridizadas y películas de un compuesto de bario, crecidas mediante el método de spray pirolisis. Estas películas pueden ser utilizadas como barreras de difusión para un depósito posterior de películas delgadas

superconductoras de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. El trabajo presenta las condiciones óptimas de crecimiento, así como su caracterización estructural mediante rayos-x y su composición estequiométrica mediante microscopía de barrido.

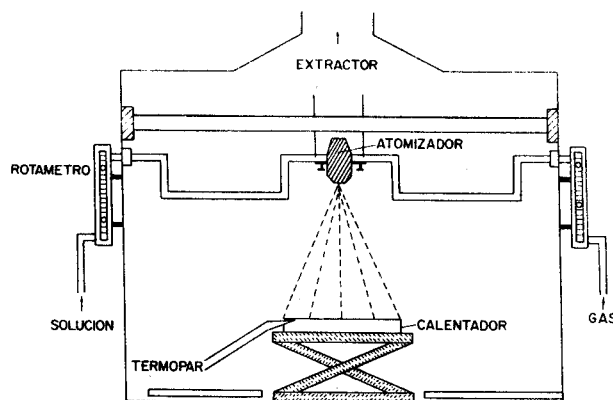


Fig. 1. Diagrama esquemático del aparato de ESPRAY PIROLISIS.

DETALLES EXPERIMENTALES

El crecimiento de las películas se realizó mediante el método de spray pirolisis⁵. La figura 1 muestra un diagrama esquemático del dispositivo utilizado. Como puede observarse el método consiste básicamente en el rociado de una solución sobre un sustrato caliente. La nube formada por la válvula atomizadora está formada por partículas del orden de 1 μm que

cristalizan al llegar al sustrato caliente. La cristalización depende de una serie de parámetros entre los que destacan: la temperatura del sustrato, T_s , la velocidad del flujo del gas que produce la atomización de la solución, f_g , la velocidad de la solución, f_s , y del tiempo de depósito.

Todos los parámetros anteriores son controlables y pueden ser variados para determinar las mejores condiciones de crecimiento.

La caracterización cristalina se realizó con un difractómetro con blanco de Cu, cuya línea es la 1.5406 Å. Análisis de composición se realizaron mediante un microscopio electrónico de barrido con aditamentos para espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

RESULTADOS Y DISCUSION

Se crecieron tres tipos de películas ZrO_2 , $ZrO_2:Y$ y películas de compuesto de bario. La solución para las películas de ZrO_2 fué a razón 0.05 molar de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ en agua, la solución para las películas de $ZrO_2:Y$ fué preparada con la misma razón molar anterior, pero introduciendo diversos porcentajes en peso de $YCl_3 \cdot 6H_2O$ con el fin de obtener diferentes concentraciones de itrio. La solución para las películas de bario fué preparada a razón 0.025 molar con los compuestos iniciales de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y $Ba(NO_3)_2$.

Para las películas de ZrO_2 se variaron los diversos parámetros de crecimiento observándose que los mejores resultados se obtienen para una temperatura de sustrato $T_s=500^\circ C$, flujo de solución 6 mm/seg, flujo del gas de 10.1 lt/min y un tiempo de depósito de 10 min. La figura 2 muestra los espectros de rayos x tomados bajo las mismas condiciones del difractómetro; y, como puede observarse dan cuenta de los datos mencionados en el párrafo anterior. La tabla 1 resume los datos mostrados en la figura 2 y en donde se han tabulado las intensidades relativas del pico mayor para determinar que muestra tiene mejor estructura cristalina.

En la figura 3 se muestran los espectros típicos de ZrO_2 -itridizadas. Este tipo de películas fueron crecidas sin variar las condiciones de crecimiento manteniendo éstas fijas de acuerdo a los mejores resultados obtenidos en las películas de ZrO_2 , sin itrio y que ya fueron descritos en el párrafo anterior. Lo anterior es con la idea de que la estructura cristalina

