

# Obtención de láminas delgadas de Y-Ba-Cu-O sobre Si[100]

X. QUERALT, M. VARELA, J. L. MORENZA

Universitat de Barcelona, Departament de Física Aplicada i Electrònica. Avda. Diagonal, 647, 08029 Barcelona

**RESUMEN.**—Obtención de láminas delgadas de Y-Ba-Cu-O sobre Si[100].

Se ha utilizado la evaporación secuencial de Cu,  $Y_2O_3$  y  $BaF_2$  para la obtención de láminas delgadas superconductoras de YBaCuO sobre sustratos de Si monocristalino con orientación [100], recubiertos con una lámina barrera de  $ZrO_2$ . Se han estudiado los efectos de la variación de los espesores relativos de las láminas constituyentes y del espesor total de la lámina resultante. Las láminas se han caracterizado mediante medidas de la variación de la resistencia con la temperatura, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, microsonda electrónica y espectrometría de masas de iones secundarios. Las láminas presentan un ligero carácter semiconductor en el estado normal, con temperaturas de inicio de la transición superconductoras alrededor de 90 K, y resistencia nula, en el mejor de los casos, a 45 K.

**ABSTRACT.**—Thin films of Y-Ba-Cu-O obtained on Si[100].

Superconducting YBaCuO thin films have been obtained by sequential evaporation of Cu,  $Y_2O_3$  and  $BaF_2$  on  $ZrO_2$  coated Si [100] substrates. The individual layer thickness and the films thickness were varied in order to study their effects on the film properties. The films were characterized using electrical measurements, scanning electron microscopy, x-ray diffraction, electron microprobe and secondary ion mass spectrometry. The films show a nonmetallic normal-state behaviour, with an onset temperature around 90 K and zero resistance lower than 45 K.

## 1. INTRODUCCION

La evaporación secuencial es un método sencillo para la preparación de láminas delgadas de YBaCuO, que permite un buen control de la composición mediante el ajuste de los espesores de las capas individuales. El método ha sido ampliamente utilizado para la obtención de este tipo de láminas sobre sustratos monocristalinos tales como  $MgO$ ,  $Zr(Y)O_2$  y  $SrTiO_3$  (1, 2), sin embargo para las aplicaciones tecnológicas estos sustratos no son los más adecuados, y es necesario la utilización de sustratos semiconductores, aislantes o metálicos, tales como Si, AsGa,  $Al_2O_3$ , W o diversos aceros (3, 4, 5, 6, 7). El uso de estos sustratos en métodos de depósito que requieren alta temperatura de proceso, tales como la evaporación secuencial, conlleva la dificultad de una fuerte interacción entre la lámina y el sustrato, que hace difícil la obtención de buenas propiedades superconductoras. Otro problema que presentan estos sustratos es el debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica, que dan lugar a grandes esfuerzos mecánicos durante el proceso de enfriamiento de la lámina desde la temperatura de depósito o de tratamiento térmico hasta la temperatura ambiente. Estos esfuerzos mecánicos, en ocasiones, producen microgrietas que dificultan la formación de un camino continuo para la conducción eléctrica.

En trabajos anteriores hemos presentado los resultados obtenidos en nuestro laboratorio en láminas delgadas superconductoras de YBaCuO obtenidas mediante la evaporación secuencial de Cu,  $Y_2O_3$  y  $BaF_2$  sobre sustratos de  $Al_2O_3$  y Si[100] (8, 9). Los problemas de interacción entre las láminas y los sustratos hemos intentado minimizarlos siguiendo dos caminos: por un lado mediante la utilización de una barrera de difusión entre la lámina y el sustrato; y por otro a partir del depósito de varios grupos de tres capas constituyentes con espesores proporcionalmente inferiores para dar el mismo espesor total. En lo que respecta a las láminas barrera se han utilizado capas de  $ZrO_2$ , Ag, Cu,  $BaTiO_3$  sobre sustratos de  $Al_2O_3$ , y de  $ZrO_2$  sobre Si[100]. Por otra parte se han obtenido láminas con espesores de 0,6-0,8  $\mu m$  a partir de una, diez y treinta secuencias de estructuras  $Cu/Y_2O_3/BaF_2$ . En general la utilización de la lámina barrera permite la obtención de mejores propiedades en las láminas, y el uso de múltiples secuencias de láminas constituyentes da los mejores resultados en el caso de diez secuencias sobre  $Al_2O_3$  (8). Una de las consecuencias de la interacción

