

INFLUENCIA DEL VOLTAJE DE POLARIZACION SOBRE LA FORMACIÓN DE LA FASE TETRAGONAL EN PELÍCULAS DELGADAS DE CIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ)

C. Amaya^{1a}, J. Caicedo^{1,2}, G. Bejarano², C. A. Cortés Escobedo³, J. Muñoz-Saldaña³, G. Zambrano¹, P. Prieto¹

¹*Grupo de Películas Delgadas, Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Universidad del Valle, Cali – Colombia.*

²*Laboratorio de Recubrimientos Duros, CDT-ASTIN SENA, Cali – Colombia.*

³*Centro de Investigación y Estudios Avanzados del CINVESTAV-IPN, Querétaro- México.*

(Recibido xx de Ago.2005; Aceptado xx de Nov.2005; Publicado xx de Dic. 2005)

RESUMEN

Con el objetivo de encontrar una aplicación industrial de monocapas de Circonia Estabilizada con Itria (YSZ) como recubrimientos tipo barrera térmica (TBC), películas delgadas de YSZ fueron depositadas sobre silicio (100) y sustratos de acero inoxidable AISI 304 mediante un sistema multi-blanco magnetron sputtering con r.f (13.56 MHz), a partir de un blanco de 8mol.% Y₂O₃-ZrO₂ de alta pureza (99.5%). Para mejorar la adhesión de la monocapa de YSZ al sustrato de acero inoxidable, fue incorporado un gradiente de Al₂O₃. La estructura cristalina fue estudiada como función del voltaje bias del sustrato por difracción de rayos-X (XRD). La influencia del bias sobre la rugosidad y tamaño de grano de las películas depositadas fue determinada por AFM. Los resultados obtenidos por XRD muestran la presencia de picos de difracción (111) y (200) correspondientes a la fase tetragonal de ZrO₂. En este trabajo presentamos la influencia sistemática del voltaje bias sobre la estructura cristalina y la morfología de las películas de YSZ. Los resultados obtenidos por XRD, y AFM indican que cuando el voltaje bias se incrementa de -20 V a -60 V la orientación cristalográfica preferencial de la fase tetragonal de la YSZ cambia de (111) a (200), y el tamaño de grano de las películas depositadas disminuye de (560 ± 5) a (470 ± 5) nm.

Palabras claves: película delgada, barrera térmica, Circonia estabilizada con Itria, r.f. magnetron sputtering.

ABSTRACT

In order to find an industrial application of Yttria Stabilized Zirconia monolayers as thermal barrier coating (TBC), YSZ thin films were deposited onto silicon (100) and AISI 304 stainless steel substrates by r.f (13.56 MHz) multi-target magnetron sputtering from a high purity (99.5%) 8mol.%Y₂O₃-ZrO₂ target. To improve the adhesion of YSZ monolayer to the stainless steel substrate, a buffer layer of Al₂O₃ was incorporated too. Crystal structure was investigated as function of substrate bias by X-ray diffraction (XRD). The influence of the bias voltage on the roughness and grain size of deposited thin films was determined by AFM. XRD results showed the (111) and (200) diffraction peaks, corresponding to the tetragonal phase of ZrO₂. In this work we present the systematic influence of the bias voltage on the crystalline structure, and morphology of the YSZ films. The XRD and AFM results show increasing the bias voltage from -20V to -60V leads to a change in the preferential crystallographic orientation of YSZ tetragonal phase from (111) to (200), as well as a decrease in the average grain size of the films diminishes, from (560± 5) to (470±5) nm.

Key Words: Thin films, Thermal barriers, Yttria Stabilized Zirconia, r.f. magnetron sputtering..

^a e-mail: amayahoy@univalle.edu.co

1. Introducción

Las características excepcionales de la circonia estabilizada con itria ($ZrO_2\text{-}Y_2O_3$) tales como baja conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión y un alto coeficiente de expansión térmica, lo hacen el material comúnmente utilizado para aplicaciones como recubrimiento tipo barrera térmica en la industria aeronáutica ^[1]. La circonia pura es un material que presenta transformaciones polimórficas conforme se incrementa su temperatura presentando tres fases cristalinas a saber: monoclinica ^[2] (RT-1170°C), tetragonal ^[3] (1170-2370°C) y cúbica ^[4] (2370-2680°C). El problema radica en la transformación de tetragonal a monoclinica, la cual va acompañada de un incremento del 3-5% en volumen, lo que genera un agrietamiento en el cuerpo del material disminuyendo sus propiedades mecánicas y limitando sus aplicaciones ingenieriles ^[5]. Sin embargo la adición de Y_2O_3 al interior de la estructura del cristal, estabiliza la fase tetragonal a temperatura ambiente evitando esta transformación, incluso a bajas temperaturas ^[6]. La técnica magnetron sputtering es un método complejo para depositar películas delgadas base circonia, ya que pequeños cambios en los parámetros de deposición implican cambios radicales en la microestructura y propiedades de la película ^[7, 8]. El propósito de este trabajo, es estudiar la influencia del voltaje bias sobre la estructura cristalina, y morfología de películas con un contenido de 8 % mol. Y_2O_3 , crecidas sobre sustratos de silicio (100) y acero AISI 304, con el fin de encontrar una posible aplicación como barrera térmica de este recubrimiento sobre pequeñas piezas.

