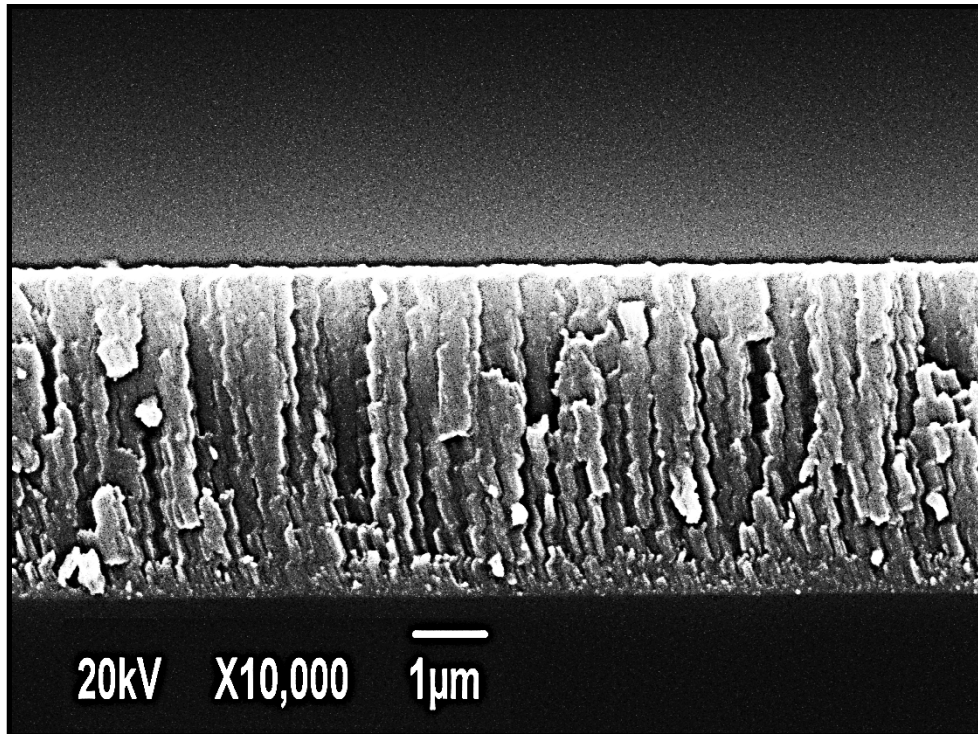


EFECTO DEL ANGULO OBLICUO DE VAPOR SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS TIPO BARRERA TÉRMICA DE CIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ) OBTENIDOS POR PULVERIZACION CATODICA





**EFFECTO DEL ANGULO OBLICUO DE VAPOR SOBRE EL
COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS TIPO BARRERA TÉRMICA DE
CIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ) OBTENIDOS POR
PULVERIZACION CATÓDICA**

CESAR ANDRES AMAYA HOYOS Ms.C



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA ACADEMICO DE INGENIERIA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2017



**EFFECTO DEL ANGULO OBLICUO DE VAPOR SOBRE EL
COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS TIPO BARRERA TÉRMICA DE
CIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ) OBTENIDOS POR
PULVERIZACION CATÓDICA .**

CESAR ANDRES AMAYA HOYOS Ms.C

Trabajo doctoral presentado como requisito parcial
para optar al título de Doctor en ingenierías con énfasis en Materiales

Director

GUSTAVO ADOLFO ZAMBRANO
Ph.D
Universidad del Valle.

Co- Director
JULIO CESAR CAICEDO
Ph.D
Universidad del Valle.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA ACADEMICO DE DOCTORADO EN INGENIERIA
CON ENFASIS EN MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2017



Portada: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) de la sección transversal, que muestra la microestructura de crecimiento tipo zig-zag de un recubrimiento de YSZ, obtenido mediante depósito a ángulo oblicuo.

DEDICATORIA

A mis padres Gloria Marina Hoyos y Cesar Augusto Amaya por su apoyo incondicional, sus esfuerzos, sacrificios y comprensión fundamentales para culminar esta etapa de mi vida.

A mi tía Martha Cecilia Amaya Ph.D (q.e.p.d), por demostrarme que mantener la convicción y perseverancia, siempre te llevará por el sendero de la verdad y la felicidad.

A Diana Castañeda por ser mi amiga, mi compañera, mi apoyo y mi amor.

A los miembros de mi familia quienes siempre estuvieron pendientes y que de una u otra forma acompañaron el desarrollo de este trabajo.

A los buenos amigos, por sus gratos momentos en el transcurrir de estos años.



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Gustavo Zambrano por darme la oportunidad de ser su estudiante, formarme y enseñarme el valor de ser un director con una gran dedicación, rigurosidad en el método y apoyo en la dirección de este trabajo.

Al Dr. Julio Cesar Caicedo por llevarme al Grupo de Películas Delgadas, brindarme su amistad, apoyo, gestión y perseverancia como co-director en el desarrollo de este trabajo doctoral.

Al Dr. Pedro Prieto y a la Dra. María Elena Gómez por creer en este proyecto y brindarme la oportunidad de aprender, trabajar y crecer como profesional en el Grupo de Películas Delgadas.

Al Dr. William Aperador Chaparro de la Universidad Militar Nueva Granada, por sus importantes aportes en el estudio realizado por XRD.

Al Dr. Luis Ángel Yate del Centro de Investigación Cooperativa en biomateriales - CIC BIOMAGUNE en San Sebastián España, por su colaboración en las medidas de XPS y AFM.

Al Dr. Luis Alfredo Rodríguez González del Centre D'élaboration de Matériaux et d'études structurales - CEMES – CNRS: Toulouse – Francia, por su significativa colaboración e interés en las medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

Al magister Irvin Jadway Castro Navas del plan de ingeniería de materiales por su colaboración en la obtención de las micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Al profesor John Jairo Prías Barragán Ms.C, de la Universidad del Quindío por su interés y dedicación en la determinación de los valores de conductividad térmica mediante la técnica de platos calientes.

A la ingeniera Aura Elvira Narváez, subdirectora del Centro ASTIN, por toda la colaboración, comprensión y apoyo logístico que me brindo para culminar



este trabajo doctoral, de igual manera a todos los compañeros del ASTIN por su apoyo y amistad.

A todos los miembros del Grupo de Películas, que de una u otra forma hicieron posible este trabajo.

“El científico no busca un resultado inmediato. No espera que sus ideas sean fácilmente aceptadas. Su deber es sentar las bases para los que vendrán, señalar el camino”.

Nikola Tesla



NOTA DE APROBACIÓN

El trabajo de investigación titulado: *“EFECTO DEL ANGULO OBLICUO DE VAPOR SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS TIPO BARRERA TÉRMICA DE CIRCONIA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ) OBTENIDOS POR PULVERIZACION CATÓDICA”*, presentado por: el Magister. Cesar Andrés Amaya Hoyos, para optar al título de Doctor en Ingeniería énfasis en Ingeniería de Materiales, fue revisado por el jurado y calificado como:

Firma del Evaluador

Firma del Evaluador

Firma del Evaluador

Firma del Director

Firma del Co-Director

Santiago de Cali, Diciembre de 2017

RESUMEN

La circonia estabilizada con itria $ZrO_2-Y_2O_3$ (YSZ¹) es un material utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades físicas y químicas relevantes, ya que este tipo de óxido cerámico es un buen conductor del ion oxígeno, posee un alto coeficiente de expansión térmica combinado con una baja conductividad y una alta estabilidad química, lo que lo convierte en el material más comúnmente utilizado como recubrimiento de barrera térmica. La búsqueda de métodos para incrementar su potencial aislante sin detrimento de sus ventajas como recubrimiento, fueron determinantes para proponer como alternativa ante esta necesidad, la modificación de la microestructura de crecimiento de este tipo de recubrimientos, puesto que una forma efectiva de disminuir el valor de la conductividad térmica es incrementar los centros de dispersión de fonones al interior del material.

La motivación de la presente tesis doctoral, fue explotar el gran potencial de recubrimientos de YSZ, aprovechando el grado de control superior que ofrece la técnica magnetron sputtering, sumado al efecto que tiene el ángulo incidente de vapor, sobre la microestructura del recubrimiento obtenido y su influencia sobre las propiedades del material, con el fin de ampliar el conocimiento acerca del comportamiento de estos sistemas a baja dimensionalidad.

En este sentido, los recubrimientos de circonia estabilizada con itria (YSZ) utilizados en este trabajo doctoral, fueron crecidos por la técnica r.f (13.56 MHz) magnetron sputtering, a partir de un blanco estequiométrico de 8mol% $Y_2O_3-ZrO_2$ de 99.9% de pureza con una densidad de potencia de $5.09W/cm^2$ en atmosfera de gas argón (Ar) a una temperatura aproximada de $150^\circ C$ sobre substratos de silicio (100) y vidrio tipo pyrex, aplicando un voltaje de polarización del substrato de -20V.

Con el objetivo de generar un ángulo oblicuo de vapor con la normal a la superficie del substrato, fue diseñado, construido y adaptado un dispositivo mecánico al sistema de

¹ Del acrónimo en inglés: Yttria Stabalized Zirconia.

depósito, el cual permitió variar la posición del sustrato durante el crecimiento del recubrimiento.

Para este estudio, el ángulo de deposición (α) nominal propuesto fue de 45° con respecto al flujo incidente de vapor. El periodo (n) fue definido como la unidad de repetición compuesta por dos capas, cada una con diferente orientación de crecimiento (α_1 y α_2), para posteriormente (n) ser incrementado ($n = 1, 2, 10, 30, 50$ y 70) permitiendo la formación de una microestructura columnar tipo *zig-zag* al interior del recubrimiento.

La influencia de (n) sobre las fases presentes en las muestras, composición química y enlaces fueron estudiadas por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS); morfología y estructura fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM respectivamente), así como su topografía por microscopía de fuerza atómica (AFM). Finalmente mediante la técnica de platos calientes fue posible determinar la influencia de la microestructura *zig-zag* sobre la conductividad térmica de los recubrimientos de YSZ obtenidos. Mediante esta técnica, fue posible demostrar que para diferentes unidades de repetición de (n) la conductividad térmica (κ) de los recubrimientos de YSZ disminuyó de $0.742\text{W/m}\cdot\text{K}$ a $0.064\text{W/m}\cdot\text{K}$, permitiendo establecer la influencia directa de la microestructura tipo *zig-zag* sobre el valor de (κ) y por lo tanto mejorando el potencial aislante del recubrimiento de YSZ.

ABSTRACT

Yttria stabilized zirconia ZrO_2 - Y_2O_3 (YSZ) is a material used in several technological applications due to its relevant physical and chemical properties, since this type of ceramic oxide is a good oxygen ion conductor, has a high thermal expansion coefficient combined with a low conductivity and high chemical stability, which makes it the most commonly used material as thermal barrier coating. The search for methods to increase its insulating potential without detriment of its advantages as a coating, were decisive to propose as an alternative to this need, the growth microstructure modification of this kind of coatings, because an effective way to reduce thermal conductivity value is to increase the phonon scattering centers inside the material.

The motivation of the present doctoral thesis, was to exploit the great potential of YSZ coatings, taking advantage of the superior control degree which offers the magnetron sputtering technique, added to the vapor incident angle effect has on the coating microstructure obtained and its influence on the properties of the material, in order to expand the knowledge about the behavior of these systems at low dimensionality.

In this purport, yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings used in this doctoral work, were grown by the rf (13.56 MHz) magnetron sputtering technique, from a stoichiometric target of 8mol% Y_2O_3 - ZrO_2 of 99.9% purity with a power density of $5.09W/cm^2$ in an atmosphere of argon (Ar) gas at a temperature of $150^\circ C$ approximately, on substrates of silicon (100) and pyrex glass, applying a substrate polarization voltage of -20V.

In order to generate an oblique angle of vapor with the normal to the substrate surface, a mechanical device was designed, built and adapted to the deposit system, which allowed modify the position of the substrate during the coating growth.

For this study, the nominal deposition angle proposed (α) was 45° with respect to the incident vapor flow. The period (n) was defined as the repetition unit composed of two

layers, each with different growth orientation (α_1 and α_2), to subsequently (n) be increased (n = 1, 2, 10, 30, 50 and 70) allowing the formation of a zig-zag columnar microstructure inside the coating.

The influence of (n) on the phases present in the samples, chemical composition and bonds were studied by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); morphology and structure were characterized by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM respectively), as well as their surface morphology by atomic force microscopy (AFM). Finally, using the hot plate technique, it was possible to determine the influence of the zig-zag microstructure on the thermal conductivity of YSZ coatings obtained. Using this technique, it was possible to demonstrate that for different units of repetition of (n) the thermal conductivity of YSZ coatings (κ) decreased from 0.742 W/m•K to 0.064 W/m•K, allowing to establish the direct influence of the zig-zag microstructure on the value of (κ) and therefore improving the insulating potential of YSZ coating.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1	1	
INTRODUCCIÓN.....	1	
Referencias	8	
Capítulo 2.	10	
RECUBRIMIENTOS DE BARRERA TÉRMICA (TBC)	10	
2.1 Introducción.	10	
2.2 Historia.....	11	
2.3 Sistema TBC.	14	
2.4 Materiales.....	16	
2.5 Óxido De Circonio (ZrO_2).....	20	
2.5.1 Polimorfismo de la Circonia.	22	
2.5.2 Endurecimiento por transformación de fase en cerámicos base circonia.	25	
2.5.3 Estabilización por Y_2O_3	29	
Referencias	37	
Capítulo 3.	40	
TRANSPORTE TÉRMICO EN ZrO_2	40	
3.1 Introducción	40	
3.2 Conductividad térmica en recubrimientos base YSZ.....	40	
3.3 Métodos para Reducir la Conductividad Térmica.	48	
Referencias	60	
Capítulo 4	61	
TÉCNICA DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS	61	
4.1 Introducción	61	
4.2 Técnica de deposición física en fase de vapor PVD	62	
4.2.1 Descargas luminiscentes d.c.....	63	
4.2.2 Descargas luminiscentes r.f.....	65	
4.2.3 Especies presentes en la descarga.	66	
4.2.4 Procesos de colisión en el plasma de una descarga.....	67	
4.2.5 Proceso de pulverización catódica (sputtering).....	69	

4.2.6	Proceso de pulverización catódica asistida por campos magnéticos (magnetron sputtering).....	71
4.2.6.1	Consideraciones teóricas para la técnica magnetron sputtering	71
4.2.7	Proceso de pulverización catódica (sputtering reactivo).....	74
4.3	Criterios de selección.....	75
4.3.1	Pureza del blanco.....	75
4.3.2	Tasas de deposición.....	75
4.3.3	Estequiometría y propiedades	75
4.4	Ventajas y desventajas de la tecnología PVD	76
4.4.1	Ventajas.....	76
4.4.2	Desventajas.....	76
	Referencias	77
Capítulo 5	78	
	MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS Y PELÍCULAS DELGADAS.....	78
5.1	Introducción	78
5.2	Modelo atómico de nucleación y crecimiento.....	78
5.3	Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie	79
5.4	Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie	80
5.5	Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie	81
5.6	Nucleación y crecimiento de la capa.....	81
5.7	Diagrama de zonas para recubrimientos obtenidos por técnicas PVD.....	83
5.8	Adherencia.....	88
5.9	Modelos de zona para recubrimientos obtenidos por evaporación y pulverización.....	89
5.9.1	Modelo de zonas para películas metálicas evaporadas.....	91
5.9.2	Estructura de grano columnar.....	93
5.10	Morfología de poros en recubrimientos YSZ.....	94
5.10.1	Depósito de recubrimientos en ángulo oblicuo.....	99
	Referencias	106
Capítulo 6.	107	
	DISPOSITIVO PARA DEPÓSITO EN ÁNGULO OBLICUO.....	107
6.1	Introducción	107

6.2 Consideraciones generales.....	107
6.3 Manipulación del sustrato.....	112
6.4 Diseño del dispositivo.....	114
6.5 Pruebas preliminares.....	119
6.5.1 Posicionamiento del sustrato.....	122
Referencias.....	125
Capítulo 7	126
MÉTODO EXPERIMENTAL.....	126
7.1 Introducción.....	126
7.2 Detalles experimentales del método de depósito de los recubrimientos.....	127
7.3. Técnicas de caracterización.....	130
7.3.1 Caracterización estructural.....	130
7.3.1.1. Difracción de Rayos X.....	130
7.3.1.2 Caracterización de composición química y enlace.....	133
7.3.2.1. Espectroscopía de fotoelectrones por bombardeo con rayos-X (XPS).....	133
7.3.3. Caracterización morfológica y microestructural.....	135
7.3.3.1. Microscopía de fuerza atómica - AFM (<i>atomic force microscopy</i>)...	135
7.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido SEM (<i>scanning electron microscopy</i>).....	136
7.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión TEM (<i>transmission electron microscopy</i>).....	138
7.3.4. Determinación de la conductividad térmica.....	142
7.3.4.1 Método de platos calientes.....	142
Referencias.....	144
Capítulo 8	145
ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	145
8.1 Introducción.....	145
8.2 Difracción de Rayos X.....	146
8.3 Análisis por espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X (XPS).....	150
8.4 Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM).....	155
8.5 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido – (SEM).....	157
8.6 Análisis de microscopía electrónica de transmisión – (TEM).....	162
8.7 Simulación Cristalográfica - Software CaRine Crystallography 3.1.....	166

8.8 Medidas de conductividad térmica por técnica de platos calientes.....	171
8.9 Correlación de resultados obtenidos.	175
Referencias.....	179
Capítulo 9	180
CONCLUSIONES.....	180
Capítulo 10	181
PRODUCTOS DE NUEVO CONOCIMIENTO	181
10.1 Ponencias.....	181
10.2 Publicaciones.....	181
10.3 Participación en tesis y trabajos de grado.	182
10.4 Patente de Invención. Co-patent 14-185631	182
Capítulo 11	185
Perspectivas	185

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 2.

Figura 2. 1. Aumento en la temperatura operacional del motor vs. Desarrollo de los materiales en un motor de turbina. ^[5]	12
Figura 2. 2. Resultado de 2500 h de vuelo a baja altitud sobre el mar, sobre un álabe de turbina con y sin recubrimiento de NiAl. ^[4]	13
Figura 2. 3. Esquema ilustrativo de un sistema TBC depositado sobre un álabe de turbina.	15
Figura 2. 4. Gráfica de conductividad térmica vs. coeficiente de expansión térmica ^[11]	19
Figura 2. 5. Elementos principales de un sistema de barrera térmica y sus requerimientos.	20
Figura 2. 6. Representación de los tres polimorfismos de la circonia.	23
Figura 2. 7. Diagrama esquemático del defecto de Griffith en un cerámico ^[16]	26
Figura 2. 8. Aumento de tenacidad de fractura por transformación de fase en la circonia. 28	
Figura 2. 9. Formación de vacancias de O ²⁻ al interior de la red de ZrO ₂ por dopado con Y ₂ O ₃	33
Figura 2. 10. Diagrama de fases sistema ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ ^[46]	35

CAPITULO 3.

Figura 3. 1. Representación esquemática de las vibraciones en la red como respuesta al incremento en la energía térmica ^[2]	41
Figura 3. 2. Mecanismos principales de transferencia de calor en materiales en bloque ^[2]	42
Figura 3. 3. Procesos de interacción. (a) dispersión de ondas por defectos puntuales, (b) reflexión de ondas por bordes de grano e interfaces ^[4]	44
Figura 3. 4. Conductividad térmica vs. Temperatura para varios materiales que usualmente exhiben baja conductividad térmica ^[8]	45
Figura 3. 5. Esquema representativo de bordes de grano bajo un flujo de calor en un material policristalino ^[7, 9]	46
Figura 3. 6. Valores de Conductividad térmica de películas delgadas de YSZ como una función del tamaño de grano ^[11]	47
Figura 3. 7. Materiales candidatos a TBC teniendo en cuenta su mínima conductividad térmica ^[7]	49
Figura 3. 8. Resumen comparativo de valores de conductividad térmica reportados en la literatura para una variedad de materiales base circonia ^[4]	51
Figura 3. 9. Comparación del ciclo de vida para materiales TBC ^[4]	52
Figura 3. 10. Valores de conductividad térmica de películas delgadas de YSZ como una función del tamaño de grano ^[11]	53
Figura 3. 11. Medidas de conductividad térmica para: a) Multicapas [Al ₂ O ₃ \YSZ] _n EB-PVD y b) Multicapas [YSZ\SiO ₂] _n Ion Beam PVD ^[13,14]	55

Figura 3. 12. Modelo de 2 zonas propuesto por Nicholls que muestra el incremento de κ con el espesor del recubrimiento ^[15]	56
Figura 3. 13. Diagrama esquemático (a) típica microestructura columnar y (b) microestructura columnar modificada con múltiples interfaces ^[6]	57
Figura 3. 14. Conductividad Térmica a 1.316°C de EB-PVD 8YSZ método “shuttering” 10 capas ^[6]	58
Figura 3. 15. Micrografía SEM en sección transversal película delgada YSZ con 20 capas generadas con un voltaje de polarización del substrato entre 0 y -50V ^[16]	59

CAPITULO 4.

Figura 4. 1. Descarga asociada a la tensión entre electrodos en función de la corriente entre electrodos ^[3]	64
Figura 4. 2. Regiones luminosas en una descarga luminiscente ^[3]	65
Figura 4. 3. Distribución de carga y potenciales en una descarga luminiscente continua ^[3]	67
Figura 4. 4. Interacciones atómicas en el proceso de pulverización catódica ^[6]	69
Figura 4. 5. Esquema del proceso de pulverización catódica ^[6]	70
Figura 4. 6. Esquema de un magnetrón planar ^[6]	71
Figura 4. 7. Efecto de \vec{E} y \vec{B} en el movimiento de un electrón. Trayectoria lineal del electrón cuando $\vec{E} \parallel \vec{B}$ ($\theta = 0$) ^[3]	72
Figura 4. 8. Efecto de \vec{E} y \vec{B} en el movimiento de un electrón. Orbita helicoidal del electrón con paso constante. Cuando $\vec{B} \neq 0$, $\vec{E} = 0$, ($\theta \neq 0$) ^[3]	72
Figura 4. 9. Efecto de \vec{E} y \vec{B} en el movimiento de un electrón. Orbita helicoidal del electrón con paso variable. Cuando $\vec{E} // \vec{B}$ ($\theta \neq 0$) ^[3]	73
Figura 4. 10. Campo aplicado y movimiento de electrones en un magnetrón Planar ^[7]	74

CAPITULO 5.

Figura 5. 1. Etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas mediante técnicas de fase vapor ^[2]	79
Figura 5. 2. Esquema de las etapas iniciales de la llegada de átomos a una superficie y de los procesos de adsorción-desorción y difusión simultánea en la superficie ^[2]	81
Figura 5. 3. Modelos nucleación (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber y (c) modelo mixto de Stranski-Krastanov ^[2]	82
Figura 5. 4. Representación esquemática de la influencia de la temperatura del substrato y la presión de Argón en la estructura de películas delgadas ^[3]	84
Figura 5. 5. Características estructurales de capas delgadas de Al depositadas por evaporación térmica a condiciones de vacío altas (a), a baja (b), media, alta (d) y muy altos niveles de contaminación con oxígeno ^[3]	87
Figura 5. 6. Diferentes tipos de interface que se pueden generar por un continuo bombardeo iónico antes y durante la deposición ^[1]	88
Figura 5. 7. Representación esquemática mostrando la superposición entre los procesos físicos que establecen las zonas estructurales ^[5]	90

Figura 5. 8. (a) variación del tamaño de grano máximo y mínimo con la temperatura del sustrato para 10 diferentes metales evaporados. (b) modelo de zonas para películas metálicas evaporadas ^[6]	92
Figura 5. 9. Representación esquemática de macro, micro y nano-columnas de películas amorfas de Ge obtenidas por sputtering ^[8]	94
Figura 5. 10. Ilustración esquemática de la morfología de poros de A) YSZ depositada por plasma spray mostrando los poros alineados paralelos a la superficie del sustrato y B) recubrimiento YSZ depositado por EBPVD con poros alargados y alineados perpendicular a la superficie del sustrato ^[12]	95
Figura 5. 11. Efecto de la fracción volumen de poros y morfología sobre la conductividad térmica de un material dado. En A) reducción de la conductividad térmica experimentalmente determinada para recubrimientos obtenidos por PS con un incremento en la cantidad de poros. En B) Reducción en la conductividad térmica calculada para un material con grietas elongadas con diferentes orientaciones con respecto al flujo principal de calor ^[12]	97
Figura 5. 12. Diagrama de flujo que muestra los diferentes métodos utilizados en búsqueda de disminuir la conductividad térmica (κ) en recubrimientos YSZ obtenidos por técnicas PVD y su derivación hacia el concepto de depósito en ángulo oblicuo.	99
Figura 5. 13. Micrografía electrónica de una película de Al de $2\mu\text{m}$ de espesor. El inserto superior muestra la geometría de deposición ^[7]	101
Figura 5. 14. Simulación por computadora de microestructura de películas de Ni durante la deposición a diferentes tiempos, para temperaturas del sustrato de (a) 350K y (b) 420K. El ángulo de deposición de vapor α es 45° ^[20]	102
Figura 5. 15. a) Montaje experimental para deposición de ángulo oblicuo. b) El flujo F de vapor puede descomponerse en dos componentes diferentes F_{\perp} es el flujo perpendicular al sustrato, F_{\parallel} es el flujo paralelo al sustrato ^[20]	103
Figura 5. 16. Efecto de sombreado durante deposito en ángulo oblicuo.a) Nucleación inicial para formar centros de sombreado. b) Estructuras columnares formadas debidas al efecto de sombreado y c) SEM transversal de películas de Si depositadas a diferentes ángulos de incidencia α ^[21]	104
Figura 5. 17. Ilustración esquemática como la llegada de átomos en un ángulo oblicuo con respecto al plano del sustrato es alterada por la presencia de asperezas superficiales. Nótese que el pico de la aspereza es una zona favorecida para la llegada de átomos procedentes del blanco. ^[22]	105

CAPITULO 6.

Figura 6. 1. Cuando la OAD es desarrollada sobre un sustrato de baja rugosidad, el flujo de vapor inicial nuclea aleatoriamente sobre el sustrato, generando por ende una distribución aleatoria de columnas ^[5]	108
Figura 6. 2. Depósito a ángulo oblicuo con un ángulo $\alpha = 85^\circ$. La dirección de crecimiento de las columnas “ <i>sigue</i> ” el flujo de vapor proveniente de la fuente ^[10]	110
Figura 6. 3. Vista esquemática de la definición del ángulo α en un montaje comúnmente empleado en la técnica magnetron sputtering.....	112
Figura 6. 4. Vista esquemática en corte de la cámara de vacío y la ubicación del eje que transmite movimiento de rotación al sustrato.....	113

Figura 6. 5. Posición del porta-substrato con respecto al flujo de material evaporado: a) sin movimiento y b) movimiento hacia la derecha. Se puede observar que debido al diseño que tiene, el porta-substrato se ubica en una zona alejada del flujo de vapor proveniente de la fuente.	114
Figura 6. 6. Vista lateral del dispositivo diseñado indicando sus principales componentes.	116
Figura 6. 7. Modelado en 3D del dispositivo diseñado. Se observa el amarre del eje 2 mediante el acople de la varilla roscada a la lámina superior lo que proporciona una mayor estabilidad durante el movimiento del porta-substrato.	117
Figura 6. 8. Esquema ilustrativo del dispositivo al interior de la cámara de vacío indicando el arreglo que permite la aplicación de un voltaje polarizador al substrato (<i>voltaje bias</i>).	118
Figura 6. 9. Vista superior del dispositivo donde se muestra como el movimiento de los engranajes se transmite al porta-substrato y el cambio en el ángulo α con respecto al flujo de material evaporado.	119
Figura 6. 10. Fotografía del dispositivo construido y ubicado al interior de la cámara de vacío en el equipo magnetron sputtering.	120
Figura 6. 11. Fotografía del dispositivo al interior de la cámara de vacío durante la aplicación en plasma de argón a un voltaje de polarización de -200V en r.f. ...	121
Figura 6. 12. Posiciones del portasustrato y micrografías SEM en sección transversal de recubrimientos YSZ para las posiciones: a) α_0 , b) α_1 y c) α_2	123
Figura 6. 13. Combinación de las posiciones α_1 y α_2 para un mismo tiempo de depósito, micrografía SEM en sección transversal de recubrimiento YSZ con microestructura tipo zig-zag y definición de unidad de repetición (periodo) para $n = 1$	124

CAPITULO 7.

Figura 7. 1. Planta semi-industrial de recubrimientos duros del CDT ASTIN SENA.	128
Figura 7. 2. Esquema de un difractor de rayos X ^[1]	130
Figura 7. 3. Representación esquemática de la ley de Bragg para la difracción de rayos-X generada por los planos cristalográficos de una red cristalina.	132
Figura 7. 4. Esquema del principio de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica (a) ^[6] y fotografía del AFM en las instalaciones de CICbiomaGUNE (b).	136
Figura 7. 5. Esquema del principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM): (a) representación esquemática del SEM, (b) fotografía del SEM (<i>JEOL JSM-6490LV</i>) ubicado en la Universidad del Valle.	138
Figura 7. 6. Esquema del principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) ^[9]	141
Figura 7. 7. Montaje experimental para la determinación de la conductividad térmica ^[10]	142

CAPITULO 8.

Figura 8. 1. Patrones de difracción de rayos X para YSZ. a) $\alpha = 0^\circ$, b) $n=1$, c) $n=2$, d) $n=10$, e) $n=30$, f) $n=50$ y g) $n=70$	148
Figura 8. 2. Patrones DRX en vista tipo galería para YSZ desde $n = 1$ hasta $n = 70$	148

Figura 8. 3. Espectros XPS completos para los valores de n : (a) 30, (b) 50, (c) 70.....	151
Figura 8. 4. Espectros XPS de alta resolución para el recubrimiento crecido con un valor de $n = 30$: (a) señal del O1s, (b) señal del Zr3d, (c) señal del Y3d. (d) porcentajes de Zr, Y y O respectivamente, despreciando la contaminación por carbono (estequiometría: $Zr_{35.2}Y_{1.9}O_{62.9}$).....	152
Figura 8. 5. Espectros XPS de alta resolución para el recubrimiento crecido con un valor de $n=50$: (a) señal del O1s, (b) señal del Zr3d, (c) señal del Y3d. (d) porcentajes de Zr, Y y O respectivamente, despreciando la contaminación por carbono (estequiometría: $Zr_{35.4}Y_{2.1}O_{62.5}$).....	153
Figura 8. 6. Espectros XPS de alta resolución para el recubrimiento crecido con un valor de $n=70$: (a) señal del O1s, (b) señal del Zr3d, (c) señal del Y3d. (d) porcentajes de Zr, Y y O respectivamente, despreciando la contaminación por carbono (estequiometría: $Zr_{35.3}Y_{2.1}O_{62.6}$).....	154
Figura 8. 7. Efecto de la variación de n sobre la composición de los recubrimientos YSZ.....	155
Figura 8. 8. Imágenes de AFM de la estructura zig-zag: (a) $n = 30$, resolución: $1 \mu m$ b) $n = 30$, resolución: $200 nm$ c) $n = 50$, resolución: $1 \mu m$ d) $n = 50$, resolución: $200 nm$ e) barrido en sección transversal sobre patrón zig-zag; resolución: $300nm$ f) barrido transversal sobre los patrón del zig-zag, resolución: $140 nm$	156
Figura 8. 9. Imágenes SEM en sección transversal de recubrimientos de YSZ depositados sobre substratos de silicio con microestructura zig-zag a) $n = 1$, b) $n = 2$, c) $n = 10$, d) $n = 30$, y e) , f) detalles de las nano-columnas obtenidas.	159
Figura 8. 10. Imágenes SEM on-top de recubrimientos de YSZ depositados a ángulo oblicuo: a) $n = 10$, resolución: $1 \mu m$ b) $n = 10$, resolución: $0.5 \mu m$ c) $n = 30$, resolución: $1 \mu m$ d) $n = 30$, resolución: $0.5 \mu m$ e) $n = 50$, resolución: $1 \mu m$ f) $n = 50$, resolución: $0.5 \mu m$ g) $n = 70$, resolución: $1 \mu m$, h) $n = 70$, resolución: $0.5 \mu m$	161
Figura 8. 11. Imágenes tomadas por SEM del proceso de pulido por FIB (<i>Focus Ion Beam</i>) para a) $n=1$ y b) $n=10$	162
Figura 8. 12. Micrografías TEM del recubrimiento YSZ con estructura zig-zag: a) Imagen TEM a baja magnificación de estructura zig-zag para $n = 10$ b) imagen HRTEM para $n = 10$ en el límite c) SAED para la imagen general $n = 10$ d) SAED para la zona señalada en (b)	165
Figura 8. 13. Imágenes de HRTEM: para $\alpha = + 45^\circ$ (a) imagen en alta resolución (capa gruesa), y (b) difracción de la dirección de crecimiento de zig-zag SAED. Para $\alpha = - 45^\circ$ (c) imagen en alta resolución (capa delgada) y (d) difracción de la dirección de crecimiento de zig-zag SAED.	166
Figura 8. 14. Simulación de la molécula de YSZ obtenida por el software <i>CaRIne Crystallography 3.1</i> : (a) Átomos: Zr, Y, O y vacancia de O y (b) Celda unitaria YSZ c) Cristal YSZ.....	167
Figura 8. 15. Estructuras cristalográficas obtenidas por simulación computacional empleando el software <i>CaRIne Crystallography 3.1</i> : (a) óxido de itrio y (b) óxido de circonio.	168
Figura 8. 16. Espectros del compuesto YSZ: a) obtenido experimentalmente para $n=30$, b) obtenido por simulación computacional.....	169
Figura 8. 17. Modelación zig –zag YSZ con $n=10$: a) Simulación en 2D, b) Simulación 3D con una rotación de 20° en sentido horario en el eje z.....	170

Figura 8. 18. Curvas Temperatura vs. tiempo para recubrimientos de YSZ depositados sobre vidrio para: a) $\alpha = 0$; b) α_1 , c) α_2 y para $n = 1, 2, 10, 30, 50$ y 70 figuras d) a la i) respectivamente.	173
Figura 8. 19. Comportamiento de la conductividad térmica de todos los recubrimientos de YSZ, variando el ángulo α y el período n	174
Figura 8. 20. Ilustración esquemática de (a) microestructura y porosidad de recubrimientos PVD con crecimiento normal al sustrato y (b) influencia de la microestructura “zig-zag” sobre la conductividad térmica del recubrimiento de YSZ.	177

LISTA DE TABLAS

CAPITULO 2.

Tabla 2. 1. Materiales TBC y sus características ^[8]	18
Tabla 2. 2. Datos cristalográficos para las tres fases principales de la circonia ^[22, 34]	24
Tabla 2. 3. Valores típicos de la tenacidad de fractura (K_{IC}) de diversos cerámicos y vidrios. ^[37]	29
Tabla 2. 4. Propiedades periódicas y estructura cristalina de los compuestos ZrO_2 - Y_2O_3 ..	31
Tabla 2. 5. Propiedades circonia estabilizada con itria.....	34

CAPITULO 5.

Tabla 5. 1. Estructuras de zona en recubrimientos obtenidos por evaporación y sputtering.	91
---	----

CAPITULO 7.

Tabla 7. 1. Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición de las películas de circonia estabilizada con itria (YSZ).....	129
--	-----

CAPITULO 8.

Tabla 8. 1. Rugosidad superficial del recubrimiento YSZ en función de los números de repetición n de la estructura "en zig-zag".	157
Tabla 8. 2. Valores de espesores de recubrimientos de YSZ a diferentes valores de n	171

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Los óxidos cerámicos son los materiales preferidos para aplicaciones a alta temperatura, varios de los cuales son empleados como refractarios, sin embargo las características excepcionales de la circonia estabilizada con itria $ZrO_2-Y_2O_3$ (YSZ²) tales como baja conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión y a la erosión y un alto coeficiente de expansión térmica (comparado con otros cerámicos) lo hacen el material comúnmente utilizado para aplicaciones como recubrimiento de barrera térmica (TBC³) en la industria aeronáutica ^[1]. La circonia pura es un material que presenta transformaciones polimórficas tipo desplazamiento de la celda unidad conforme se incrementa su temperatura exhibiendo tres fases cristalinas a saber: monoclinica ^[2] (RT-1170°C), tetragonal ^[3] (1170-2370°C) y cúbica ^[4] (2370-2680°C). Sin embargo, la adición de Y_2O_3 al interior de la estructura del cristal, estabiliza la fase tetragonal a temperatura ambiente evitando la transformación a monoclinica, incluso a bajas temperaturas ^[5, 6].

El rápido progreso en la síntesis y procesamiento de materiales con estructura nanométrica ha creado una demanda por un mayor entendimiento científico del transporte térmico en artefactos a nanoescala, nanoestructuras individuales y materiales nanoestructurados. Dentro de este grupo encontramos las multicapas y las superredes las cuales son películas que contienen capas de dos materiales diferentes apilados uno encima del otro. En multicapas las películas pueden ser amorfas ó policristalinas, mientras que en las superredes las películas son monocristalinas ^[7]. Existen varios estudios sobre el transporte térmico en multicapas, y la conclusión general es que el valor de conductividad térmica de recubrimientos nanoestructurados está fuertemente influenciado por la estructura cristalina, la concentración de defectos al interior de la red, la microestructura y la porosidad, en donde la inclusión de interfaces en este tipo de sistemas permite generar una resistencia

² Del acrónimo en inglés: Yttria Stabalized Zirconia.

³ Del acrónimo en inglés: Thermal Barrier Coatings.

mayor a la transferencia de calor ^[8]. La tendencia hacia la miniaturización en todos los campos de la ingeniería junto con la viabilidad tecnológica de poder acceder a las propiedades que ofrecen los materiales nanoestructurados ha generado un creciente interés científico por sistemas a baja dimensionalidad y sus aplicaciones.

Una de las más importantes propiedades de la YSZ, para evaluar su potencial desempeño como aislante térmico es la conductividad térmica (κ), la cual está directamente relacionada con la caída de temperatura entre la superficie del recubrimiento y el sustrato, en este sentido, κ puede ser considerada como uno de los principales parámetros de diseño para TBC, y está relacionada con características del material tales como densidad, difusividad térmica y calor específico. Los TBC en general son caracterizados por una alta porosidad, y la forma, cantidad y orientación de los poros con respecto al flujo principal de calor tienen un fuerte efecto sobre la conductividad térmica ^[9], en general, la presencia de porosidad tiene un significativo efecto sobre la disminución de esta propiedad de transporte en un sólido ^[10]. Los poros principalmente disminuyen el área de la sección efectiva a través de la cual el calor puede ser transportado por fonones, y de esta manera la reducción en la κ no solo depende de la fracción volumen de poros sino también de su relación de aspecto y distribución ^[10]. Esto puede ser explicado desde la teoría de conductividad térmica por fonones, en donde la conductividad está limitada por la dispersión intrínseca del fonón ^[11]. En este sentido, dependiendo de la técnica de deposición adoptada, es posible esperar una microestructura completamente diferente y por tanto, marcadas diferencias en las propiedades de transporte en el recubrimiento.

A nivel industrial, una variedad de técnicas han sido utilizadas para depositar recubrimientos de YSZ, entre las que se incluyen *Air Plasma Spray (APS)* ^[12], *Electron Beam- Physical Vapor Deposition (EB-PVD)* ^[13], y procesos de *sol-gel* ^[14]. Por APS, el recubrimiento exhibe una red de microgrietas en dos dimensiones; una orientada perpendicular al recubrimiento, lo cual es el resultado de las diferencias de enfriamiento entre las partículas incidentes, y una segunda red orientada paralela a la superficie del recubrimiento que corresponde a un pobre contacto entre las gotas. Es esta orientación paralela de las gotas la cual hace particularmente efectiva la reducción en la conductividad

térmica en un recubrimiento por APS, puesto que las interfaces formadas por estas grietas están orientadas perpendicularmente al flujo principal de calor. Para el caso de recubrimientos obtenidos por PVD⁴, la reducción en la conductividad térmica es el reflejo de un comportamiento microestructural diferente. Es su fina porosidad intracolumnar e intercolumnar la causante de la reducción en la conductividad térmica sobre la presentada por el material en bloque. Este comportamiento microestructural es menos efectivo que su contraparte, puesto que esta distribución está generalmente alineada perpendicular a la superficie del recubrimiento, y por lo tanto paralela a la dirección del flujo principal de calor^[13]. Es claro que en ambos casos la conductividad térmica presenta una disminución significativa. Sin embargo los recubrimientos obtenidos por APS, van en detrimento del acabado superficial, la tolerancia ante los esfuerzos y la resistencia a la erosión. Recubrimientos cerámicos con una microestructura de grano columnar como los obtenidos por PVD, si bien tienen un valor de conductividad térmica mayor, presentan un aumento en la tolerancia lateral que les permite asimilar los cambios dimensionales que experimenta el sustrato metálico cuando es sometido a cambios abruptos de temperatura; por tanto, el desafío y hacia donde apunta la investigación es en encontrar métodos que permitan obtener recubrimientos por PVD con valores de conductividad térmica cercanos a los encontrados por APS.

En un material como la circonia y sus aleaciones los cuales son aislantes eléctricos, los electrones no toman parte en la conductividad térmica total del sistema. Así la conducción en la circonia es por vibraciones de la red ó por radiación. La contribución a la conductividad térmica por vibraciones de la red, está influenciada por el calor específico, la densidad, la velocidad y el camino libre medio del fonón; con estas consideraciones, los métodos explorados con el fin de disminuir el valor de la conductividad térmica en la YSZ se basan fundamentalmente en tres caminos los cuales son: *i)* acortar el camino libre medio del fonón, *ii)* aminorar la velocidad de los portadores de calor y *iii)* disminuir la densidad del material, cuyo objetivo común es generar centros de dispersión de estos portadores de calor al interior del material^[15].

⁴ Del acrónimo en inglés: Physical Vapor Deposition.

En este sentido, diversas aproximaciones al problema han sido abordadas, la mayoría de los resultados presentados en la literatura son acerca del co-dopaje de YSZ, el cual consiste en itrio más otros dos cationes, uno de radio iónico pequeño como Yb ó Sc y otro de radio iónico grande como Sm, Nd, y Gd ^[15, 16]. Los resultados demostraron una disminución en el valor de κ , debido a la generación de clusters de defectos que contribuyen a la dispersión de fonones, sin embargo, reducciones de similar magnitud fueron reportadas en un estudio paralelo sobre sistemas co-dopados de 7YSZ con Gd ^[15]. La variación de la microestructura de recubrimientos por PVD, surge como una opción en la búsqueda de menores valores de conductividad térmica, en donde diversos autores han planteado la disminución de tamaño de grano ^[17], sistemas de multicapas YSZ/Al₂O₃ ^[18] y métodos interrumpidos de depósito ^[19] con el fin de generar interfaces y por ende aumentar la cantidad y eficiencia de los centros de dispersión de fonones. A través de estas investigaciones, se logra identificar que la microestructura, forma, distribución y orientación de los poros presentes en el recubrimiento juegan un papel importante en la reducción del valor de κ , por lo cual estos estarán determinados por la técnica PVD seleccionada para la obtención del recubrimiento de YSZ.

Dentro de los procesos de deposición física de vapor, la técnica *magnetron sputtering* es un proceso versátil que permite un control mayor de los parámetros de depósito, permitiendo acceder a nivel de investigación a propiedades del material de manera sistemática, la cual permite obtener recubrimientos de YSZ con espesores en el rango entre 2 – 3 μm . Cuando es comparado con las técnicas tradicionales para aplicaciones comerciales tales como APS y EB-PVD, estos espesores son bastante delgados, sin embargo, la técnica magnetron sputtering permite la obtención de recubrimientos de YSZ que presentan excelente resistencia a la corrosión combinado con unas buenas propiedades de aislamiento térmico ^[20, 21].