entre la lámina y el sustrato es la presencia de una composición, en la zona próxima a la intercara, diferente a la del resto, lo que hace que las propiedades de las láminas puedan depender de manera notable de su espesor. Para estudiar este efecto y el de la variación de la composición, hemos depositado láminas de espesores totales diferentes y láminas con espesores distintos de las capas constituyentes. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en láminas preparadas sobre  $ZrO_2/Si[100]$  a partir de una secuencia  $Cu/Y_2O_3/BaF_2$  con dos espesores distintos de las capas de Cu,  $Y_2O_3$  y  $BaF_2$  y con dos espesores totales para la misma relación  $Cu/Y_2O_3/BaF_2$ .

## 2. EXPERIMENTAL

La evaporación secuencial de Cu,  $Y_2O_3$  y  $BaF_2$  se ha realizado en un sistema de vacío a partir de dos fuentes de W, calentadas por efecto Joule, para el Cu y el  $BaF_2$  y un cañón de electrones para el  $Y_2O_3$ . La presión residual fue de  $10^6$  mbar y durante la evaporación se mantuvo una presión de oxígeno de  $10^{-4}$  mbar. Las láminas se depositaron sobre sustratos de Si[100] previamente recubiertos con una lámina barrera de  $ZrO_2$  de 0,5  $\mu m$  obtenida mediante evaporación con cañón de electrones. Se depositaron tres láminas con la secuencia  $Cu/Y_2O_3/BaF_2$  y los espesores, controlados mediante un monitor de cuarzo, fueron de 107, 159 y 190 nm para el Cu; 97, 168 y 195 nm para el  $Y_2O_3$ , y 560, 533 y 620 nm para el  $BaF_2$ .

Después del depósito de la multicapa  $Cu/Y_2O_3/BaF_2$  se realizó un tratamiento térmico de dos etapas para la obtención del compuesto superconductor. En la primera etapa la multicapa se calentó en flujo de oxígeno húmedo a una temperatura de 850°C, y en la segunda se utilizó un flujo de oxígeno seco a una temperatura de 400°C. En la tabla I se presentan las condiciones del tratamiento térmico.

La dependencia de la resistencia con la temperatura se midió con el método de los cuatro contactos en el intervalo 10-300 K. La composición se determinó a partir de medidas de microsonda electrónica (EDX), y los perfiles de composición se obtuvieron mediante espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). La estructura se estudió mediante microscopía electrónica de Barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).

TABLA I

CONDICIONES DEL TRATAMIENTO TERMICO Y PROPIEDADES DE LAS LAMINAS

Muestra	e (μm)	T <sub>1</sub> (°C)	t <sub>1</sub> (min)	R <sub>1</sub> (kΩ)	T <sub>2</sub> (°C)	t <sub>2</sub> (min)	R <sub>2</sub> (Ω)	T <sub>c,i</sub> (K)	T <sub>c,0</sub> (K)
IZ12	0,7	850	6,5	1,3	400	8	220	92	—
IZ23	1,0	850	10	0,3	400	20	135	92	45
IZ24	0,7	850	10	0,5	400	20	230	92	35

e: espesor  
 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>: temperaturas de tratamiento  
 t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>: tiempos de tratamiento  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: resistencia después de cada tratamiento  
 T<sub>c,i</sub>: temperatura de inicio de la transición superconductor  
 T<sub>c,0</sub>: temperatura de resistencia nula

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se presentan las características resistencia-temperatura de las láminas obtenidas. Se observa en todos los casos un comportamiento semiconductor en el estado normal, que no parece depender del espesor total de la lámina (muestras IZ23 e IZ24), pero que es más acusado para la muestra de composición distinta (IZ12). Todas las muestras presentan un inicio de la transición superconductor alrededor de 90 K, y una temperatura de resistencia nula, en el mejor caso, de 45 K (tabla I).