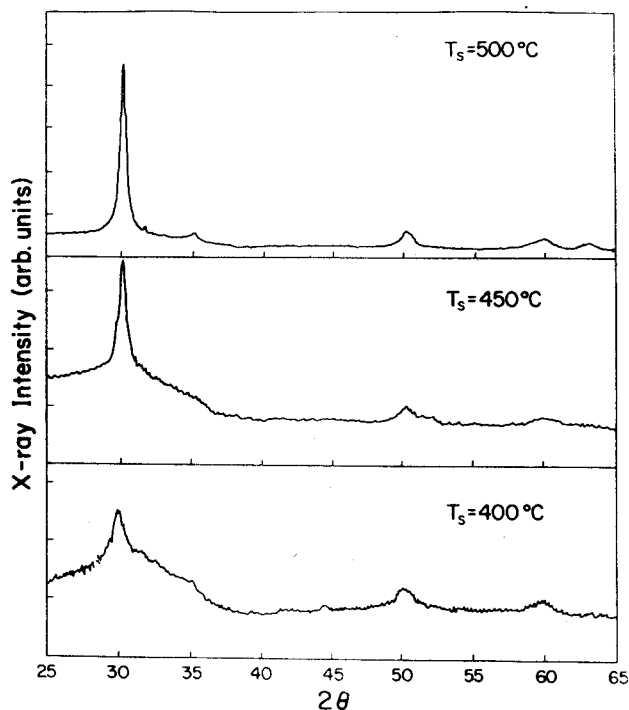


FIGURA 2. DIFRACTOGRAMAS DE OXIDO DE ZIRCONIO, ZrO_2 . VER LA TABLA PARA DETERMINAR LAS CONDICIONES DE CRECIMIENTO DE ACUERDO A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS. SOLO SE MUESTRAN TRES PATRONES REPRESENTATIVOS.

TABLA I

TEMPERATURA DEL SUBSTRATO T_s °C	FLUJO DEL GAS F_g lt/MIN	FLUJO DE LA SOLUCION F_s mm/seg	TIEMPO DE DEPOSITO MIN.	INTENSIDAD RELATIVA
550	10.1	30	5	0.86
500	"	6	10	1
500	"	15	5	0.55
450	"	15	5	0.13
400	"	15	5	0.11
350	"	40	2	0.08

SE TABULAN LAS INTENSIDADES RELATIVAS DEL PICO PRINCIPAL DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE ZrO_2 . SE TABULAN MAS DIFRACTOGRAMAS QUE LOS MOSTRADOS EN LA FIG.2. SE OBSERVA QUE LAS MEJORES CONDICIONES DE CRECIMIENTO SE OBTIENEN PARA $T_s=500$, $F_s=6$, Y $t_d=10$.

original del ZrO_2 no se destruya cuando es incorporada una cantidad baja de itrio.

Como puede observarse de las figuras 3-a y 3-b, la estructura cristalina queda prácticamente inalterada respecto a la estructura del ZrO_2 puro cuando la cantidad de itrio depositada en la solución es entre 20 y 25%; sin embargo cuando se incrementa la cantidad de itrio podemos observar que la estructura policristalina empieza a desaparecer, figura 3-c, quedando prácticamente solo el pico principal situado en $2\theta=30$. Sin embargo, tomando en cuenta las condiciones de los difractogramas y observando que el pico

principal tiene un crecimiento en intensidad, podemos concluir que la introducción de un porcentaje mayor de itrio estimula un crecimiento preferencial del ZrO_2 en la dirección (111); lo cuál puede ser positivo en el proceso de depósito de las películas superconductoras.

En la tabla II se muestran los análisis de composición determinados mediante microscopía electrónica de barrido. Como se observa en esta tabla, aún cuando en la solución del sistema de crecimiento se introduce cierta cantidad en peso de itrio, en la película se incorpora siempre una cantidad menor, aproximadamente el 50% de la cantidad

el cloro debería evaporarse. Sin embargo de los difractogramas podemos concluir que en la estructura cristalina la incorporación del cloro tiene poca importancia.