2. Detalles Experimentales

Películas de 8mol.% $Y_2O_3\text{-}ZrO_2$ (8YSZ) y bicapas $Al_2O_3\text{/}8YSZ$ fueron depositadas en el laboratorio de Recubrimientos Duros del CDT-ASTIN SENA, mediante un sistema multi-blanco magnetron sputtering en r.f (13.56 MHz) en una atmósfera de Ar con una pureza de 99.99% a una potencia de 350 W tal como se muestra en la figura 1.

Se utilizaron como blancos, discos de 4 pulgadas de diámetro de circonia (ZrO_2) dopada con un contenido de 8mol.% itria (Y_2O_3), y aluminio (Al) con una pureza de 99.5%. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de Si (orientación 100) y acero AISI 304 los cuales fueron limpiados por ultrasonido en acetona durante 20 minutos. Antes de la deposición, la cámara fue evacuada, a una presión base de $7,2 \times 10^{-5}$ mbar con el objetivo de reducir los efectos del aire residual. Al interior de la cámara, los sustratos fueron sometidos a una limpieza por plasma durante 15 minutos a un bias de -400V con una potencia de 60W.

Sobre los sustratos de acero, se depositó una capa intermedia consistente en un gradiente composicional de Al utilizando como gas de trabajo oxígeno (pureza 99.99%) cuyo flujo fue incrementado cada 3.5 minutos hasta un tiempo total de 20 minutos. Tanto el gradiente de Al como la película de 8YSZ fueron depositadas a una presión de trabajo de 7×10^{-3} mbar, a una

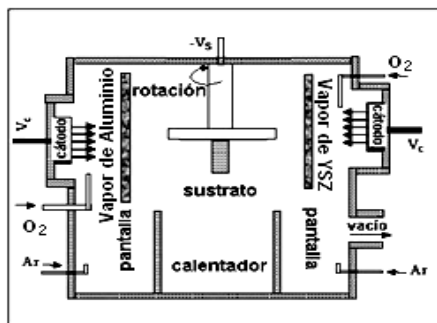


Figura 1. Esquema de la cámara de magnetron sputtering utilizada para la deposición de las películas.

potencia de 350 W, posteriormente el crecimiento de la película de 8YSZ se llevó a cabo a una temperatura constante de 300°C. El voltaje bias fue incrementado de -20V a -60V para evaluar el efecto sobre la estructura cristalina, y morfología de las películas depositadas. La estructura cristalina fue caracterizada por difracción de rayos-X (XRD) utilizando radiación Cu K α con un ángulo de 2 θ en el rango de 20-70°. La rugosidad de superficie y tamaño de grano fueron determinados por AFM (Autoprobe CP Park Scientific Instrument) realizando barridos de 5 x 5 μ m.

3. Resultados y Discusión

El análisis de la morfología para las diferentes películas depositadas sobre silicio (100) fueron estudiadas por AFM. El efecto del bias sobre la rugosidad y al tamaño de grano es reportado en la tabla 1.

Tabla 1. Rugosidad y tamaño de grano de películas depositadas a diferentes voltajes de polarización.

Película	Voltaje Bias (-V)	Rugosidad (nm)	Tamaño de grano (nm)
8YSZ	20	3.2 \pm 0.3	560 \pm 5
	40	3.6 \pm 0.3	490 \pm 4
	60	4.1 \pm 0.3	470 \pm 5

Se observa que la rugosidad aumenta y el tamaño de grano disminuye con el incremento del bias, esto es debido a que películas depositadas a una mayor polarización del sustrato, experimentan un bombardeo iónico más frecuente sobre su superficie^[9]. Este bombardeo determinará el tamaño de los granos que se obtienen por un equilibrio entre la tasa de nucleación y la de crecimiento, ya que si la primera predomina, tendremos una gran cantidad de núcleos que, al crecer, entrarán en contacto con otros núcleos inhibiendo su crecimiento y produciendo un tamaño promedio de grano pequeño^[10] el cual depende de la energía cinética con la cual las especies llegan a la superficie del sustrato y por el aporte de energía térmica resultante del bombardeo iónico^[11].