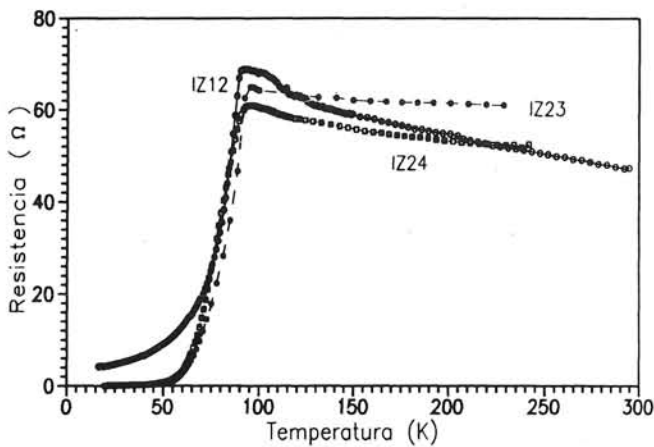


Fig. 1.—Dependencia de la resistencia con la temperatura de las láminas delgadas de YBaCuO.

Las láminas, aún obtenidas con distintos espesores de las láminas individuales, presentan en todos los casos composiciones alrededor de la razón estequiométrica 1:2:3, con pequeñas inhomogeneidades a lo largo de las muestras.

Los perfiles de composición de las láminas (figura 2) indican que el ZrO<sub>2</sub> es eficaz como barrera de difusión para el Si, Cu e Y, aun-

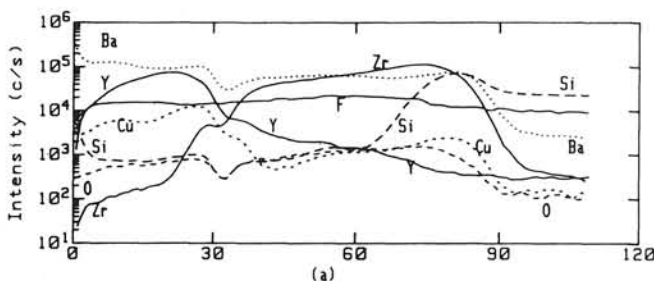


Fig. 2.—Perfiles de composición de dos láminas de YBaCuO de distintos espesores depositadas sobre ZrO<sub>2</sub>/Si[100]. a) Muestra IZ24, b) Muestra IZ23.

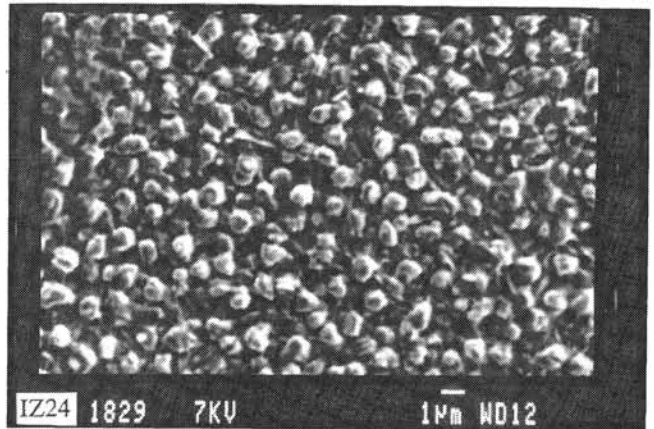
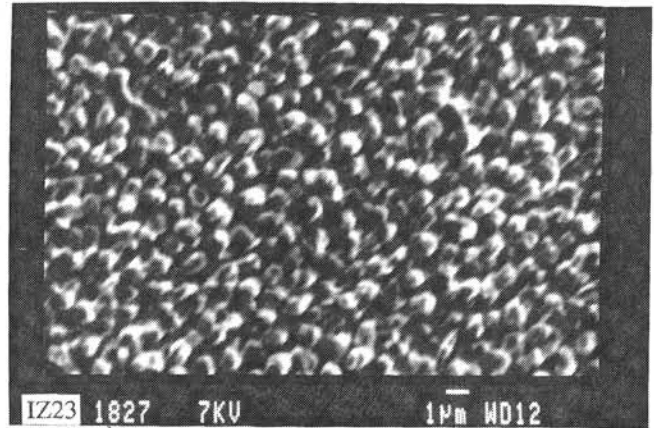
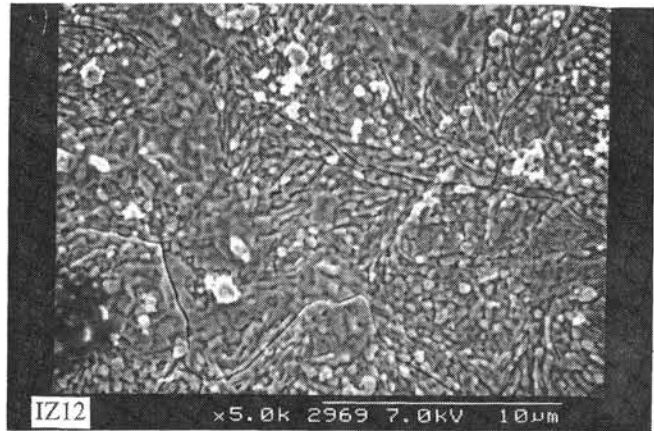
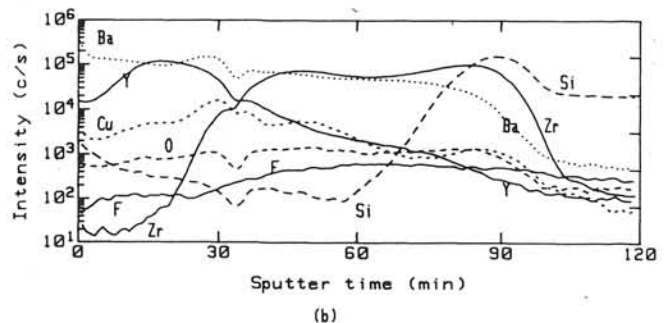