TABLA II

20% EN PESO DE ITRIO EN LA SOLUCION:

ELEMENT	PEAK	K-FACTOR	ABS.	CEL/CREP	ATOM%	EL WT %
Y-K	1632	1.000	1.000	1.000	10.62	11.68
Cl-K	1932	0.204	2.687	0.651	17.60	7.61
Zr-K	10056	1.123	0.998	6.908	71.78	80.71

25% EN PESO DE ITRIO EN LA SOLUCION:

Y-K	1731	1.000	1.000	1.000	11.42	12.83
Cl-K	2265	0.204	2.656	0.711	20.65	9.13
Zr-K	9390	1.123	0.999	6.085	67.93	78.05

30% EN PESO DE ITRIO EN LA SOLUCION:

Y-K	20.53	1.000	1.000	1.000	12.92	14.88
Cl-K	2815	0.204	2.616	0.734	24.12	10.93
Zr-K	9124	1.123	0.998	4.984	62.96	74.19

ANALISIS DE CONCENTRACION RELATIVA PARA LAS PELICULAS DE OXIDO DE ZIRCONIO (TRIDIZADAS PARA DIVERSOS PORCENTAJES DE Y EN LA SOLUCION DE CRECIMIENTO

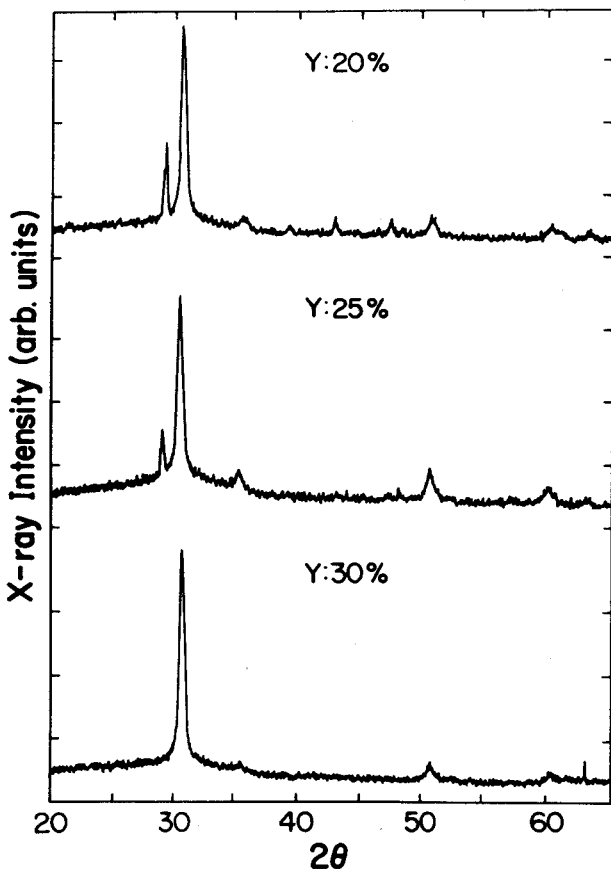


FIGURA 3. DIFRACTOGRAMAS DE LAS PELICULAS DE $ZrO_2:Y$. PUEDE OBSERVARSE QUE A MAYOR CANTIDAD DE Y EXISTE UN CRECIMIENTO PREFERENCIAL. $T_s=500^\circ C$, $F_c=10.1$ lt/min, $F_s=6$ mmL/min, $T_D=10$ min.

que originalmente contiene la solución. Una observación importante que debe remarcarse de la table II es la cantidad de cloro, proveniente de los compuestos iniciales $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $YCl_3 \cdot 6H_2O$, incorporada a la película y que en la mayoría de los casos es prácticamente el doble en porcentaje atómico que el itrio. Esto es algo imprevisto pues, es de esperarse que a las temperaturas de crecimiento de las presentes películas

En la figura 4 se muestran los difractogramas de las películas de compuesto de bario. Se muestran tres gráficos típicos para diversos parámetros de crecimiento. Como puede observarse, existe estructura cristalina para depositos a una temperatura de substrato menor a los $450^\circ C$; a temperaturas mayores los difractogramas empiezan a perder rastro de la estructura cristalina.

Inicialmente se esperaba obtener el compuesto de bario $BaZrO_3$. Sin embargo las películas crecidas, que tienen la estructura cristalina de la fig. 4, no corresponde a este tipo de compuesto, por lo que para dichas películas hay que seguir variando las condiciones de crecimiento para obtenerlas. Desafortunadamente la estructura de la fig. 4 a la fecha no ha podido ser identificada debido a que no es ningún compuesto directo de bario ó zirconio que se encuentre en los catálogos de rayos-x; no obstante debido a este hecho y al gran número de picos que se observan, se puede adelantar que posiblemente se tenga una mezcla de varias fases.