La estructura típica columnar de recubrimientos depositados por PVD es ampliamente influenciada por entre otros parámetros, la presión, temperatura, espesor y el voltaje polarizador del sustrato ^[22-24]. Otro importante parámetro experimental utilizado para modificar las propiedades del recubrimiento es la dirección del ángulo incidente de vapor

de las especies depositadas con respecto a la superficie del sustrato. La mayoría de los recubrimientos depositados por técnicas de deposición física de vapor utilizan una dirección normal del flujo de vapor produciendo un crecimiento columnar normal al sustrato. Recubrimientos “*moldeados a medida*”, depositados a ángulo oblicuo inicialmente fueron reportados en 1959 [25] y posteriormente por otros autores [25-28] en donde comúnmente este tipo de variación en la forma de depositar se le conoce como deposición en ángulo oblicuo ó *GLAD*⁵ por sus siglas en inglés. La técnica GLAD, es una manera original de modificar algunas propiedades físicas y químicas de películas delgadas y recubrimientos, puesto que una amplia variedad de morfologías a “*medida*” puede ser logradas solo con el cambio en la dirección del flujo de partículas incidentes, lo cual resulta en un cambio en la orientación de crecimiento cristalográfica, así como en la densidad del material. Este tipo de estructuras es obtenida, mediante la variación del ángulo entre el flujo de material evaporado y la superficie del sustrato. Cabe anotar, que la microestructura de los recubrimientos sintetizados mediante técnicas de depósito direccional como las técnicas PVD, pueden entonces seguir la orientación del flujo de material evaporado desde la fuente.

Varios estudios han sido desarrollados para dilucidar la influencia de la microestructura de recubrimientos PVD depositados bajo la técnica GLAD, sobre la morfología y estructura [29, 30] de diferentes materiales, así como sobre sus propiedades mecánicas [31], eléctricas [30] y ópticas [32, 33]. La YSZ además de ser el material más utilizado como recubrimiento de barrera térmica [34], es empleado en algunas aplicaciones en electrónica, como en transistores eléctricos de doble capa combinado con óxido de grafeno [35]. Por otra parte, previamente Hass y colaboradores [13] desarrollaron un estudio con un TBC depositado por la técnica *electron beam direct vapor deposition (EB-DVD)*, posicionando el sustrato inclinado con respecto al flujo de vapor, para obtener una marcada microestructura con poros en *zig-zag* los cuales reducen significativamente la conductividad térmica.

⁵ Del acrónimo en inglés: Glancing Angle Deposition.

Por consiguiente, este trabajo doctoral presenta la obtención de recubrimientos de YSZ depositados mediante la técnica magnetron sputtering en radiofrecuencia (r.f) bajo un ángulo oblicuo del flujo de vapor, con respecto a la normal de la superficie del sustrato. Para este estudio, el ángulo de deposición nominal fue fijado a 45° con respecto al flujo incidente de vapor, y la influencia del cambio en el ángulo de deposición sobre la microestructura, morfología y correspondientemente sobre la conductividad térmica de los recubrimientos de YSZ fueron estudiados. Las fases presentes en las muestras, composición química y enlaces fueron estudiadas por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS); morfología y estructura fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM respectivamente), así como su topografía por microscopía de fuerza atómica (AFM). Finalmente mediante la técnica de platos calientes fue posible determinar la influencia de la microestructura *zig-zag* sobre la conductividad térmica de los recubrimientos de YSZ obtenidos.

El capítulo 2 es una revisión de los recubrimientos tipo barrera térmica base ZrO_2 , el cual se enfoca en la historia de desarrollo de este tipo de recubrimientos, sus componentes principales, materiales empleados y las características de la circonia estabilizada con itria como material comúnmente utilizado para estas aplicaciones. Este es seguido por el capítulo 3, el cual es una revisión de los métodos empleados para la reducción de la conductividad térmica en este tipo de recubrimientos, a su vez en el capítulo 4, se abordará lo concerniente a la técnica de deposición física de vapor, enfocándonos en la variable magnetron sputtering. Dado que se pretende modificar la microestructura de crecimiento de los recubrimientos empleando depósito a ángulo oblicuo, sus conceptos principales son tratados en el capítulo 5, el cual se enlaza seguidamente con las principales consideraciones de tipo teórico y técnico involucradas en el diseño y fabricación del dispositivo para depósito en ángulo oblicuo a lo largo del capítulo 6.

Las técnicas de caracterización empleadas para el estudio estructural, químico, topográfico, morfológico y térmico de los recubrimientos obtenidos es abordado en el capítulo 7. Estos resultados, su discusión, correlación y conclusiones son presentados en el capítulo 8 y 9 respectivamente. A partir de esta información, se presenta en el capítulo 10 la transferencia

del conocimiento a través de las ponencias, publicaciones y aportes a trabajos de maestría y pregrado relacionados, así como el reconocimiento mediante la patente de invención otorgada, finalizando con algunas perspectivas de trabajo a futuro en el capítulo 11.

Referencias

- [1] G. Levi Carlos , 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 (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, P. Haasen, E. J. Kramer. "Structure and Properties of Ceramics"- Materials Science and Technology Vol. 11.VCH Publishers, (1994).
- [7] Leon I. Maissel. "Handbook of Thin Film Technology".McGraw Hill, 1970.
- [8] David G. Cahill et al. "Nanoscale thermal transport", J. Appl. Phys., Vol. 93, Number 2, 793-818,15, January 2003.
- [9] Paolo Scardi, Mateo Leoni, Federico Cernuschi, Angelamaria Figari, Microstructure and heat transfer phenomena in ceramic thermal barrier coatings, J. Am. Ceram. Soc. 84 (4) (2001) 827.
- [10] Jang Byung-Koog, Hideaki Matsubara, Thermophysical properties of EB-PVD coatings and sintered ceramics of 4 mol% Y2O3-stabilized zirconia, J. Alloys Compd. 419 (2006) 243.
- [11] P.G. Klemens, in: R.P. Tye (Ed.), Thermal Conductivity, vol. 1, Academic Press, London, UK, 1969.
- [12] P. Scardi, L. Lutterotti, Surf. Coat. Technol. 61 (1993) 52.
- [13] D.D. Hass, A.J. Slifka, H.N.G. Wadley, Acta Mater. 49 (2001) 973.
- [14] A. Meher, H. Klumper-Westkamp, F. Hoffmann, P. Mayr, Thin Solid Films 308 (1997) 673.
- [15] J.R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Jhonstone. Surf. Coat. Technol. 151- 152, (2002) 383-391.
- [16] Zhu D, Miller RA., Ceram Eng Sci Proc 2002; 23:457-68.
- [17] G.Soyez, J.A. Eastman, L.J.Thompson, G.R. Bai, Appl. Phys. Lett.,77, No 8, 1155-1157 (2000).
- [18] Kyongjun An, Kakkaveri S. Ravichandran, Rollie E. Dutton, J. Am. Ceram. Soc., 82 [2] 399-406 (1999)
- [19] J.R.Nicholls,K.J.Lawson, A.Johnstone, D.S. Rickerby, Mater.Sci. Forum 369-372 (2001) 595.
- [20] C. Amaya, W. Aperador, J.C. Caicedo, F.J. Espinoza-Beltrán, J. Muñoz-Saldaña, G. Zambrano, P. Prieto, Corros. Sci. 51 (2009) 2994.
- [21] C. Amaya, J. C. Caicedo, J. M. Yáñez-Limón, R. A. Vargas, G. Zambrano, M. E. Gómez, and P. Prieto, Mater. Chem. Phys. 136, 917 (2012).
- [22] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 11, 666 (1974).
- [23] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, J. Vac. Sci. Technol. A 2, 500 (1984).
- [24] L. Hultman, W. D. Munz, J. Musil, S. Kadlec, I. Petrov, J. Vac. Sci. Technol., A 9, 434 (1991).
- [25] T. G. Knorr and R. W. Hoffman, Phys. Rev. 113, 1039 (1959).
- [25] J. M. Nieuwenhuizen and H. B. Haanstra, Philips Tech. Rev. 27, 87 (1966).

- [26] K. Robbie, J. C. Sit, and M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 1115 (1998).
- [27] M. Malac and R. Egerton, *J. Vac. Sci. Technol., A* 19, 158 (2001).
- [28] A. Lakhtakia and R. Messier, *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics* (Society of Photo Optical, SPIE Press, Bellingham, WA, USA, 2005).
- [29] J. Takadom, J. Lintymer, J. Gavaille, and N. Martin, *J. Phys. IV France* 123, 137 (2005).
- [30] J. Lintymer, J. Gavaille, N. Martin, and J. Takadom, *Surf. Coat. Technol.* 174–175, 316 (2003).
- [31] D. Stender, N. Schœuble, A. Weidenkaff, A. Montagne, R. Ghisleni, J. Michler, C. W. Schneider, A. Wokaun, and T. Lippert, *APL Mater.* 3(1), 016104 (2015).
- [32] T. Motohiro and Y. Taga, *Appl. Opt.* 28, 2466 (1989).
- [33] K. Robbie, M. J. Brett, and A. Lakhtakia, *Nature* 384, 616 (1996).
- [34] F. Fanicchia, D. Axinte, J. Kell, R. McIntyre, G. Brewster, *Surf. Coat. Technol.* 315, 546 (2017).
- [35] T. Tsuchiya, K. Terabe, and M. Aono, *Adv. Mater.* 26, 1087 (2014).

Capítulo 2.

RECUBRIMIENTOS DE BARRERA TÉRMICA (TBC)

2.1 Introducción.

Antes de introducirnos en la tecnología de los recubrimientos de barrera térmica, debemos familiarizarnos con el concepto de que es un recubrimiento y cuál es su función. Posteriormente veremos algo de historia acerca de este tipo de recubrimientos, de que se compone un sistema TBC⁶, sus ventajas, los materiales empleados, y las técnicas de deposición más utilizadas haciendo una comparación en cuanto a la relación microestructura-propiedades y por último los resultados más relevantes en cuanto a estos sistemas.

¿Qué es un Recubrimiento?

Un recubrimiento consiste en depositar sobre la superficie de una herramienta, pieza ó componente, un segundo material cuyas propiedades físicas y químicas permiten mejorar sus propiedades y por tanto su desempeño en servicio. La naturaleza del material del recubrimiento puede ser distinta y/ó similar a la del material base sobre el cual es depositado, permitiendo conservar las bondades de este, junto con las ventajas que ofrecen los materiales que comprenden estos recubrimientos. Estos recubrimientos abarcan varias clases de sólidos que incluyen los óxidos cerámicos (e.g., Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂), materiales covalentes (e.g., TiC, TiN, WC) y aleaciones metálicas (e.g., CoCrAlY, NiAl, NiCrBSi). Todos ellos se caracterizan por una dureza considerablemente alta, puntos de fusión muy elevados, y resistencia al ataque químico; atributos que han permitido su uso en aplicaciones críticas donde una ó más de estas propiedades es requerida. Las respectivas categorías de recubrimientos duros, térmicos y protectores indican las funciones para las cuales ellos son depositados. ^[1]

⁶ Del acrónimo en inglés: Thermal Barrier Coatings.

¿Para qué sirve un Recubrimiento?

Un recubrimiento tiene la finalidad de mejorar ciertas propiedades superficiales del material sobre el cual es depositado, como por ejemplo la resistencia al desgaste de toda herramienta de corte, pieza o matriz de conformado, la resistencia a la corrosión de componentes utilizados en la industria farmacéutica, de alimentos y petroquímica, en el caso de los materiales poliméricos los lentes de policarbonato recubiertos con películas muy delgadas de SiO_2 las cuales actúan como capa protectora contra el rayado, recubrimientos con propiedades ópticas depositados al interior de las farolas de los automóviles que permiten una mayor luminiscencia, e incluso en aplicaciones de tipo decorativo y en la biomedicina. Debido a que la tecnología de los recubrimientos permite la mejora *superficial* de ciertas propiedades, logra abaratar costos en cuanto al aumento de la vida útil de las piezas, lo que conlleva a un ahorro por paradas no programadas durante el proceso productivo, e incluso abre la posibilidad de reemplazar el material base (herramienta, y/o componente), por uno que implique menores costos pero con propiedades similares, como es el caso de la posibilidad de utilizar aceros nacionales recubiertos con superredes de TiN/ZrN como alternativa ante los aceros importados de mayor costo. [2]

2.2 Historia.

Los recubrimientos de barrera térmica deben poseer propiedades tales como: baja conductividad térmica, alto coeficiente de expansión térmica, resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión a altas temperaturas y buena resistencia al choque térmico. Su función es aislar los componentes de las partes que se encuentran en la trayectoria del flujo principal de calor en un motor de turbina de gas, logrando que la temperatura del metal sea más baja disminuyendo los gradientes térmicos que se presentan al interior de la pieza. Como resultado tendremos una mejora en el desempeño, un tiempo de vida útil del componente más largo, diseños más simplificados y, en algunos casos, la substitución por substratos metálicos menos costosos [3].

La historia de los TBC's se remonta a inicio de la década de los 40's en cuya época no se tenía mucha confianza en el vuelo de un avión impulsado por un motor a reacción, ya que los materiales empleados en las partes del motor, no podían sobrevivir más allá de unos pocos cientos de horas a las temperaturas de operación. Para 1950 los primeros aviones de combate a reacción cruzaban los cielos de Corea, los siguieron en la década de 1960 los aviones comerciales, y a finales de 1980 el mercado de la aviación comercial dio alcance al militar, y aunque esto se debe a varios factores, es claro que el desarrollo de los materiales que componen el motor jugaron un papel importante. En los primeros años la búsqueda por mayores temperaturas fue dominada por el desarrollo de materiales y métodos de procesamiento. La aparición de superaleaciones al inicio de la década de los 50's, mejoras considerables en las tecnologías de fundición y en 1960 el sistema de refrigeración para los álabes de turbina permitieron incrementar la temperatura de operación ^[4] como podemos apreciar en la figura 2.1.

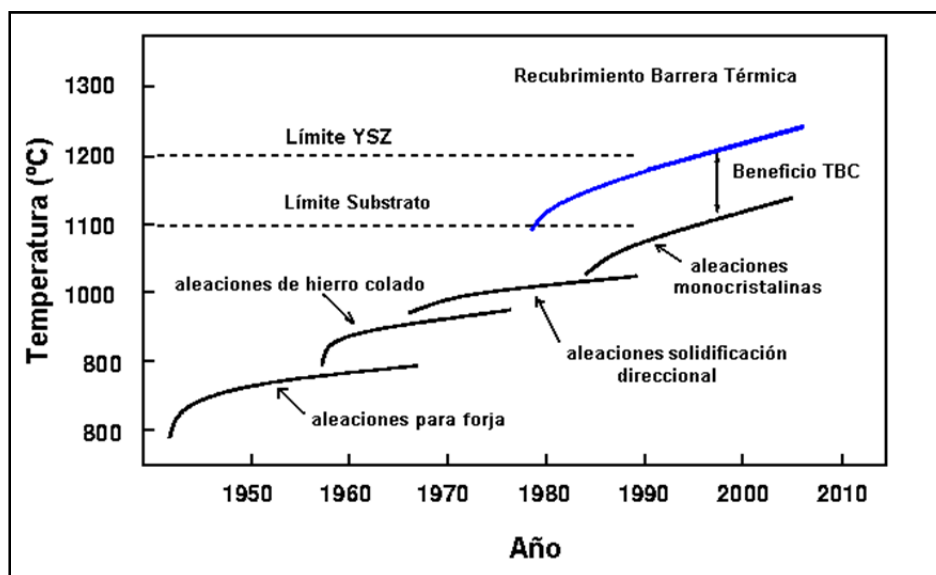


Figura 2. 1. Aumento en la temperatura operacional del motor vs. Desarrollo de los materiales en un motor de turbina. ^[5]

Actualmente las preocupaciones ambientales y económicas siguen manteniendo la carrera por operar motores a temperaturas mayores, con lo cual se mejora la eficiencia termodinámica y se reduce la emisión de contaminantes. Con las temperaturas de operación

actuales, los álabes sufren de oxidación acelerada y dependiendo del ambiente, de corrosión en caliente, como es ilustrado en la figura 2.2:

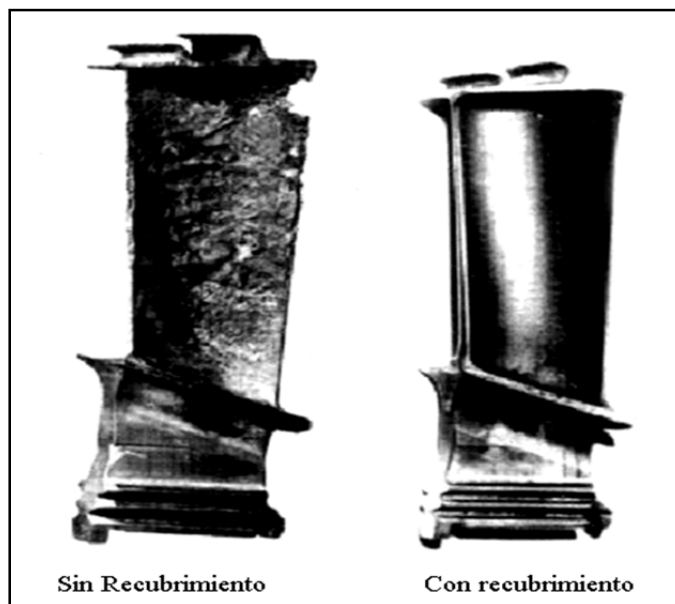


Figura 2. 2. Resultado de 2500 h de vuelo a baja altitud sobre el mar, sobre un álabe de turbina con y sin recubrimiento de NiAl.^[4]

Para disminuir este tipo de deterioro sobre las piezas metálicas, se optó por sistemas de recubrimientos, los cuales han permitido un incremento en la temperatura del gas de hasta 110°C. Todo el desarrollo previo de las aleaciones fue encaminado al mejoramiento de las propiedades mecánicas permitiendo temperaturas del componente más altas. Sin embargo, los bajos contenidos de cromo y aluminio hacen que estos materiales no tengan la resistencia intrínseca necesaria a la oxidación y corrosión requerida para una operación durante largo tiempo, asociada con el funcionamiento de una turbina de gas. De acuerdo con esto, y con el fin de mejorar la eficiencia en los ciclos, deben aplicarse recubrimientos a los componentes de turbina para aumentar la resistencia a la oxidación/corrosión, aplicando capas cerámicas aislantes para disminuir la temperatura de las partes más calientes ^[6, 7]. Uno de los primeros propósitos de los recubrimientos (p.e. Al, Pt-Al, MCrAlY) fue mitigar la pobre resistencia a la oxidación de la aleación base. Posteriormente un segundo tipo de recubrimiento sería depositado sobre las partes expuestas a altas temperaturas conocidos como barreras térmicas (TBC). Los primeros recubrimientos para aplicaciones aeroespaciales eran esmaltes cerámicos y capas de circonia estabilizada con calcio

depositadas sobre la boquilla de escape de un avión-cohete tripulado en los sesenta, el cual se cree que fue el primer uso de TBC's en vuelos tripulados ^[8].

La importancia en el desarrollo de los TBC radica en la tendencia hacia un aumento continuo de la temperatura del gas en los motores a reacción, con el objetivo de obtener mejoras en potencia y consumo de combustible, las cuales están alcanzando valores cercanos al 90% del punto de fusión de las superaleaciones base níquel (INCONEL), las cuales deben contar con un sistema de protección que les permita operar a estas condiciones sin comprometer su estabilidad estructural en servicio.

2.3 Sistema TBC.

La selección de materiales para un sistema TBC está limitada por algunos requisitos básicos: (1) un alto punto de fusión, (2) no presentar transformaciones de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura de operación, (3) conductividad térmica baja, (4) ser químicamente inerte, (5) poseer una expansión térmica similar al substrato metálico, y (6) tener una buena adherencia al metal base. El número de materiales que pueden utilizarse como TBC's es muy limitado, solo unos pocos cumplen con estos requisitos ^[8]. Son cuatro los constituyentes principales de un sistema térmico de protección: (i) el TBC, (ii) el substrato de superaleación (aleaciones base níquel), (iii) un recubrimiento de unión con alto contenido de aluminio (BC⁷) entre el substrato metálico y el TBC, y (iv) un óxido térmicamente crecido (TGO⁸), predominantemente alúmina que se forma entre el TBC y el BC. El TBC es el aislante, el TGO sobre el BC provee la protección contra la oxidación y la aleación soporta las cargas estructurales ^[9].

El TGO es un producto de reacción que se forma por la oxidación selectiva a altas temperaturas del oxígeno con el aluminio. Ya que el TBC es transparente a este elemento, la reacción toma lugar durante la operación del motor. Este TGO se compone principalmente de la fase α -Al₂O₃ que es muy expansivo, llegando a alcanzar espesores hasta de 5 μ m, en la interfase del TBC y el BC, por lo cual es la causa principal de falla

⁷ Del acrónimo en inglés: Bond Coat.

⁸ Del acrónimo en inglés: Thermally Grown Oxide.

catastrófica del recubrimiento por pérdida de adhesión de la capa cerámica superior, dejando expuesto el sustrato metálico a los gases de combustión.

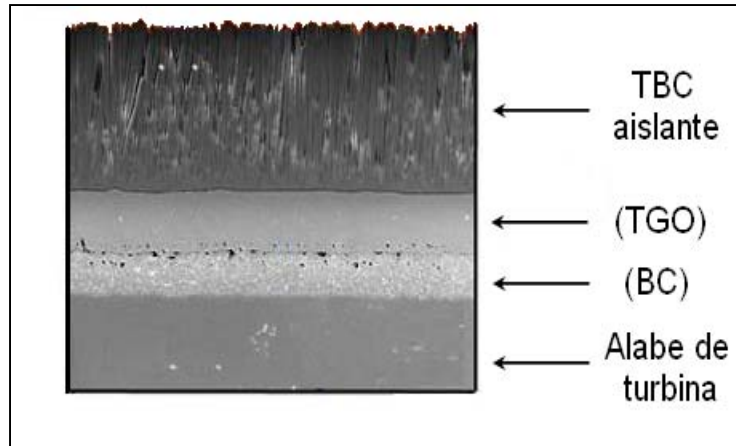


Figura 2. 3. Esquema ilustrativo de un sistema TBC depositado sobre un álabe de turbina.

Cuando un material se calienta lentamente, se expande de manera uniforme sin crearle un esfuerzo residual. Sin embargo, si se evita que se mueva el material, podrían no suceder los cambios dimensionales y en su lugar se desarrollarán esfuerzos. Estos esfuerzos térmicos están relacionados con el coeficiente de expansión térmica α , el módulo de elasticidad E del material y con el cambio ΔT de temperatura.

$$\sigma_{\text{térmico}} = \alpha E \Delta T \quad (2.1)$$

En el caso de un material recubierto, los cambios de temperatura generan diferentes cantidades de contracciones ó de expansiones. Esta disparidad provoca esfuerzos térmicos que pueden causar que la capa cerámica falle. Por tanto con el fin de permitir mayores variaciones en temperatura se puede seleccionar un cerámico con un coeficiente de expansión térmica más elevado ^[16]. Teniendo en cuenta estos esfuerzos, la falla en estos componentes puede originarse de dos maneras ^[15]:

- Choque térmico: cuando la fractura ocurre durante la aplicación abrupta de un esfuerzo térmico,
- Fatiga térmica: cuando la falla ocurre debido a la aplicación repetida de esfuerzos térmicos de importancia menor.

La fatiga térmica está asociada a cualquier componente de los turborreactores que esté sometido a cargas térmicas de tipo cíclico y es la falla más común en álabes de turbina. El calentamiento y enfriamiento sucesivos de una pieza conduce casi siempre a una distribución no uniforme de la temperatura, que origina la aparición de grietas la cual constituye el mecanismo por donde se libera la energía acumulada en el proceso. En este sentido las capas de YSZ proveen una barrera entre los gases calientes generados en la cámara de combustión y las partes metálicas, que fallarían a altas temperaturas, permitiendo que los gradientes ΔT generados sean menos abruptos disminuyendo el riesgo de falla ^[10].

2.4 Materiales

Mientras la función principal del TBC es como barrera térmica, el ambiente extremadamente agresivo en el cual debe funcionar, demanda que deba enfrentar otras funciones. En particular, ya sea como resultado de una operación normal ó como consecuencia de paradas inesperadas, para resistir las tensiones producto de las expansiones térmicas asociadas con calentamientos y enfriamientos, los recubrimientos deben ser capaces de soportar grandes esfuerzos sin fallas.

Esta "tolerancia a los esfuerzos" es típicamente conferida a través de la incorporación de porosidad en la microestructura, por ejemplo, depositando el recubrimiento por deposición física en fase vapor por haz de electrones ó rociado térmico. Un requerimiento del material es que no experimente transformaciones de fase en ciclos entre la temperatura ambiente y la de operación. Tales transformaciones de fase son usualmente acompañadas por cambios en volumen que disminuyen las propiedades mecánicas del recubrimiento, y por tanto, su capacidad de resistir ciclos térmicos repetidos.

Materiales para TBC deben tener una alta resistencia a la fractura y a la deformación. Para motores a reacción, los recubrimientos deben ser capaces de resistir altas temperaturas durante un tiempo prolongado en una atmósfera oxidante. Otro requisito quizá menos obvio es que el material del recubrimiento sea termodinámicamente compatible con el óxido

formado por la oxidación del recubrimiento de unión (BC). De hecho, la elección de superaleaciones base Ni para aplicaciones en turbinas está basada en su capacidad para formar Al_2O_3 de lento crecimiento, bajo condiciones oxidantes típicas de operación (la Al_2O_3 tiene la más baja difusividad al oxígeno entre los óxidos comunes). Esto sugiere que la compatibilidad con la Al_2O_3 sea una limitante adicional en la búsqueda de nuevos materiales TBC; aunque es posible abordar esto con un recubrimiento de dos capas, una capa interna compatible con alúmina, y una capa externa capaz de prolongar la exposición a altas temperaturas y que sólo necesite ser compatible con la capa subyacente ^[17].

La 7-8YSZ es el material más ampliamente estudiado y usado como TBC porque proporciona el mejor desempeño en aplicaciones a alta temperatura como motores diesel y turbinas de gas. Mayores contenidos de Y ofrecen una mejora en el potencial aislante ^[18, 19], sin embargo se ha observado en recientes medidas que por encima de un 8mol.% Y_2O_3 no se presenta una mejora en el potencial aislante del recubrimiento ^[20].

Recubrimientos de YSZ han probado ser los más resistentes contra la corrosión de Na_2SO_4 y V_2O_5 que los recubrimientos de ZrO_2 estabilizados por CeO_2 , CaO y MgO , los cuales también han sido estudiados ^[21]. La mayor desventaja de la YSZ es el límite de la temperatura de operación (<1473 K) para tiempos de operación prolongados. A temperaturas más altas, ocurren transformaciones de fase de cúbica/tetragonal a monoclinica (m), conduciendo a la formación de grietas en el recubrimiento. Estas capas poseen una alta concentración de vacancias del ión oxígeno, lo cual a altas temperaturas permite su transporte y la oxidación del BC, en la interfase TBC/BC, conocida como la formación del óxido térmicamente crecido (TGO) sobre la superficie del BC.

Esto conlleva a la escamación del cerámico y por tanto al modo de falla predominante en el recubrimiento. Este problema se ha superado en cierto punto proporcionando un BC resistente a la oxidación tales como alúmina y mullita. Impurezas de silicio (tan bajas como 1 wt.%) en recubrimientos YSZ tienen un fuerte efecto perjudicial sobre el tiempo de vida durante ciclos térmicos. El silicio en los límites de grano conduce a cambios en el tamaño y forma de los granos y puede disolver la Y_2O_3 de la YSZ en estas regiones generando una desestabilización localizada. También puede causar superplasticidad en ZrO_2 policristalina,

incrementos dramáticos en tasas de sinterización, y disminuciones en la conductividad eléctrica. Sin embargo, este material tiene una conductividad del oxígeno mucho más baja que la YSZ y una capa delgada de este óxido sobre la superficie del BC como barrera de difusión, podría mejorar la resistencia a la oxidación del TBC ^[8]. En la tabla 2.1 se presentan diversas características de materiales utilizados en recubrimientos de barrera térmica.

Tabla 2. 1. Materiales TBC y sus características ^[8].

Materiales	Ventajas	Desventajas
7-8YSZ	(1) alto coeficiente de expansión térmica (2) baja conductividad térmica (3) alta resistencia al choque térmico	(1) sinterización por encima de 1473K (2) transformación de fase (<1443K) (3) corrosión (4) transparente al oxígeno
Alúmina	(1) alta resistencia a la corrosión (2) alta dureza (3) no es transparente al oxígeno	(1) transformación de fase (1273K) (2) alta conductividad térmica (3) bajo coeficiente de expansión térmica

La YSZ posee un coeficiente de expansión térmica α relativamente alto de $10-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (en comparación con otros cerámicos) y una conductividad térmica κ cerca de 2.3 W/(m.K) a 1000°C , para un material denso ^[9], como podemos apreciar en la figura 2.4. Esto reduce la diferencia entre los coeficientes de expansión entre el cerámico y el metal sobre el cual es depositado.

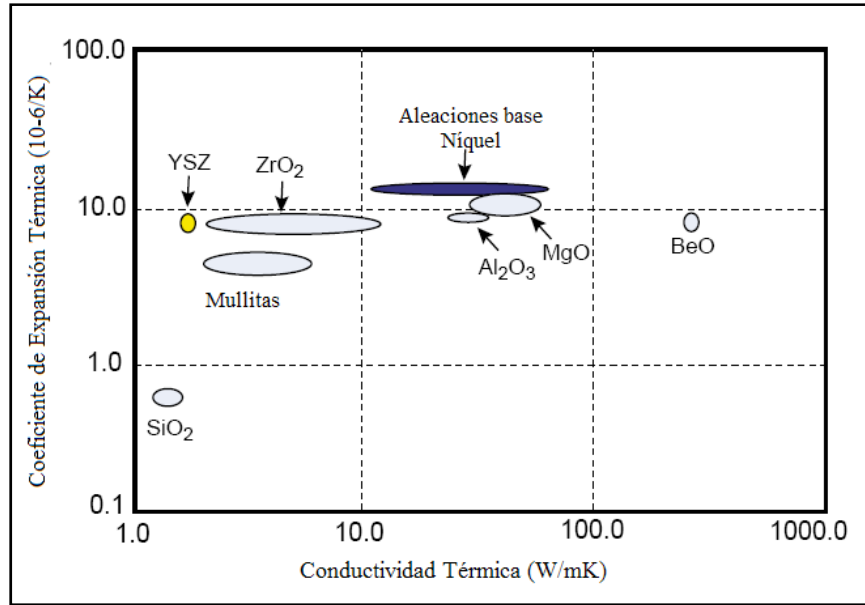


Figura 2. 4. Gráfica de conductividad térmica vs. coeficiente de expansión térmica ^[11].

Una parte importante en la estabilidad y tiempo de vida de un sistema TBC es el recubrimiento de unión metálico (BC), el cual forma una capa de alúmina (α - Al_2O_3) entre su superficie y el recubrimiento cerámico superior. Algunas de las funciones que cumple esta capa son: i) proveer una textura de superficie para mejorar la adhesión con la capa cerámica de YSZ, ii) reducir la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica (CET) entre el sustrato metálico y el TBC; y iii) proporcionar una resistencia contra la oxidación al sustrato de superaleación ^[22]. Los BC pueden ser utilizados para aplicaciones a alta temperatura en el rango de 800-1200°C los cuales son generalmente del tipo MCrAlY, donde M puede ser Ni, Co una combinación de estos, ó Fe donde la adición de Cr, Al y trazas de Y forman una capa de óxido densa, adherente y protectora ^[18]. Igualmente en algunos casos pueden presentarse pequeñas cantidades de Ni-Y intermetálico. De otro lado, los BC también pueden ser utilizados como una barrera de difusión de aluminio con elementos tales como Fe, Pt y Ni, los cuales son depositados en película delgada por electroplateado sobre la superaleación, posteriormente el Al es adicionado por cementación ó deposición química del vapor (CVD).

El contenido de aluminio en los sistemas MCrAlY es de cerca del 6wt.% para favorecer la formación de alúmina a alta temperatura. Recubrimientos de unión con 18-22wt.% Cr y

cerca de 8-12wt.% en Al, generalmente se desempeñan mejor a altas temperaturas donde el modo de falla dominante es la oxidación (por encima de 900°C) [23]. La interfase entre el TGO y el BC es otro elemento crítico, esta puede fragilizarse por segregación, particularmente de S ya que este migra durante la exposición térmica a la interfase, donde elementos dopantes tales como el Y suprimen (pero no eliminan) la fragilización. A pesar de esto los BC base aluminio (NiAl, PtAl, FeAl) presentan un ciclo de oxidación mucho más largo que los sistemas NiCoCrAlY [9]. En la figura 2.5 se presentan los cuatro elementos de un sistema de barrera térmica con algunos de los requerimientos que deben cumplir los materiales candidatos.

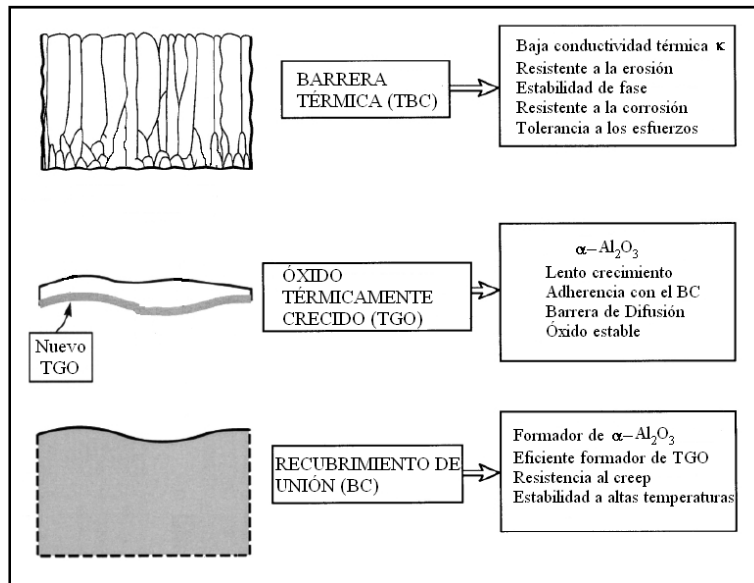


Figura 2. 5. Elementos principales de un sistema de barrera térmica y sus requerimientos.

2.5 Óxido De Circonio (ZrO_2)

El óxido de circonio ó circonia es un material cerámico excepcional debido principalmente a su gran número de aplicaciones. Desde hace más de 50 años la circonia (ZrO_2) ha atraído la atención de un gran número de investigadores y actualmente el conocimiento de este material es importante desde los primeros estudios, los cuales fueron iniciados por Ryshkewitch (1960) y Garvie (1970). La circonia está comercialmente disponible en dos formas básicas: naturalmente, como el mineral baddeleyite y sintéticamente como derivado de arena del circón (ZrSiO_4) [24], el cual típicamente contiene impurezas tales como Al_2O_3 ,

HfO₂ y TiO₂ [25]. Las minas de circonón comercial están ubicadas en Asia, Australia, India, Sur Africa, Rusia, China y USA, en donde la mayoría de la producción es destinada a la manufactura de refractarios (crisoles) para la fundición de acero y vidrio, revestimientos para hornos, pigmentos y abrasivos (al mezclarlo con Al₂O₃) los cuales representan la mayoría de la demanda mundial de este material [24, 25].

Varios óxidos cerámicos poseen una alta estabilidad en atmósferas corrosivas y pueden ser fabricados en diversos componentes de una manera más sencilla en comparación con otros materiales cerámicos. Cementos, vidrios y refractarios los cuales son usados comúnmente como cerámicos estructurales, están compuestos principalmente de óxidos cerámicos. La circonia es un material extremadamente refractario, el cual es inerte químicamente y no presenta corrosión a temperaturas por encima del punto de fusión de la alúmina. Entre otras de sus propiedades destacadas están:

- Formula: ZrO₂
- Masa Molecular: 123.22 g/mol
- Punto de fusión: 2680⁰C
- Color : Blanco Marfil
- Elevada resistencia al desgaste
- Alta Densidad.
- Químicamente estable.
- Baja conductividad Térmica: 1.5-1.9 W/mK.
- Resistencia a metales fundidos.
- Alta Dureza: 12.7 GPa
- Tenacidad de Fractura: 13MPa (m)^{1/2}

Debido a sus propiedades ópticas, alto índice de refracción, baja absorción sobre un amplio espectro desde la región del UV (sobre los 240 nm) al IR medio, propiedades térmicas (baja conductividad térmica y alto coeficiente de expansión térmica), una constante dieléctrica elevada, propiedades mecánicas (elevada tenacidad de fractura, resistencia al choque térmico) y propiedades de resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas hacen a la circonia un material muy importante en aplicaciones tanto científicas como tecnológicas tales como intercambiadores de calor, componentes de turbinas de aeronaves, y de plantas generadoras de energía, capas resistentes al calor [26], recubrimientos ópticos [27], capas de

acople (buffer layers) para crecimiento de superconductores ^[28], materiales dieléctricos para celdas de memoria ^[29], sensores de oxígeno ^[30] y conductores iónicos ^[31]. Además, las aleaciones de circonia presentan buenas propiedades como son resistencia al contacto y resistencia al choque térmico, lo que permite el empleo de estos materiales en aplicaciones en que puedan estar expuestos al contacto entre superficies y sometidos a cambios de temperatura, sin presentar desgaste, ni daño por contacto o agrietamiento por el choque térmico. Se emplean además como herramientas de corte e implantes médicos. La aplicación de estas aleaciones como biomateriales ha abierto un gran campo de utilización, donde además de aprovechar sus propiedades mecánicas, y tribológicas, presenta una muy buena estabilidad química, durante largos períodos de tiempo.

2.5.1 Polimorfismo de la Circonia.

La circonia pura es un material polimórfico el cual se presenta en más de una forma cristalina bajo diferentes condiciones de temperatura y presión, lo cual influye notablemente en sus propiedades. Estas transformaciones polimórficas son del tipo desplazamiento en donde ocurre una distorsión de la estructura cristalina en la cual esta se acomoda de manera diferente pero manteniendo el número de coordinación del compuesto. Las transformaciones de desplazamiento con carácter simple ocurren rápidamente, por ello su conocimiento es fundamental ya que se pueden presentar fallas en el producto terminado que contenga cantidades apreciables de este material. En el caso de la ZrO_2 se presentan tres fases cristalinas a diferentes temperaturas las cuales se muestran en la figura 2.6.

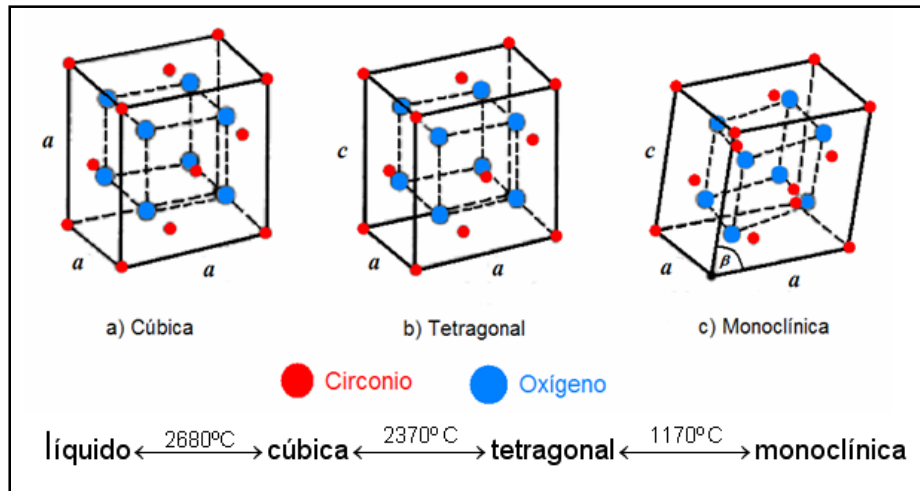


Figura 2. 6. Representación de los tres polimorfismos de la circonia.

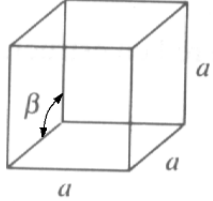
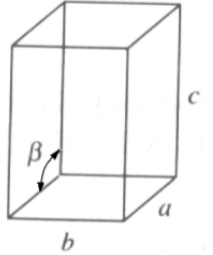
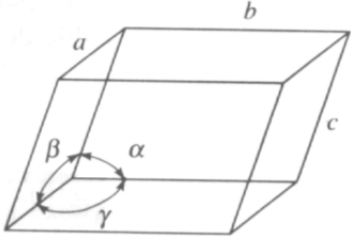
A muy altas temperaturas ($>2370^{\circ}\text{C}$) el material tiene una estructura cúbica tipo fluorita, entre 2370°C a 1170°C la circonia exhibe una estructura tetragonal que corresponde a una distorsión de la fluorita y entre los 1170°C y la temperatura ambiente el material presenta la simetría monoclínica.

Ruff y Ebert en un estudio clásico en 1929, utilizando difracción de rayos X, fueron los primeros en establecer la simetría monoclínica para la circonia. Ellos mismos también utilizarían la misma técnica a altas temperaturas para estudiar la transformación tetragonal-monoclínica. Posteriormente Smith y Cline en un artículo publicado en 1962, fueron los primeros en detectar la fase cúbica de la circonia utilizando difracción de rayos X a altas temperaturas^[32].

La fase estable de la circonia a temperatura ambiente es la monoclínica, sin embargo estas transformaciones en materiales cerámicos pueden venir acompañadas de un cambio de volumen durante el calentamiento ó enfriamiento, las cuales de no estar controladas correctamente harán que el material se agriete y falle^[16]. La transformación reversible de tetragonal a monoclínica está acompañada de un rápido incremento del 3 al 5% en volumen, el cual es suficiente para exceder el límite elástico de los granos de ZrO_2 causando el agrietamiento^[25]. Debido a esto, el uso de circonia pura en elementos estructurales es inviable a altas temperaturas. La expansión térmica de la circonia

monoclínica es fuertemente anisotrópica, ocurriendo un cambio abrupto de los parámetros de red durante la transformación. La condición necesaria y suficiente para que ocurra es que sea un cambio estructural en estado sólido, el cual se produce sin difusión y donde el movimiento de cada átomo implicado es menor que un espaciado interatómico ^[33], algunos datos de las estructuras cristalinas de la circonia se presentan en la tabla 2.2. Este movimiento cooperativo de átomos, ocurre, por un mecanismo de cizallamiento y por tanto está controlado por la energía de deformación de desplazamiento de cizalla. La transformación tetragonal-monoclínica es una transformación sin difusión, es decir que la cantidad de fase transformada cambia variando la temperatura más no presenta transformaciones al variar el tiempo a una temperatura fija ^[32].

Tabla 2. 2. Datos cristalográficos para las tres fases principales de la circonia ^[22, 34].