Fig. 3.—Microfotografías de microscopía electrónica de barrido de las láminas de YBaCuO a) Muestra IZ12, b) Muestra IZ23, y c) Muestra IZ24.



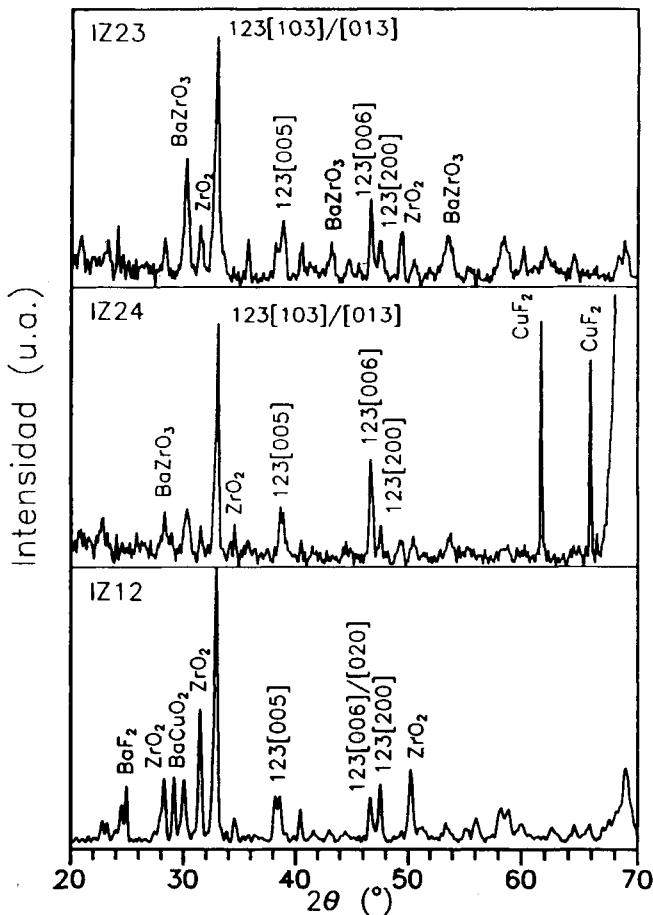


Fig. 4.—Espectros de difracción de rayos X de las láminas de YBaCuO.

que no parece adecuado para evitar la difusión de Ba hacia el interior de la barrera. Es de señalar la alta señal de F que se observa en el perfil de la muestra IZ24.

Las microfotografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido indican una morfología superficial granular, con granos regulares para las muestras IZ23 e IZ24, y con granos elongados o de formas irregulares para la muestra IZ12 (figura 3). Es de destacar también la presencia de microgrietas atribuibles a los diferentes coeficientes de dilatación térmica de la lámina y el sustrato.