Una posible explicación al hecho de que no puede identificarse un compuesto común de bario en los difractogramas de la fig. 4 es que probablemente la cantidad de cloro incorporada en estas películas sea suficiente para formar estructuras de cloro en lugar de estructuras de bario.

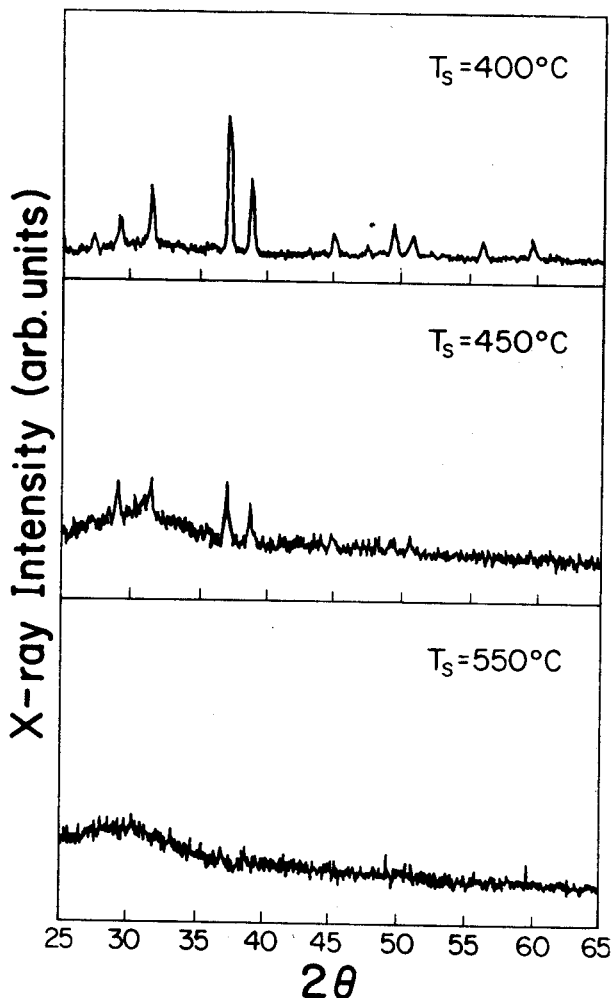


FIGURA 4. DIFRACTOGRAMAS DE LAS PELÍCULAS DE COMPUESTO DE BARIO. PUEDE OBSERVARSE QUE AL INCREMENTARSE LA TEMPERATURA LA CRISTALINIDAD EMPIEZA A DESAPARECER. SE MUESTRAN SOLO TRES CURVAS TÍPICAS. ALGUNOS PICOS COINCIDEN CON LA BASE DE $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{NO}_3)_8$ Y OTROS CON LA DE $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

CONCLUSIONES

Se han crecido películas cristalinas de ZrO_2 y de $\text{ZrO}_2:\text{Y}$ por spray pirolisis obteniéndose las condiciones óptimas de crecimiento.

Se observa que el parámetro de crecimiento que más influye en la cristalinidad es la temperatura del

substrato, pues a temperaturas relativamente altas todo rastro de cristalinidad se pierde.

Se observa que para las películas itridizadas, la estructura policristalina característica del ZrO_2 no cambia si la cantidad en peso del itrio introducida en la solución es menor al 25%. Una cantidad mayor no destruye la cristalinidad, sino por el contrario estimula un crecimiento preferencial en la dirección (111).

Una cantidad importante de cloro es incorporada a las películas. Sin embargo no se aprecia influencia alguna en la estructura cristalina, por lo que es probable que el cloro sea segregado en las fronteras de grano de los policristales.

Se crecieron películas policristalinas de un compuesto de bario cuya base cristalina no ha sido aún identificada.

REFERENCIAS

1. M. Gurvitch and A. T. Fiory
Appl. Phys. Lett. 51 (1987), 51
2. C. Moreau, L. Parent, B. Champagne, and S. Dallaire.
Thin Solid Film, 181, (1989) 181-190
3. Chen Jianmin, Ren Congxin, Chen Guoliang, Yan Jie, ...
Appl. Phys. A, 50, (1990) 167-168
4. M.J. Cima, J.S. Schneider and S.C. Peterson Appl. Phys. Lett., 53, (1988) 710
5. Gerard Blandenet, Michel Court and Yves Lagarde
Thin Solid Films, 77, (1981) 81-90