Estructura Crsitalina	Densidad (g/cm ³)	Parámetros de red (nm) y ángulos (°)	Geometría de la celda unidad
Cúbica	6.09	$a = b = c ; \beta = 90^\circ$ $a = 0.5124$	
Tetragonal	6.10	$a = b \neq c ; \beta = 90^\circ$ $a = 0.5094$ $c = 0.5177$	
Monoclínica	5.83	$a \neq b \neq c$ $\beta = 98.9^\circ$ $a = 0.5156$ $b = 0.5191$ $c = 0.5304$	

Estudios de monocristales de circonia, utilizando dilatometría, muestran que la transformación de tetragonal a monoclínica presenta una histéresis térmica considerable, la cual es atribuida a la gran diferencia en el volumen específico de las fases ^[35, 36]. Este tipo

particular de transformación por desplazamiento también se ha estudiado extensivamente en metales y se denomina transformación martensita, la cual ha sido bien documentada para las transformaciones en aceros austenita-martensita (cúbica-tetragonal), en los cerámicos por el BaTiO₃ (tetragonal-cúbico) y el cambio de tetragonal-monoclínica en ZrO₂ [36]. El rasgo más importante de este tipo de transformación es la existencia de una única correspondencia entre la celda unidad de la fase tetragonal y la fase monoclínica, lo cual implica que el cambio de microestructura puede ser el equivalente de una deformación homogénea de la fase tetragonal, puesto que en la circonia siempre el eje *c* de la celda tetragonal es paralelo a uno de los ejes de la celda monoclínica [33].

Por lo tanto, la fabricación de grandes cuerpos de circonia pura es imposible. Sin embargo Garvie et. al. propuso utilizar esta transformación para mejorar la resistencia y tenacidad de fractura de los cerámicos base ZrO₂. En este trabajo, se sugirió que partículas metaestables tetragonales en una matriz cúbica podrían causar la transformación a la simetría monoclínica cuando una grieta se propagara a través del material. El cambio de volumen y el esfuerzo de cizallamiento asociado con la transformación martensita se opone a la abertura de la punta de la grieta incrementando la resistencia del cerámico a su propagación y por tanto aumentando su tenacidad [25].

2.5.2 Endurecimiento por transformación de fase en cerámicos base circonia.

Los materiales cerámicos tanto cristalinos como no cristalinos son muy frágiles, particularmente a temperaturas bajas. El problema con la fractura frágil de los materiales cerámicos es que se intensifica por la presencia de imperfecciones como pequeñas grietas, porosidad, inclusiones extrañas, fases cristalinas o un tamaño grande de grano, que típicamente se introducen en el proceso de manufactura. Los defectos varían en tamaño, forma y orientación, tanto dentro de un solo componente como de un componente a otro. En materiales frágiles, es aplicable el modelo de grieta de Griffith, el cual plantea que en cualquier material hay una gran cantidad de grietas elípticas, tanto en la superficie como en el interior del mismo [37]. La figura 2.7 muestra una grieta de longitud *a* en la superficie de un material frágil. También aparece el radio de curvatura *r* de la punta de la grieta.

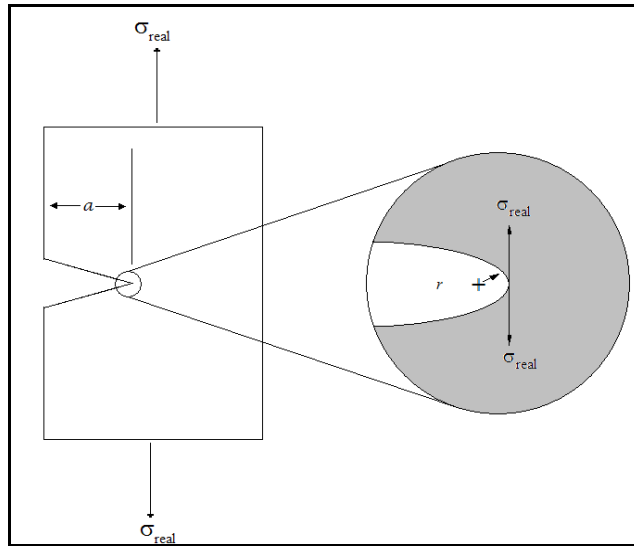


Figura 2. 7. Diagrama esquemático del defecto de Griffith en un cerámico [16].

Cualquier grieta o imperfección limita la capacidad de un producto cerámico para resistir un esfuerzo a tensión. Esto es debido a que una grieta concentra y amplifica el esfuerzo aplicado σ , por tanto el esfuerzo real en el extremo de la grieta es [16]:

$$\sigma_{\text{real}} \cong 2\sigma\sqrt{a/r} \quad (2.2)$$

Las imperfecciones más críticas son las grietas largas (a grande) y agudas (r muy pequeña), para las cuales la relación $\sigma_{\text{real}} / \sigma$ se hace grande y el esfuerzo se amplifica. Si el esfuerzo amplificado excede el límite elástico, la grieta crece y finalmente causa la fractura aún cuando el esfuerzo aplicado sea pequeño. El resultado principal del modelo de grieta de Griffith es que para que crezca una grieta hay que suministrar energía al sistema para deformar el material frente al extremo de la grieta en avance, lo cual libera energía de deformación creando dos nuevas superficies.

Esta energía está relacionada con los esfuerzos a los cuales está sujeto el material y que se amplifican en la punta de la grieta según lo planteado por la ecuación 2.2. Debido a que las fallas en los materiales se presentan en servicio, resulta conveniente conocer el valor al cual se presenta la falla catastrófica bajo carga. En años recientes un campo amplio objeto de activa investigación es la **mecánica de fractura**, cuyo parámetro más ampliamente utilizado es la **tenacidad de fractura** que se representa por el símbolo K_{IC} y es el valor crítico de intensidad de esfuerzos en el frente de una grieta necesario para producir el fallo

catastrófico bajo una carga simple uniaxial ^[37]. Un ensayo típico de tenacidad a la fractura se realiza aplicando un esfuerzo a la tensión a una probeta preparada con un defecto de tamaño y geometría conocidos. El esfuerzo aplicado se intensifica por el defecto el cual actúa como un concentrador de esfuerzos. Para un ensayo simple K_{IC} está dado por ^[16, 37]:

$$K_{IC} = f\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.3)$$

Donde f es un factor relacionado con la geometría de la grieta, a es el tamaño del defecto y σ es el esfuerzo aplicado cuyo grado de amplificación de esfuerzo se relaciona con la geometría de la grieta con la ecuación:

$$\sigma_{\max} \approx \sqrt{\frac{a}{r}} \quad (2.4)$$

donde σ_{\max} es el esfuerzo máximo en la punta de la grieta. Existen dos formas de aumentar la tenacidad de fractura en los cerámicos: i) disminuyendo la amplificación de esfuerzos en la punta de la grieta, donde de la ecuación anterior el σ_{\max} disminuye si r aumenta, y ii) aumentando la cantidad de energía requerida para propagar la grieta.

Una de las razones por la que los materiales cerámicos son más frágiles que los metales es que el movimiento de las dislocaciones se limita por la ausencia de sistemas de deslizamiento y la necesidad de romper enlaces iónicos fuertes. Debido a que no hay deslizamiento, las grietas no se redondean (r bajo) por la deformación del material que se encuentra en la punta de la grieta y en consecuencia su propagación continúa. En metales las dislocaciones originan un aumento en el radio de la punta de la grieta (r alto), esto reduce la amplificación de esfuerzos y en consecuencia la fuerza impulsora de propagación de la grieta ^[38]. Como en los cerámicos el movimiento de las dislocaciones se limita, teniendo por lo general valores mucho menores de K_{IC} .

Sin embargo en las circonas parcialmente estabilizadas (PSZ[•]) actúa un mecanismo que permite aumentar el valor de K_{IC} por encima de otros materiales cerámicos el cual es representado en la figura 2.8.

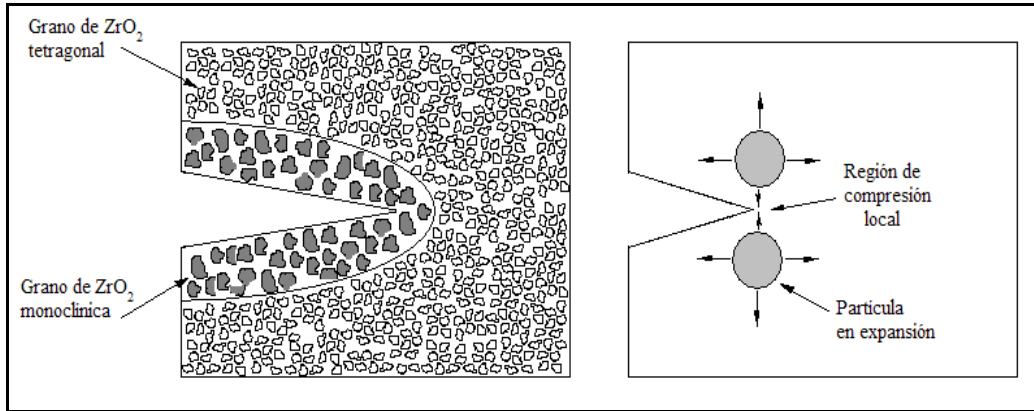


Figura 2. 8. Aumento de tenacidad de fractura por transformación de fase en la circonia.

Materiales PSZ según lo planteado por Garvie, presentan una matriz cúbica con precipitados tetragonales. En estos materiales al propagarse una grieta a través del cerámico, se libera energía de deformación la cual induce la transformación de tetragonal a monoclinica. Esta transformación viene acompañada de un aumento en volumen del 3 al 5% en los granos de ZrO_2 . Este volumen superior de las partículas de circonia monoclinica produce una carga local efectiva de compresión que tiende a cerrar la grieta. Por lo tanto y teniendo en cuenta la ecuación (2.3) se requiere un mayor esfuerzo σ para propagar la punta de la grieta y generar nuevas superficies. Como consecuencia la tenacidad de fractura del cerámico aumenta. Es importante notar que las partículas tetragonales fuera del plano de la grieta no se transforman. Generalmente se cree que el endurecimiento es resultado del hecho de que una porción de la energía disponible para la fractura es disipada durante el proceso de transformación inducida por transformación de fase^[38].

[•] Del acrónimo en inglés: partially stabilized zirconia

Tabla 2. 3. Valores típicos de la tenacidad de fractura (K_{IC}) de diversos cerámicos y vidrios.^[37]

Material	K_{IC} (MPa \sqrt{m})
Circonia parcialmente estabilizada	20
Porcelana eléctrica	1
Alúmina (Al ₂ O ₃)	3-5
Magnesia (MgO)	3
Cemento / hormigón, sin reforzar	0.2
Carburo de silicio (SiC)	3
Nitruro de silicio (Si ₃ N ₄)	4-5
Vidrio sódico (Na ₂ O-SiO ₂)	0.7-0.8

Dado que los esfuerzos resultantes no pueden ser liberados por deformación plástica, se inician o propagan grietas en el componente, pero al agregar pequeñas cantidades de CaO, MgO, Y₂O₃ u otros óxidos estabilizadores a la circonia, se forma una solución sólida tetragonal estable a temperatura ambiente, eliminando así la transformación de fases y posibilitando el uso del material como refractario.

2.5.3 Estabilización por Y₂O₃.

Las propiedades mecánicas únicas de los materiales cerámicos base circonia dependen de las fases presentes y su composición. Películas de ZrO₂ para aplicaciones en recubrimientos ópticos, sensores de oxígeno y buffer layers han sido preparadas por deposición física del vapor por haz de electrones, sputtering reactivo (d.c y r.f), láser pulsado y procesos sol-gel. Varios estudios realizados han mostrado que la transformación de fase tetragonal y la estabilidad de los recubrimientos de circonia son fuertemente dependientes de los métodos de procesamiento y parámetros de deposición.

En el caso de magnetron sputtering reactivo, trabajos presentados por Pengtao Gao y L. J. Meng ^[39, 40], muestran la influencia de los parámetros de deposición sobre la estructura cristalina, índice de refracción, rugosidad y tamaño de grano. De estos estudios se concluye que películas delgadas de ZrO₂ se componen principalmente de la fase monoclinica, presentando pequeñas trazas de fase tetragonal a altas presiones de sputtering ^[39], siendo indiferente a la potencia ó la distancia blanco-substrato ^[40].

Jung y Westphal ^[41] examinaron la influencia del bombardeo iónico de baja energía (0-30eV) sobre la estructura y propiedades de películas de ZrO₂ producidas por magnetron sputtering reactivo. Ellos encontraron que la fase tetragonal fue formada a un bombardeo iónico de 30eV y que la estructura monoclinica se presentó a 10 eV, mientras que películas depositadas sin ningún tipo de bombardeo fueron amorfas.

Debido a que la estructura cristalina de la circonia es dependiente con la temperatura, la transición de fases es un factor limitante puesto que la expansión de volumen puede causar grandes tensiones residuales e incluso conducir a la delaminación en películas de ZrO₂, así que es importante estabilizar las fases de alta temperatura a temperatura ambiente para muchas aplicaciones. La introducción de óxido de itrio (Y₂O₃) ó otros óxidos tales como MgO, CaO ó CeO₂ los cuales se disuelven en la circonia, pueden disminuir e incluso eliminar estos cambios en la estructura cristalina estabilizando la fase tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. Los cationes que forman tienen un radio iónico inferior al 40% del tamaño del radio del Zr⁴⁺. Otros óxidos no pueden ser empleados por que no forman solución sólida con la circonia debido a la diferencia en tamaño entre el Zr (grupo IV) y los cationes estabilizantes que tienen un tamaño mayor, siendo imposible el acceso de estos a la estructura cristalina. Algunos de estos datos son proporcionados en la tabla 2.4.

En el sistema ZrO₂-Y₂O₃ no se cumplen las reglas de **Hume-Rothery**, sin embargo los principios de formación de soluciones sólidas son aplicables a los compuestos, en cuyo caso la disposición de los O²⁻ no se ve afectada ^[16, 37]. La substitución de un ión por otro es común en la formación de cristales cerámicos. Hay varios factores que determinan el grado de substitución que puede ocurrir en soluciones sólidas, por tanto se han ideado varias reglas que expresan estos factores. Estas reglas reflejan variaciones en la energía libre que se compone de varios términos. La disminución en la energía libre que resulta de un aumento en la entropía requiere que haya por lo menos una pequeña solubilidad de átomos extraños en cualquier estructura. Los factores que permiten la substitución son los siguientes ^[36, 37].

1. Factor Tamaño. Si el tamaño de dos iones difiere por menos del 15% las condiciones son favorables para la formación de soluciones sólidas sustitutivas. Si

la diferencia en el tamaño relativo del ión es mayor del 15%, la sustitución es generalmente limitada y usualmente menor que una fracción del 1%. Este factor es en gran medida el más importante para los compuestos iónicos.

- Factor de Valencia. Si el ión agregado tiene una valencia diferente de la del ión huésped, la sustitución es limitada. Esto puede ocurrir, pero son necesarios otros cambios estructurales para mantener la neutralidad de carga total.
- Afinidad Química. Cuanto mayor es la reactividad química de los dos materiales cristalinos, más limitada será la solubilidad sólida, puesto que una nueva fase es generalmente más estable. Para los óxidos esta restricción es generalmente implícita en factores de valencia y del tamaño del ión.
- Tipo de estructura. Para una completa solubilidad sólida los dos miembros deben tener el mismo tipo de estructura cristalina. Es claro por ejemplo, que el TiO_2 no podría formar una serie completa de soluciones sólidas con el SiO_2 . No obstante esto no restringe la solución sólida limitada.

Tabla 2. 4. Propiedades periódicas y estructura cristalina de los compuestos $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Propiedad	Zr	Y
Valencia	4+	3+
Radio iónico (nm) ^[34]	0.081	0.090
Estructura cristalina		
<p>ZrO_2 estructura tipo fluorita (AX_2) Red de Bravais: FCC Iones/celda unidad: $4\text{Zr}^{4+} + 8\text{O}^{2-}$ Cerámicos Típicos: UO_2, ThO_2, CaF_2</p>	<p>Iones O^{2-} situados en los vértices de un cubo (en posiciones $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$)</p>	
<p>Y_2O_3 estructura tipo corindón (M_2X_3) Red de Bravais: Hexagonal (aprox.) Iones/celda unidad: $12\text{Y}^{3+} + 18\text{O}^{2-}$ Cerámicos típicos: Al_2O_3, Cr_2O_3, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$</p>	<p>Sitios octaédricos Dos tercios ocupados por Y^{3+}</p>	

En las circonias estabilizadas, el Y_2O_3 actúa como soluto hallándose disuelto en el ZrO_2 , que actúa como disolvente. Esta particular configuración se conoce como *solución sólida*

por sustitución, ya que los átomos de Y^{3+} están sustituyendo a los átomos de Zr^{4+} en los lugares correspondientes de la red. Esta configuración tiene tendencia a presentarse cuando el tamaño de los átomos no difiere mucho ^[37].

Con base en los factores mencionados, se puede obtener una estimación del grado de solución sólida sustitutiva que se espera obtener. En general la carga de iones en un compuesto afecta la naturaleza de la sustitución, ya que no es posible reemplazar aleatoriamente todos los iones de Zr^{4+} por iones Y^{3+} , ya que esto sería equivalente a formar una solución sólida de Y_2O_3 en ZrO_2 , puesto que cada uno de los cuales tiene diferente fórmula y estructura cristalina. Por lo tanto solo es posible obtener una solubilidad sólida parcial ^[37]. Para los óxidos, los factores principales son los tamaños relativos y las valencias del ión. Aunque diversos tamaños del ión imposibilitan la formación de soluciones sólidas, las diferencias de valencia se pueden con frecuencia sortear de otras maneras. Una de estas maneras es generar una vacancia atómica. Este tipo de solución sólida en la cual diferentes iones y vacancias atómicas son generadas en las proporciones correctas para obtener la neutralidad eléctrica es frecuente. Por ejemplo las adiciones del CaO a ZrO_2 forma una solución sólida con la estructura cúbica fluorita en la cual iones de Ca^{2+} substituyen iones de Zr^{4+} . Cada vez que esto sucede, un espacio del ion O^{2-} queda vacante para mantener la relación catión-anión de 1:2.

En el caso del Y_2O_3 la menor valencia del Y^{3+} proporciona una carga neta negativa al compuesto de óxido, dando lugar a una situación muy inestable. Por tanto una regla básica adicional para la formación de soluciones sólidas en compuestos es la conservación de la neutralidad de carga. Como consecuencia la introducción de dos iones de Y^{3+} debe estar acompañada por la creación de una vacancia de oxígeno en la subred ^[42] (ver figura 2.9).

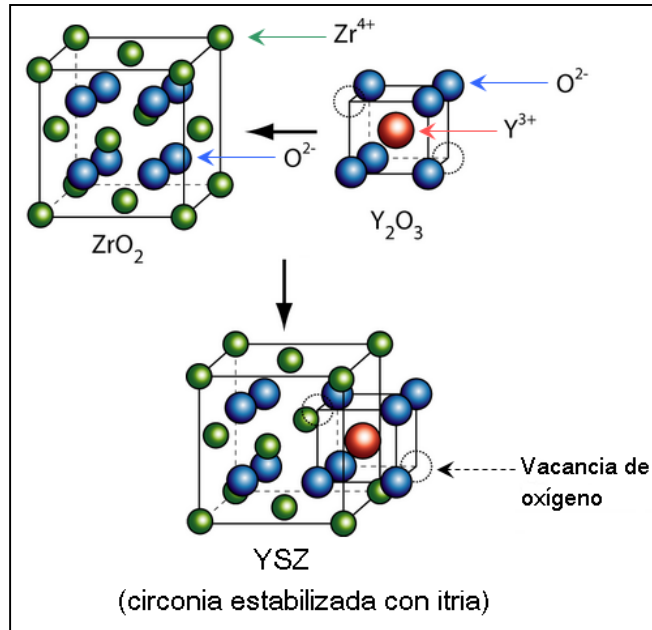


Figura 2. 9. Formación de vacancias de O²⁻ al interior de la red de ZrO₂ por dopado con Y₂O₃.

Esta distorsión interna de la subred de oxígeno genera un cambio de la celda unidad, como consecuencia, la celda tetragonal se ajusta a una mínima energía la cual es obtenida para una relación $c/a = 1.02$ [42]. Recientes estudios han demostrado que la estabilización de la ZrO₂ tetragonal por dopaje con Y₂O₃ se atribuye a la disminución en el número de coordinación alrededor de los iones Zr⁴⁺ [43]. La presencia de vacancias y de átomos sustitucionales de Y³⁺, hace el entorno atómico de la YSZ muy diferente de la estequiometría a alta temperatura de los polimorfismos cúbico y tetragonal de ZrO₂ pura, cuyos cationes están ubicados en las 8 esquinas y coordinados con los aniones en sus posiciones tetraédricas. En la YSZ el número de coordinación promedio del catión se encuentra en el rango entre 7 y 8. Esta es una reducción gradual con el incremento de Y₂O₃ [44] de acuerdo con la ley de Vegard's la cual plantea que las dimensiones del parámetro de red varían linealmente con la concentración del soluto adicionado.

Li *et. al* [45] analizó la estructura cristalina de circonia estabilizada con itria utilizando espectroscopia de absorción de rayos X y confirmó, que las vacancias de oxígeno están introducidas en posiciones más cercanas al ión de Zr⁴⁺ que al de Y³⁺, permitiendo que el número de coordinación de la ZrO₂ sea similar al arreglo monoclinico, el cual es la forma

polimórfica cuya energía libre es la más baja y por tanto la más estable. Algunas propiedades de este material son resumidas en la tabla 2.5.

Tabla 2. 5. Propiedades circonia estabilizada con itria.

Oxido de Circonio	
Estabilizado con Y₂O₃ (Y-PSZ)	
Mecánicas	Valor
Densidad (gm/cm ³)	6
Resistencia a la flexión MPa	900
Módulo elástico (GPa)	200
Dureza (GPa)	12
Tenacidad de fractura K _{IC} (Mpa.m ^{1/2})	13
Máximo uso a temperatura sin carga (°C)	2400
Térmicas	
Conductividad térmica (W/m.K)	1.5 - 2
Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ /°C)	10.3

La estabilización de la circonia puede ser total ó parcial. Una circonia parcialmente estabilizada (PSZ) generalmente consiste en una mezcla de estructuras cúbicas, tetragonales ó monoclinicas. Las soluciones sólidas con una estabilización total de la fase cúbica de la circonia son conductoras del ión oxígeno y por lo tanto son utilizadas en sensores para optimizar la relación aire-combustible en motores de combustión interna. El interés en las circonias parcialmente estabilizadas es grande debido a su comportamiento mecánico ya que exhiben una mayor dureza y tenacidad de fractura^[31].

El diagrama de fases propuesto por Scott^[46], es comúnmente aceptado para el sistema ZrO₂-Y₂O₃ puesto que está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores. Los límites de la zona de coexistencia de las fases cúbica y tetragonal aún no son conocidos con exactitud lo que puede inducir diferencias de hasta un 3% en la proporción de fases

presentes [33]. El diagrama tiene la particularidad que la transformación eutectoide, la cual se produce a una temperatura relativamente baja (565°C), no se presenta en condiciones de enfriamiento típicas del proceso de estos materiales debido a que por debajo de 1200°C la difusión catiónica es muy lenta.

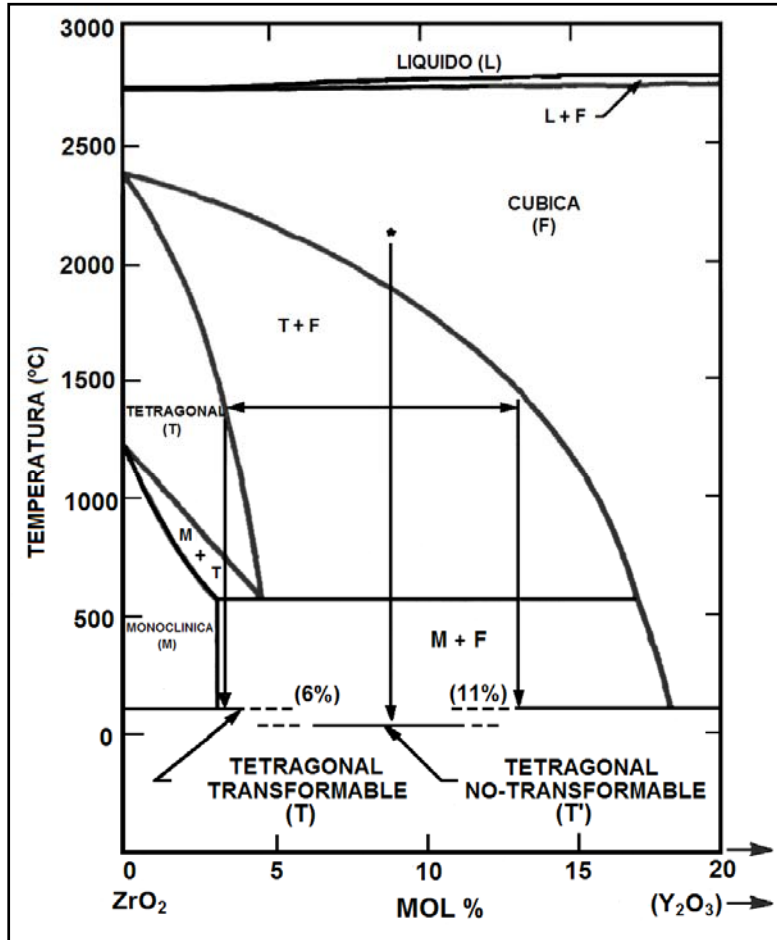


Figura 2. 10. Diagrama de fases sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ [46].

Las principales composiciones utilizadas tienen proporciones entre 2 y 3% molar, obteniéndose una microestructura de granos tetragonales. Para proporciones más altas 5-8% molar la estructura es parcialmente estabilizada (PSZ) presentando granos cúbicos con precipitados tetragonales. Para el caso del presente trabajo se utilizó un contenido de 8% molar de Y₂O₃ ya que estas composiciones son consideradas el “estado del arte” en lo que respecta a materiales disponibles para sistemas TBC en motores de turbinas de gas [22, 23]

debido a su comportamiento mecánico y a un superior ciclo de vida en cuanto a resistencia a la erosión y delaminación del recubrimiento.

La estabilización parcial de estructuras a alta temperatura de la circonia por la adición de dopantes tales como el Y_2O_3 trae consigo dos efectos. El primero como lo mencionamos anteriormente consiste en una mejora en la tenacidad de fractura por transformación de fase. El segundo efecto que permite utilizar este material como recubrimiento tipo barrera térmica es la disminución en la conductividad térmica del cerámico.

Referencias

- [1] M. Ohring, “The Materials Science of Thin Films” Academic Press, San Diego, CA (1992).
- [2] J. Caicedo, “Producción y Caracterización de Superredes de TiN/ZrN como Recubrimientos Duros sobre Acero, para Sustitución de un Producto Importado en el Corte de Papel”, Trabajo de Grado, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2006.
- [3] Robert A. Miller, Surf. Coat. Technol. 30, 1-11 (1987).
- [4] T. Sourmail, “Coatings for High temperature Applications”. Available from internet: <<http://www.thomas-sourmail.org/index.html>>
- [5] Schulz et al, Aero. Sci. Technol. Vol. 7, pp 73-80 (2003).
- [6] M.J. Pomeroy, Materials and Design 26 (2005) 223–231.
- [7] F. C. TORIZ, A. B. THAKKER and S. K. GUPTA, Surf. Coat. Technol. 30/40, 161-172 (1989).
- [8] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoever, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1–10.
- [9] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, Progress in Materials Science 46 (2001) 505-553.
- [10] Antonio Esteban Oñate, “Turborreactores - Teoría. Sistemas y propulsión de aviones”, Editorial Aeronáutica Sumaas. Capítulo 16. Madrid (1981).
- [11] Derek D. Hass, “Thermal Barrier Coatings Via Directed Vapor Deposition” ,Ph.D. Thesis, Faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of Virginia, May 2001. Available from internet: <http://www.ipm.virginia.edu/research/PVD/Pubs/thesis6/Hass_PHD2000.pdf>
- [12] D. Stöver, C. Funke, Journal of Materials Processing Technology 92-93 (1999) 195-202.
- [13] Arnold E. Garzón, Jaime G. Bayona, Luis G. Saad. “Diseño y Construcción de una Microturbina”, Trabajo de Grado. Facultad de Ingeniería Aeronáutica, Universidad San Buenaventura – Bogotá. (2004).
- [14] Arnold Escobar G., “Metodología de diseño para Turborreactores de bajo flujo másico”.Primera edición, comité editorial académico U.S.B.-Bogotá, D.C. (2005).
- [15] Massimo Tommasi. “Thermal Barrier Coatings for Aeronautic Engines Turbine Blades”. UNIVERSITA` DEGLI STUDI DI LECCE C.D.L INGEGNERIA DEI MATERIALI. 2001.
- [16] Donald R. Askeland, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, Internacional Thomson Editores, tercera edición, 1998.
- [17] David R. Clarke and Simon R. Phillpot, Materials Today, June 2005, page 22.
- [18] Carlos G. Levi, Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004) 77–91.
- [19] W. Beele, G. Marijnissen, A. van Lieshout, Surf. Coat. Technol. 120–121 (1999) 61–67.
- [20] J.-F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne, R. Mevrel, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 1993.
- [21] Padture et al., Science, 296:2002, 280-284.
- [22] V. Teixeira. Nanostructured Ceramic Coatings Produced by Magnetron Sputtering. University of Minho, 2003.
- [23] Oxana Alexandrovna Zubacheva, “Plasma-Sprayed and Physically Vapor Deposited Thermal

- Barrier Coatings: Comparative Analysis of Thermoelastic Behavior Based on Curvature Studies”, Ms.C. Thesis, Faculty of Technology and Research of Materials, University of Rhineland-Westphalian, July 2004. Available from internet: <http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?idn=972727434&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=972727434.pdf>
- [24] Available from internet: <<http://www.MineraNet.com.ar>>
- [25] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer. ”Structure and Properties of Ceramics”- Materials Science and Technology, vol. 11, pp. 101-104, VCH Publishers, (1994).
- [26] V. Teixeira, M. Andritschky, W. Fischer, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Surf. Coat. Technol. 120-121, pp. 103-111, (1999).
- [27] T. Sikola, J. Spousta, L. Dittrichova, L. Benes, Nucl. Instrum. Methods B 1999;1(4):673.
- [28] Y. Komatsu, T. Sato, S. Ito, K. Akadi. Thin Solid. Films, vol. 341, pp. 132, (1999).
- [29] Rao MSR, D’souza CP, Apte PR, Pinto R, Gupta LC. J. Appl. Phys. vol. 79, pp. 940, (1993).
- [30] G.Z Cao, H.W. Brinkman, J. Meijerink, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf. J. Am. Ceram. Soc. vol. 76, pp. 2201, (1993).
- [31] A. Bastianini, G.A. Battiston, R. Gerbasi, M. Porchia, S. Daolio, J. Phys. IV vol. 5, pp. 525, (1995).
- [32] Daniel Zanetti de Florio, “Estudos De Sinterização E De Envelhecimento Térmico De Cerâmicas De Zircônia – Ítria Por Espectroscopia De Impedância”, Tesis de Maestria, Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares, Autarquia Associada À Universidade De São Paulo, 1998. Available from internet: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-14022002-175024/publico/M21658.pdf>>
- [33] Available from internet: <http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0608104-122518/03Aja3de8.pdf>
- [34] R.P. Ingell, D.Lewis III. J. Am. Ceram. Soc., 69 (4), 325-332, (1986).
- [35] R. P. Ingel, P. A. Willging, B. A. Bender, T. W. Coyle, “Advances In Ceramics”, vol. 24 B, eds.: S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida, The American Ceramic Society, (1988) 459.
- [36] W. D. Kingery. “Introduction to Ceramics”. Second Edition, pp. 81-87, Jhon Wiley & Sons, (1976).
- [37] James F. Shackelford, “Introducción a la ciencia de materiales para Ingenieros”, Prentice Hall, cuarta edición, 1998.
- [38] Richard W. Hertzberg. “Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials”. Fourth Edition. Jhon Wiley & Sons, pp. 438 – 441,(1995).
- [39] Pengtao Gao, L.J. Meng, M.P. dos Santos, V. Teixeira, M. Andritschky. App. Surf. Sci. 173, pp. 84-90, (2001).
- [40] Pengtao Gao, L.J. Meng, M.P. dos Santos, V. Teixeira, M. Andritschky. Thin Solid Films, 377-378, pp. 557-561, (2000).
- [41] T. Jung and A. Westphal. Mater. Sci. Eng. A, A140, 528-31 (1991).
- [42] Stefano Fabris , Anthony T. Paxton, Michael W. Finnis. Acta Materialia, vol. 50, pp. 5171–5178 (2002).
- [43] S. M. Ho, “On the Structural Chemistry of Zirconium Oxide,” Mater. Sci. Eng., 54, 23–29 (1982).
- [44] S. Ostanin, and E. Salamatov. “Effect of point defects on heat capacity of yttria-stabilized zirconia”. Available from internet: <<http://www.arXiv:cond-mat/0301450 v1 23 Jan 2003>>

- [45] P. Li, I-W. Chen, and J. E. P. Hahn, "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [1] 118–28 (1994).
- [46] H. G. Scott. "Phase Relationships in the Zirconia Ytria System". *Journal of Materials Science*, vol. 10, pp. 1527-1535, (1975).

Capítulo 3.

TRANSPORTE TÉRMICO EN ZrO_2

3.1 Introducción

Aplicaciones ingenieriles en las cuales sea necesario proveer de protección térmica a un componente de interés durante servicio, requieren de un estudio sistemático acerca de las condiciones de operación, las cuales posteriormente definen las características a tener en cuenta para la selección del material que será empleado como aislante térmico.

Dentro de estas características, una de las más importantes es conocer el mecanismo por medio del cual el calor es transferido a través del material, puesto que de esta manera es posible abordar desafíos técnicos relacionados tales como la técnica de obtención, composición química, espesores, fases cristalinas y estabilidad térmica.

En el presente capítulo se pretende dar a conocer los principales conceptos relacionados con el mecanismo por el cual toma lugar la conductividad térmica en la YSZ, para posteriormente abordar los métodos estudiados hasta el momento con el fin de aumentar su potencial como aislante térmico para futuras aplicaciones en ingeniería.

3.2 Conductividad térmica en recubrimientos base YSZ.

En la mayoría de los sólidos el modo principal con que se absorbe la energía térmica es mediante el aumento en la energía vibracional de los átomos. Los átomos en los sólidos están vibrando constantemente a frecuencias muy altas y con amplitudes relativamente pequeñas. Las vibraciones no son independientes unas de otras, sino que las vibraciones de átomos adyacentes están acopladas en virtud del enlace químico ^[1]. Estas vibraciones están coordinadas de tal manera que se producen ondas viajeras, las cuales se pueden imaginar cómo ondas de sonido que se propagan a través del cristal. Esta energía térmica vibracional

del material consiste en una serie de ondas elásticas, que tienen un intervalo de distribuciones y frecuencias. Solamente ciertos valores de energía están permitidos, (se dice que la energía está cuantizada) y un cuanto de energía vibracional se denomina fonón ^[2].

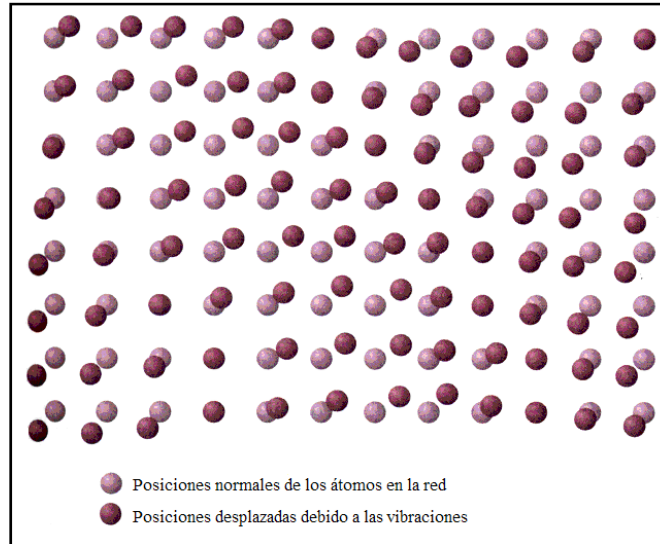


Figura 3. 1. Representación esquemática de las vibraciones en la red como respuesta al incremento en la energía térmica ^[2].

La contribución a la conductividad térmica por vibraciones de la red resulta de un movimiento neto de fonones desde las regiones de alta temperatura a las regiones de baja temperatura de un cuerpo en el cual existe un gradiente térmico. Este fenómeno por el cual el calor es transportado al interior de una sustancia se denomina conducción térmica. Esta propiedad de transporte que determina la capacidad de un material para transferir calor es conocida como conductividad térmica (κ) ^[1,2] y se define mejor por medio de la expresión:

$$\frac{q}{A} = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (3.1)$$

donde q representa el *flujo de calor*, es decir el calor que atraviesa la unidad de área A (perpendicular a la dirección del flujo de calor) por unidad de tiempo, κ es la conductividad térmica y dT/dx es el *gradiente de temperatura* a través del medio conductor. El signo menos en la expresión indica que la dirección del flujo de calor es desde caliente a frío, o sea, en sentido contrario al gradiente de temperatura ^[3].

Para nuestro caso en el cual estamos creciendo recubrimientos a partir de un material como la YSZ, debemos abordar el fenómeno de la conducción térmica en cerámicos base circonia.

La energía térmica en los materiales en bloque es transferida por tres mecanismos básicos los cuales son: por conducción, en el cual un cuerpo ó un fluido estacionario a una mayor temperatura entra en contacto con otro a menor temperatura (ej: resistencias, placas,), por convección, en el cual un fluido en movimiento en estado líquido ó gaseoso entra en contacto con una superficie a una mayor temperatura o viceversa (ej: hornos de gas, intercambiadores de calor, calderas.,etc) y por radiación entre dos superficies.

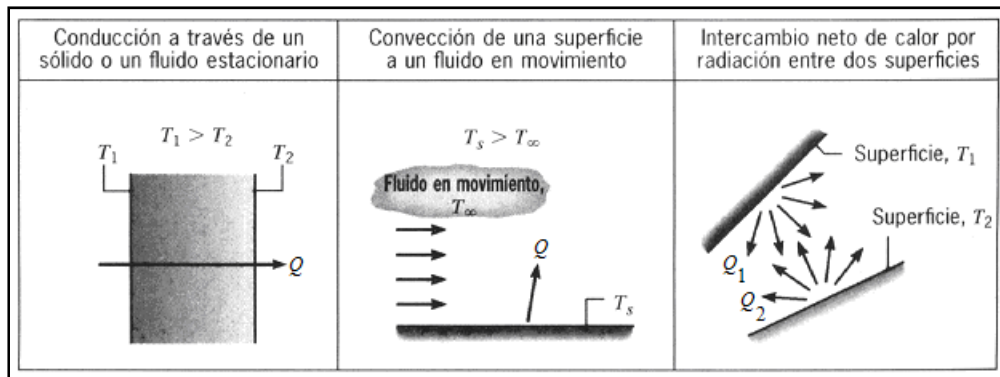


Figura 3. 2. Mecanismos principales de transferencia de calor en materiales en bloque ^[2].

De la misma manera, en sólidos cristalinos la energía térmica es transferida por tres mecanismos principales:

1. Electrones (predominante en los materiales metálicos).
2. Vibraciones de la red (fonones).
3. Radiación (fotones).

Puesto que la circonia y sus aleaciones son aislantes eléctricos, (la conductividad eléctrica ocurre a altas temperaturas por difusión del ión oxígeno), los electrones no toman parte en la conductividad térmica total del sistema. Así la conducción en la circonia es por vibraciones de la red ó por radiación. La contribución a la conductividad térmica por

vibraciones de la red (κ_p), paquetes de energía conocidos como fonones es dada por la siguiente ecuación ^[4]:

$$\kappa_p = \frac{1}{3} \int C_v \rho v l_p \quad (3.2)$$

Donde C_v es el calor específico a volumen constante, ρ la densidad, v la velocidad del fonón y l_p el camino libre medio de los fonones. La circonia también es susceptible a la conducción por radiación (transporte de fotones) a altas temperaturas ($> 1200^\circ\text{C}$). Esta contribución debida a radiación puede escribirse como ^[5]:

$$\kappa_r = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 l_r \quad (3.3)$$

Donde κ_r es la conductividad térmica debida a la radiación, σ es la constante de Stephen-Boltzmann's, n es el índice de refracción, T es la temperatura absoluta, y l_r el camino libre medio de los fotones. Teniendo en cuenta estas dos expresiones, la conductividad térmica teórica total de sistemas basados en circonia es la suma de estos dos términos (3.2) y (3.3):

$$\kappa = \kappa_p + \kappa_r \quad (3.4)$$

Sin embargo, por debajo de los 1200°C , el transporte por fonones domina la conducción de calor a través de la circonia ^[5]. Por lo tanto para nuestra aplicación ($T = 690^\circ\text{C}$), la conductividad térmica teórica total será igual a la contribución por vibraciones de la red ó por fonones:

$$\kappa = \kappa_p \quad (3.5)$$

De acuerdo a la ecuación (3.2) con el objetivo de reducir la conductividad térmica, una reducción en el calor específico (C_v), densidad (ρ), velocidad del fonón (v) ó camino libre medio del fonón (l_p) es necesaria. De estos términos, C_v es constante por encima de los 106°C ; así las únicas opciones son ^[6]:

i) Acortar el camino libre medio del fonón.

- ii) Disminuir la velocidad de los portadores de calor.
- iii) Disminuir la densidad del material.

En estructuras cristalinas, la conductividad térmica está limitada por la dispersión de fonones cuando ellos interactúan con imperfecciones de la red en una red ideal, como podemos apreciar en la figura 3.3. Tales imperfecciones incluyen porosidades, vacancias, dislocaciones, bordes de grano, átomos sustitucionales e intersticiales de diferentes masas y otros fonones. Iones y átomos de diferentes radios iónicos también pueden dispersar fonones por distorsión de la longitud de enlace produciendo campos de esfuerzos elásticos al interior de la red [6].

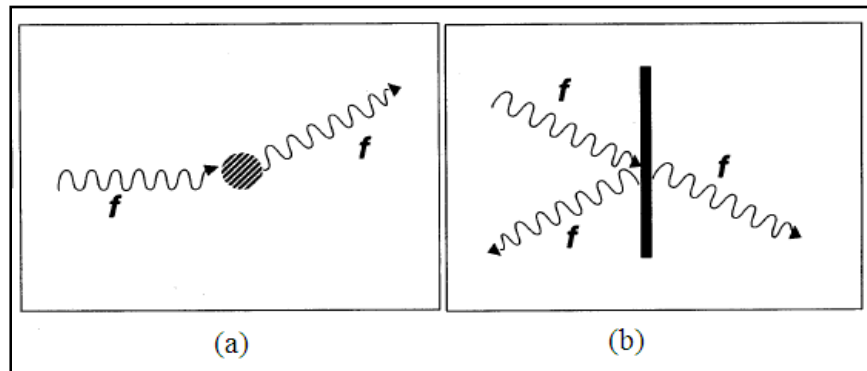


Figura 3. 3. Procesos de interacción. (a) dispersión de ondas por defectos puntuales, (b) reflexión de ondas por bordes de grano e interfaces [4].

En circonias parcialmente estabilizadas, a medida que se incrementa el contenido de itria, disminuye la conductividad térmica. Esto se explica, ya que el itrio acorta el camino libre medio intrínseco de los fonones en la circonia debido a modificaciones locales en la estructura de la red. Estas modificaciones consisten en la generación de vacancias de oxígeno las cuales son requeridas para compensar la carga adicional de valencia asociada por la sustitución de Zr^{4+} por Y^{3+} . El espaciamiento de estas vacancias es del orden de la celda unidad, ocasionando campos locales de esfuerzos que producen un aumento en la dispersión de fonones [4, 7]. Aunque la concentración de estas vacancias estructurales se incrementa linealmente con la concentración de itrio, muy pocas mejoras en la conductividad térmica pueden esperarse por encima de un contenido de 8% molar de Y_2O_3 [7].