Los espectros de difracción de rayos X (figura 4) indican la formación de la fase superconductora de YBaCuO, junto con otros compuestos de Ba, Cu, Zr, F y O<sub>2</sub>. La formación de compuestos distintos a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> depende del espesor de la capa y de su composición. La ausencia de resistencia nula en la muestra IZ12 puede ser debida a la formación de estos compuestos en las fronteras de grano, mientras que en el caso de las muestras IZ23 e IZ24 las fases distintas, principalmente BaZrO<sub>3</sub>, se podrían formar en la lámina barrera y afectarían en menor cuantía a la conducción. La formación de BaZrO<sub>3</sub> en la lámina barrera se pone de manifiesto en la alta presencia de Ba que se ha observado en los perfiles de composición. Por otra parte los picos asignados a CuF<sub>2</sub> en la muestra IZ24 estarían relacionados con la alta presencia de F indicada para esta lámina. Las láminas no presentan una orientación

crystallográfica preferencial notable, sin embargo se observa una mayor orientación [006], correspondiente al eje c perpendicular al sustrato, en las láminas IZ23 e IZ24, mientras que la lámina IZ12 presenta una mayor orientación [103], correspondiente al eje c paralelo al sustrato. La presencia de granos alargados en las microfotografías de la muestra IZ12 está relacionada con la orientación del eje c paralelo al sustrato, mientras que la estructura granular de las otras muestras se relaciona con el eje c perpendicular. Estos tipos de orientación preferente podrían explicar el mayor o menor carácter semiconductor de las muestras en el estado normal.

#### 4. CONCLUSION

Se han obtenido láminas delgadas superconductoras con diferente composición y espesor sobre sustratos de silicio. Ese espesor de la lámina no parece afectar de manera significativa a las propiedades, mientras que la composición influye en las propiedades estructurales a través de la formación de compuestos distintos del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> y de las distintas orientaciones cristallográficas de éste. Estas propiedades a su vez determinan las características de conducción.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de los Servicios de Espectrometría de Masas de Iones Secundarios, Microscopía Electrónica y Espectroscopía de la Universidad de Barcelona.

Este trabajo forma parte de un programa de investigación financiado por la CICYT (proyecto MAT 89-0253) y Red Eléctrica de España, S. A./UNESA (programa MIDAS).

#### BIBLIOGRAFIA

1. HESS, N., TESSLER, L. R., DAI, U. y DEUTSCHER, G.: Preparation and patterning of YBaCuO thin films obtained by sequential deposition of CuO<sub>x</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaF<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1987), 8, 698-699.
2. TSAUR, B.-Y., DILORIO, M. S. y STRAUSS, A. J.: Preparation of superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thin films by oxygen annealing of multilayer meta films. *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987), 11, 858-860.
3. QIU, C. X. y SHIH, I.: Y-Ba-Cu-O thin films prepared by a multilayer vacuum method. *Appl. Phys. Lett.*, 52 (1988), 7, 587-589.
4. MIGLUOLO, M., STAMPER, A. K., GREVE, D. W. y SCHLESINGER, T. E.: Single target sputtering of superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films on Si(100). *Appl. Phys. Lett.*, 54 (1989), 9, 859-861.
5. MA, Q. Y., YANG, E. S. y CHANG, CH.-A.: Rapid thermal annealing of YBaCuO thin films deposited on SiO<sub>2</sub> substrates. *J. Appl. Phys.*, 66 (1989), 4, 1.866-1.868.
6. WITANACHCHI, S., PATEL, S., ZHU, Y. Z., KWOK, H. S. y SHAW, D. T.: Flexible stainless steel foil as a substrate for superconducting Y-Ba-Cu-O films. *J. Mater. Res.*, 5 (1990), 4, 717-720.
7. RUSSO, R. E., READE, R. P., McMILLAN, J. M. y OLSEN, B. L.: Metal buffer layers and Y-Ba-Cu-O thin films on Pt and stainless steel using pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 68 (1990), 3, 1.354-1.356.
8. QUERALT, X., VARELA, M., GARCÍA-CUENCA, M. V. y MORENZA, J. L.: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting thin films by sequential evaporation on alumina substrates. *J. of Less-Common Metals*, 164&165 (1990), 430-437.
9. QUERALT, X., VARELA, M., GARCÍA-CUENCA, M. V. y MORENZA, J. L.: Superconducting Y-Ba-Cu-O thin films on Si and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. Proc. Int. Conf. on Adv. Mat. ICAM-91, Symposium A-1 (May 1991) Strasbourg.