La figura 2 muestra los patrones XRD de películas de 8mol.% Y₂O₃ depositadas sobre sustratos de acero AISI 304. Estos patrones exhiben picos los cuales fueron identificados como difracciones de los planos con orientaciones (111), (200), (220) y (311) correspondientes a la fase tetragonal de la ZrO₂^[11]. En la figura 2a se presenta el espectro para la película depositada con un bias de -20V donde se observa una fuerte orientación preferencial del pico (111) para 2 θ =29,04° además de la presencia de picos muy claros en 2 θ =34,44° orientación (200) y en 2 θ =49,06° orientación (220). En el espectro de la figura 2c para la película crecida con un bias de -60V, se observa una fuerte orientación preferencial del pico (200) para 2 θ =34,48°. De acuerdo con el análisis cristalográfico, se encontró una relación entre el incremento del bias del sustrato y su efecto sobre la orientación cristalográfica de las películas, observado en un cambio en la intensidad del pico (200) con relación al pico (111) así como un desplazamiento correspondiente de los demás picos con el aumento del bias, que puede relacionarse con la variación en los parámetros de red debido a las tensiones internas por el bombardeo iónico al que son sometidas las películas durante la deposición.

4. Conclusiones

La orientación cristalográfica de las películas presentó una fuerte dependencia con el aumento del voltaje bias aplicado durante el crecimiento entre -20 y -60 voltios, evidenciado en un cambio de la orientación preferencial (111) a la (200).

La rugosidad y el tamaño de grano de las muestras presentaron la tendencia usual de películas crecidas bajo un bias, cuyos valores si bien son mayores a los reportados en trabajos previos, permiten obtener películas en el rango nanométrico accediendo a posibles mejoras tanto en propiedades mecánicas como térmicas.

La inclusión de un gradiente composicional de Al_2O_3 como recubrimiento de unión entre la capa cerámica y el metal base mejora la adherencia de la película permitiendo depositarla sobre sustratos de acero AISI 304 de producción nacional.

5. Agradecimientos.

Este trabajo es apoyado por el CDT ASTIN SENA Regional Valle y el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) Colombia. Además se contó con la colaboración del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) unidad Querétaro-México.

REFERENCIAS

- [1] C.G. Levi, Current Opinion in Solid State & Materials Science, vol. 8, pp 77-91, (2004).
- [2] A. Lubig, Ch.Buchal, D. Gugg, Thin Solid Films vol. 217, pp. 125-128 (1992).
- [3] J.S. Kim, H.A. Marzouk, P.J. Reucroft, Thin Solid Films vol. 254, pp 33, (1995).
- [4] R. Guinebretiere, B. Soulestin, A. Dager, Thin Solid Films vol. 319, pp 197, (1998).
- [5] Massimo Tommasi. "Thermal Barrier Coatings for Aeronautic Engines Turbine Blades". Universita` Degli Studi di Lecce C.D.L Ingegneria dei Materiali. (2001).
- [6] R. W. Cahn, et. al., Mater. Sci. & Technol. vol. 11, pp 101-104 (1994).
- [7] M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, Chap. 5, pp. 222-233 (1991).
- [8] M. Bolouz, A. Bolouz, A. Giani, A. Boyer, Thin Solid Films vol. 323, pp.85-92, (1998).
- [9] B. Edenhofer, "Physical and metallurgical aspects of ionitriding, Heat Treatment of Metals", vol 59-67 pp. 23-28 (1974).
- [10] R. Pascual, M.Sayer. et al., J. Appl. Phys., vol. 79. pp. 493 (1996).
- [11] P. Patsalas, C. Charitidis, and S. Logothetidis, Surf. Coat. Technol. vol.125, pp 335 (2000).

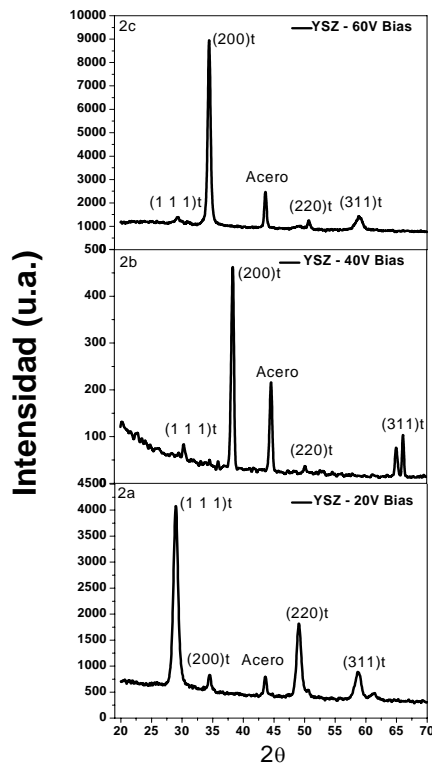


Figura 2. Espectros XRD para películas crecidas con un voltaje bias de a)-20V, b)-40V y c)-60V.