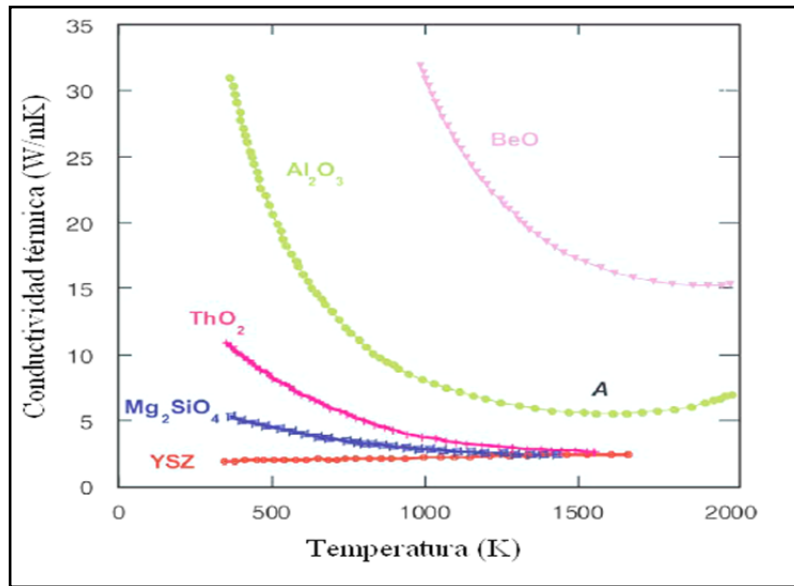


Figura 3. 4. Conductividad térmica vs. Temperatura para varios materiales que usualmente exhiben baja conductividad térmica ^[8].

En la figura 3.4 se puede observar los valores de conductividad térmica para los diferentes compuestos refractarios. Es claro que la YSZ presenta el mayor potencial aislante en comparación con otros materiales y que el comportamiento de las curvas es determinado por un factor adicional. La conductividad térmica depende en gran medida de la microestructura del recubrimiento, sin embargo hay que tener en cuenta que las técnicas empleadas difieren en cuanto al grado de control, siendo superiores en este aspecto las técnicas PVD en especial la pulverización catódica en donde la nanoestructura del recubrimiento depende generalmente de los parámetros de deposición. Dentro de los procesos de interacción ilustrados en la figura 3.3 los defectos puntuales tales como las vacancias generan una dispersión de los fonones; adicional a este proceso hay que tener en cuenta que si bien el término de borde de grano tiene un menor efecto sobre el camino libre medio del fonón en materiales en bloque, puede proveer un importante efecto en recubrimientos nanoestructurados ^[5, 6].

Los límites de grano tienen un particular efecto cuando el tamaño de grano es del mismo orden del camino libre medio de los fonones. Bordes de grano en materiales policristalinos

podrían entonces actuar como sitios de dispersión, y por tanto, disminuir la conductividad térmica. Dos aspectos de esta situación deben ser considerados. Primero, hay un cambio de orientación cristalográfica a través del borde, lo cual en una estructura cristalina conduce a un cambio en la velocidad de propagación en la dirección del flujo de calor. Segundo, los bordes de grano constituyen una región desordenada que también conducen a un cambio local en la velocidad del fonón ^[7].

La figura 3.5 es una representación esquemática de un perfil de temperaturas unidimensional a través de una muestra policristalina, en respuesta a un flujo de calor aplicado.

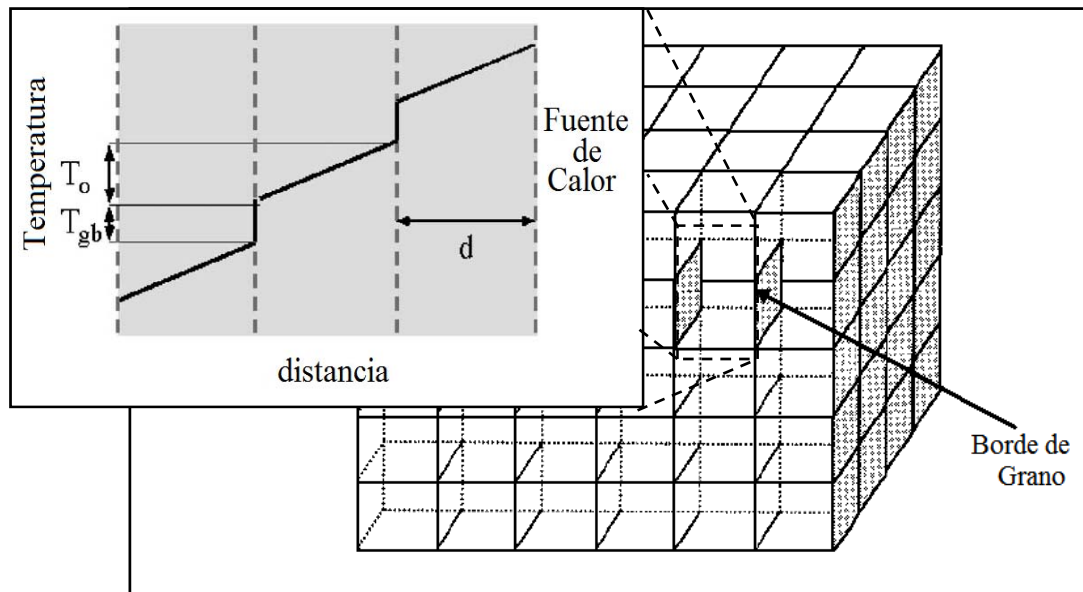


Figura 3. 5. Esquema representativo de bordes de grano bajo un flujo de calor en un material policristalino ^[7, 9].

Las líneas punteadas representan los bordes de grano. La caída promedio de temperatura a través de la región interna del grano es T_0 . La resistencia interfacial al transporte térmico resulta en una discontinuidad de temperatura T_{gb} en cada borde de grano, lo cual resulta en una reducción en la conductividad térmica total del sistema ^[7, 9].

L.T. Kabacoff ^[10] realizó predicciones sobre la influencia del tamaño de grano sobre la conductividad de fonones en una circonia con un contenido de 4% molar de itria demostrando que la conductividad térmica es drásticamente reducida para materiales de

grano fino, particularmente cuando el tamaño de grano es de dimensiones nanométricas. Posteriormente J. A. Eastman y G. Soyez^[11] realizaron el primer estudio en el que se pudo observar la dependencia de la conductividad térmica con el tamaño de grano en películas de YSZ con espesores de 0.5-1.2 μ m y composiciones de itria entre 8-15 % molar obtenidas por CVD. Como conclusión de este trabajo se encontró que para todos los tamaños de grano mayores a 30 nm, la conductividad térmica es aproximadamente constante y 20% menor que el valor de la literatura de 2.3 W/m.K.

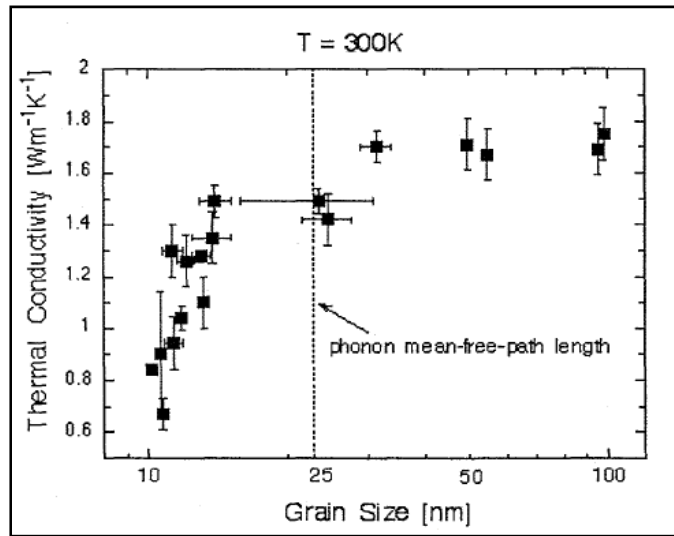


Figura 3. 6. Valores de Conductividad térmica de películas delgadas de YSZ como una función del tamaño de grano^[11].

Pues bien, defectos puntuales tales como vacancias de oxígeno generadas por el dopado con itrio, junto con un tamaño de grano a escala nanométrica el cual produce una mayor densidad de bordes de grano, son fenómenos que en conjunto tienden a disminuir la conductividad térmica por transporte de fonones ó vibraciones de la red en recubrimientos YSZ nanocristalinos aumentando su potencial aislante sin deterioro de sus propiedades mecánicas, abriendo un campo amplio de investigación en películas delgadas de este material y sus posibles aplicaciones en dispositivos sometidos a elevadas temperaturas durante su operación.

3.3 Métodos para Reducir la Conductividad Térmica.

Una vez se han abordado los diversos mecanismos que establecen como la conductividad térmica toma lugar en este tipo de material, la pregunta que surge es, ¿cómo se puede reducir la conductividad térmica de la YSZ cuando es depositada en forma de recubrimiento por técnicas PVD?

Con el fin de abordar esta pregunta, es necesario recordar cuales son las características de la YSZ que hacen difícil su reemplazo como un material de barrera térmica, las cuales son las siguientes ^[1]:

- Termodinámicamente estable en contacto con la alúmina.
- Puede ser depositado por EB-PVD puesto que las presiones de vapor de ZrO y YO son comparables.
- A una composición de 8YSZ muestra una inusual buena resistencia frente a la erosión en comparación con otros cerámicos.

A partir de este punto nos encontramos con ciertas dificultades en la selección de materiales candidatos como barrera térmica, las cuales son:

- Seleccionar un óxido material que tenga una potencial baja conductividad térmica (κ)
- Estabilidad termodinámica en presencia de alúmina fuera de condiciones de laboratorio.
- Crear y estabilizar la porosidad interna del material. (bajas velocidades de sinterizado a alta temperatura).

Todas estas condiciones hacen necesario el uso de un método para determinar que óxidos cumplen con estos requerimientos. Recientemente un modelo fue propuesto por David R. Clarke el cual permite realizar la selección de materiales candidatos a barrera térmica utilizando el concepto de mínima conductividad térmica^[7]. Este concepto plantea que los

materiales candidatos deben ser comparados sobre la base de su “mínima conductividad térmica” dada por la siguiente expresión:

$$\kappa_{\min} \rightarrow 0.87k_B\Omega_a^{2/3} \left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} \quad (3.6)$$

$$\Omega_a = \frac{M}{(m\rho N_A)}$$

Dónde:

E → Módulo de elasticidad.

ρ → Densidad.

M → Masa molar.

m → Número de átomos por fórmula unidad.

N_A → Número de Avogadro.

Mediante el empleo de este concepto el autor mencionado pudo determinar y desarrollar mapas tipo Ashby para comparar materiales candidatos a TBC. En la figura 3.7 se presenta una gráfica de mínima conductividad térmica vs velocidad acústica (ó del sonido) en donde podemos observar que los materiales de gran interés están agrupados en la esquina inferior izquierda y son óxidos de tierras raras tales como Gadolinio (Gd), Neodimio (Nd), Lantano (La) y Samario (Sm).

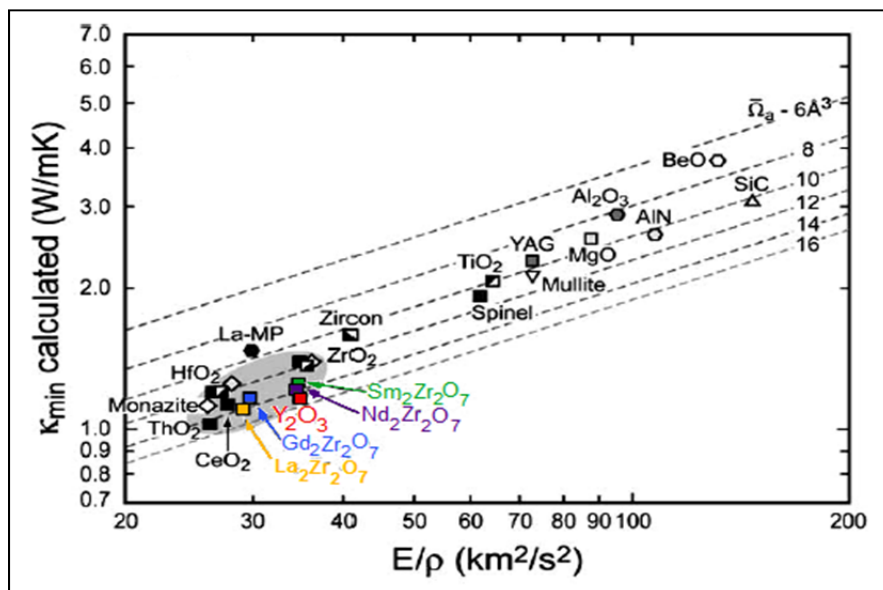


Figura 3. 7. Materiales candidatos a TBC teniendo en cuenta su mínima conductividad térmica^[7].

En lo que respecta a los métodos utilizados para disminuir la conductividad térmica en TBC obtenidos vía PVD nos encontramos con dos caminos que diversos autores han explorado. El primero de ellos es la adición de dopantes, en este caso la adición de óxidos de tierras raras (por sus siglas en inglés REO – Rare Earth Oxide)

La mayoría de los resultados presentados en la literatura son acerca del co-dopaje de TBC, el cual consiste en Y más otros dos cationes, uno de radio iónico pequeño como Yb ó Sc y otro de radio iónico grande como Sm, Nd, y Gd ^[12] cuyos valores podemos observar en la tabla de la izquierda de la figura 3.8. Mediante TEM se han observado sistemas de racimos de defectos a nano-escala de cationes grandes y pequeños en diferentes regiones. Se ha propuesto que estos clusters de defectos contribuyen a la dispersión de fonones y son los principales responsables en las grandes reducciones en conductividad térmica en comparación con Y co-dopado con uno de los cationes de interés, como podemos observar en la gráfica de Conductividad térmica vs Contenido total de Dopante de la figura 3.8. Sin embargo, reducciones en κ de similar magnitud fueron reportadas en un estudio paralelo sobre sistemas co-dopados de 7YSZ con una cantidad de solamente un REO especialmente Gd ^[5]. Debido a estas discrepancias no surge una clara tendencia de estos estudios con respecto al tamaño del ión ó masa sobre la conductividad térmica (κ). Diversos autores conjeturan acerca del efecto del dopaje sobre κ pueda estar siendo enmascarado por la contribución de la porosidad, la cual podría también variar con la composición debido a su influencia sobre la cinética de difusión superficial, lo que conlleva a un lento sinterizado del material a altas temperaturas conservando la distribución y forma de poros, y a su vez previniendo la desestabilización de la fase tetragonal de la circonia.

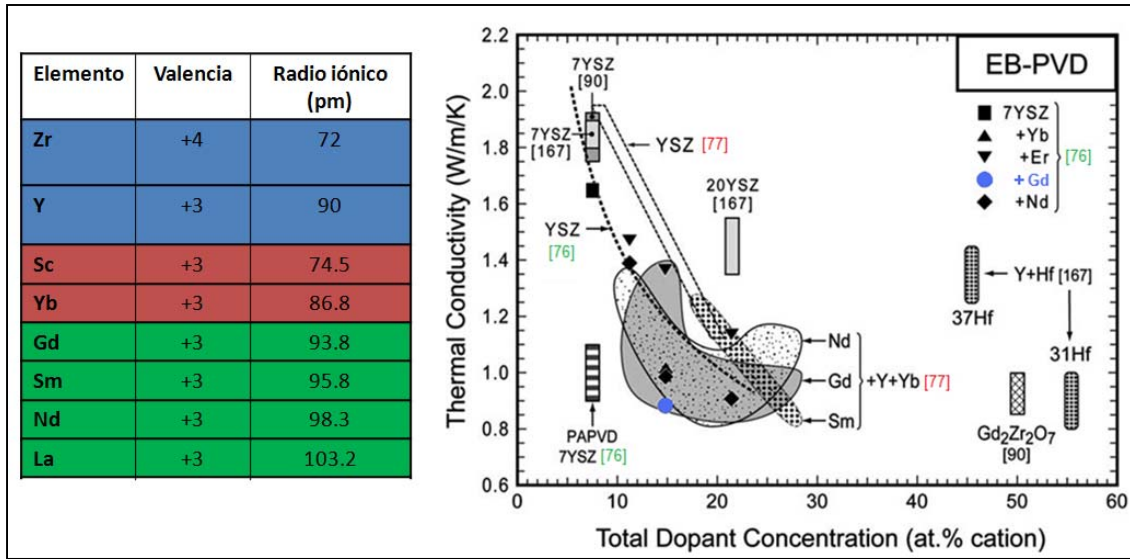


Figura 3. 8. Resumen comparativo de valores de conductividad térmica reportados en la literatura para una variedad de materiales base circonia^[4].

TBC's de Y co-dopado con elementos de tierras raras pueden ser generalmente compatibles con el TGO, pero no son totalmente estables a temperaturas de interés. En la figura 3.9 podemos observar resultados de ensayos cíclicos disponibles en la literatura los cuales revelan que con pocas excepciones, la durabilidad óptima ocurre a bajas concentraciones de dopantes. Esto conduce a la selección inicial de 7-8YSZ como la composición óptima para recubrimientos obtenidos por la técnica air plasma spray (APS) a pesar de que los valores de κ no son los más adecuados. Problemas adicionales surgen cuando se consideran los efectos del entorno de trabajo, sobre los materiales dopantes de los TBC. Varios reportes de la literatura indican que otros recubrimientos exhiben una menor resistencia a la erosión que la YSZ, como se puede ver en la tabla de la figura 3.9.

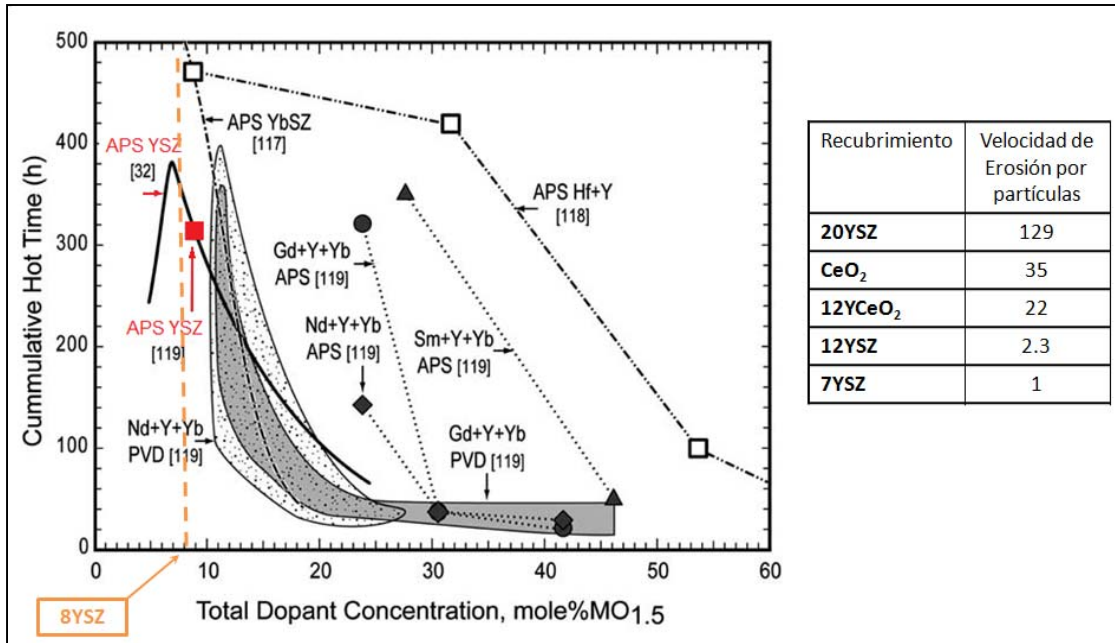


Figura 3. 9. Comparación del ciclo de vida para materiales TBC^[4].

Podemos resumir ciertas características del co-dopado de la YSZ mediante los siguientes enunciados:

- Co-dopar puede dar solución a los problemas concernientes a la estabilidad de fase a alta temperatura (tetragonal) del ZrO_2 .
- Al modificar el ZrO_2 con REO (Rare Earth Oxides) se pueden lograr importantes disminuciones en la conductividad térmica acercándose a valores obtenidos por APS. ($\kappa \approx 0.8$ W/mK).
- El co-dopaje abre la posibilidad de entender y predecir modelos de transporte térmico a alta temperatura, especialmente en materiales química y micro-estructuralmente complejos tales como los TBC's.
- La durabilidad ante ciclos térmicos prolongados de materiales co-dopados con óxidos de tierras raras, se logra a elevados contenidos de dopante.
- Circonatos de la forma $A_2B_2O_7$ aún son propensos a degradación por TGO a altas temperaturas requiriendo la incorporación de una barrera de difusión compatible típicamente de 7-8YSZ.

- La resistencia a la erosión por partículas está por debajo de los valores reportados para recubrimientos de 7-8YSZ.

El segundo camino por recorrer es manipular la micro-estructura del recubrimiento, en donde básicamente se trata de incluir campos de esfuerzos e interfaces al interior del material, de tal manera que actúen como centros de dispersión de los fonones. Como consecuencia el valor de conductividad térmica estará afectado por varios procesos de interacción, entre los que se encuentran la dispersión de fonones por defectos puntuales (vacancias, intersticios, átomos sustitucionales) y la reflexión de ondas por bordes de grano e interfaces.

Este efecto queda ilustrado en el comportamiento que podemos observar en la figura 3.10 donde se aprecian valores de conductividad térmica vs. tamaño de grano, para una circonia con un mismo contenido de itria. Este estudio realizado en el año 2000 sobre YSZ nanocrystalina fue el primero en observar la dependencia de la conductividad térmica con el tamaño de grano en nanocristales de YSZ, para películas con espesores de 0.5 y 1.2 μm y composiciones de itria entre 8-15 mol.% obtenidas por CVD. Para todos los tamaños de grano mayores a 30 nm, la conductividad térmica es aproximadamente constante y 20% menor que el valor reportado en la literatura de $2.3\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

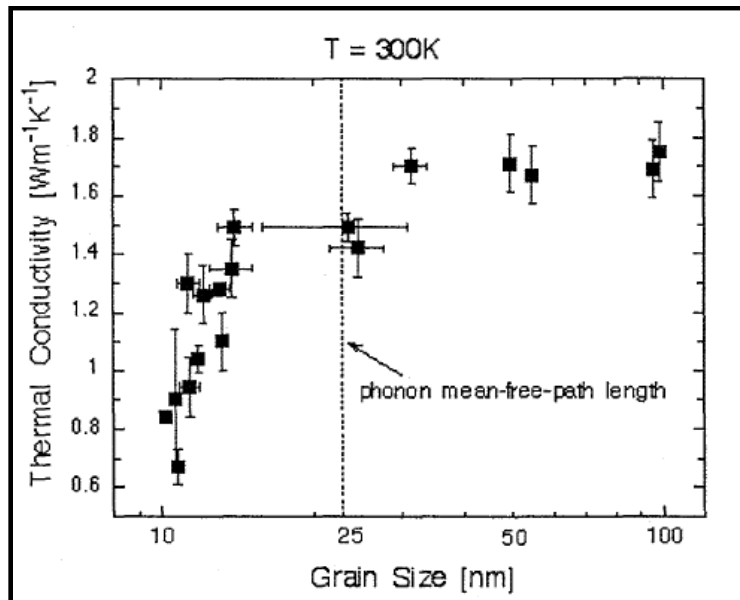


Figura 3. 10. Valores de conductividad térmica de películas delgadas de YSZ como una función del tamaño de grano^[11].

Otra aproximación al efecto de la variación de la estructura a micro y nano escala es utilizar multicapas, ya que la medida de la resistencia térmica de un recubrimiento en forma de multicapas es la suma en serie de la resistencia térmica de las interfaces en donde se produce la interacción entre el fonón y los centros de dispersión que se encuentran en ellas. Para aplicaciones a altas temperaturas se pueden diseñar recubrimientos en secuencias de multicapas nanoestructuradas. Por ejemplo, se han realizado estudios sobre sistemas de multicapas de Al_2O_3/YSZ obtenidos vía EB-PVD y de multicapas de YSZ/SiO_2 ^[13] obtenido vía Ion Beam-PVD. Las medidas de conductividad térmica obtenidas para cada uno de estos sistemas se observan en la figura 3.11, en donde independientemente de los materiales empleados la técnica y el número de capas utilizado, las disminuciones en el valor de conductividad térmica no es tan marcada como se esperaba, debido a tres factores^[14]:

1. La trayectoria libre media del fonón en la YSZ (3.1 Å) es mucho menor que los espacios entre interfaces alcanzables a nivel práctico.
2. A diferencia del material en bloque, la YSZ en forma de recubrimiento presenta un gran porcentaje de fase tetragonal con muy pocas trazas de fase monoclinica, lo cual conlleva a una reducción en las diferencias de longitudes de enlace al interior de la red.
3. Las interfaces entre estos materiales son muy suaves y poco abruptas. Por lo tanto, al reducirse las discontinuidades durante el depósito del recubrimiento se genera una menor resistencia térmica en las interfaces.

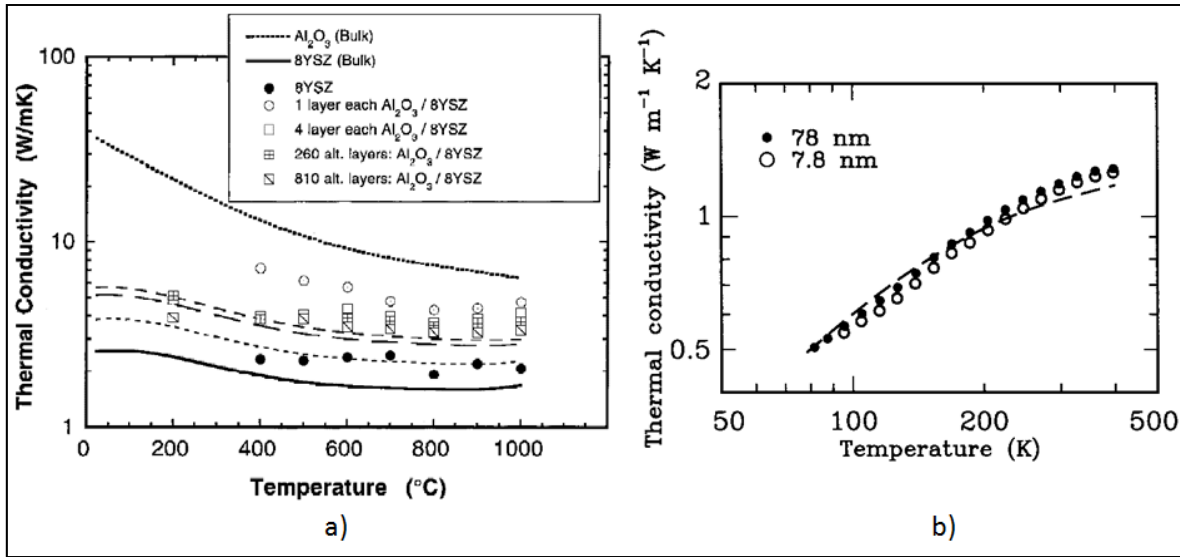


Figura 3. 11. Medidas de conductividad térmica para: a) Multicapas $[Al_2O_3/YSZ]_n$ EB-PVD y b) Multicapas $[YSZ/SiO_2]_n$ Ion Beam PVD^[13,14].

Además del tamaño de grano y la generación de interfaces empleando sistemas multicapa, hay que tener en cuenta el efecto del espesor del recubrimiento sobre la conductividad térmica del mismo. Para lo cual debemos tomar el modelo presentado por Nicholls^[15] el cual está representado en la figura 3.12. En este modelo podemos apreciar 2 zonas características de los recubrimientos cerámicos obtenidos por la técnica EB-PVD: la zona interna de grano fino y la zona externa de grano grueso, donde l_{iz} es el espesor de la zona interna.

La conductividad térmica de la zona interna de grano fino (κ_{iz}) es mucho menor que la conductividad térmica de la zona externa (κ_{oz}). Este efecto es atribuido a una mayor densidad de límites de grano así como a numerosos límites columnares oblicuos en la zona interna, debido a que se presenta una múltiple nucleación y subsiguiente crecimiento de la microestructura columnar. Así, la conductividad térmica en esta zona es dominada por la dispersión de fonones con defectos/bordes de grano en esta parte del recubrimiento, lo que resulta en una baja conductividad térmica de alrededor de $1.0 W/m \cdot K$ a temperatura ambiente. Con el incremento del espesor, la estructura se caracteriza por columnas más gruesas alineadas perpendicularmente al plano del sustrato y por una disminución de los límites columnares oblicuos. En esta zona los poros intercolumnares no son efectivos para reducir la transferencia de calor a través del espesor del recubrimiento. Esto resulta en una

mayor conductividad térmica de la zona externa la cual se aproxima a valores de 2.2 W/m.K.

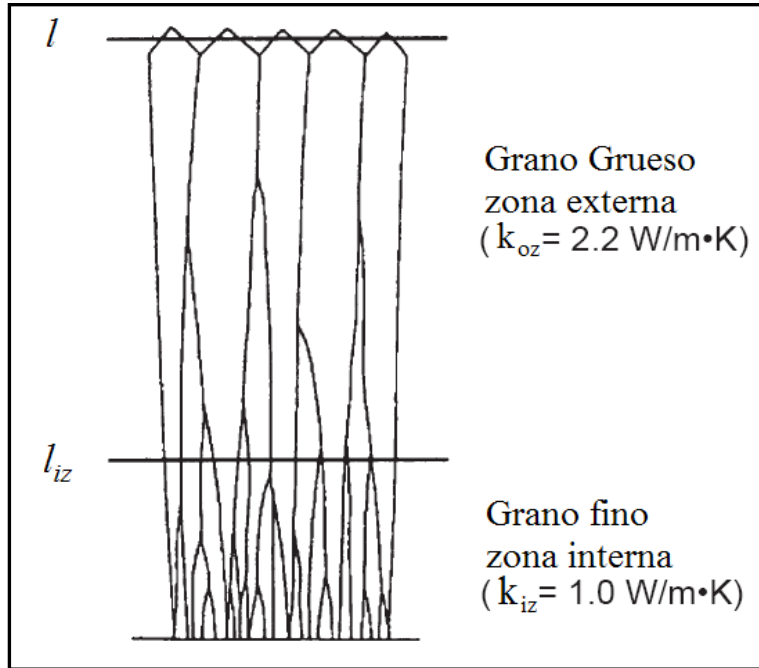


Figura 3. 12. Modelo de 2 zonas propuesto por Nicholls que muestra el incremento de κ con el espesor del recubrimiento^[15].

De esta manera, la conductividad térmica total del recubrimiento será el resultado del efecto combinado de estas dos zonas. La zona interna se encuentra en el rango de 1 - 10 μm , así que si el espesor total del recubrimiento es igual al espesor de la zona interna, la conductividad térmica total será igual a la de esta zona siendo $\kappa_{iz} < \kappa_{oz}$.

Dopar materiales TBC con átomos ó iones de diferentes masas produce una distorsión de la longitud de enlace, que genera campos de esfuerzos al interior de la red dispersando fonones. El anterior proceso es similar al utilizado por el método “shuttering” en EB-PVD TBC’s, en el cual se desarrollan campos de esfuerzos periódicos al interior del recubrimiento, pero sin cambio en la composición (ver figura 3.13) ^[6]. Este proceso denominado “shuttering” ó obturación consiste en la interrupción periódica del flujo de vapor en donde la temperatura del sustrato ahora es aproximadamente 30°C por debajo de la inicial por un periodo de aproximadamente 30 segundos. Durante este tiempo ocurre una relajación de la superficie o “re-estructuración” hasta que el flujo de la capa siguiente se

deposita sobre la superficie del sustrato. Durante esta fase de re-estructuración se cree que en la superficie ocurre un re-acomodamiento de los ángulos y uniones de los átomos, con el objeto de minimizar su energía libre. Cuando esto ocurre se plantea que la distancia de unión interatómica se incrementa resultando en un aumento de los esfuerzos tensiles. Ahora, debido a que la distancia de enlace es mayor al final e inicio de cada capa, el transporte térmico entre el material cambia a medida que aumenta la trayectoria libre media del fonón, resultado del incremento en la longitud de enlace, lo que resulta en una baja conductividad térmica.

Resumiendo, imperfecciones al interior de la red pueden cambiar el camino libre medio de fonones, produciendo mayores dispersiones y disminuyendo la conductividad térmica.

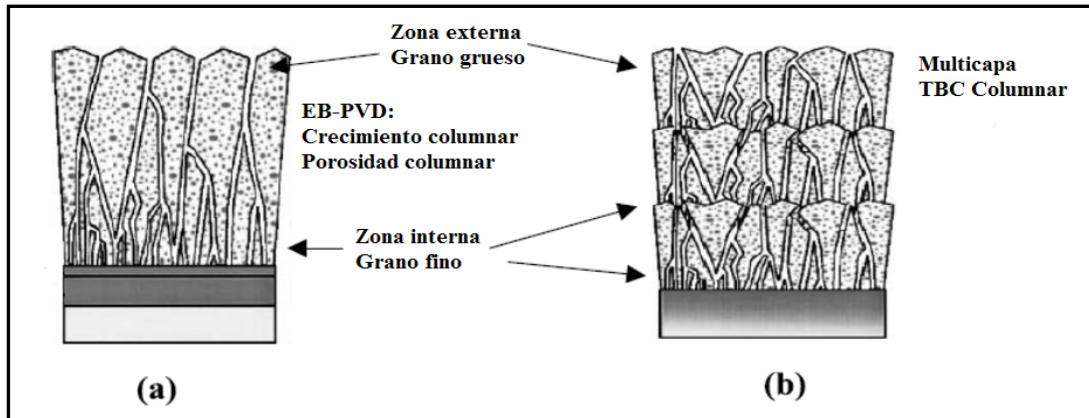


Figura 3. 13. Diagrama esquemático (a) típica microestructura columnar y (b) microestructura columnar modificada con múltiples interfaces^[6]

En la figura 3.14 se observa que el valor de conductividad térmica para un recubrimientos de 8YSZ de 10 capas obtenido por el método shuttering está alrededor de 1.7 W/m•K a una temperatura de 1.316°C, que representa una disminución muy pequeña en comparación con el valor de la conductividad térmica de este mismo recubrimiento estándar en forma de una monocapa (1.8 W/m•K).

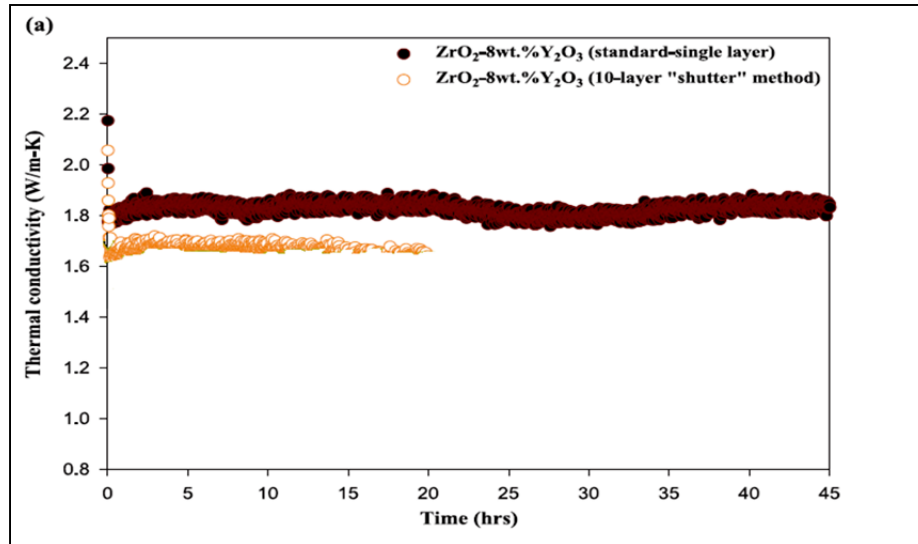


Figura 3. 14. Conductividad Térmica a $1.316^{\circ}C$ de EB-PVD 8YSZ método “shuttering” 10 capas^[6].

Por último existe la posibilidad de alterar la microestructura de películas delgadas de YSZ obtenidas por la técnica magnetron sputtering. Uno de estos métodos consiste en la aplicación periódica de voltajes de polarización del substrato entre 0 y $-50V$ ^[16], lo cual produce una estructura laminar con capas alternadas de una microestructura, densidad y estructura cristalina diferente como las que se pueden apreciar en las dos micrografías SEM de la sección transversal de la figura 3.15. Las conclusiones de este estudio fueron que a medida que se incrementa el número de capas disminuye el contenido de fase monoclinica presente en el recubrimiento, debido al efecto del voltaje bias aplicado, sin embargo su efecto sobre la conductividad térmica total del recubrimiento no ha sido aún estudiado.

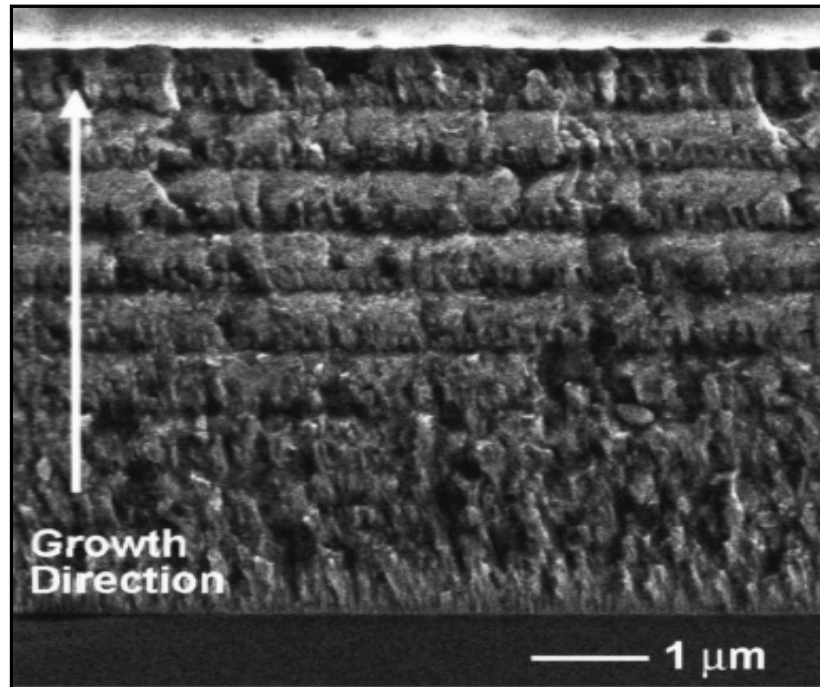


Figura 3. 15. Micrografía SEM en sección transversal película delgada YSZ con 20 capas generadas con un voltaje de polarización del sustrato entre 0 y -50V^[16].

Hasta este punto se ha realizado un recorrido por los diversos métodos existentes para disminuir la conductividad térmica en TBC obtenidos vía PVD, algunos más efectivos que otros. Finalmente en años recientes se ha generado un importante cambio en el entendimiento de la arquitectura y forma de los poros en donde los vacíos intercolumnares no son tratados solo como una forma para aumentar la tolerancia a los esfuerzos durante ciclos de calentamiento y enfriamiento, sino que son tomados como potenciales centros de dispersión de los fonones que pueden contribuir a la reducción de la conductividad térmica, surgiendo con ello el concepto de “*deposición de ángulo oblicuo de vapor*”, objeto del presente trabajo doctoral.

Referencias

- [1] Anthony McB. Colliou. “Propiedades Mecánicas y Térmicas de los Materiales”. Editorial REVERTÉ, pp. 71-75, (1977).
- [2] Callister William D. “Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales”. Editorial Reverté S. A. vol. 2. Capítulo 20, (1996).
- [3] Donald R. Askeland, “Ciencia e Ingeniería de los Materiales”, Internacional Thomson Editores, tercera edición, 1998.
- [4] P.G. Klemens, M. Gell, Materials Science & Engineering A. vol. 245, pp. 143-149, (1998).
- [5] J.R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Jhonstone, D. S. Rickerby. Surf. Coat. Technol. vol.151, pp. 383-391 (2002).
- [6] D.E. Wolfe, J. Singh, R.A. Miller, J.I. Eldridge, D. M. Zhu, Surf. Coat. Technol.vol.190, pp. 132-149, (2005).
- [7] David R. Clarke. Surf. Coat. Technol. vol. 163-164, pp. 67-74, (2003).
- [8] David R. Clarke and Simon R. Phillpot, Materials Today, June 2005, page 22.
- [9] Ho-Soon Yang, G.-R. Bai, L.J. Thompson, J.A. Eastman. Acta Materialia. vol. 50, pp. 2309–2317, (2002).
- [10] L.T. Kabacoff, Thermally sprayed nano-structured thermal barrier coatings, NATO Workshop on Thermal Barrier Coatings, Aalborg, Denmark, AGARD-R-823, 1998, paper 12.
- [11] G.Soyez, J.A. Eastman, L.J.Thompson, G.R. Bai, P.M. Baldo, Appl. Phys. Lett.,77, No 8, pp. 1155-1157, (2000).
- [12] Zhu D, Miller RA., Ceram Eng Sci Proc 2002; 23:457–68.
- [13] S.-M. Lee, George Matamis, and David G. Cahill, Microscale Thermophysical Engineering. 2:31- 36, 1998.
- [14] Kyongjun An, Kakkaveri S. Ravichandran, Rollie E. Dutton, and S. L. Semiatin, J. Am. Ceram. Soc., 82 [2] 399–406 (1999)
- [15] J.R.Nicholls,K.J.Lawson, A.Johnstone, D.S. Rickerby, Mater.Sci. Forum 369-372 (2001) 595.
- [16] David E. Ruddell, Brian R. Stoner, Jeffrey Y. Thompson, J. Vac. Sci. Technol. A 20.5., Sep/Oct 2002.

Capítulo 4

TÉCNICA DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS

4.1 Introducción

Los métodos de deposición más utilizados para la fabricación de recubrimientos duros y capas delgadas se pueden clasificar en procesos físicos, como Deposición Física en Fase Vapor, notada como PVD de las siglas en inglés (*Physical vapor deposition*), y químicos, como Deposición Química en Fase Vapor, notada CVD, de las siglas en inglés (*Chemical Vapor Deposition*)^[1]

La diferencia entre los procesos PVD y CVD está dada fundamentalmente en el mecanismo para generar y transportar el vapor del material, y la forma en que luego será depositado sobre el sustrato. Los procesos PVD puros, como lo indican sus siglas, utilizan medios físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco, evaporarlas y depositarlas sobre el sustrato, es decir no hacen falta reacciones químicas para sintetizarlas de algún otro compuesto gaseoso como en caso de CVD. De por sí el PVD es un proceso que demanda menos temperatura ($200^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$) que el CVD ($800^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$), por ello se aplican a materiales (sustratos) que no pueden estar expuestos a altas temperaturas para no experimentar un cambio de fase inconveniente (por ejemplo acero). Como contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por medios físicos, es necesario alto vacío para que el camino libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia blanco-sustrato y las dimensiones de la cámara de trabajo. Sin embargo, la ventaja de la baja temperatura (con las facilidades técnicas que ello implica) y la ausencia de residuos de las reacciones químicas, han estimulado el crecimiento de las técnicas PVD, siendo hoy dominadoras en algunas áreas de los diferentes sectores económicos de gran importancia, como lo son la industria automotriz y aeronáutica^[1].

Las técnicas PVD asistidas por plasma han significado un aumento importante de la eficacia de las técnicas tradicionales debido fundamentalmente a la condición de no equilibrio del plasma que permite generar especies reactivas en relativas bajas temperaturas, aumentando la velocidad de deposición, debido a la presencia de iones que pueden ser acelerados eléctricamente hacia el sustrato. Una de las técnicas de deposición química más importante en la actualidad es aquella asistida por un plasma (PACVD)^[2]. Teniendo en cuenta que en este trabajo de tesis doctoral se llevara a cabo utilizando la técnica de pulverización catódica asistida por campo magnético, en este capítulo la técnica de PVD se describe con mayor detalle. Durante el desarrollo de este capítulo, se mostraran algunos conceptos introductorios respecto de la teoría de las técnicas PVD que involucran un plasma como medio de transporte para realizar los procesos de deposición más eficientes, hablaremos de manera general acerca de las formas más comunes de generar un plasma y lo que sucede al interior de este. Dada la extensión del tema y su complejidad, en cada caso se indicaran las referencias relevantes para ampliación del material tratado ^[2].

4.2 Técnica de deposición física en fase de vapor PVD

Los procesos básicos de deposición por PVD son evaporación, “*sputtering*” y plateado iónico (“*ion plating*”). Sin embargo existen múltiples variaciones de cada técnica y combinaciones entre ellas ^[1].

En la evaporación por calentamiento resistivo ó por bombardeo electrónico de alta energía generan una fusión del material que luego será depositado al condensarse sobre el sustrato. En “*sputtering*” el bombardeo de un material “blanco” con iones incidentes permite arrancar átomos del material que luego serán direccionados a la superficie del sustrato. En el proceso de “*Ion plating*”, además de generar los iones provenientes del material blanco en un plasma, el material se coloca a potencial negativo para acelerar los iones provenientes del blanco hacia el sustrato, favoreciendo la formación de una capa más compacta y con mejor adherencia ^[1].

Dentro de los procesos PVD se encuentran: El sputtering (pulverización catódica) asistido por un campo magnético con r.f. o d.c. conocida también como *magnetron sputtering*, la deposición asistida por arco eléctrico (*Arc Physical Vapor Deposition*), la deposición asistida por iones (*Ion Beam Assisted Deposition-IBAD*) con cañones de electrones o cañones de iones, la deposición por láser pulsado o ablación láser asistida por iones (*Ion-Assisted Pulsed Laser Deposition-PLD*), entre otras. Debido a que las técnicas PVD de mayor rendimiento para el procesamiento de materiales involucran un plasma, en el siguiente apartado se mencionaran brevemente las propiedades y el comportamiento del proceso PVD como medio conductor de electricidad, y posteriormente, se analizarán las descargas de corriente continua y de radio-frecuencia, que son las más utilizadas actualmente en estos sistemas ^[1].

4.2.1 Descargas luminiscentes d.c.

En la teoría de los plasmas se entiende que si un gas a baja presión se encuentra entre dos electrodos cargados se puede producir una descarga eléctrica, esto ocurre cuando, circula una corriente entre electrodos acompañada de emisión de luz. La forma como una descarga progresa en un gas a baja presión usando una fuente de poder d.c. de alta impedancia se describe a continuación. Una pequeña corriente circula entre ánodo y cátodo, debido a la pequeña concentración inicial de portadores de carga (iones y electrones) en el gas. Cuando el voltaje entre electrodos se incrementa, se imparte suficiente energía a las partículas cargadas para crear más portadores, esto ocurre a través de las colisiones de los iones con el cátodo, los cuales liberan electrones secundarios y por impacto ionizan átomos de gas neutro. Con la multiplicación de las cargas, la corriente se incrementa rápidamente, pero el voltaje, limitado por la impedancia de salida de la fuente de poder se mantiene constante. Este régimen es conocido como la descarga auto-sostenida, conocida como descarga *Townsend*, como se indica en la figura 4.1. En este estado se inicia la descarga normal ^[3].

La descarga que se genera en un diodo de corriente continua y en condiciones de baja presión varía en función de la corriente de la descarga. Para densidades de corriente menores que 0.1 mA/cm^2 se origina una pequeña descarga, la cual suele ser ligeramente luminiscente y no auto-sostenida. Esta descarga tiene lugar en un campo cercano al cátodo. Adyacente a esta zona se encuentra la descarga luminiscente auto-sostenida (*Townsend*)

donde la tensión se mantiene constante a pesar del incremento de la corriente. Seguidamente se entra en un campo, en el cual la tensión decrece con el aumento de la corriente para luego mantenerse nuevamente constante. Este campo se conoce como descarga luminiscente normal. Al incrementar aún más la corriente, la tensión toma valores significativamente altos (campo de la descarga luminiscente anormal) hasta que alcanza un valor máximo a partir del cual la descarga se apaga con una caída brusca mediante la formación de una descarga por arco [3].

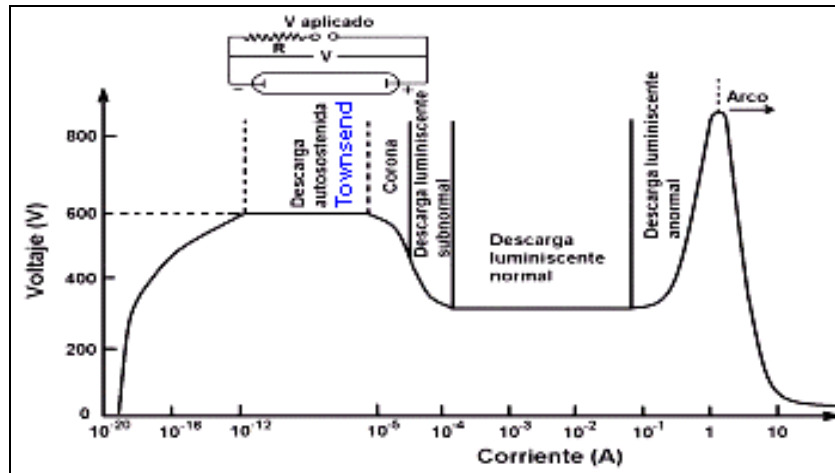


Figura 4. 1. Descarga asociada a la tensión entre electrodos en función de la corriente entre electrodos [3].

En la figura 4.2 se puede observar una zona adyacente al cátodo donde existe una capa altamente luminosa conocida como: luminiscencia catódica. La luz emitida depende de los iones incidentes y del material del cátodo. En la región de luminiscencia catódica, ocurre la neutralización de los iones que entran a la descarga. En esta área los electrones secundarios comienzan a acelerarse hacia todos lados, desde el cátodo hasta colisionar con átomos de gas neutro localizados a determinada distancia del cátodo. Entre estas aparece una región denominada espacio oscuro del cátodo donde decae casi todo el voltaje aplicado y los iones positivos del gas positivos son acelerados hacia el cátodo. La siguiente región que se distingue es la descarga negativa, donde los electrones acelerados adquieren suficiente energía para ionizar por impacto las moléculas de gas neutro. Más allá está el espacio oscuro de Faraday, y finalmente la columna positiva [3].

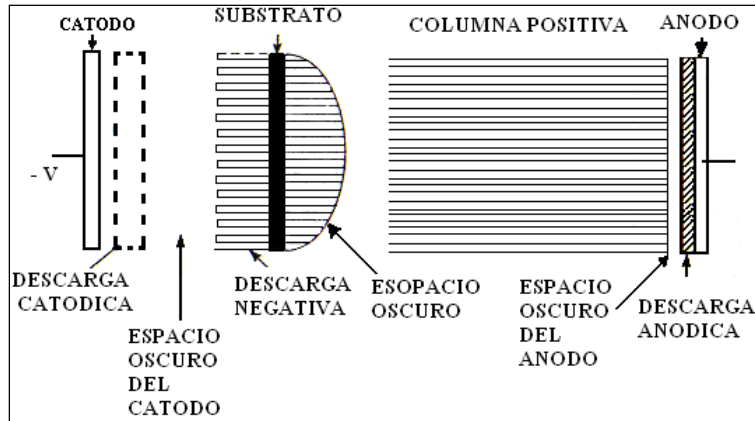


Figura 4. 2. Regiones luminosas en una descarga luminiscente [3].

4.2.2 Descargas luminiscentes r.f.

En una descarga continua la mayor parte de la energía se utiliza para acelerar los iones en la lámina y se transforma en calor cuando los iones chocan con el cátodo. Si el coeficiente de emisión secundaria (de electrones) es del orden de 0.1, solo el 10% de la energía podrá transferirse al *glow* negativo. En este sentido, la descarga continua es bastante ineficiente. Un problema aun más serio es la necesidad de conducir una corriente neta para sostener la descarga ya que esto impide el uso de electrodos de materiales aislantes, por ejemplo en blancos para “sputtering”. El uso de una fuente alterna puede eliminar estos dos problemas. Si consideramos lo que ocurre, utilizando electrodos no conductores veremos que, a baja frecuencia la corriente fluye hasta que el electrodo se carga. En el semiciclo siguiente la corriente fluye en dirección opuesta hasta que el electrodo vuelve a cargarse. El sistema funciona entonces como un capacitor que es cargado por el plasma en direcciones opuestas. Si la frecuencia de la descarga aumenta hasta el punto en que el tiempo de carga es mucho mayor que el periodo, la corriente se mantiene durante todo el ciclo. Normalmente basta con frecuencias del orden de 50-100 KHz para alcanzar esta situación [4].

Los dispositivos comerciales operan generalmente a una frecuencia de 13.56 MHz. A esta frecuencia los iones no tienen tiempo de responder al campo eléctrico instantáneo presente en la lámina pero los electrones sí. El plasma puede considerarse entonces como un gas de electrones que oscila sobre un fondo de iones cerca del otro electrodo, donde se forma una lámina positiva. En esta lámina cae por lo general toda la tensión aplicada y el campo

eléctrico resultante acelera los iones que bombardean los electrodos. Las descargas de r.f. con electrodos planos pueden operar con presiones considerablemente inferiores a las requeridas en el caso de fuentes continuas. Las presiones típicas son de 5mTorr a 15 mTorr y se cree que esta capacidad para operar a baja presión se debe a dos fenómenos. El primero es el aumento en la tasa de ionización volumétrica y se debe a los electrones oscilantes. El segundo es la reducción en la pérdida de electrones primarios debido a que la mayor parte del tiempo ambos electrodos se mantiene negativos respecto del plasma ^[4].

4.2.3 Especies presentes en la descarga.

Una descarga es esencialmente un plasma, conocido como un gas parcialmente ionizado, compuesto de iones, electrones y especies neutras; es eléctricamente neutro cuando promediamos sobre todas las partículas contenidas en él. Sin embargo la densidad de carga puede ser alta comparada con las dimensiones del plasma por lo que deben considerarse interacciones de *Coloumb*. Esta interacción permite a las especies cargadas un comportamiento tipo fluido y determinan muchas de las propiedades del plasma. Los plasmas usados en la pulverización catódica son llamados descargas luminiscentes. En estas descargas la densidad de partículas cargadas es suficientemente baja pero los campos eléctricos son suficientemente fuertes. Típicamente el grado de ionización o la relación entre número de iones y átomos neutros es del orden de 10^{-4} ^[4].

A presiones de 10 mTorr, la ley de los gases ideales nos dice que la densidad de electrones a 25 °C sería $3 \cdot 10^9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$. La energía de los electrones en las descargas luminiscentes es del orden de 2e V. La temperatura efectiva T asociada con una energía dada E , está simplemente dada por $T=E/k_B$, donde k_B es la constante de *Boltzmann*. Reemplazando, se encuentra que los electrones tienen una temperatura extremadamente alta del orden de 23.000 K (1eV=1160 K). Sin embargo, debido a que existen solamente unos pocos de estos, la energía térmica transmitida a las paredes de la cámara es muy baja y ésta no alcanza a calentarse considerablemente. Los átomos neutros tienen energías de solo 0.025e V ($T \sim 290$ K) y los iones del orden de 0.04e V ($T \sim 460$ K), menores que la energía respectiva para los electrones. Los iones tienen energías más altas que los átomos neutros,

debido a que ellos adquieren energía del campo eléctrico aplicado. Cuando las superficies (por ejemplo en blancos, substratos) están inmersas en el plasma, son constantemente bombardeadas por las especies presentes en dicho plasma o en la descarga luminiscente [4]. Debido a la interacción entre dichas especies se tiene inicialmente una superficie aislada con el plasma cargado negativamente. Seguidamente, los electrones son repelidos y los iones positivos son atraídos por el cátodo. Por lo tanto, la superficie continúa cargándose negativamente con una tasa decreciente hasta que el flujo de electrones iguala el flujo de los iones y no existe una corriente completamente estable. Se puede entonces especular que tanto el ánodo como el cátodo en la descarga luminiscente estarán a un potencial negativo con respecto al plasma. Por supuesto, al aplicar un gran potencial negativo altera la situación. La distribución de voltaje en una descarga luminiscente d.c. bajo esas condiciones se muestra esquemáticamente en la figura 4.3 [3].

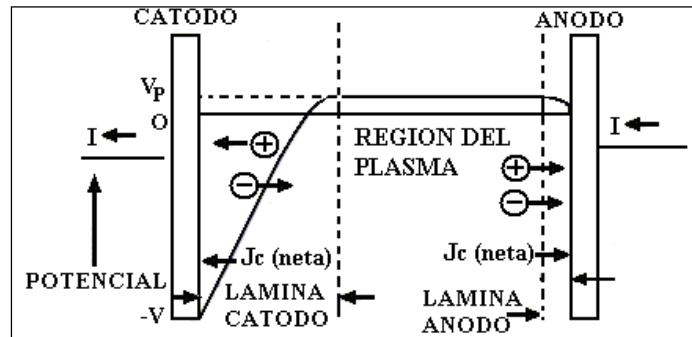


Figura 4. 3. Distribución de carga y potenciales en una descarga luminiscente continua [3].

4.2.4 Procesos de colisión en el plasma de una descarga.

Las colisiones entre electrones y todas las otras especies (cargadas y neutras) dentro del plasma, determinan las propiedades de la descarga luminiscente. Las colisiones son elásticas o inelásticas, dependiendo si la energía interna de las especies se conserva o no. En una colisión elástica, en analogía con las bolas de billar de la física elemental, se conservan el momento y la energía cinética. En una colisión inelástica la energía cinética no se conserva (el momento siempre se conserva). Esto indica que parte de la energía cinética de las especies antes de la colisión, es cedida a otras interacciones tal que la energía cinética de especies después de la colisión es menor. Esa energía cinética cedida se utiliza en otros procesos. La energía potencial básicamente reside en la estructura

electrónica de las especies que colisionan: iones, átomos, moléculas, entre otras. Corresponde entonces resumir algunos de los procesos que ocurren en una colisión inelástica en el plasma, los cuales pueden ser descritos como:

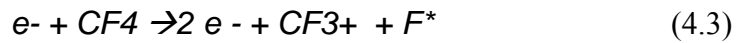
- **Ionización:** Un electrón y un átomo neutro colisionan dando como resultado un átomo ionizado. Es el proceso más importante para sostener la descarga es la ionización por impacto electrónico. De modo que una reacción típica puede ser:



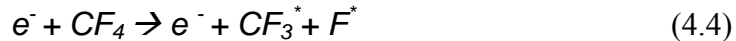
- **Excitación:** Un electrón y un átomo ó molécula neutra colisionan dando como resultado un átomo ó molécula excitada. Así, hay una transición cuantizada entre los estados vibracionales, rotacionales ó electrónicos. El estado excitado se denota con un *. Ejemplo:



- **Disociación:** En la disociación se rompe la molécula en pequeños átomos o fragmentos moleculares.



- **Disociación Ionización:** Durante la disociación una de las especies excitadas puede ser ionizada. Como por ejemplo:



- **Electrón adjunto:** Aquí las moléculas neutras llegan a ser iones negativos después de capturar un electrón. Por ejemplo:



- **Disociación adjunta:**



- **Transferencia de carga simétrica:**



- **Transferencia de carga asimétrica:**



- **Neutra-Metaestable:**



- **Ionización-Metaestable- Metaestable:**



Evidencia de las diferentes reacciones se ha acumulado a través del monitoreo en tiempo real de descargas [5].

4.2.5 Proceso de pulverización catódica (sputtering)

La pulverización catódica fue observada por primera vez a mediados del siglo XIX al comprobarse la erosión generada en un cátodo expuesto a una descarga gaseosa, como consecuencia del impacto de iones energéticos del plasma. Desde entonces se ha utilizado para la preparación de capas delgadas para un gran número de materiales, al tiempo que se ha contribuido al desarrollo de numerosas técnicas de análisis como las basadas en los perfiles de profundidad. La pulverización es uno de los fenómenos que puede ocurrir tras el impacto de iones, de energía superiores a algunas decenas de eV , con la superficie de un sólido, este proceso se observa en la figura 4.4 [6].

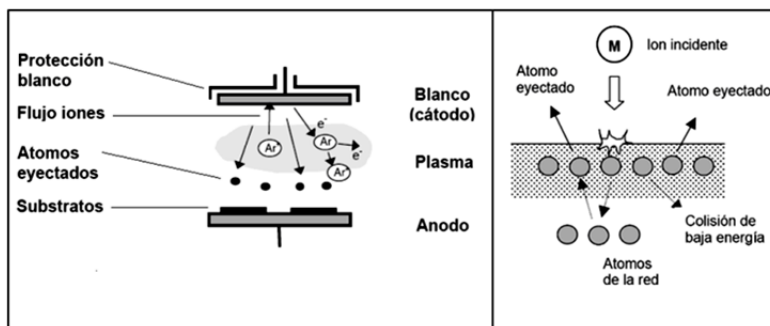


Figura 4. 4. Interacciones atómicas en el proceso de pulverización catódica [6].

El proceso de la pulverización catódica y el origen de un plasma se pueden explicar sencillamente a mano del funcionamiento de una descarga luminiscente de corriente continua tipo diodo, como se aprecia en la figura 4.5. El sistema consiste básicamente de una cámara con dos electrodos planos, una entrada para gases, un sistema de vacío y un suministro de corriente. Al evacuar la cámara y conectar los electrodos a un voltaje, se origina una diferencia de potencial entre los dos electrodos, la cual causa un flujo de electrones del cátodo hacia el ánodo que se mueven con gran velocidad y son acelerados por el campo eléctrico existente (figura 4.5). Al introducir un gas en la cámara, éste se ioniza debido a la transferencia de la energía cinética de los electrones en el momento que estos chocan con los átomos del gas. Los electrones de los átomos así liberados pueden a su vez contribuir al proceso de ionización. Los iones positivos son acelerados hacia el cátodo

y lo pulverizan en un grado proporcional al nivel energético que estos poseen. Mediante la transferencia de energía de estos iones tiene lugar un desprendimiento de átomos y de electrones de la superficie del cátodo, que originan nuevamente un proceso de ionización, formándose de esta manera una cascada de electrones que se expande exponencialmente desde el cátodo hacia el ánodo ^[6].

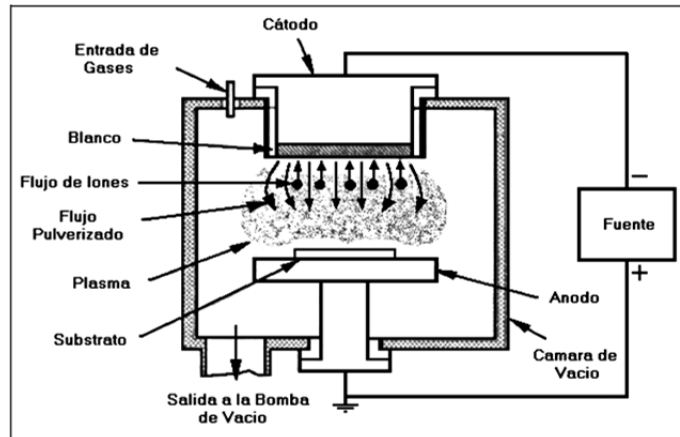


Figura 4. 5. Esquema del proceso de pulverización catódica ^[6].

Luego de producirse el impacto del ion de Ar^+ con el blanco, se presentan varios procesos:

- Algunos iones incidentes son retrodispersados después de colisionar con átomos de la superficie o de las capas inmediatas. El rango de distribución energética de las partículas retrodispersadas es muy amplio.
- La mayor parte de los iones incidentes son atrapados en el interior del sólido por las colisiones sufridas con los átomos y electrones de la red. La energía transferida al sólido puede originar una serie de colisiones, que eventualmente, producirá la salida de átomos del sólido cercanos a la superficie.
- Se pueden generar excitaciones debido al impacto de los iones con la superficie, lo cual da lugar a emisiones de electrones y fotones ^[6].

4.2.6 Proceso de pulverización catódica asistida por campos magnéticos (magnetron sputtering)

El sistema de depósito *magnetron sputtering* se ha usado ampliamente para crecer capas de diferentes materiales, en este sistema el plasma se inicia entre el ánodo (sustrato) y el cátodo (blanco) a presiones en el rango de mTorr y una aplicación de alto voltaje el cual puede ser d.c. o r.f. El plasma se sostiene por la ionización causada por los electrones secundarios emitidos a partir del cátodo debido al bombardeo iónico que son acelerados dentro del plasma a través de la superficie del cátodo. En general se usa el gas Argón debido a su gran tamaño atómico y alternadamente brinda una buena tasa de deposición a un costo relativamente bajo comparado con otros gases nobles. El cátodo con magnetron se diferencia del cátodo convencional por la presencia del campo magnético. La polaridad local del campo magnético se orienta de tal manera que genera pasos de los electrones secundarios formando una espira cerrada como se muestra en la figura 4.6 [6].

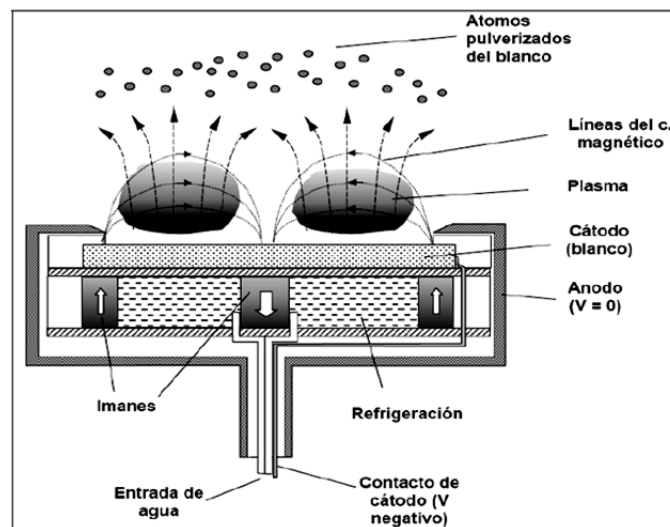


Figura 4. 6. Esquema de un magnetron planar [6].

4.2.6.1 Consideraciones teóricas para la técnica magnetron sputtering

Se examina ahora que pasa cuando un campo magnético se superpone al campo eléctrico entre el blanco y el sustrato. Los electrones en presencia del campo dual experimentan la conocida fuerza de *Lorentz*; es decir:

$$\vec{F} = \frac{m d\vec{v}}{dt} = -q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (4.11)$$

Donde q , m y v son la carga, masa y velocidad del electrón respectivamente. Primero se considera el caso donde \vec{E} y \vec{B} son paralelos como se muestran en la figura 4.7 [3].

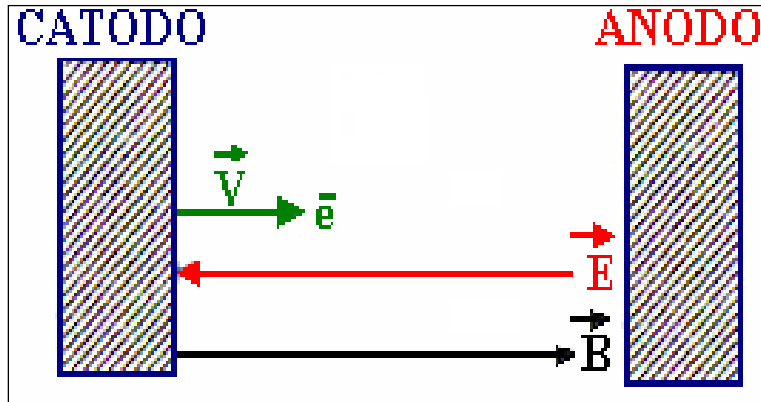


Figura 4. 7. Efecto de \vec{E} y \vec{B} en el movimiento de un electrón. Trayectoria lineal del electrón cuando $\vec{E} \parallel \vec{B}$ ($\theta = 0$) [3].

Cuando los electrones son emitidos en dirección normal a la superficie del blanco, es decir, paralelos a ambos campos, entonces el término no contribuye; los electrones solo están influenciados por el campo eléctrico el cual los acelera hacia el ánodo. Seguidamente se considera el caso donde el campo eléctrico es cero pero el campo magnético \vec{B} es aun aplicado como se muestra en la figura 4.8 [3].

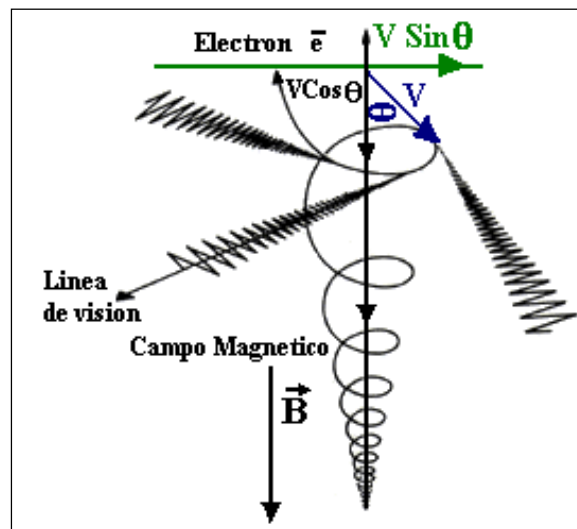


Figura 4. 8. Efecto de \vec{E} y \vec{B} en el movimiento de un electrón. Órbita helicoidal del electrón con paso constante. Cuando $\vec{B} \neq 0$, $\vec{E} = 0$, ($\theta \neq 0$) [3].

Si un electrón es lanzado del cátodo con una velocidad v y con un ángulo θ con respecto a \vec{E} , este experimenta una fuerza ($qv \cdot \text{sen } \theta$) en una dirección perpendicular a \vec{B} . El electrón ahora orbita en un movimiento circular con un radio r que es determinado por el balance de la fuerza centrífuga ($m(v \cdot \text{sen } \theta)^2/r$) y las fuerzas de Lorentz involucradas. Es decir, $r = m \cdot v \cdot \text{sen } \theta / q$. El movimiento del electrón es helicoidal; describiendo una espiral bajo el eje de la descarga con velocidad constante $v \cdot \text{cos } \theta$. Si el campo magnético no estuviera presente, los electrones migrarían fuera de la descarga y se perderían en las paredes. El caso donde están presentes ambos campos y los electrones son lanzados a determinado ángulo con respecto a los campos \vec{E} y \vec{B} es un poco más complejo. Ocurre un movimiento análogo al sacacorchos con radio constante, pero debido a la aceleración de los electrones en el campo eléctrico \vec{E} la longitud de las hélices se alarga con el tiempo (figura 4.9) [3].

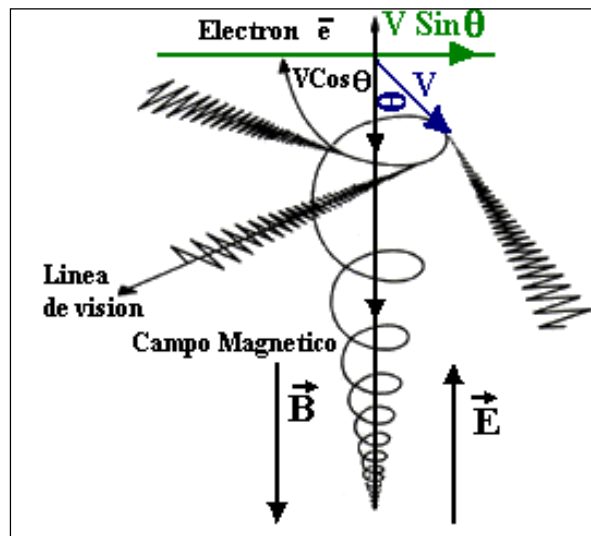


Figura 4. 9. Efecto de \vec{E} y \vec{B} en el movimiento de un electrón. Orbita helicoidal del electrón con paso variable. Cuando $\vec{E} // \vec{B}$ ($\theta \neq 0$) [3].

En magnetrones, los electrones no alcanzan el ánodo pero son atrapados cerca del blanco, incrementando la eficiencia de ionización en este punto. Esto es acompañado empleando un campo magnético orientado paralelo al blanco y perpendicular al campo eléctrico como se muestra en la figura 4.10 [7].

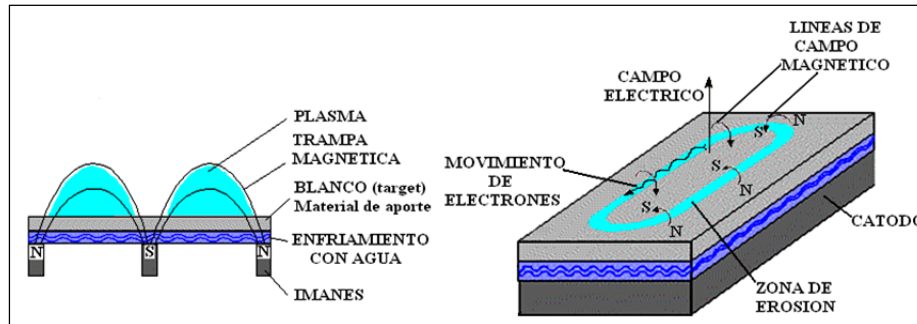


Figura 4. 10. Campo aplicado y movimiento de electrones en un magnetron planar [7].

Prácticamente, este confinamiento de electrones se consigue colocando un imán en forma de herradura detrás del blanco. Por lo tanto, las líneas de campo magnético primero emanan en dirección normal al blanco, después se curvan con una componente paralela a la superficie del blanco y finalmente retornan, completando el circuito magnético. Los electrones emitidos del cátodo son inicialmente emitidos hacia el ánodo, ejecutando un movimiento helicoidal en el proceso [3].

4.2.7 Proceso de pulverización catódica (sputtering reactivo).

La técnica *sputtering* reactivo se usa para depositar capas delgadas compuestas por medio de la erosión de un material o blanco en una atmósfera controlada de un gas reactivo (Oxígeno, nitrógeno, metano, etc.), usualmente el gas reactivo se encuentra mezclado con un gas inerte (normalmente Argón). Los compuestos más comúnmente preparados por *sputtering* reactivo se mencionan a continuación así como los gases reactivos empleados [8].

- Óxidos (Oxígeno),
- Nitruros (Nitrógeno),
- Carburos (Metano, Acetileno, Propano, u otro hidrocarburo),
- Sulfuros (H_2S),
- Carbonitruros (Nitrógeno + metano),
- Oxicarburos y Oxinitruros.

4.3 Criterios de selección.

4.3.1 Pureza del blanco.

Es mucho más fácil manufacturar blancos de alta pureza de un solo elemento, que hacer blancos compuestos de alta pureza. Como las técnicas de producción y sinterización de polvos compuestos no puede ser consolidada para obtener exactamente las densidades teóricas del material en bloque, la incorporación de gases, porosidad, e impurezas es inevitable. Las películas de alta pureza, se logran con blancos elementales de alta pureza y gases reactivos de alta pureza que están comercialmente ^[3].

4.3.2 Tasas de deposición.

Las tasas o ritmos de deposición caen dramáticamente cuando se trata de blancos compuestos. La efectividad es mucho más dependiente de la presión del gas reactivo. En descargas d.c, la efectividad del sputtering se detiene a muy altas presiones, pero los límites son también influenciados por la potencia aplicada. Condicionados por la pureza del blanco, se requiere del uso de gas argón para restaurar las tasas de deposición deseadas. Cuando se necesitan ritmos de deposición altos, se selecciona d.c. o r.f. *magnetron sputtering* en lugar de *sputtering* reactivo ^[3].

4.3.3 Estequiometría y propiedades

Es posible que se obtengan considerables variaciones en la composición y las propiedades de las capas obtenidas por *sputtering* reactivo, dependiendo de las condiciones de operación. Un indicativo muy común que acompaña la estequiometría es el color de las películas ^[8].

La técnica utilizada para este trabajo doctoral es “*r.f. magnetron sputtering reactivo asistido con voltaje bias y calentamiento del substrato*”. Es una técnica híbrida que conjuga todas las variables del *sputtering* y está acompañada de un alto grado de complejidad debido al gran número de parámetros en juego, como lo son el tipo de blanco, gases

utilizados, presión de trabajo, temperatura del sustrato, bias r.f. o d.c; densidad de potencia, distancia blanco sustrato ^[9].

4.4 Ventajas y desventajas de la tecnología PVD

Como la ha demostrado la historia todo lo desarrollado por el hombre en pos de mejorar la calidad, la eficiencia y disminuir costos en las diferentes industrias, ha traído consigo unas ventajas al igual que unas desventajas, de ahí que esta tecnología de deposición física en fase de vapor **PVD** no sea la excepción, a continuación se mencionan algunas de ellas ^[9].

4.4.1 Ventajas

- No produce gases ni residuos nocivos.
- No produce ruidos.
- Es amigable con el medio ambiente.
- Posee una enorme gama de aplicabilidad.
- Es una tecnología muy versátil.
- Es más económica y rentable que cualquier otro tipo de tratamiento térmico cuando se trata de una producción en serie o alta ratas de producción.

4.4.2 Desventajas

- Equipos muy costosos, los cuales requieren alta inversión.
- Solo es rentable cuando se produce en serie y un número elevado de turnos.
- Requiere una exigente limpieza de la pieza a recubrir

Referencias

- [1] Sonia. P. Bruhl. “*Recubrimientos por Plasma PVD*”. - IV curso latinoamericano, procesamiento de materiales por plasma. Buenos Aires, 2001, 6-13
- [2] Fabián J. Álvarez. “*Técnicas De Recubrimientos Por Plasma CVD*”. IV curso latinoamericano, procesamiento de materiales por plasma. Buenos Aires, 2001,16-22
- [3] J. C. Caicedo. “*Producción y Caracterización de Superredes de Nitruro de Titanio- Nitruro de Zirconio como Recubrimientos duros sobre acero Para Sustitución de un Producto Importado en el Corte de Papel*”. Trabajo de Grado Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2006
- [4] R. Farengo. “*Introducción a la Física de Plasmas*”. - IV curso latinoamericano, procesamiento de materiales por plasma. Buenos Aires 2001, 23-26
- [5] A. Rodrigo. “*Descargas Electricas en Gases de Baja Densidad*”. - IV curso latinoamericano, procesamiento de materiales por plasma. Buenos Aires, 2001, 27-31
- [6] L. Ipaz, L. Yate, “*Propiedades Mecánicas y Tribológicas de Películas Delgadas de CN_x* ”, Trabajo de Grado Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2006
- [7] J. Cecchi. “*Handbook of Plasma Processing Technology*”. Noyes Publications, cap. 2, 1990
- [8] K. Chopra, I. Kaur, “*Thin Films Device Applications*”, Plenum Press, NY, 1983
- [9] S. Schiller, V. Kirchhoff, K. Goedicke, N. Schiller, “*Pulsed Plasmas A new era of PVD Technique*”. Charner Publications, 1997

Capítulo 5

MICROESTRUCTURA DE LOS RECUBRIMIENTOS Y PELÍCULAS DELGADAS.

5.1 Introducción

En el capítulo anterior se realizó una revisión sobre las técnicas empleadas para la fabricación de recubrimientos de barrera térmica basados en YSZ, enfatizando en la técnica *magnetron sputtering*, que es el método utilizado para la producción del recubrimiento de YSZ con microestructura tipo zig-zag objeto del presente trabajo. Considerando de importancia significativa dentro de los resultados reportados en la presente tesis doctoral, se detallaran a continuación los mecanismos de nucleación y crecimiento y la influencia que tienen los parámetros del proceso en la estructura y propiedades de la película o recubrimiento.

5.2 Modelo atomístico de nucleación y crecimiento

El estudio de la nucleación en un sistema de crecimiento como el proceso de obtención de recubrimientos, es el equivalente al que se presenta en transformaciones de fases; bajo condiciones de equilibrio termodinámico se tiene la capacidad para controlar cuidadosamente la formación de especies y el grado de supersaturación aplicado al sistema [1].

De acuerdo a la teoría cinética en el momento que colisiona un átomo sobre la superficie de un cuerpo sólido, este es absorbido o reflejado. El átomo absorbido puede difundir al interior de la superficie e intercambiar energía con átomos de la red u otros átomos absorbidos previamente. La difusión del átomo es determinada principalmente por su energía cinética, la temperatura del substrato así como por el nivel y tipo de la interacción entre el átomo y substrato. En el caso de una pequeña rata de colisión sobre la superficie,

se puede generar un equilibrio entre los procesos de absorción y desorción, lo que conduce a una baja ocupación a nivel superficial ^[1].

Cada proceso de deposición comprende tres pasos básicos:

- La obtención de la partícula atómica, molecular o ionizada.
- El transporte de dicha partícula a través de un medio hasta la superficie de la muestra.
- Condensación y/o deposición sobre esta superficie.

Las propiedades de las películas delgadas o recubrimientos pueden ser muy diferentes a las del material masivo. Este comportamiento, aparentemente anómalo, es debido a la peculiar estructura de las capas delgadas, que a su vez, está determinada por los diferentes procesos que tienen lugar en las etapas iniciales del crecimiento de la capa. En la figura 2.8 se puede distinguir las etapas elementales en el proceso global de crecimiento de las capas ^[2]

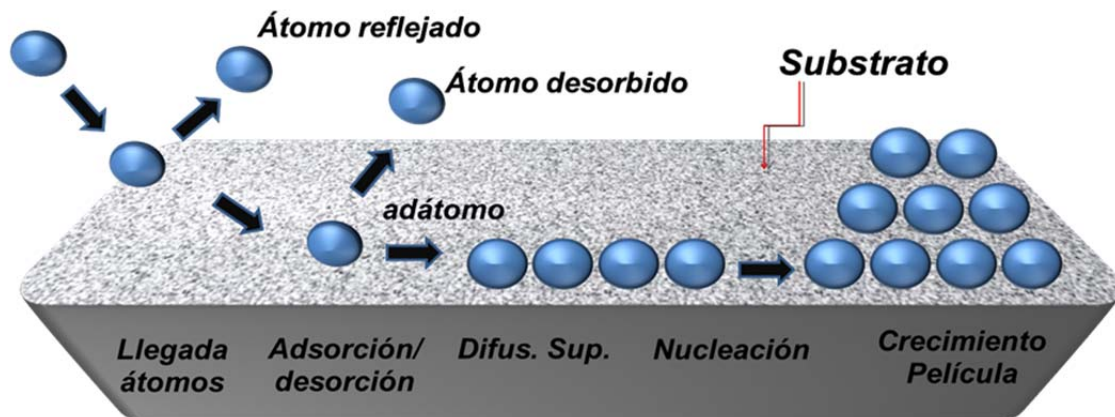


Figura 5. 1. Etapas iniciales del crecimiento de capas delgadas mediante técnicas de fase vapor ^[2].

5.3 Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie

Cuando los átomos/moléculas del vapor llegan a una superficie sólida, puede ocurrir una serie de sucesos según sea la energía y el tipo de interacción adsorbente/adsorbato ^[2]. En este proceso pueden ocurrir dos situaciones extremas de interacción: la primera, cuando la “atracción” de los átomos del gas y los de la superficie es nula o muy pequeña, el tiempo de interacción entre ambos es del orden de un periodo de vibración de los átomos de la superficie, después de lo cual el átomo del gas sale de la superficie con un intercambio de

energía muy pequeño; se trata de un fenómeno de reflexión “especular”. En el otro extremo, tenemos el caso en que existe una fuerte atracción de los átomos que llegan con los de la propia superficie. El átomo o molécula queda adsorbido sobre la superficie y vibrando con la misma frecuencia, aunque puede moverse en pequeñas distancias, superando la barrera de energía de potencial de los átomos de la superficie. Se trata de un proceso de difusión superficial, impulsado por la energía cinética residual de los átomos depositados o por la activación térmica que suministra la red de átomos de la superficie. En uno de estos saltos las partículas pueden abandonar la superficie en un fenómeno de desorción y cuando esto ocurre la dirección de salida es completamente independiente de la inicial de llegada ^[2].

5.4 Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie

Los átomos/moléculas que se han “acomodado” sobre la superficie, a una temperatura T , vibrarán inicialmente con una frecuencia propia, próxima a la frecuencia de vibración de la red. Eventualmente, los átomos con mayor energía de vibración pueden acabar desorbiéndose de la superficie. Se trata en definitiva, de un proceso estadístico activado térmicamente ^[2].

Se supone que un átomo se termaliza con la superficie (es decir, vibra con la misma frecuencia que los átomos de la superficie) después de unos pocos periodos de oscilación. A partir de entonces comienza la verdadera adsorción. Obviamente, cuanto más alto es el valor de E_{ads} (energía de adsorción) menor es la frecuencia de desorción y el tiempo medio de residencia es mayor. Para la temperatura ocurre lo contrario, es decir temperaturas altas favorecen la desorción, ya que aumenta la energía de vibración de la red. Este proceso se puede observar en la figura 5.2 ^[2].

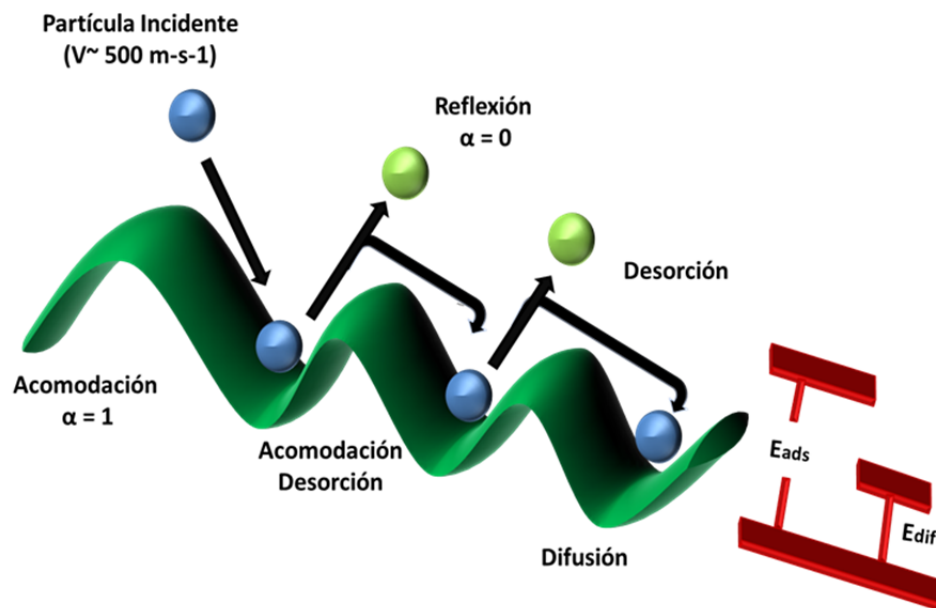


Figura 5. 2. Esquema de las etapas iniciales de la llegada de átomos a una superficie y de los procesos de adsorción-desorción y difusión simultánea en la superficie ^[2].

5.5 Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie

Durante el tiempo de residencia, las moléculas adsorbidas no permanecen en una posición fija sobre la superficie. Debido, bien sea a la energía cinética residual o a su propio estado de vibración, las moléculas pueden moverse sobre la superficie, sobrepasando las barreras de potencia interatómicas y saltando de una posición a otra. Se trata de nuevo de un proceso activado térmicamente ^[2].

En el proceso de difusión, los átomos o moléculas adsorbidos (denominados abreviadamente *adátomos*) recorren una determinada distancia hasta encontrar una posición, donde la energía de enlace es más elevada que en otros lugares. La partícula quedaría enlazada con la superficie, iniciando un “sitio de nucleación”. Estas posiciones de mayor energía de enlace suelen ser escalones, defectos o enlaces no saturados en la superficie ^[2].

5.6 Nucleación y crecimiento de la capa

La primera etapa es la creación de núcleos, estos se forman a través de la superficie del substrato por difusión atómica superficial hasta crecer en islas lo suficientemente grandes

que se fusionan entre sí, luego la película empieza a crecer verticalmente por la llegada de especies provenientes del plasma ^[2].

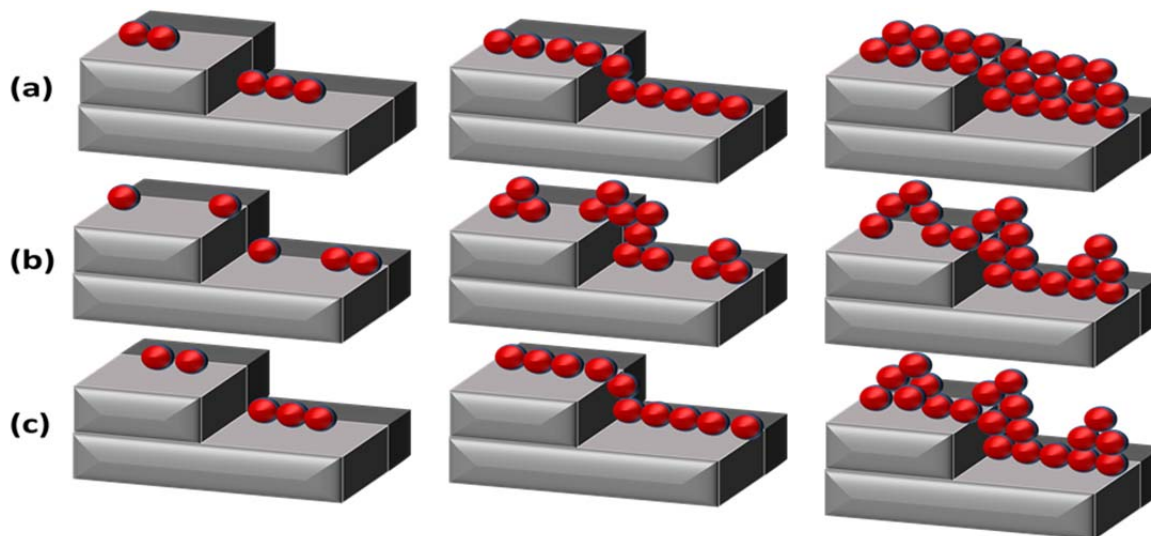


Figura 5. 3. Modelos nucleación (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber y (c) modelo mixto de Stranski-Krastanov ^[2].

Dependiendo de las condiciones de crecimiento, hay tres estados de nucleación y crecimiento. Las capas que crecen capa por capa son conocidas como tipo *Frank-Van der Merwe* (figura 5.3a), en la cual los átomos quedan adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea con la formación de una monocapa. El crecimiento continúa de “monocapa en monocapa” ^[2]. Las capas crecientes por coalescencia de islas son conocidas como tipo *Volmer-Weber* (figura 5.3b), este tipo ocurre cuando los átomos eyectados son unidos más fuertemente entre ellos que con el sustrato ^[2].

El último, es una mezcla de los otros dos tipos de crecimiento y se llama *Stranski-Krastanov* (figura 5.3c), en el cual, primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas ^[2]. Dentro de esta temática se pueden encontrar muchos modelos que intentan explicar el fenómeno de nucleación, tal cual como lo presenta el modelo de *Scharifker* donde explica como las capas o recubrimientos se pueden generar por un mecanismo de nucleación y crecimiento controlado por difusión hemiesférica localizada, que a través del tiempo, cambia a difusión

lineal debido a una superposición de las zonas de difusión de los centros vecinos. El análisis indica que el número de centros activos disponibles para la formación de núcleos es finito. Aplicando potenciostatos transientes se obtienen los parámetros cinéticos que luego se usan tanto en el modelo clásico de nucleación como también en el modelo atomístico. Por lo cual el modelo clásico se rige por la siguiente ecuación ^[1]:

$$AN_0 = K_1 \exp\left(-\frac{K_2}{\eta^2}\right) \quad \text{donde:} \quad \left(\frac{K_2}{\eta^2}\right) = \left(\frac{A_k}{KT}\right) \quad (5.1)$$

Donde: AN_0 es la velocidad de nucleación, A_k es el trabajo de nucleación irreversible y K_1 y K_2 son constantes. Graficando $\ln AN_0$ vs $1/\eta^2$, se evalúa K_2 y de ahí se obtiene A_k . Por otra parte a partir de un modelo atomístico el número de átomos en un núcleo crítico (n^*) se puede obtener de la siguiente expresión:

$$\ln AN_0 = K_1 + (\eta^* + \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \quad (5.2)$$

Donde α es el coeficiente de transferencia electroquímico. Si se grafica $\ln AN_0$ vs η se muestran varias regiones lineales correspondiendo a varios tamaños de clúster. En el modelo de *Scharifker* se encuentra $n^* = 8$ átomos, para intervalos de 30 - 40 mV y 6 átomos para 40 - 60 mV, lo que se ajusta en el rango especificado en el modelo clásico, lo que lo hace pensar que su interpretación es consistente.

Para resumir podríamos decir que el proceso de crecimiento de un recubrimiento es un proceso estadístico de nucleación, difusión y crecimiento controlado de partículas o núcleos para formar una red estructural porosa y continua con subsiguiente llenado de poros y canales ^[1]. En la mayoría de casos las capas son formadas por coalescencia de islas. Cuando estas islas crecen juntas, varios defectos y bordes de granos son formados, estos coalescen con orientaciones aleatorias que producirían una capa policristalina ^[2].

5.7 Diagrama de zonas para recubrimientos obtenidos por técnicas PVD.

Movchan y *Demchishin*, seguidos después por *Thornton* y *Messier*, investigaron las estructuras de las capas delgadas y determinaron que la estructura de la capa puede ser expresada en función de la relación de la temperatura del sustrato y la temperatura de

fusión del recubrimiento a depositar (T/T_f), y la presión de deposición. El modelo consiste en cuatro zonas que se muestran en la figura 5.4 ^[3]. Este diagrama solo ha sido construido para recubrimientos que emplean la técnica de PVD. Se han tratado de construir diagramas similares para técnicas CVD pero no ha sido posible establecer un patrón tan marcado como el de las técnicas PVD, convirtiéndose entonces en casos particulares.

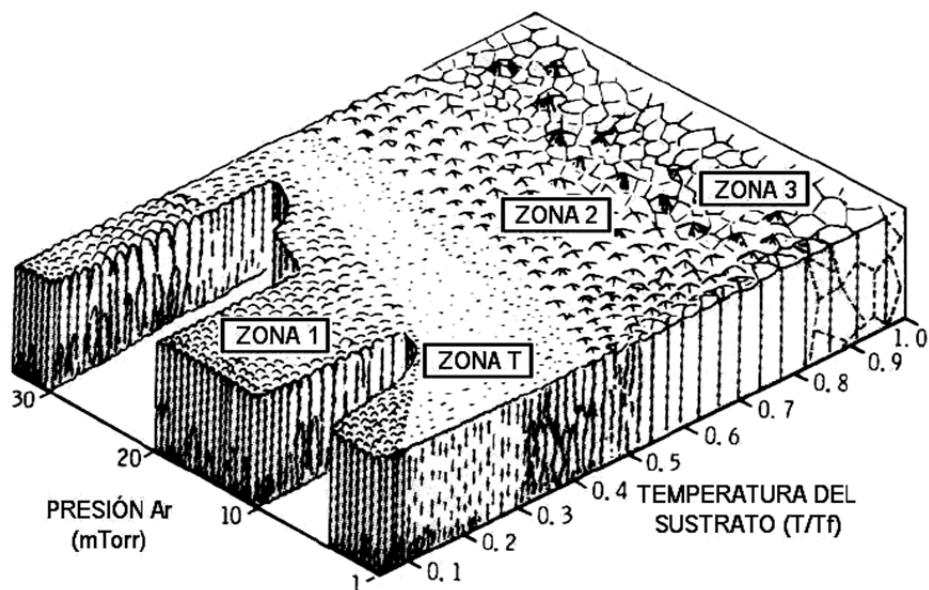


Figura 5. 4. Representación esquemática de la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de Argón en la estructura de películas delgadas ^[3].

- Zona 1:** Los adátomos quedan atrapados en el punto de llegada ya que tienen poca energía para desorberse o difundirse. Esto se debe a que existe una alta densidad de núcleos pequeños, debido a que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos están inhibidos. Además, aparecen efectos de “sombreado” en la superficie, producidos por la rugosidad y otras regiones elevadas. Se originan así estructuras alargadas de crecimiento de tipo fibroso (ϕ 1-10 nm), con muchas vías intermedias que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. Este fenómeno es favorecido cuando la presión es alta. Debido a la densidad de los átomos de gas, los átomos llegan a la superficie con poca energía, donde el diámetro de las fibras se ve aumentado por el incremento en la relación T/T_f . Esta estructura ocurre tanto en el caso de materiales amorfos como cristalinos y se encuentra para intervalos de temperatura de $0 < T/T_f < 0.2$ ^[3].

- **Zona T:** Si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad, existe una cierta difusión superficial. La formación de la capa comienza con el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños que reflejan la densidad inicial de los núcleos debido a la no movilidad de las fronteras de granos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos, de forma que los cristales con energía superficial más baja incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. Todo ello da como resultado una red densa de cristales tipo columnar con buenas propiedades físicas (mecánicas, eléctricas, etc.). Esta estructura se encuentra para intervalos de temperatura de $0.2 < T/T_f < 0.4$ [3].
- **Zona 2:** En esta región el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de los granos es ahora mayor debido a los fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es también de tipo columnar, densa, formada por granos micro cristalinos cuyo diámetro medio aumenta con la relación T/T_f , llegando a alcanzar el espesor de la capa. El crecimiento competitivo de los cristales hace que tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. La superficie tiende a estar “facetada”. Como en el caso anterior, las capas presentan buenas propiedades mecánicas. Esta zona es característica para altas temperaturas del substrato ($T/T_f > 0.4$) [3].
- **Zona 3:** La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria. Debido a ello, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (en el lado de T bajas) a tipo “equiaxial” (T altas), acercándose a la que ocurre en un material en bloque [3].

La identificación de los fenómenos fundamentales en la formación de la estructura (nucleación, crecimiento de cristales y crecimiento de grano como fenómenos básicos y el proceso inducido de segregación como un fenómeno adicional) presenta una buena base

para entender y describir la evolución estructural de las películas policristalinas. Esto involucra las investigaciones y las correlaciones entre la tecnología aplicada (por ejemplo, CVD, PVD, incluyendo deposición por *sputtering* y asistidas por iones, etc.), también los parámetros como (energía de los iones, ángulo de incidencia) y las características estructurales que se tienen para analizar y entender, como la tecnología y los parámetros alteran las precondiciones estructurales y la cinética de los fenómenos de formación de las estructuras, relacionados al modelo de zonas estructural básico. Aunque muchos de sus postulados se mantienen vigentes, conforme avanza la tecnología de los recubrimientos hacia el desarrollo de materiales más complejos como son el caso de recubrimientos superduros, multicapas y súper redes, algunos de esos postulados han tenido que ser sometidos a consideraciones, aunque la esencia de estos permanece intacta. A continuación se mostrará un ejemplo de lo anterior para el caso de capas delgadas de aluminio (**Al**) depositadas sin impurezas y con diferentes temperaturas, de tal forma que se pueda observar el cambio en la morfología de crecimiento respecto al modelo de zonas básico ^[3].

El modelo de zonas básico (figura 5.4) puede ser construido considerando solo los fenómenos básicos en la formación de la estructura, este describe la evolución de la estructura de capas metálicas puras sobre sustratos amorfos. Teniendo en cuenta un fenómeno adicional como lo es el proceso de segregación inducida de impurezas co-depositadas (aditivos), el modelo de zonas real puede ser construido para este tipo de condiciones ^[3].

En la figura 5.5 se muestra el cambio de la estructura y las condiciones de orientación con el incremento de la concentración de las impurezas para el sistema aluminio-oxígeno depositado a temperatura ambiente, el cual corresponde a la zona 2 en el modelo de zonas básico ^[3].

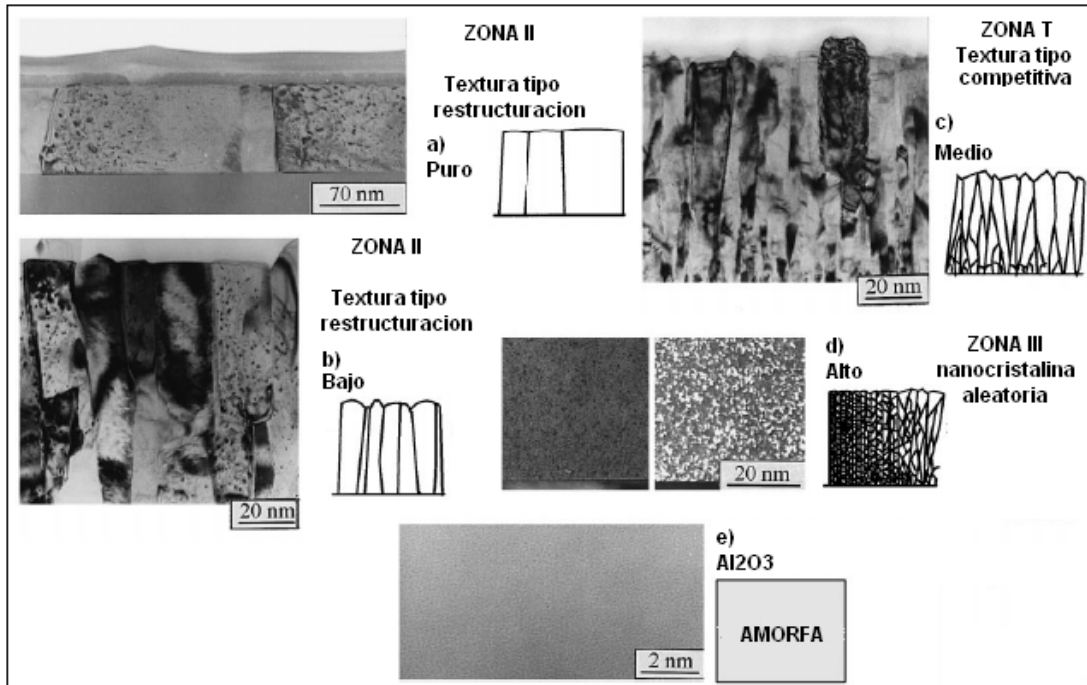


Figura 5.5. Características estructurales de capas delgadas de Al depositadas por evaporación térmica a condiciones de vacío altas (a), a baja (b), media, alta (d) y muy altos niveles de contaminación con oxígeno ^[3].

A bajos niveles de concentración de oxígeno, el crecimiento de grano en la etapa de coalescencia no es limitada de forma marcada, y la textura tipo reestructuración puede desarrollarse. El crecimiento de granos orientados desarrolla la estructura tipo columnar de acuerdo a la zona II (figura 5.5a). Sin embargo, la disminución de la movilidad de los bordes de grano contaminados limita el crecimiento de grano posterior. El ancho de las columnas (figura 5.5b) será mucho más pequeña y débil que las propuestas por el modelo de zonas básico (figura 5.5), pero la textura continúa siendo la tipo reestructuración ^[3].

A medios niveles de concentración de oxígeno, el crecimiento de grano es ya limitado en la etapa de coalescencia. Debido a la orientación aleatoria de los primeros cristales, se inicia una competición de crecimiento relacionada a las diferentes propiedades de segregación del oxígeno sobre los diferentes frentes en los cristales de aluminio (Al). Una estructura correspondiente a la zona T y una textura tipo competitiva es desarrollada (figura 5.5c) ^[3].

A altos niveles de concentración de oxígeno, el crecimiento de los cristales es bloqueado periódicamente por el desarrollo de una capa superficial recubierta que se extiende a lo largo de toda la superficie de los cristales. Esto significa también que ningún grano crecido puede tomar lugar para afectar el desarrollo de la textura de crecimiento tipo

reestructuración. La película entonces, estará compuesta de granos equiaxiales en tres dimensiones (globular) con orientación aleatoria de acuerdo a la zona III (figura 5.5d) [3].

Con base en el ejemplo anterior se ha reconocido que las impurezas o aditivos pueden inhibir o promover la operación de los fenómenos fundamentales de crecimiento de la estructura, lo cual confirma lo que está sucediendo a nivel mundial en el campo de los recubrimientos.

5.8 Adherencia.

La interacción tipo atractiva asociada a la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato depende principalmente del tipo de fuerzas de enlace existentes en la interface. Estas pueden ser de tipo electrostático, de *van der Waals* o de tipo químico (enlaces metálicos y covalentes). Sin embargo el bombardeo iónico de la superficie del sustrato no solo genera una profunda limpieza, sino también la activación química y física de la superficie, lo cual contribuye a mejorar la adherencia. De paso al incrementar la densidad del recubrimiento aumenta el área de contacto entre el recubrimiento y el sustrato, lo que favorece la adherencia de la capa depositada tal como lo muestra la figura 5.6, en donde se esquematizan los diferentes tipos de interface [1].

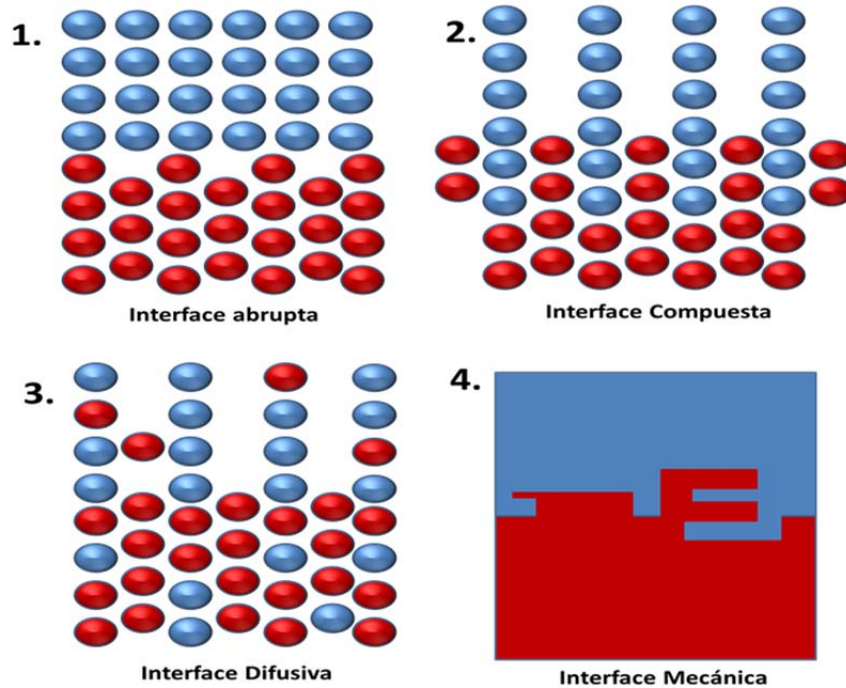


Figura 5. 6. Diferentes tipos de interface que se pueden generar por un continuo bombardeo iónico antes y durante la deposición [1].

5.9 Modelos de zona para recubrimientos obtenidos por evaporación y pulverización.

Hasta ahora en los apartados anteriores, se han abordado las etapas iniciales de la formación tanto de películas monocristalinas como policristalinas. En esta sección se da un paso hacia el régimen de una estructura de grano completamente desarrollada de películas y recubrimientos policristalinos. Como se observó anteriormente, la condensación del vapor involucra átomos incidentes convirtiéndose en átomos enlazados, los cuales difunden sobre la superficie de la película hasta que son des-absorbidos ó más comúnmente, son atrapados por sitios de baja energía. Finalmente, los átomos incorporados, alcanzan su posición de equilibrio en la red por difusión a través de la superficie del sustrato. Este “viaje” a nivel atómico, involucra cuatro procesos básicos a saber: sombreado, difusión superficial, difusión en volumen y desorción. Los últimos tres procesos son cuantificados por las características de las energías de difusión y sublimación, cuyas escalas de magnitud están directamente relacionadas con el punto de fusión T_M del condensado de vapor. El sombreado es un fenómeno que surge de las restricciones geométricas impuestas por la rugosidad de la película en crecimiento y la línea de llegada en el sitio nucleación de los átomos incidentes. El predominio de uno o más de estos cuatro procesos como una función de la temperatura del sustrato T_s , es evidenciado por diferentes morfologías estructurales. Esta es la base del modelo de estructura de zonas, que ha sido desarrollado para caracterizar películas y recubrimientos con estructuras de grano.

El primer modelo de zona fue propuesto por Movchan y Demchishin ^[4], basado en observaciones de recubrimientos gruesos obtenidos por evaporación con espesores entre 0.3 a 2 mm, de metales como Ti, Ni, W, Fe y óxidos como ZrO_2 y Al_2O_3 a tasas de crecimiento de 12.000 a 18.000 Å/min. Las estructuras fueron identificadas como pertenecientes a una de las tres zonas(1, 2, 3). Un esquema similar de zona fue introducido por Thorton [5] de depósitos metálicos obtenidos por pulverización, pero asociados con cuatro zonas (1, T, 2, 3). Su modelo es basado en estructuras exhibidas por recubrimientos de 20 a 250 µm de espesor obtenidos por la técnica magnetron sputtering, depositados a una tasa establecida entre 50 a 20.000 Å/min. La vista en la figura 5.7 ilustra el efecto de los procesos físicos individuales sobre la estructura y como ellos dependen de la temperatura del sustrato y de la presión del gas de trabajo, en este caso argón (Ar).

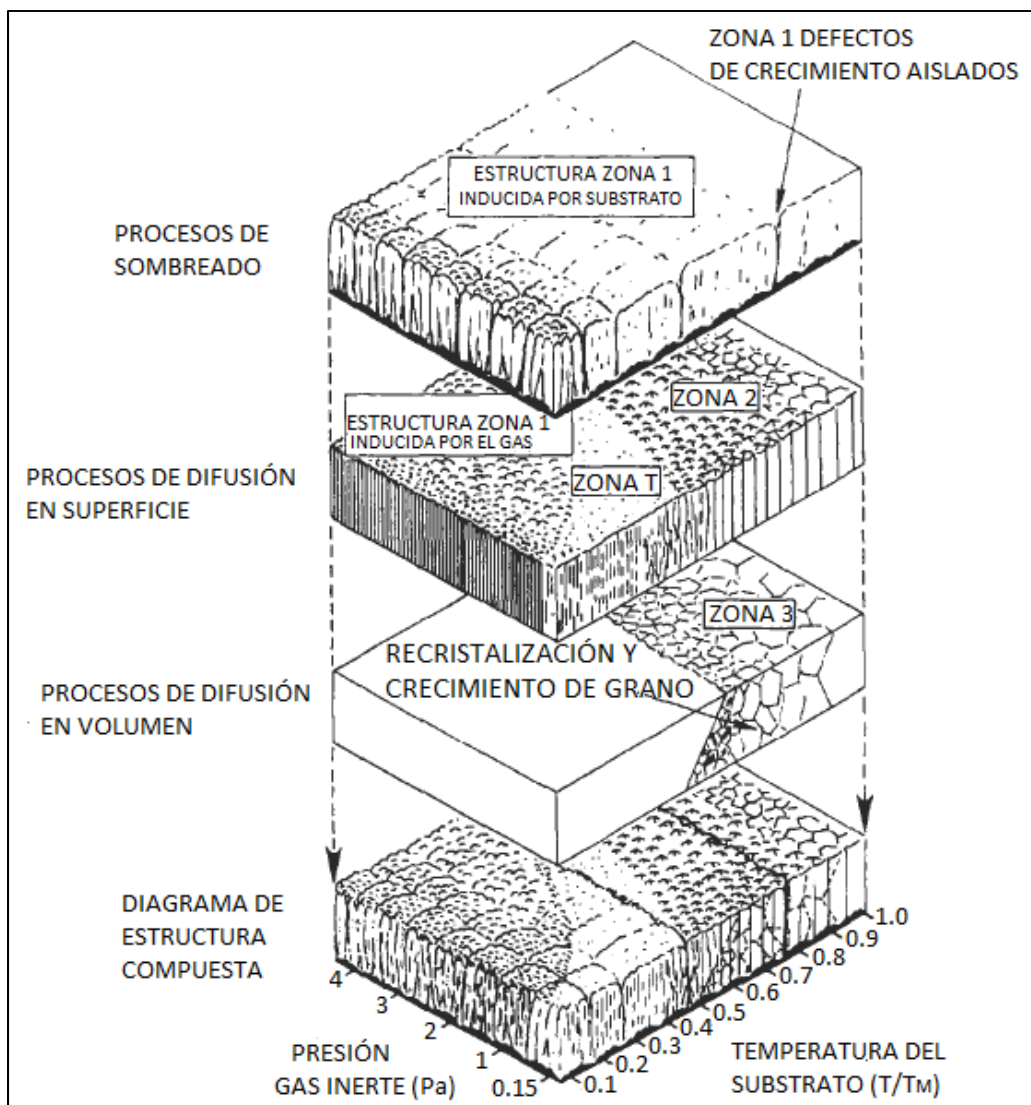


Figura 5. 7. Representación esquemática mostrando la superposición entre los procesos físicos que establecen las zonas estructurales^[5]

Una comparación entre las estructuras de zona y las propiedades para recubrimientos evaporados y pulverizados es realizada en la tabla 5.1. En general, estructuras análogas presentan cambios estructurales a baja temperatura en películas evaporadas más que en películas obtenidas por pulverización catódica. Las estructuras de la Zona 1, la cual parece depósitos amorfos así como cristalinos, son el resultado de efectos de sombreado que superan la difusión superficial de los átomos. En el régimen de la Zona 2, las estructuras son el resultado de un crecimiento controlado por difusión en la superficie. La difusión en la red, domina a mayores temperaturas del sustrato, conduciendo a una recristalización de granos equiaxiales de la Zona 3.

Tabla 5. 1. Estructuras de zona en recubrimientos obtenidos por evaporación y sputtering.

Zona	T_s / T_M	Características Estructurales	Propiedades recubrimiento
1(E)	< 0.3	Cristales cónicos, cúpulas, límites discontinuos/huecos	Alta densidad de dislocaciones, duro.
1 (S)	< 0.1 a 0.15 Pa a < 0.5 a 4 Pa	Bordes vacíos, Granos fibrosos, Zona 1 es dominada por la rugosidad del sustrato y deposición en ángulo oblicuo.	Dureza.
T (S)	0.1 – 0.4 Pa 0.15 Pa ~ 0.4 Pa 0.5 – 4 Pa	Granos fibrosos, bordes de granos densos.	Alta densidad de dislocaciones, duro, alta resistencia, baja ductilidad.
2 (E)	0.3 – 0.5 Pa	Granos columnares, bordes de grano densos	Duro, baja ductilidad
2 (S)	0.4 – 0.7 Pa		
3 (E)	0.5 – 1.0 Pa	Grandes granos equiaxiales, superficie brillante	Baja densidad de dislocaciones, granos blandos re-cristalizados.
3 (S)	0.6 – 1.0		

Nota: (E) se refiere a evaporado, (S) se refiere a sputtering

En contraste con los metales, los materiales metálicos tienden a tener una baja dureza a valores bajos de T_s / T_M indicando que su resistencia es negativamente afectada por la red e imperfecciones en los bordes de grano. Los materiales cerámicos también tienden a tornarse más duros en las zonas 2 y 3.

5.9.1 Modelo de zonas para películas metálicas evaporadas.

En un estudio desarrollado por Hentzell ^[6], un modelo de zona para películas metálicas obtenidas por evaporación con un espesor de 1000 Å fue desarrollado. Los resultados para estas películas son mostrados en la figura 5.8a, donde el máximo y mínimo de la variación del tamaño de grano con T_s es presentado. Para $T_s / T_M < 0.2$ ($T_M / T_s > 5$), los granos son equiaxiales con un diámetro menor a 200 Å. Dentro del rango $0.2 < T_s / T_M < 0.3$, algunos granos son mayores que 500 Å siendo rodeados por granos más pequeños. Granos columnares hacen su aparición a $T_s / T_M > 0.37$, y a mayores temperaturas se promueve el crecimiento lateral con tamaños de grano mayores que el espesor de la película como se

muestra esquemáticamente en la figura 5.8b. Aunque el mismo esquema de clasificación de zonas ha sido utilizado para películas ya sea obtenidas por evaporación ó pulverización catódica, la morfología de grano en la zona 1 y T difiere.

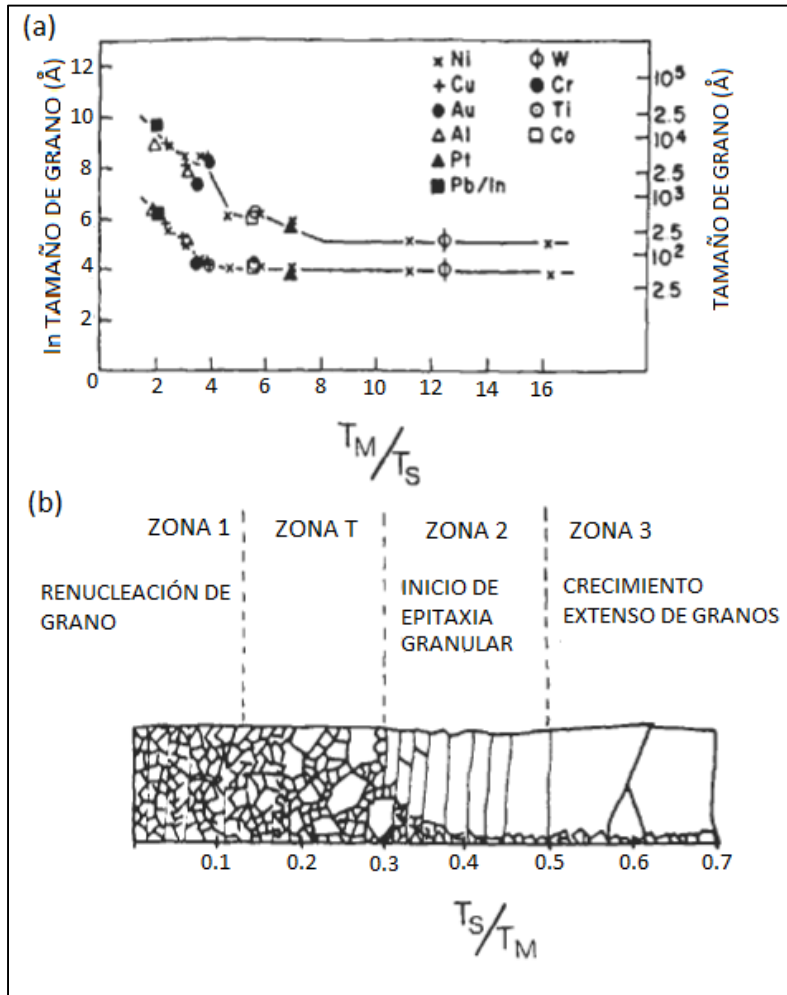


Figura 5. 8. (a) variación del tamaño de grano máximo y mínimo con la temperatura del sustrato para 10 diferentes metales evaporados. (b) modelo de zonas para películas metálicas evaporadas [6].

Las Zonas 1 y T (una zona de transición) poseen estructuras producidas por una continua re-nucleación de granos durante la deposición y subsecuente crecimiento de grano. El resultado es una estructura de grano bimodal en la zona T. Las estructuras de la zona 2 son el resultado de un crecimiento de granos equiaxiales y granulares. La variación en la estructura de grano en las zonas 1, T, y 2 presumiblemente ocurre debido a la diferencia entre los bordes de granos que presentan movilidad a diferentes temperaturas. En la zona 1 virtualmente, todos los bordes de grano son inmóviles, mientras que en la zona 2 son todos móviles. Consecuentemente, a mayores temperaturas, se incrementa la probabilidad que un

borde de grano se deslice a través de un grano y reaccione para formar otro borde móvil de grano. En la zona 3 se pueden observar parejas con una difusión superficial mayor y menor porosidad. El crecimiento de grano en volumen y la re-cristalización superficial ocurre a las más altas temperaturas con las mayores energías de activación. Esto es evidente en la figura 5.8a, la cual muestra la fuerte dependencia del tamaño de grano con T_s para $T_M / T_s < 3$

5.9.2 Estructura de grano columnar.

La estructura de grano columnar de películas delgadas ha sido objeto de interés por varias décadas. Esta microestructura consiste de una “red” de material de baja densidad rodeando un conjunto de columnas paralelas en forma de barra de alta densidad ha sido anteriormente estudiado por microscopia electrónica de transmisión y de barrido. Como se ha señalado, estructuras columnares son observadas cuando la movilidad de los átomos depositados es limitada. Esta morfología columnar es frecuentemente observada mediante una fractura transversal de la película debido a que la propagación de la grieta toma lugar a través de la frágil región inter-columnar de baja densidad. Propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas, mecánicas y propiedades de superficies de las películas son afectadas, en algunas ocasiones significativamente por estructuras columnares.

En particular, la anisotropía magnética de aparentes películas amorfas isotrópicas de Gd-Co es debida a su estructura columnar y vacíos intercalados. Una mirada más de cerca ha sido realizada en detalle de la microestructura de crecimiento columnar en películas delgadas obtenidas por pulverización catódica de Ge y Si [7,8]. De manera interesante, un desarrollo de granos columnares con tamaños en el rango de 20 a 4000 Å ocurre. Cuando el material fue preparado a unas condiciones de baja movilidad atómica ($T_s / T_M < 0.5$), se pueden reconocer tres unidades estructurales: nano-, micro- y macro-columnas, con distribuciones de nano-, micro- y macro vacíos respectivamente. Un esquema de estas columnas interrelacionadas y anidadas es observada en la figura 5.9. Es de anotar que los granos columnares de las zonas I y T en el esquema de Thornton son compuestas de nano- y micro-columnas.

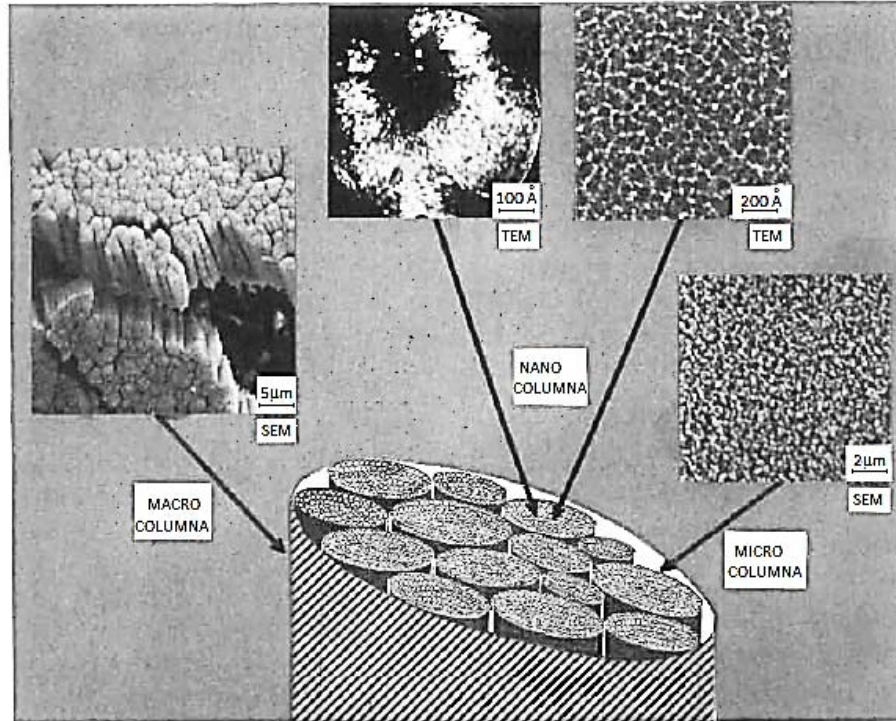


Figura 5. 9. Representación esquemática de macro, micro y nano-columnas de películas amorfas de Ge obtenidas por sputtering ^[8].

5.10 Morfología de poros en recubrimientos YSZ.

Las propiedades térmicas y mecánicas de recubrimientos de YSZ son influenciadas por la morfología de la porosidad presente al interior del recubrimiento, la cual depende a su vez del tipo de técnica utilizada para su obtención. Recubrimientos obtenidos por *plasma spray* (PS) exhiben una red de microgrietas en dos dimensiones; una orientada perpendicular al recubrimiento, lo cual es el resultado de las diferencias de enfriamiento entre las gotas, y una segunda red orientada paralela a la superficie del recubrimiento que corresponde a un pobre contacto entre las gotas ^[9] como se puede apreciar en la figura 5.10a. Es esta orientación paralela de las gotas la cual hace particularmente efectiva la reducción en la conductividad térmica en un recubrimiento obtenido por PS ya que se presenta un incremento en la fracción del volumen de poros, puesto que las interfaces formadas por estas grietas están orientadas perpendicularmente al flujo principal de calor a través del espesor total del recubrimiento.

La vida útil de estos recubrimientos se cree que es determinada por la combinación de defectos en forma de “disco” y una gran diferencia entre los valores de coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y la capa subyacente de acople con el sustrato metálico. Debido a que el coeficiente de expansión térmica de la YSZ es menor que el exhibido por la capa de acople y el sustrato metálico, es de esperarse que durante ciclos de calentamiento y enfriamiento como los experimentados por el encendido y apagado de un motor a reacción, resulte en la presencia de grietas que eventualmente son las causantes de la delaminación del recubrimiento ^[10]. Este tipo de fallas por lo tanto limitan el uso ingenieril de los recubrimientos a aplicaciones donde se experimenten ciclos térmicos moderados como por ejemplo en turbinas a vapor para la generación de energía eléctrica (térmicas)^[11].

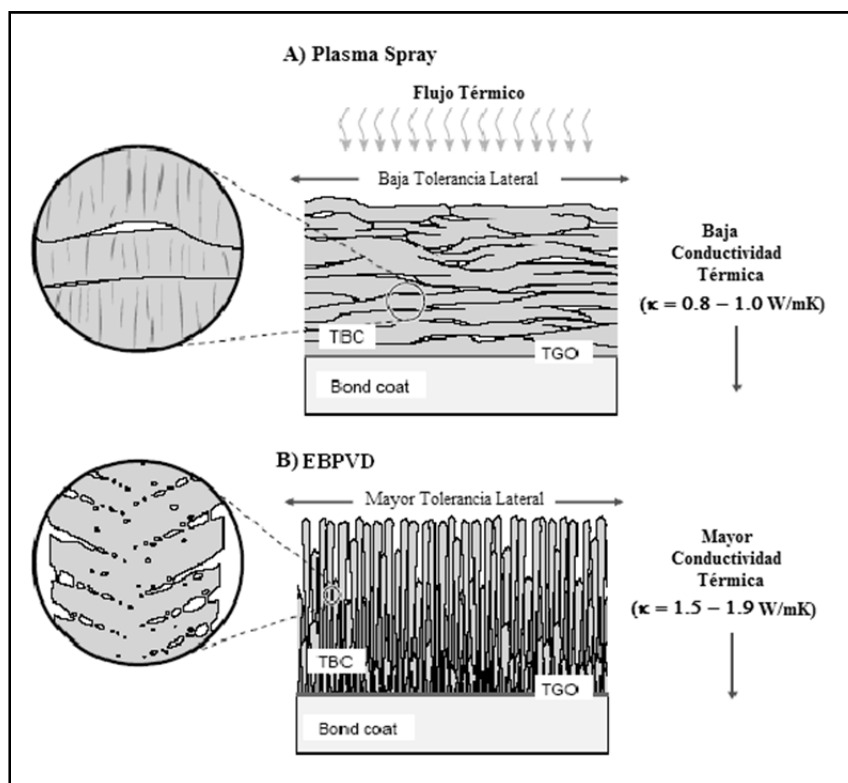


Figura 5. 10. Ilustración esquemática de la morfología de poros de A) YSZ depositada por plasma spray mostrando los poros alineados paralelos a la superficie del sustrato y B) recubrimiento YSZ depositado por EBPVD con poros alargados y alineados perpendicular a la superficie del sustrato ^[12].

En contraste, recubrimientos de barrera térmica de YSZ obtenidos por EB-PVD presentan una microestructura de crecimiento tipo columnar con poros intercolumnares que se encuentran alineados de manera perpendicular a la superficie del sustrato a medida que el espesor del recubrimiento se incrementa ^[13], obteniéndose un recubrimiento con una fina distribución de poros intercolumnares. En EB-PVD, las temperaturas de depósito típicamente empleadas para lograr una buena adherencia del recubrimiento son $T/T_m \sim 0.47$ donde T es la temperatura del sustrato y T_m es el punto de fusión del material a depositar, lo cual combinado con la rotación del sustrato durante el proceso de crecimiento del recubrimiento, favorecen la formación de porosidades entre (intercolumnares) y al interior de las columnas (intracolumnares). Es esta rotación la causa que el flujo de vapor genere un efecto de “*sombreado*” y varíe la tasa de depósito. Este crecimiento competitivo entre columnas es el responsable de la generación de columnas alineadas perpendicularmente con la superficie del sustrato de forma cónica, débilmente unidas entre sí y a la formación de poros finos intercolumnares figura 5.10b.

En este caso, la reducción en la conductividad térmica es el reflejo de un comportamiento microestructural diferente. Es su fina porosidad intracolumnar la causante de la reducción en la conductividad térmica sobre la presentada por el material en bloque. Este comportamiento microestructural es menos efectivo que su contraparte, puesto que la distribución de poros intercolumnares está generalmente alineada perpendicular a la superficie del recubrimiento, y por lo tanto paralela a la dirección del flujo principal de calor ^[12, 14, 15].

Es claro que los poros intercolumnares no son efectivos en la reducción de la conductividad térmica a través del espesor del recubrimiento, sin embargo cabe resaltar que esta distribución de poros contribuye a disminuir el valor de conductividad térmica generalmente cuando ellos están inclinados con respecto a la dirección del flujo principal de calor, aun así, los recubrimientos obtenidos por EB-PVD presentan una conductividad térmica mayor que su contraparte por PS ^[16]. Estos resultados indican que la morfología de los poros presente en recubrimientos de YSZ pueden influenciar significativamente el valor de conductividad térmica como se puede observar en la figura 5.11 ^[17].

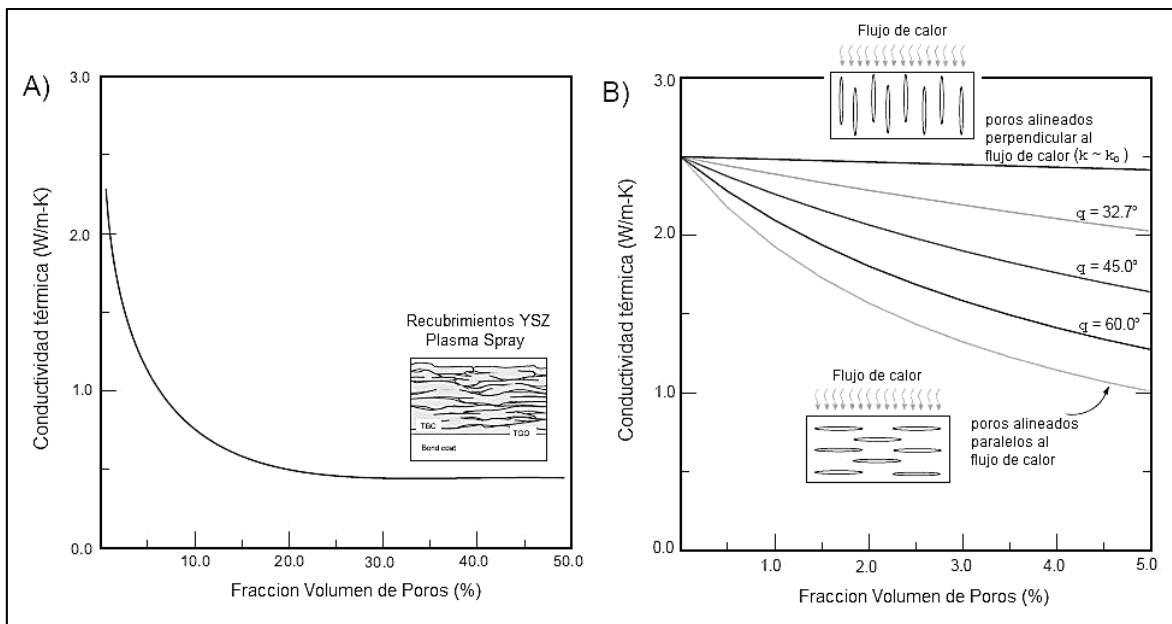


Figura 5. 11. Efecto de la fracción volumen de poros y morfología sobre la conductividad térmica de un material dado. En A) reducción de la conductividad térmica experimentalmente determinada para recubrimientos obtenidos por PS con un incremento en la cantidad de poros. En B) Reducción en la conductividad térmica calculada para un material con grietas elongadas con diferentes orientaciones con respecto al flujo principal de calor ^[12].

Sin embargo los recubrimientos obtenidos por PS van en detrimento del acabado superficial, la tolerancia ante los esfuerzos y la resistencia a la erosión. Recubrimientos cerámicos con una microestructura de grano columnar como los obtenidos por EBPVD, si bien tienen un valor de conductividad térmica mayor, previenen el aumento de cualquier esfuerzo térmico a tracción presentando una mayor tolerancia, especialmente en componentes por ejemplo de un motor de turbina, tal como en álabes de alta presión, donde las tensiones debidas a choques térmicos son elevadas ^[14].

El acabado superficial de los TBC-EBPVD es el reflejo de la rugosidad de superficie, la cual es el resultado tanto de la estructura del recubrimiento como de las condiciones de superficie de la barrera térmica, lo cual tiene su origen en los mecanismos de adherencia que actúan, ya que para recubrimientos PVD este es más químico que mecánico (este último actuaría para recubrimientos por PS), razón por la cual se requiere una superficie más suave y limpia, lo cual se refleja en una alta resistencia a la erosión y una buena calidad en el acabado superficial del TBC ^[6, 14].

En el caso de componentes expuestos a condiciones cíclicas de enfriamiento y calentamiento, se ha demostrado que el uso de técnicas de deposición física del vapor tales como el proceso EBPVD aumenta cerca de 7 a 13 veces el tiempo de vida del recubrimiento, lo cual compensa su mayor costo en comparación con las otras técnicas. Por lo tanto, debido a las diferencias claras que se presentan en estos dos procesos, es práctica común utilizar en el caso de plantas generadoras de potencia (termoeléctricas), TBC's por PS puesto que en este tipo de aplicaciones las variables y las exigencias están un poco más estandarizadas a diferencia de ambientes que presentan una mayor variación, donde se están sometiendo los componentes a una gran gama de variables que pueden conducir a su falla catastrófica, y que por tanto demandan una confiabilidad mucho mayor en servicio, por lo cual se prefieren recubrimientos depositados por técnicas PVD.

Una aproximación para mejorar el desempeño de estos recubrimientos es optimizar la morfología de poros con el fin de reducir el valor de conductividad térmica sin sacrificar la resistencia a la fatiga térmica. Disminuir el valor de conductividad térmica tiene algunas consecuencias tales como:

- A bajas temperaturas en la interface entre el TGO/bond coat se presenta una disminución en la velocidad de generación de mecanismos de falla térmicamente inducidos.
- Reduce las diferencias entre el coeficiente de expansión térmica, entre la capa de acople (bond coat) y el óxido térmicamente crecido (TGO).
- Con un menor valor de conductividad térmica, se podrían diseñar recubrimientos de barrera térmica con menores espesores, reduciendo de esta manera la masa adicionada a los alabes de turbina y por ende los esfuerzos centrífugos involucrados [18].

Adicional a estas técnicas se ha investigado la posibilidad de obtener recubrimientos tipo barrera térmica depositados por pulverización catódica (*sputtering*). La pulverización es un proceso que ocurre cuando un blanco cargado negativamente se bombardea con iones que causan que el material del blanco sea eyectado. El material expulsado se deposita sobre un sustrato positivamente cargado. La ventaja de la pulverización catódica es que es un proceso en el cual dependiendo de los parámetros de deposición se obtienen diferentes

propiedades y microestructuras del recubrimiento, incluyendo la estructura columnar similar a la estructura formada por el proceso EBPVD [7].

5.10.1 Depósito de recubrimientos en ángulo oblicuo.

En el capítulo 3 se realizó un recorrido por los diversos métodos existentes para disminuir la conductividad térmica en recubrimientos de YSZ obtenidos por técnicas PVD, que involucraron el dopado con óxidos de tierras raras, interrupción del flujo de vapor e incluso la generación de multicapas siendo algunos más eficientes que otros, finalmente en años recientes, se ha generado un importante cambio en el entendimiento de la arquitectura y forma de poros en donde los vacíos intercolumnares no son solamente tratados como el medio para aumentar la tolerancia a esfuerzos durante ciclos de calentamiento y enfriamiento, si no como un potencial contribuyente en la aislación térmica, surgiendo con ello el concepto de deposición de ángulo oblicuo.

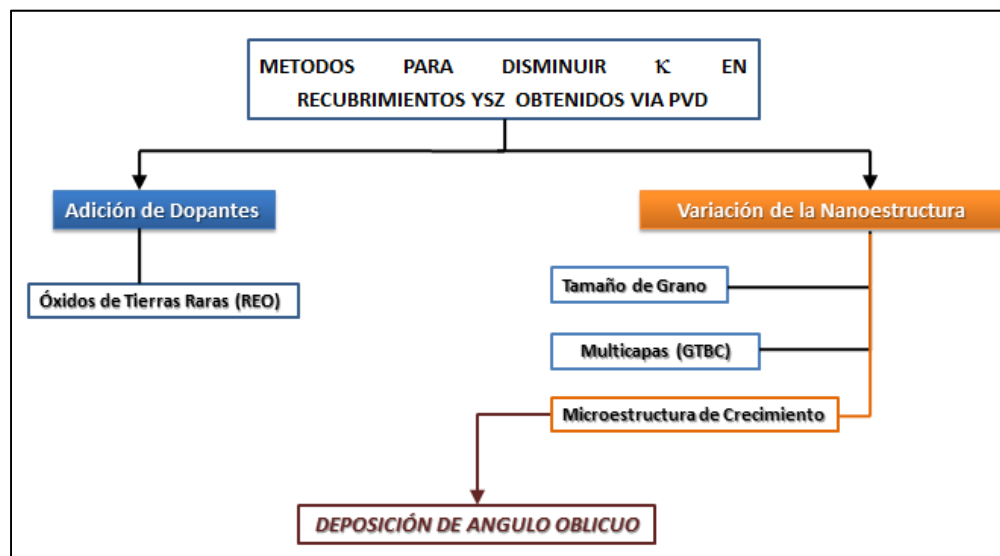


Figura 5.12. Diagrama de flujo que muestra los diferentes métodos utilizados en búsqueda de disminuir la conductividad térmica (κ) en recubrimientos YSZ obtenidos por técnicas PVD y su derivación hacia el concepto de depósito en ángulo oblicuo.

La estructura de grano columnar de películas delgadas ha sido objeto de interés por varias décadas ya que propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y mecánicas de películas son afectadas por microestructuras de tipo columnar. Especialmente notable son las similitudes estructurales entre varios materiales depositados por diferentes procesos, lo cual sugiere

mecanismos comunes de nucleación y crecimiento. Una interesante observación ^[7] sobre la geometría de granos columnares ha sido formulada en lo que se denominó la regla de la tangente expresada por la ecuación 5.3. Medidas rigurosas de películas de Al evaporadas de manera oblicua, revelaron que las columnas son orientadas hacia la fuente de vapor, como se puede observar en la micrografía en sección transversal de la figura 5.13. El ángulo β entre las columnas y la normal al sustrato es universalmente observado por ser menor que el ángulo α , formado por la dirección de la fuente y la normal del sustrato. Al realizar una variación del ángulo incidente de vapor sobre un rango amplio ($0 < \alpha < 90^\circ$) se pudo obtener una relación entre los valores de α y β .

$$\tan \alpha = 2 \tan \beta \quad (5.3)$$

La ocurrencia muy general de la morfología columnar implica un origen simple no específico tal como el sombreado, que permite comprender los principales comportamientos estructurales.

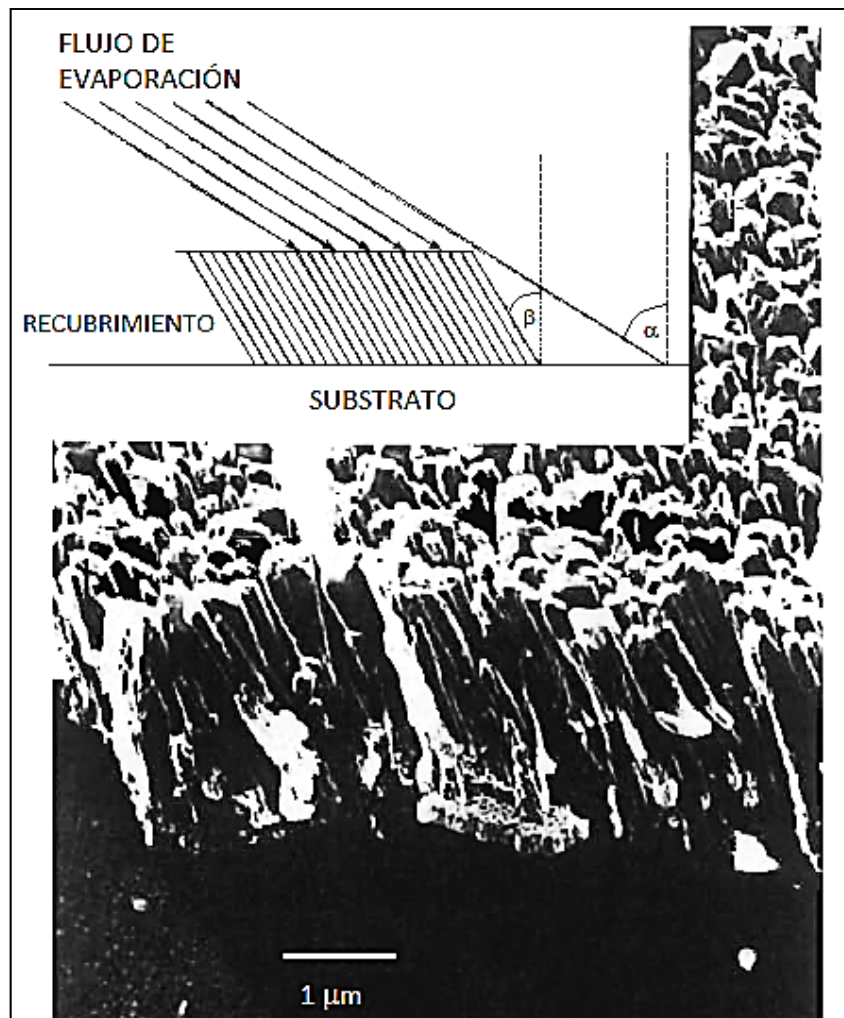


Figura 5.13. Micrografía electrónica de una película de Al de $2\mu\text{m}$ de espesor. El inserto superior muestra la geometría de deposición^[7].

Simulaciones realizadas por computador^[19] han contribuido significativamente en el entendimiento del origen de la formación de granos columnares y el papel que juega el proceso de “sombreado”. Esta simulación toma esferas sólidas individuales evaporadas (átomos) que de manera aleatoria inciden sobre la superficie del sustrato e inician el proceso de crecimiento a un ángulo α , las simulaciones estructurales obtenidas se pueden observar en a figura 5.14. La simulación muestra que la limitada movilidad atómica durante la deposición a baja temperatura reproduce comportamientos observados experimentalmente. Como ejemplo, la densidad de la película disminuye con el incremento de α , regiones de alta densidad de columnas aparecen a ángulos para los cuales $\beta < \alpha$, y la

densificación de la película es mejorada a elevadas temperaturas. Finalmente, la orientación de la columna está de buen acuerdo con la regla de la tangente.

La formación de los vacíos (porosidades) ocurre cuando los átomos expuestos al flujo de vapor son apantallados o sombreados por aglomerados de átomos en crecimiento que han iniciado la formación de una estructura de grano columnar, ó por sitios no ocupados durante la llegada de átomos a la superficie cuya energía no es suficiente para la migración hacia sitios no ocupados. Este efecto de auto-sombreado es más pronunciado cuando se promueve una baja movilidad atómica [20].

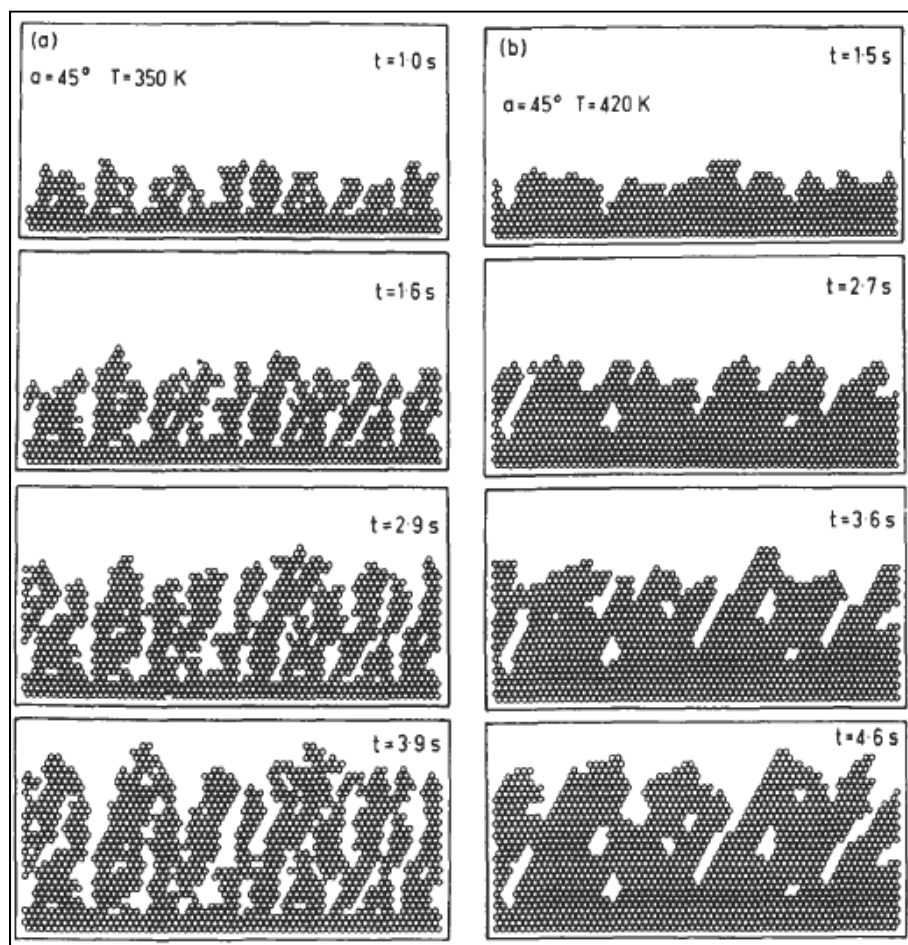


Figura 5.14. Simulación por computadora de microestructura de películas de Ni durante la deposición a diferentes tiempos, para temperaturas del sustrato de (a) 350K y (b) 420K. El ángulo de deposición de vapor α es 45° [20].

El montaje experimental para la deposición de ángulo oblicuo es muy simple, y se muestra en la figura 5.15. El haz colimado de evaporación (en el caso ideal) tiene un gran ángulo de incidencia α con respecto a la superficie normal del sustrato. Por lo tanto, podemos tratar

el flujo de entrada de vapor como un vector F , como se muestra en la fig. 1 (b). El flujo tiene dos componentes, un componente vertical $F_{\perp} = F \cos\alpha$ y un componente lateral $F_{\parallel} = F \sin\alpha$ el substrato puede recibir el flujo de vapor desde ambos componentes.

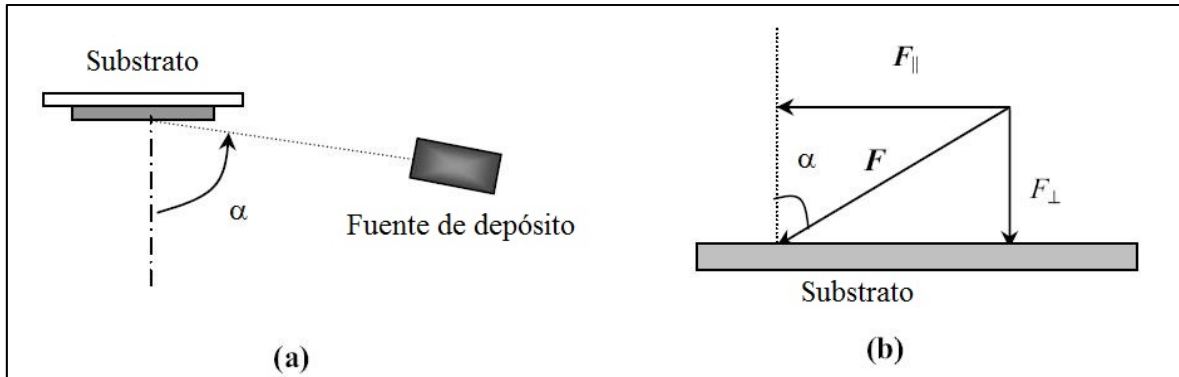


Figura 5. 15. a) Montaje experimental para deposición de ángulo oblicuo. b) El flujo F de vapor puede descomponerse en dos componentes diferentes F_{\perp} es el flujo perpendicular al substrato, F_{\parallel} es el flujo paralelo al substrato ^[20].

Durante la deposición de la película delgada sobre un substrato plano, inicialmente los átomos incidentes pueden aleatoriamente formar islas sobre el substrato como es mostrado en la figura de la izquierda. A medida que la deposición avanza, las primeras islas que se han formado pueden actuar como centros de sombreado, así las islas más altas pueden recibir mayor cantidad de átomos incidentes en comparación con las más cortas (efecto de sombreado). Este proceso competitivo conduce a que solamente las islas más altas crezcan en forma de columnas, y una película con nano-columnas es formada. Para la deposición de ángulo oblicuo, puesto que el componente F_{\parallel} permanece constante durante toda la deposición, es posible la formación de una película columnar con un ángulo de inclinación β . El resultado lo podemos observar en las micrografías SEM de la sección transversal para películas de Si depositadas a un ángulo α de 0° , 30° , 60° y 80° . Claramente estas películas tienen las siguientes características: son porosas, poseen estructuras nano-columnares y el tamaño y densidad de las nano-columnas cambia en función del ángulo α .

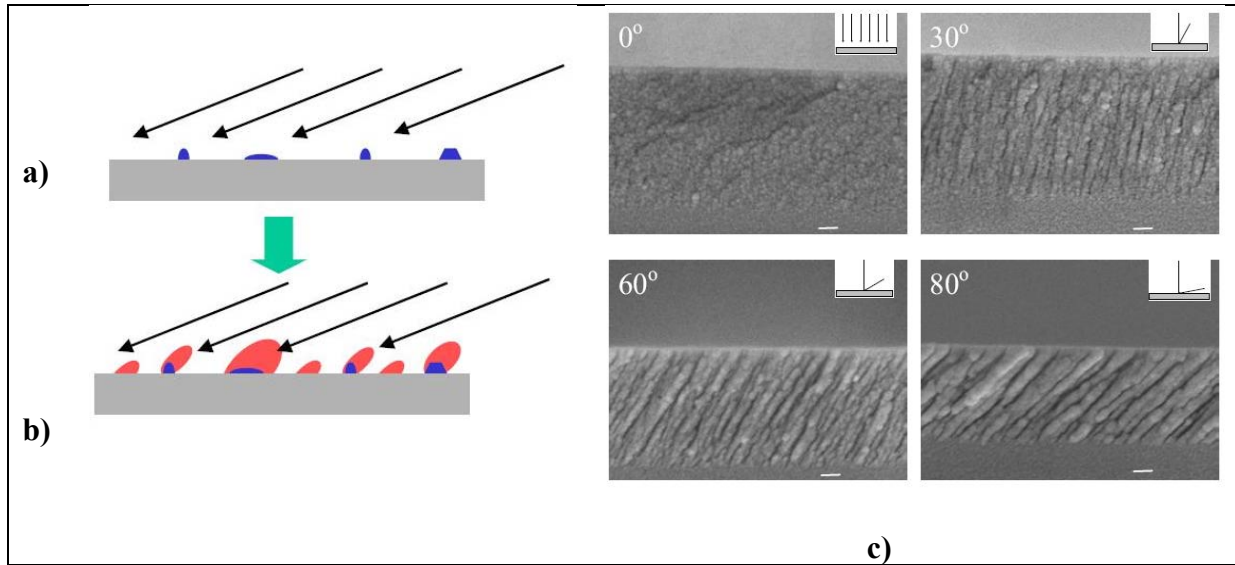


Figura 5. 16. Efecto de sombreado durante depósito en ángulo oblicuo. a) Nucleación inicial para formar centros de sombreado. b) Estructuras columnares formadas debidas al efecto de sombreado y c) SEM transversal de películas de Si depositadas a diferentes ángulos de incidencia α ^[21].

Los efectos del sombreado sobre el flujo de vapor pueden resultar en una porosidad cuando los átomos que llegan de manera oblicua son “sombreados” por las asperezas de la superficie del sustrato, creando variaciones locales en el flujo de vapor. Esto conduce a una reducción en la tasa de nucleación y crecimiento en estas zonas dejando regiones no recubiertas sobre el sustrato que posteriormente a medida que el proceso de crecimiento continúa, estas regiones conducirán a la formación de poros en el recubrimiento.

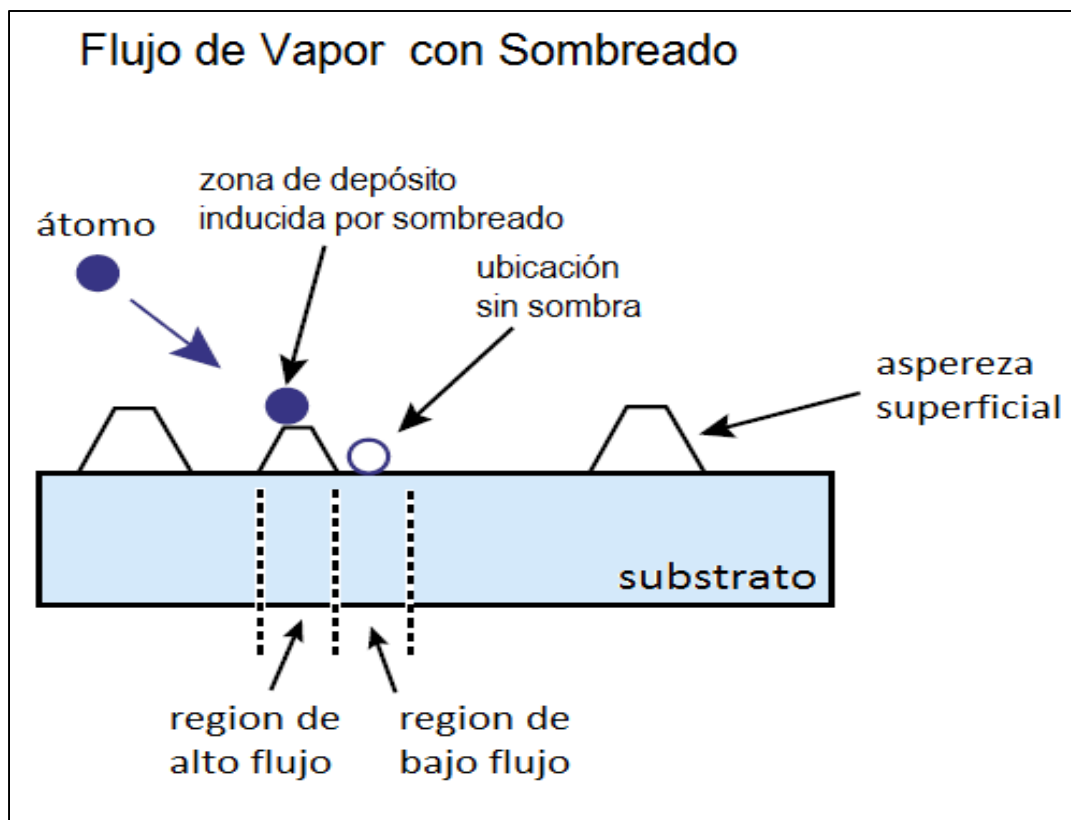


Figura 5.17. Ilustración esquemática como la llegada de átomos en un ángulo oblicuo con respecto al plano del sustrato es alterada por la presencia de asperezas superficiales. Nótese que el pico de la aspereza es una zona favorecida para la llegada de átomos procedentes del blanco. ^[22].

Como hemos podido observar, mediante la variación de ciertos parámetros de deposición se pueden controlar la estructura y estabilidad de los recubrimientos. Cada uno de los métodos presentados tiene ventajas y desventajas sobre otros, todo este recorrido realizado nos ha demostrado que directa o indirectamente la estabilidad de recubrimientos de YSZ está relacionada con el tipo de microestructura de crecimiento y sus porosidades por lo tanto la motivación de este trabajo es explotar el gran potencial de la YSZ, aprovechando el grado de control superior que ofrece la técnica *magnetron sputtering multiblanco* al estudiar la influencia que tiene el ángulo incidente de vapor (*Vapor Incident Angle - VIA*) sobre el recubrimiento de YSZ.

Referencias

- [1] J. C. Caicedo. “Producción y caracterización de superredes de nitruro de titanio- nitruro de zirconio como recubrimientos duros sobre acero para sustitución de un producto importado en el corte de papel”. Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2006
- [2] J. L. Albella. “Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas”. Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC, 2003
- [3] P. B. Barna et al. *Thin Solid Films* **317** (1998) 27-33.
- [4] B.A. Movchan and A.V. Demichishin, *Phys. Met. Metallogr.* Vol. 28, page 83 (1969)
- [5] J.A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7, 239 (1977).
- [6] H. T. G. Hentzell, C.R.M. Grovenor and D.A. Smith, *J. Vac. Sci. Tech.* A2, 218 (1984)
- [7] J. M. Nieuwenhuizen and H. B. Haanstra, *Phillips Tech. Rev.* 27, 87 (1996)
- [8] R. Messier, A. P. Giri and R. Roy, *J. Vac. Sci. Tech* A2, 500 (1984)
- [9] Meier, S. M., Nissley, D. M., Sheffler, K. D. and Cruse, T. A. (1992) Thermal barrier coating life prediction model development, *Trans. of the ASME*, 114, 258.
- [10] Koolloos, M.F.J. and Houben, J.M. (1998) *Proceedings of the ASM International Materials*, ASM International, Rosemount, IL, 12.
- [11] Troczynski, T., Cockcroft, S. and Wong, H. (1996) “title” *Key Eng. Mat.*, 122-124,451.
- [12] Derek D. Hass, “Thermal Barrier Coatings Via Directed Vapor Deposition”, Ph.D. Thesis, Faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of Virginia, May 2001. Available from internet: <http://www.ipm.virginia.edu/research/PVD/Pubs/thesis6/Hass_PHD2000.pdf>
- [13] Schulz, U., Oettel, H. and Bunk W. (1996) Texture of EB-PVD thermal barrier coatings under variable deposition conditions., *Z. Metallkd.*, 87, 6.
- [14] W. Beele, G. Marijnissen, A. van Lieshout, *Surf. Coat. Technol.* 120–121 (1999) 61–67.
- [15] Jeremy Bernier, “Evolution and Characterization of Partially Stabilized Zirconia (7wt% Y₂O₃) Thermal Barrier Coatings Deposited by Electron Beam Physical Vapor Deposition”, Master’s Thesis, Faculty of Worcester Polytechnic Institute, May 2001. Available from internet: <<http://www.wpi.edu/Pubs/ETD/Available/etd-0517102-163444/unrestricted/bernier.pdf>>
- [16] Meier, S. M. and Gupta, D. K. (1994) The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications. *Trans. of the ASME*, 116, 250.
- [17] Hasselman, D. P. H. (1978) Effect of cracks on thermal conductivity, *J. Comp. Mater.*, 12, 403.
- [18] Soechting, F. O. (1995) *Thermal Barrier Coating Workshop 1995*. NASA Conference Publication 3312,
- [19] K. H. Muller, *J. Appl. Phys.* Vol 58, page 2573 (1985)
- [20] M. Ohring, “The Materials Science of Thin Films” Academic Press, San Diego, CA (1992).
- [21] Y.-P. Zhao, D.-X. Ye, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, *Proceedings of SPIE Vol. 5219 Nanotubes and Nanowires*, Bellingham, WA, 2003.
- [22] Wortman, D. J., Nagaraj, B. A. and Duderstadt, E. C. (1989). Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Use. *Mat. Sci. and Eng.*, A121, 433.

Capítulo 6.

DISPOSITIVO PARA DEPÓSITO EN ÁNGULO OBLICUO.

6.1 Introducción

En las últimas décadas, la deposición física en fase de vapor (PVD) de películas y recubrimientos a ángulos incidentes del flujo de vapor, ha surgido como una alternativa para el control de la morfología, distribución y forma de los poros presentes a lo largo del espesor del recubrimiento como resultado de un efecto de “*sombreado*” el cual es influenciado por el ángulo de incidencia de los átomos que arriban al sustrato. Todo esto conlleva a un desafío desde el punto de vista tecnológico enfocado a obtener un depósito en ángulo oblicuo *in situ*, con la suficiente versatilidad y reproducibilidad que permita la obtención de recubrimientos con microestructuras “*a medida*” para diversas aplicaciones. En este capítulo se abordaran los conceptos y consideraciones que fueron necesarias para el diseño y fabricación del dispositivo utilizado en el presente trabajo doctoral, para la obtención de los recubrimientos de YSZ con microestructura tipo *zig – zag*.

6.2 Consideraciones generales.

En el pasado, una variedad de películas con morfologías de tipo columnar han sido obtenidas con el fin de explotar la alta porosidad y crecimiento con comportamiento anisotrópico. Reportes iniciales de películas delgadas depositadas en ángulo oblicuo fueron realizados por Holland ^[1] y Cohen ^[2], su modelamiento por Meakin y Krug ^[3] e investigaciones experimentales por Taga y Motohiro ^[4]. En la deposición por ángulo oblicuo, el sustrato es inclinado a un alto ángulo (α) con respecto al flujo de vapor incidente sobre el plano del sustrato, como puede ser apreciado en la figura 6.1. El movimiento del sustrato ha de ser controlado por un mecanismo que permita la

transmisión de movimiento al interior de la cámara de vacío y a su vez sea operativo a las condiciones de depósito (bajas presiones, plasma, temperatura). La técnica de depósito en ángulo oblicuo ó como se conoce en inglés *oblique angle deposition* (OAD) aplicada a sistemas de pulverización catódica, abre la posibilidad para estudiar la influencia de la microestructura resultante sobre las propiedades mecánicas, ópticas y térmicas de un rango amplio de materiales, ampliando el surgimiento de diversas aplicaciones ingenieriles.

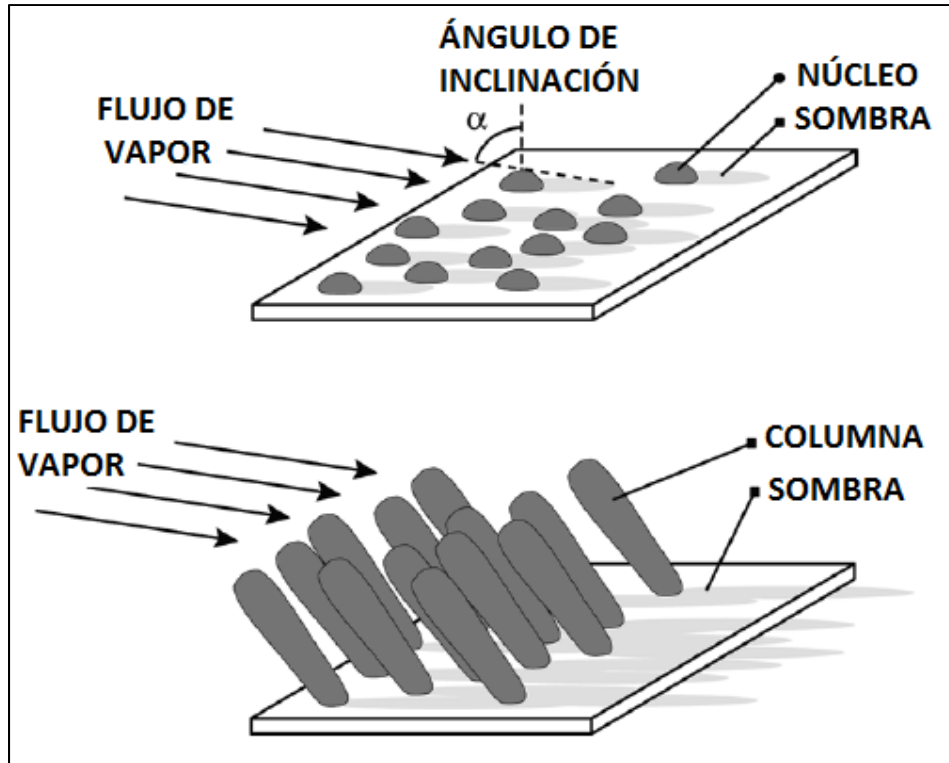


Figura 6.1. Cuando la OAD es desarrollada sobre un sustrato de baja rugosidad, el flujo de vapor inicial nuclea aleatoriamente sobre el sustrato, generando por ende una distribución aleatoria de columnas ^[5].

Puesto que la OAD es desarrollada a bajas temperaturas del sustrato, el impacto de los efectos térmicos sobre el transporte de los átomos y el crecimiento de la columna son insignificantes, por lo cual son considerados los efectos de la rugosidad (asperezas) del sustrato. Cuando son depositadas sobre sustratos de baja rugosidad, las películas obtenidas por OAD consisten en columnas distribuidas aleatoriamente con una fuerte competencia entre las columnas en crecimiento, en donde unas crecen a expensas de las adyacentes. La aleatoriedad de las columnas resulta en propiedades no homogéneas de la película en el plano paralelo al sustrato, mientras que la competencia entre las columnas

en crecimiento hace a las películas no uniformes en la dirección a lo largo de la normal al sustrato.

A altos valores del ángulo α , ($> 80^\circ$), da inicio un efecto muy pronunciado de sombreado durante el crecimiento de la película, introduciendo porosidades en las películas resultantes [6]. Durante la etapa de nucleación y crecimiento, cualquier punto del sustrato se convierte en una zona que favorece la llegada del flujo de vapor, de esta manera los núcleos de aglomerados ó granos en la zona adyacente no logran recibir flujo adicional de vapor.

A medida que este efecto continúa, la película resultante está compuesta de columnas no interconectadas entre si y separadas por grandes vacíos intercolumnares. Puesto que el efecto de sombreado es el mecanismo principal, mayores valores de α conducen a una porosidad más pronunciada [7]. Cuando una película es depositada bajo condiciones de baja movilidad atómica, tal es el caso de materiales con alto punto de fusión depositados a temperatura ambiente, con el flujo de vapor arribando normal al plano del sustrato, es producida una microestructura tipo columnar propia de la zona 1 [8]. Esto ocurre debido a que el efecto de sombreado genera áreas donde el flujo de vapor no puede alcanzar directamente a los núcleos de átomos sobre la superficie y por ende el efecto de sombra es ampliamente favorecido [9] conduciendo a una microestructura columnar porosa de granos aislados e inclinados hacia la fuente de vapor.

Las condiciones de depósito y la movilidad atómica superficial del material, determinan el tamaño de las columnas aisladas, (deposición con alta movilidad atómica superficial genera columnas de diámetros mayores en comparación con depósitos realizados con baja movilidad atómica). Cuando el sustrato es mantenido en una posición durante la OAD, una microestructura de columnas inclinadas es producida (figura 6.2), con las columnas inclinadas hacia la fuente de evaporación. Las columnas no crecen paralelas a la dirección del flujo incidente de vapor, puesto que generalmente tienden de alguna manera a ser más verticales [9]. Cuando la dirección de llegada del flujo es variada durante la deposición, el crecimiento individual de las columnas puede “seguir” la posición de la fuente de evaporación y una microestructura puede ser “moldeada”; por lo tanto una microestructura

zig-zag puede ser generada cambiando el ángulo de inclinación del sustrato como se puede observar en la figura 6.2.

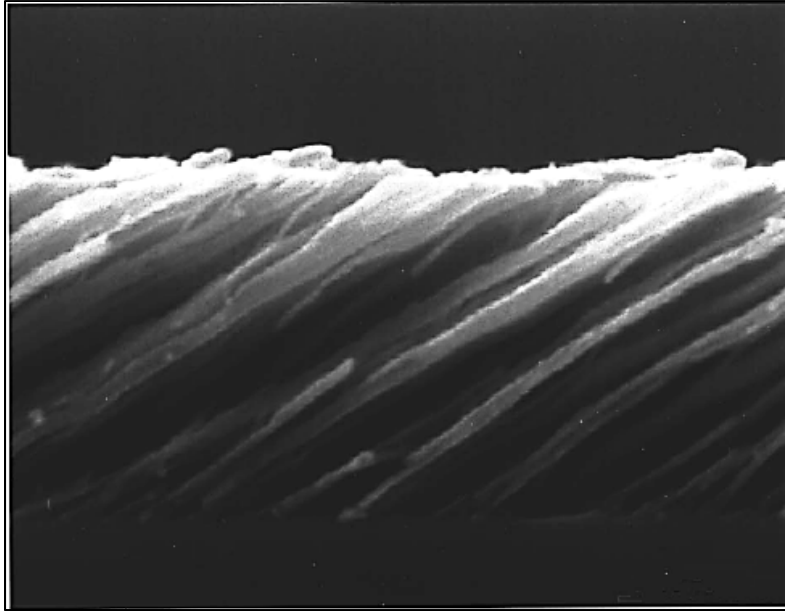


Figura 6.2. Depósito a ángulo oblicuo con un ángulo $\alpha = 85^\circ$. La dirección de crecimiento de las columnas “sigue” el flujo de vapor proveniente de la fuente ^[10].

Los recubrimientos de YSZ son producidos por condensación del vapor de este material sobre un sustrato ^[11], en donde la composición, microestructura, morfología de poros y adherencia de estos recubrimientos son dependientes del tipo de proceso (físico ó químico) para obtener el vapor de YSZ ^[12], otros parámetros a tener en cuenta son la temperatura y posición del sustrato ^[13, 14], la naturaleza del gas de trabajo (presión y composición)^[15] y el ángulo de incidencia de vapor. Mediante la técnica magnetron sputtering, como se pudo observar en el capítulo 4, es posible tener un control preciso sobre la microestructura, morfología, adherencia y estequiometría del recubrimiento a ser depositado.

Los parámetros para el depósito de recubrimientos de YSZ utilizados en el presente trabajo doctoral han sido anteriormente abordados ^[16]. En este sentido, con el fin de realizar una aproximación al depósito a ángulo oblicuo de recubrimientos de YSZ mediante la técnica magnetron sputtering se requieren ajustes en lo siguiente:

- **Limpieza superficial del sustrato:** este proceso es determinante en la formación de un recubrimiento que presente una alta adherencia sobre el sustrato, el cual debe estar libre de polvo, grasas, óxidos y otros contaminantes cuya presencia, va en detrimento de un adecuado acople entre el recubrimiento y la superficie del sustrato. En este caso, la aplicación de un voltaje de polarización (*voltaje bias*), es necesaria con el fin de completar la eliminación de elementos ó especies contaminantes adheridas a la superficie.
- **Desgasificación de la cámara de vacío:** el incremento de la temperatura (200°C aprox.) durante la obtención del vacío tiene como objetivo eliminar el vapor de agua que ingresa al interior de la cámara una vez esta es presurizada y abierta para la manipulación de su interior. Este vapor de agua y otro tipo de elementos orgánicos es eliminado durante esta etapa.
- **Temperatura:** teniendo en cuenta que la formación de una microestructura de tipo columnar se favorece a temperaturas bajas, durante el proceso de obtención del recubrimiento no será empleada una fuente externa de calentamiento del sustrato.
- **Distancia blanco – sustrato:** distancias mayores en conjunto con bajas temperaturas del proceso, pueden llegar a causar desorción de los átomos que arriban a la superficie del sustrato, por lo cual se requieren distancias blanco – sustrato cortas que permitan a los átomos adsorbidos alcanzar la suficiente movilidad superficial e iniciar los procesos de nucleación y crecimiento.
- **Ángulo de incidencia (α):** es de especial importancia lograr manipular la posición del sustrato durante el proceso sin interrupciones, con el fin de lograr generar un ángulo α que permita la obtención de una microestructura tipo columnar orientada hacia el flujo principal de vapor.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se abordará el diseño del dispositivo para la obtención de los recubrimientos de YSZ por medio de la técnica magnetron sputtering en radiofrecuencia (r.f) a ángulo oblicuo.

6.3 Manipulación del sustrato.

Como se mencionó en la sección anterior, la obtención de recubrimientos de YSZ está condicionada a partir del medio utilizado para obtener el vapor del material. En este sentido, las técnicas PVD existentes, difieren en la energía empleada para evaporar el material desde la fuente. En procesos altamente energéticos tales como EB-PVD ó arco pulsado, los átomos provenientes de la fuente poseen una alta energía y por ende se puede hablar de un “*haz*” de material evaporado que se proyecta sobre la superficie del sustrato a recubrir. Esto indica a su vez que no son comparables las tasas de depósito alcanzadas entre las técnicas anteriormente mencionadas con las del proceso sputtering, donde la energía involucrada en la pulverización del material es menor, y el área efectiva de depósito está determinada por el área del blanco, la potencia aplicada, la distancia blanco-sustrato, el gas y la presión de trabajo.

Un arreglo típico experimental para la obtención de recubrimientos en magnetron sputtering puede ser observado en la figura 6.3. En este esquema, el ángulo α formado entre la normal al sustrato y el flujo de vapor es igual a cero, y es obtenida una microestructura de columnas creciendo de manera perpendicular al plano del sustrato.

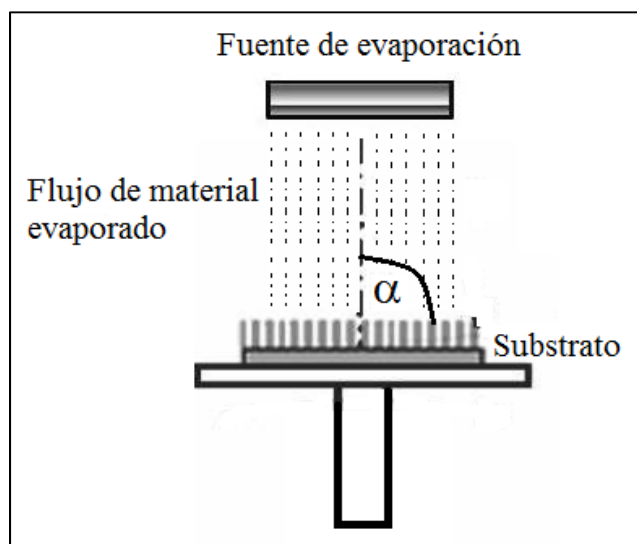


Figura 6.3. Vista esquemática de la definición del ángulo α en un montaje comúnmente empleado en la técnica magnetron sputtering.

En este esquema, las líneas punteadas representan el flujo del material, el cual para efectos de una aproximación, es considerado como un haz de material cuya área es igual a la de la fuente de evaporación, en este caso el diámetro del blanco.

El sistema magnetron sputtering empleado en el presente trabajo doctoral, será descrito en detalle en el capítulo 7. Este equipo, cuenta con un porta-substrato el cual mediante un eje de rotación acoplado a un motor, permite la rotación de este, lo cual es necesario para la obtención de sistemas multicapa y la formación de materiales tipo ternarios y cuaternarios en atmosfera reactiva, mediante co-sputtering como se puede apreciar en la figura 6.4.

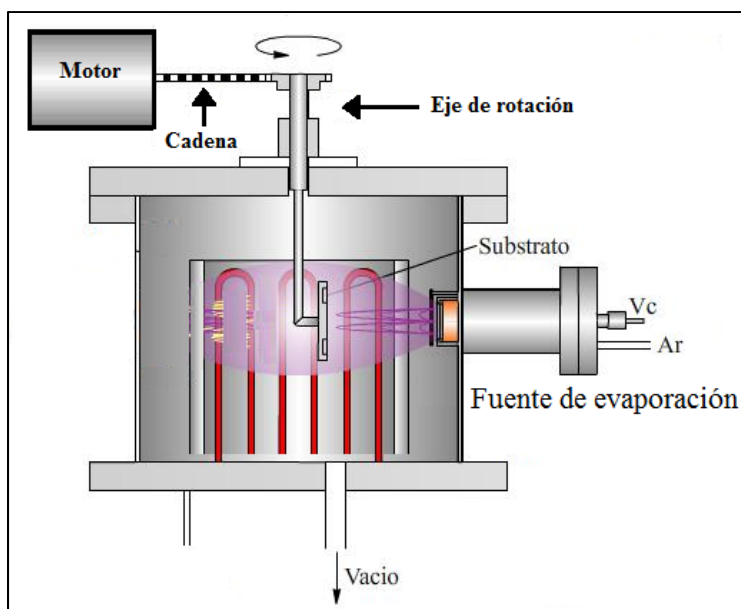


Figura 6.4. Vista esquemática en corte de la cámara de vacío y la ubicación del eje que transmite movimiento de rotación al sustrato.

Uno de los principales puntos a tener en cuenta, fue la ubicación del sustrato con respecto al flujo de vapor. En este sentido en una primera aproximación se obtuvieron recubrimientos utilizando el porta-substrato existente y posicionándolo hacia la derecha con el fin de generar un ángulo α con el flujo del material, esperando obtener la subsecuente microestructura de crecimiento tipo columnar inclinada. Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron los esperados, presentándose un recubrimiento no homogéneo, demasiado poroso y con espesores muy bajos incluso para una técnica como el sputtering.

Un análisis de las causas que generaron este tipo de recubrimiento se puede observar en la figura 6.5, en donde al desplazar de su posición inicial al porta-substrato ($\alpha=0$), y debido a la configuración del elemento que sujeta al sustrato, este queda por fuera del área efectiva de depósito, permaneciendo en una posición donde su superficie no está expuesta a la llegada de los átomos provenientes de la fuente.

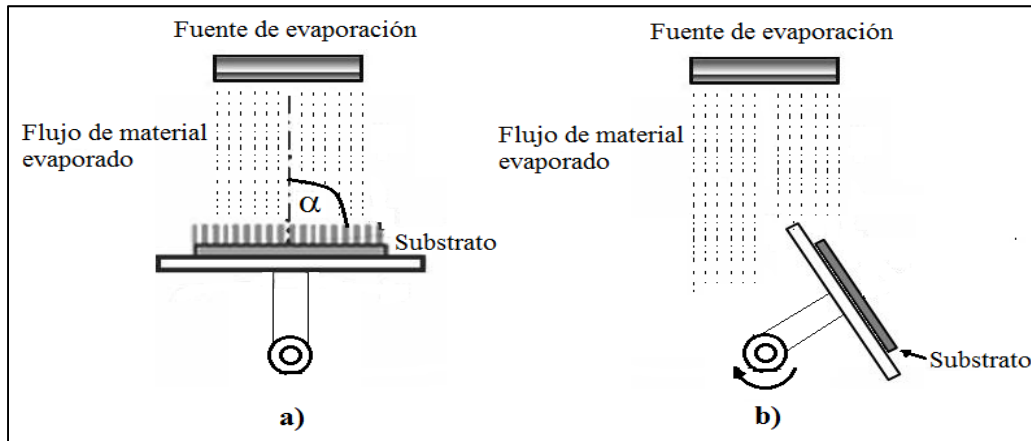


Figura 6.5. Posición del porta-substrato con respecto al flujo de material evaporado: a) sin movimiento y b) movimiento hacia la derecha. Se puede observar que debido al diseño que tiene, el porta-substrato se ubica en una zona alejada del flujo de vapor proveniente de la fuente.

Con estos resultados y teniendo en cuenta que cualquier desplazamiento del porta-substrato ubicaría a este en una zona donde no le llegaría el suficiente flujo de material, se da inicio al diseño de un dispositivo mecánico que permita el cambio del ángulo α durante el proceso de depósito sin que este se traslade por fuera del área efectiva de depósito del material evaporado.

6.4 Diseño del dispositivo.

Para realizar el movimiento que permite modificar el ángulo α , fue necesario diseñar un mecanismo que permitiese transmitir este movimiento pero sin que se modificara la ubicación de la superficie del sustrato con respecto al flujo de material evaporado, ya que de ocurrir esto, el sustrato quedaría en una zona que estaría por fuera del flujo de material afectando la tasa de deposición y el efecto de sombreado.

Para resolver este inconveniente, se trabajó un diseño basado en un cilindro, 3 ejes y 2 rodamientos para alta temperatura de la siguiente manera:

- El cilindro 1 cumple 2 funciones a saber:
 - a) es el encargado de servir de soporte a toda la estructura ya que se acopla al eje externo que rota debido al motor y
 - b) transmite el movimiento de rotación del eje externo de la cámara al substrato para modificar el ángulo α mediante el engranaje 1.
- El eje 1 al estar acoplado al rodamiento 1 permite que el giro del cilindro 1 se transmita mediante los engranajes 1 y 2 al eje 3 para el movimiento del substrato. La segunda función que cumple el eje 1 es servir de soporte al eje 2.
- El eje 2 cumple la función de sostener el porta-substrato mediante el rodamiento 2
- El eje 3 al pasar a través del rodamiento 2 y acoplarse con el engranaje 2 permite el cambio del ángulo α en el porta-substrato.

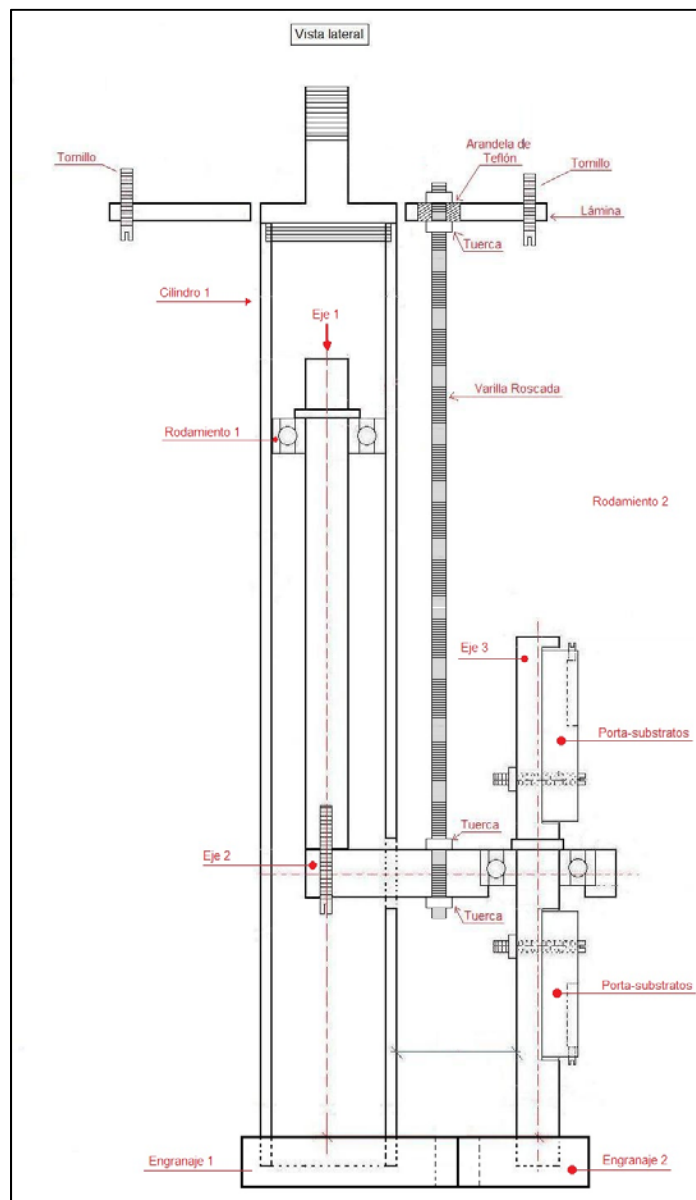


Figura 6.6. Vista lateral del dispositivo diseñado indicando sus principales componentes.

Para proporcionar mayor estabilidad durante el movimiento del porta-substrato, se adiciono un amarre que consiste en una varilla roscada la cual atraviesa el eje 3 y está acoplada a una lámina en la parte superior del dispositivo, la cual no se encuentra en contacto con el cilindro 1 (figura 6.7).

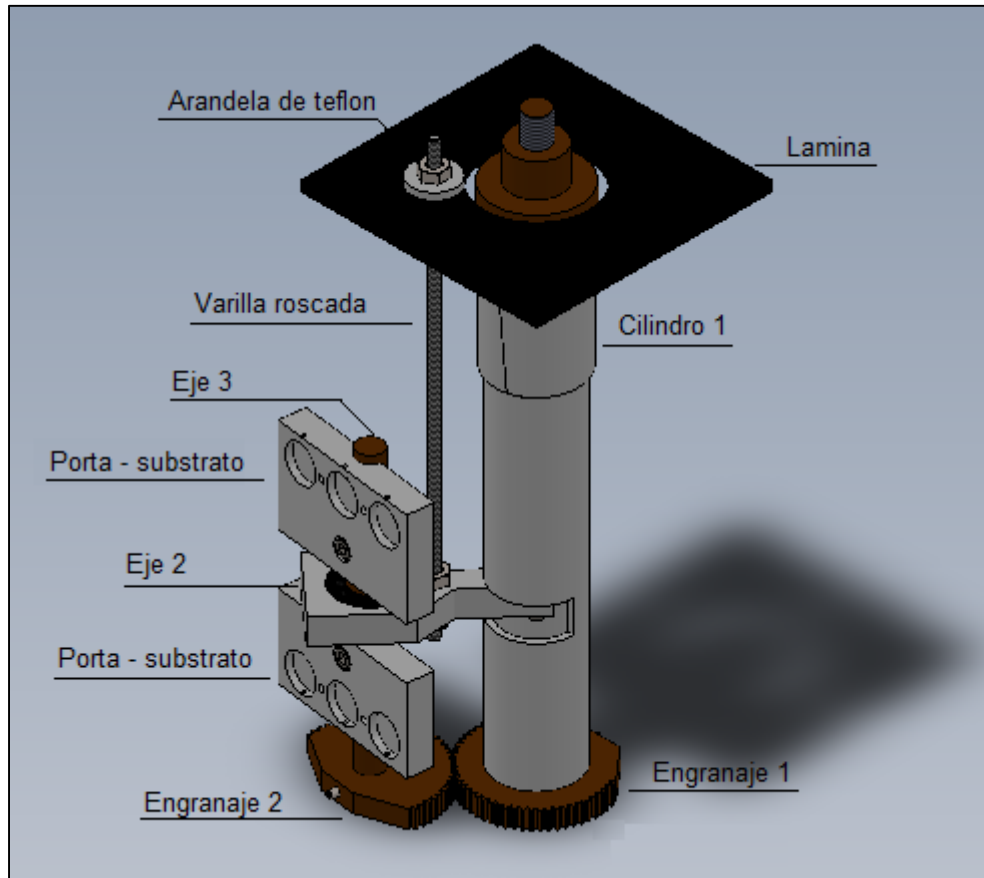


Figura 6.7. Modelado en 3D del dispositivo diseñado. Se observa el amarre del eje 2 mediante el acople de la varilla roscada a la lámina superior lo que proporciona una mayor estabilidad durante el movimiento del porta-substrato.

La varilla roscada que atraviesa la lámina, permanece aislada eléctricamente mediante la inclusión de una arandela de teflón del resto de la estructura como se puede apreciar en la figura 6.8, lo que hace posible aplicar un voltaje polarizador al sustrato (*voltaje bias*) permitiendo la generación de la limpieza por plasma mediante el bombardeo de iones de Ar^+ sobre la superficie, antes de iniciar el depósito del material, favoreciendo la adherencia del recubrimiento.

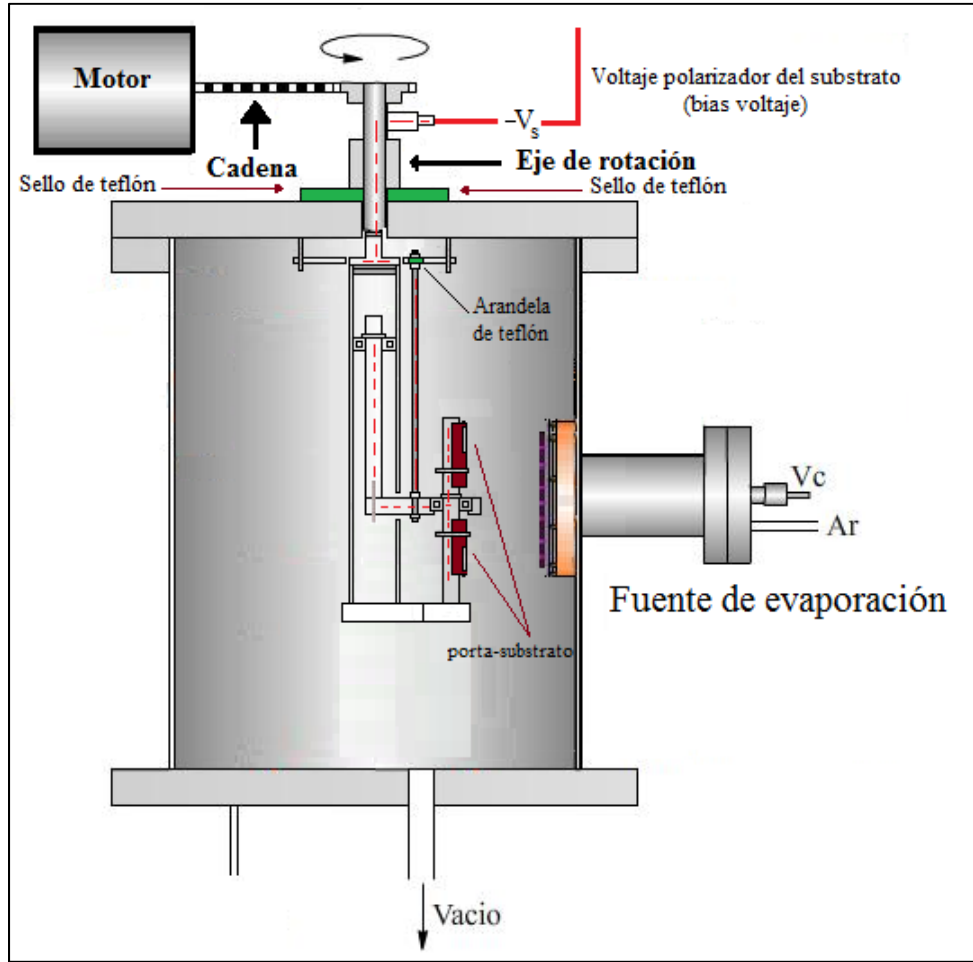


Figura 6.8. Esquema ilustrativo del dispositivo al interior de la cámara de vacío indicando el arreglo que permite la aplicación de un voltaje polarizador al sustrato (*voltaje bias*).

La figura 6.9 es una vista superior en la cual se puede observar como el movimiento transmitido por el eje externo al dispositivo a través del cilindro 1 produce un movimiento en los engranajes que permite modificar el ángulo α y obtener depósitos bajo ángulos oblicuos.

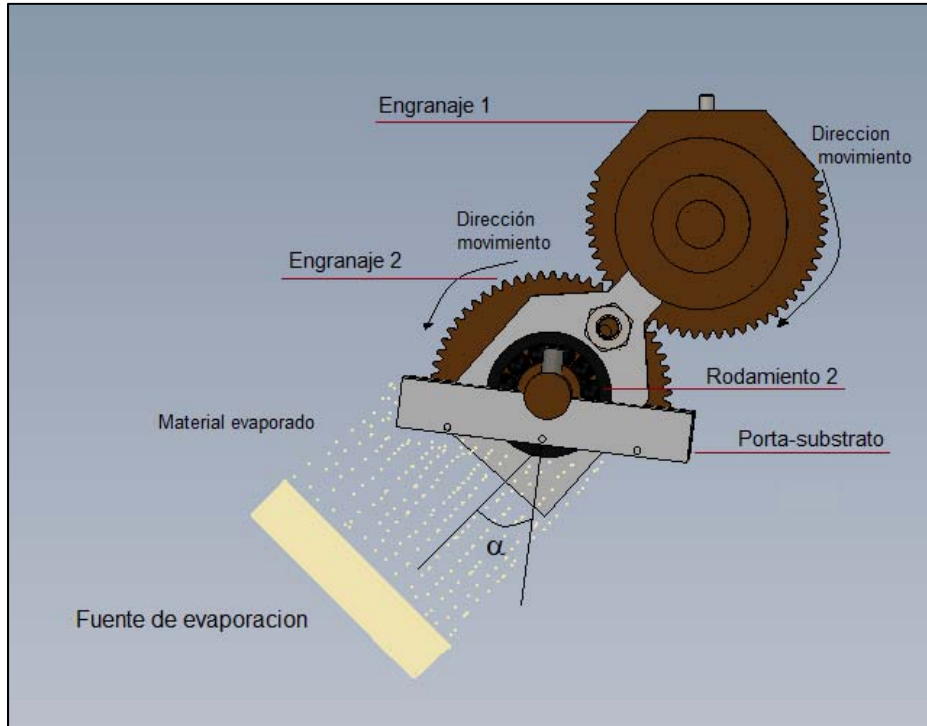


Figura 6.9. Vista superior del dispositivo donde se muestra como el movimiento de los engranajes se transmite al porta-substrato y el cambio en el ángulo α con respecto al flujo de material evaporado.

6.5 Pruebas preliminares.

Una vez validado el diseño anterior, se procede a la construcción del dispositivo. Tomando en consideración las condiciones a las cuales se realizaría el depósito, se seleccionan materiales para su construcción tales como aluminio, acero inoxidable, teflón y rodamientos para alta temperatura con lubricación por grafito. Una fotografía del dispositivo real puede observarse en la figura 6.10.



Figura 6.10. Fotografía del dispositivo construido y ubicado al interior de la cámara de vacío en el equipo magnetron sputtering.

Con el dispositivo acoplado al eje de rotación y por consiguiente al motor como se puede observar en la figura 6.8, se realizaron las siguientes pruebas con el fin de determinar el funcionamiento del dispositivo a las condiciones a las cuales se obtendrían los recubrimientos de YSZ las cuales consistieron en:

1. **Desgasificación:** fue realizado con el fin de establecer si el dispositivo presentaba alguna clase de contaminante de tipo orgánico (grasas) sobre la superficie de alguno de los elementos que lo componen. Se pudo comprobar que la limpieza por ultrasonido de cada uno de sus componentes en una secuencia de alcohol isopropílico y acetona fue efectiva, puesto que si bien se presentó un aumento de la

presión al interior de la cámara al alcanzar los 200°C, esta se recuperó rápidamente indicando que algunos elementos presentes fueron evaporados y eliminados a través de las bombas de vacío.

2. **Aplicación de voltaje de polarización:** el bombardeo iónico de la superficie del sustrato no solo genera una profunda limpieza, sino también la activación química y física de la superficie, lo cual contribuye a mejorar la adherencia. Por esta razón una vez fueron alcanzadas las condiciones estándar de presión base y el ingreso del gas argón al interior de la cámara, fue aplicado un voltaje de polarización de -200V en r.f. Mediante esta prueba, se pudo validar que el aislamiento de teflón colocado en la parte superior de la varilla roscada (figura 6.8), cumple su función adecuadamente permitiendo aplicar este voltaje durante 20 minutos.

En la figura 6.11 se puede observar la imagen del dispositivo durante la realización de estas pruebas.

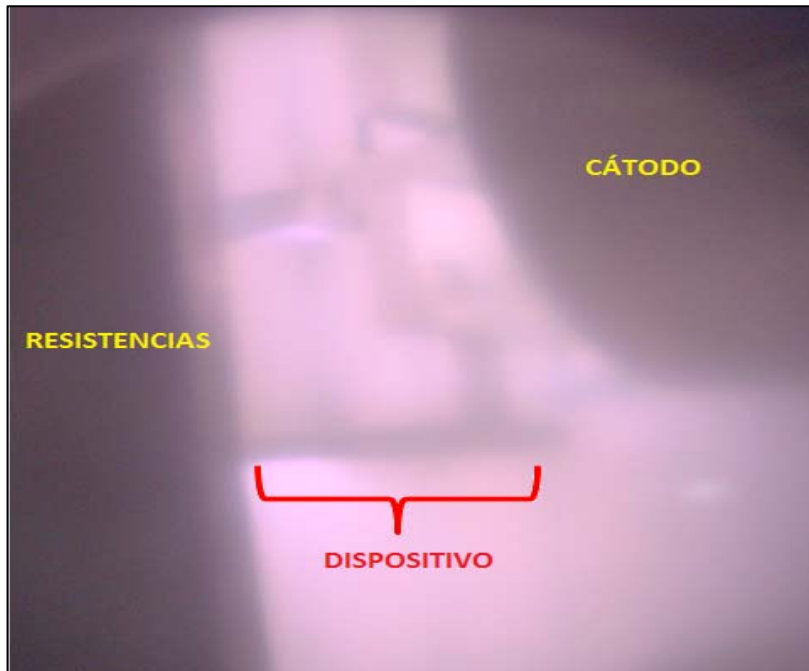


Figura 6.11. Fotografía del dispositivo al interior de la cámara de vacío en plasma de argón a un voltaje de polarización de -200V en r.f.

6.5.1 Posicionamiento del sustrato.

Una vez finalizadas las pruebas descritas en la sección anterior, se procedió a activar el motor con el fin de establecer si el funcionamiento del dispositivo tras ser sometido al proceso de desgasificación y limpieza por plasma de argón, había sido afectado en alguna medida.

Para ello se parte de una posición inicial la cual se denominó α_0 , en la cual el plano del sustrato se encuentra perpendicular al flujo de vapor, posteriormente el sustrato es girado hacia la posición α_1 , (giro hacia la derecha) y α_2 (giro hacia la izquierda) con el fin de generar un ángulo oblicuo de depósito. Los parámetros de depósito de obtención de los recubrimientos de YSZ serán tratados en detalle en el capítulo 7. Una vez definidas las posiciones del porta-sustrato, se realizaron los depósitos sobre sustratos de silicio con orientación (1 0 0) para las posiciones α_0 , α_1 y α_2 . Los resultados obtenidos son presentados en la figura 6.12, en donde se puede apreciar la formación de una microestructura tipo columnar con columnas que crecen perpendicularmente al plano del sustrato para α_0 , cuya orientación de crecimiento sigue el flujo de vapor proveniente de la fuente en este caso el blanco de YSZ.

Para el caso de las posiciones α_1 y α_2 , se comprobó que mediante el movimiento del porta-sustrato es posible generar un ángulo oblicuo de depósito, el cual como consecuencia genera una microestructura tipo columnar con columnas inclinadas debido al cambio en el ángulo del flujo de vapor con respecto al plano del sustrato, corroborando que el dispositivo no presenta inconvenientes en su funcionamiento al ser utilizado a las condiciones de proceso al interior de la cámara de vacío.

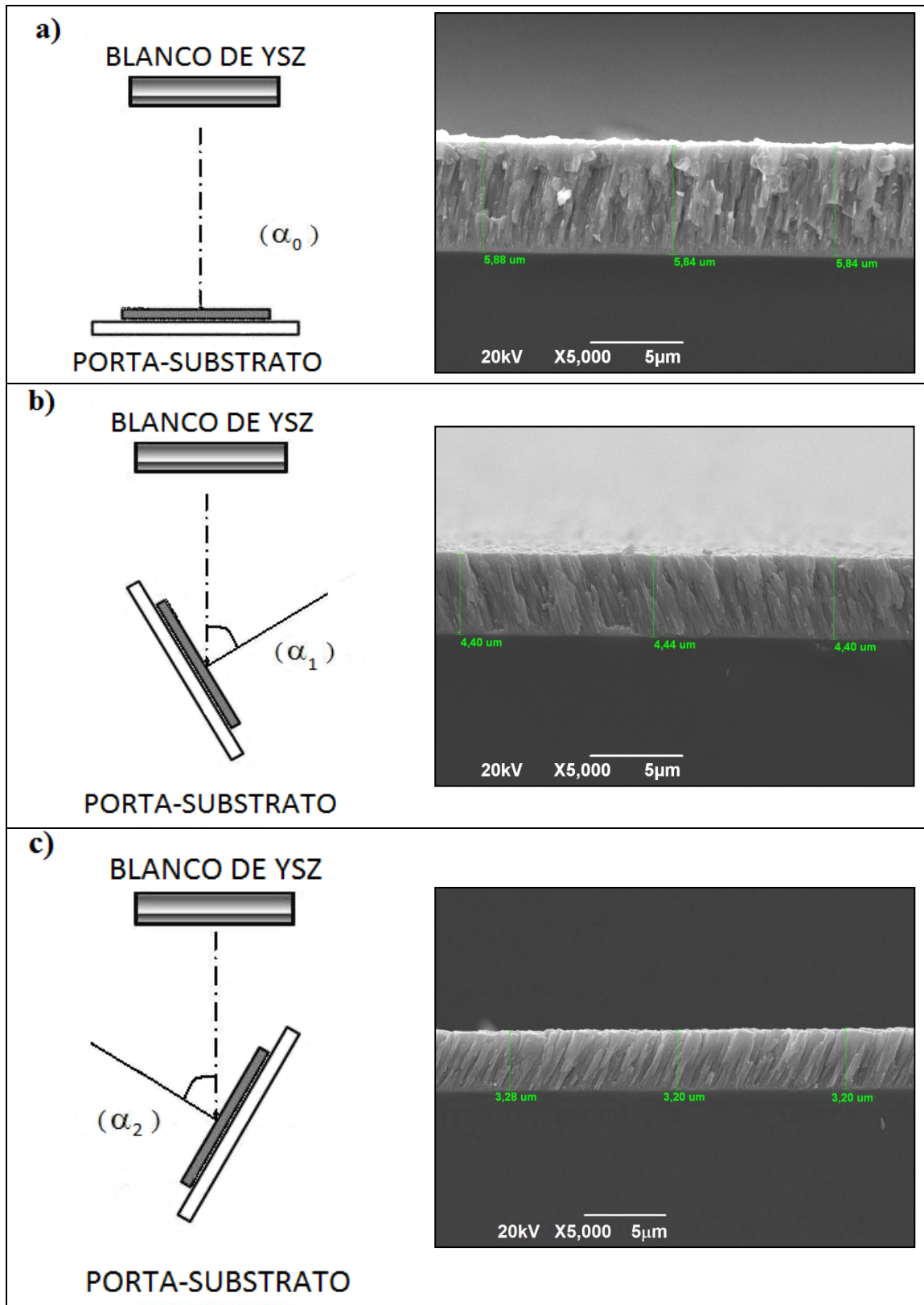


Figura 6. 12. Posiciones del portasubstrato y micrografías SEM en sección transversal de recubrimientos YSZ para las posiciones: a) α_0 , b) α_1 y c) α_2 .

Con base en los resultados obtenidos y con el objetivo de generar una microestructura tipo zig – zag, se realiza un nuevo depósito combinando las posiciones α_1 y α_2 para un mismo tiempo de residencia del porta-substrato en cada una de estas posiciones, sin interrumpir el proceso de depósito del recubrimiento. El resultado es presentado en la figura 6.13, donde se puede observar la formación de un recubrimiento con una microestructura columnar que presenta dos zonas distinguibles caracterizadas por la dirección de orientación de las columnas, producto del cambio en el ángulo oblicuo de depósito una vez que el plano del sustrato es trasladado de la posición α_1 hacia α_2 .

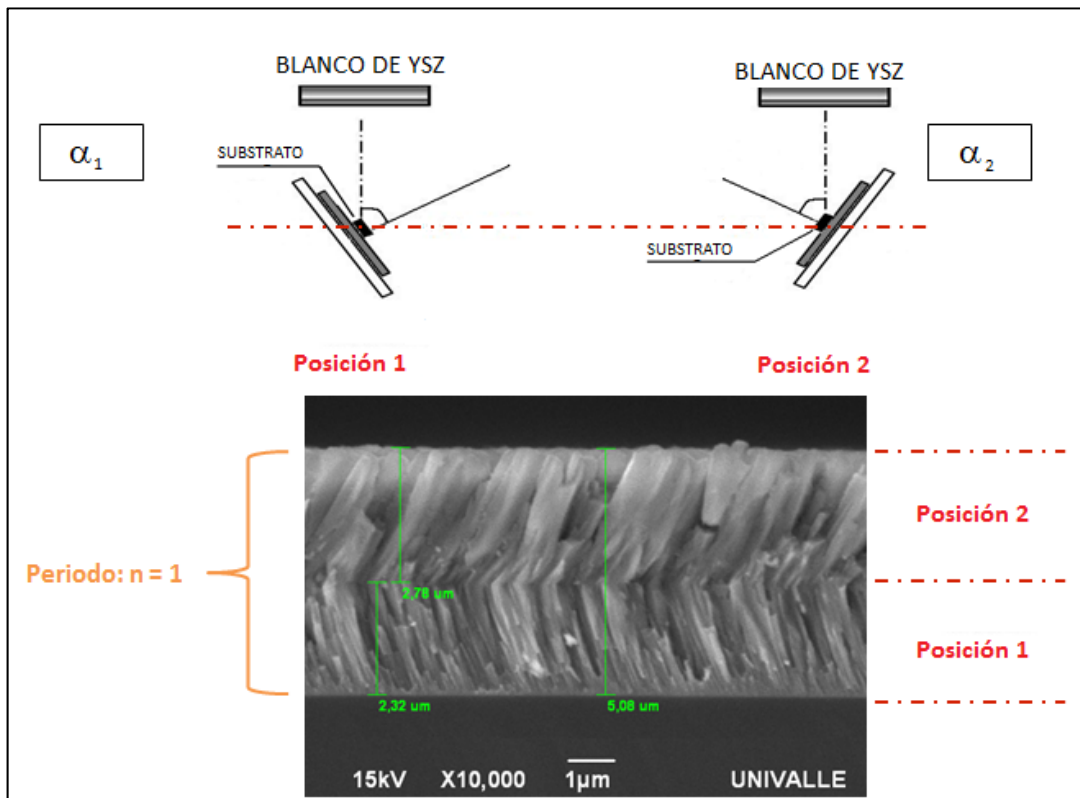


Figura 6. 13. Combinación de las posiciones α_1 y α_2 para un mismo tiempo de depósito, micrografía SEM en sección transversal de recubrimiento YSZ con microestructura tipo zig-zag y definición de unidad de repetición (periodo) para $n = 1$.

Una vez obtenida la microestructura tipo zig – zag, y en analogía con los recubrimientos multicapa, se toma por definición que la unidad de repetición será considerada para el presente trabajo doctoral como la combinación de las posiciones α_1 y α_2 , y será identificada con la letra “ n ”. En ese sentido, el recubrimiento presentado en la figura 6.13 corresponde a un $n = 1$.

Referencias

- [1] L. Holland, J. Opt. Soc. Amer., vol. 43, No. 5, pp. 376–380, (1953).
- [2] M. S. Cohen, J. Appl. Phys., vol. 32, No. 3, pp. 87S–88S, (1961).
- [3] P. Meakin and J. Krug, Rev. A, Gen. Phys., vol. 46, No. 6, pp. 3390–3399, (1992).
- [4] Y. Taga and T. Motohiro, J. Cryst. Growth, vol. 99, pp. 638–642, (1990).
- [5] Martin O. Jensen and Michael J. Brett, IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 4, No. 2, pp. 269 – 276, (2005).
- [6] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 10, pp. 1518-1521, (1992).
- [7] K. Robbie, M.J. Brett, J. Vac. Sci. Technol. A 15, pp. 1460-1465, (1997).
- [8] J. A. Thornton, Annu. Rev. Mater. Sci. vol. 7, pp 239, (1977).
- [9] H. van Kranenburg and J. C. Lodder, Mater. Sci. Eng. R. Rep. 11, 293, (1994).
- [10] R. N. Tait, T. Smy, and M. J. Brett, Thin Solid Films, vol 226, pp 196, (1993)
- [11] Lelait, S., Alperine, S. and Diot, C. (1993) Microstructural investigations of EB-PVD thermal barrier coatings, J. Phys. IV, 9, 645.
- [12] Wortman, D. J., Nagaraj, B. A. and Duderstadt, E. C. (1989). Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Use. Mat. Sci. and Eng., A121, 433.
- [13] Sohn, Y. H., Biederman, R. R. and Sisson, Jr., R. D. Thin Solid Films, 250, 1. (1994)
- [14] Thornton, J. A. (1973) Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, J. Vac. Sci., 11(4), 667.
- [15] Leyens, C., Schulz, U., Pint, B. A. and Wright, I. G. Surf. and Coat. Tech., 120-121, 68. (1999)
- [16] C. Amaya. “*Caracterización y evaluación de recubrimientos de 8YSZ para su utilización como barrera térmica*”. Tesis de Maestría, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2010.

Capítulo 7

MÉTODO EXPERIMENTAL

7.1 Introducción

Con el propósito de alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo, se depositaron recubrimientos de circonia estabilizada con itria (YSZ) a partir de un blanco sinterizado con un 8% mol. de óxido de itrio (Y_2O_3). Este capítulo presenta los detalles experimentales utilizados para la preparación y caracterización de los recubrimientos de YSZ; donde se varió el ángulo incidente de vapor (α) con el fin de estudiar su influencia en las propiedades físicas y químicas. Se mantuvieron constante los demás parámetros de deposición: temperatura de trabajo, presión de trabajo, flujo de gas argón (Ar), distancia blanco – substrato y potencia aplicada al blanco; con el fin de mantener constante el espesor total de cada recubrimiento.

Se discute con detalle el proceso de deposición de los recubrimientos por medio de la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia (r.f.) asistida con campo magnético, denominada r.f. magnetron sputtering. Para la caracterización de los recubrimientos se emplearon diversas técnicas como difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia de fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM), Microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la técnica de platos calientes para la determinación de la conductividad térmica (κ).

En este capítulo además se describe el equipo de (PVD) y las variables de proceso empleadas para la obtención de una microestructura de crecimiento columnar tipo zig-zag, incluyendo los detalles de las medidas y caracterizaciones utilizadas.

7.2 Detalles experimentales del método de depósito de los recubrimientos.

El laboratorio de recubrimientos duros del Centro de Desarrollo Tecnológico y Asistencia Técnica a la Industria del Servicio Nacional de Aprendizaje CDT ASTIN SENA cuenta en sus instalaciones con una planta semi-industrial de deposición de recubrimientos duros mostrado en la figura 7.1 la cual fue utilizada para el crecimiento de los recubrimientos de circonia estabilizada con itria (YSZ). Los parámetros de crecimiento se detallan en la tabla 7.1.

El sistema utilizado consta de cuatro cañones tipo magnetron sputtering de cuatro pulgadas de diámetro, Torus-4 (10 cm)*TM; tres fuentes de radio frecuencia (13.56 MHz) RFX 600A, con sus respectivos acoples de impedancia, tres fuentes d.c. MDX 500**TM, sistema de bombeo turbomolecular ***TM, medidores de alta y baja presión (pirani, cátodo frío respectivamente, controladores de presión Baratron****TM; sistema de calentamiento por radiación Athena-500 desde temperatura ambiente hasta 350°C, fluxómetros digitales para cuatro gases, además de un dispositivo pasa-muro el cual soporta un eje asistido por un motor regulable en velocidad el cual permite girar el porta-substrato.

Se utilizó un blanco de circonia estabilizada con un 8%mol. de óxido de itrio de 4 pulgadas (aprox. 10 cm) de diámetro y 5 mm de espesor, con pureza de 99,99%. Los substratos utilizados fueron silicio con orientación cristalográfica (100) y vidrio tipo pyrex para medidas estructurales, morfología, composición química y conductividad térmica. Los substratos fueron limpiados en un sistema de ultrasonido, inmersos en una secuencia de alcohol isopropílico y acetona durante 15 minutos para cada ciclo. Antes de la deposición, la cámara de vacío es evacuada, por medio de la bomba mecánica rotatoria de paletas y turbomolecular hasta una presión base de 7.0×10^{-5} mbar con el objetivo de reducir los efectos del aire residual. Al interior de la cámara, los substratos son sometidos durante 20 minutos a un voltaje bias de -200 V (r.f.) en el plasma de argón (Ar), para remover de su superficie impurezas que pueden actuar como contaminantes.

El sistema de calentamiento fue programado a una temperatura de 200°C, esta temperatura fue mantenida hasta que es alcanzada la presión base al interior de la cámara, tiempo al cual

se apaga el sistema y se continúa con los procesos de limpieza del blanco de YSZ y del sustrato por plasma de Ar. El proceso de limpieza del blanco se realiza aplicando una rampa de incremento de potencia sin llegar a superar los 10 watts cada 5 minutos con el fin de prevenir la formación de tensiones al interior de este que puedan causar agrietamiento afectando la estabilidad estructural del mismo. En la figura 7.1 se presenta una fotografía de la planta semi-industrial de recubrimientos duros.



Figura 7.1. Planta semi-industrial de recubrimientos duros del CDT ASTIN SENA.

La tabla 7.1 resume las condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición de las películas. Las cuales se basaron en las consideraciones abordadas en el capítulo 6. Con el fin de evaluar la microestructura tipo zig-zag fueron realizadas variaciones en el periodo (n) el cual es comprendido como la combinación de las posiciones α_1 y α_2 (figura 6.13 capítulo 6). En ese sentido, fueron asignados valores del ángulo oblicuo nominal para cada una de las posiciones de la siguiente manera: $\alpha_1 = + 45^\circ$ y $\alpha_2 = - 45^\circ$.

Tabla 7.1. Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición de las películas de circonia estabilizada con itria (YSZ).

Parámetros	Material	
	YSZ ($ZrO_2 - Y_2O_3$)	
Temperatura ($\pm 1^\circ C$)	Desgasificación: 200	De trabajo: ~ 100
Presión de fondo (± 0.1 mbar)	7.0×10^{-5}	
Presión de trabajo (± 0.1 mbar)	1.4×10^{-3}	
Distancia blanco-substrato (cm)	5	
Tiempo de deposición (min)	300	
Diámetro blanco (cm)	10	
Pureza del blanco (%)	99.99	
Potencia del blanco r.f. (± 1 W)	500	
Flujo de Ar (± 0.5 sccm)	50	
Substratos	Si (100), vidrio	
<i>Voltaje de polarización r.f. (V)</i>	<i>Limpieza: 200</i>	<i>Depósito: 20</i>
<i>Periodo (n)</i>	<i>1, 2, 10, 30, 50, 70</i>	

La primera etapa de investigación consistió en encontrar los parámetros óptimos para el crecimiento de los recubrimientos que presentaran homogeneidad y buena adhesión a los substratos; tasa de deposición adecuada y con una estequiometría esperada. El objetivo principal de este estudio es identificar el efecto del ángulo oblicuo de vapor sobre el comportamiento de los recubrimientos de circonia estabilizada con itria (YSZ). Los parámetros fueron mantenidos constantes, para un ángulo incidente de vapor (α) y un periodo $n = 1, 2, 10, 30, 50, 70$.

7.3. Técnicas de caracterización

7.3.1 Caracterización estructural

7.3.1.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos-X es una herramienta poderosa para la identificación de la estructura cristalina de los materiales, así como de las fases presentes. En el caso de capas crecidas sobre sustratos se utiliza la difracción de rayos-X con incidencia rasante y obtener los patrones en bajo ángulo (1 a 15°) ó alto ángulo (20° a 100°), y así obtener el patrón proveniente en mayor proporción de la capa a estudiar y la mínima contribución del sustrato. La figura 7.2 muestra el esquema general de un difractómetro de rayos-X, en donde se identifica el haz que sale de un tubo de rayos-X e incide a manera de onda plana esquematizada como un rayo incidente a la muestra, el haz es dispersado por la materia. Los haces dispersados llegan a un detector. El detector barre ángulos en el rango en el cual se quiere detectar haces dispersados. Las magnitudes medibles son el ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado y la intensidad del haz en cada punto del barrido del detector [1].

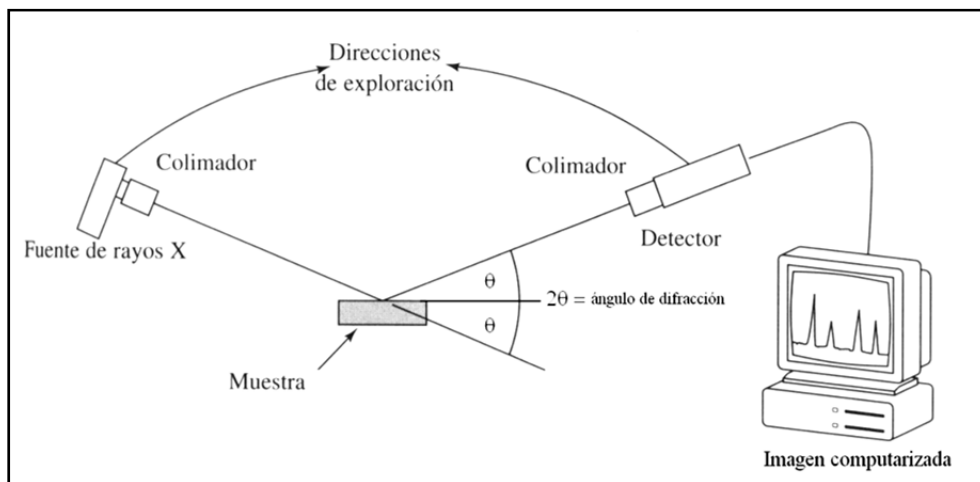


Figura 7.2. Esquema de un difractómetro de rayos X [1].

La radiación producida por una disposición regular de los centros de dispersión, tiene un espaciado aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación. Teniendo en cuenta que los átomos tienen un tamaño del orden de 0.1 nm, se puede pensar que la estructura cristalina actúa como redes de difracción en una escala sub-nanométrica. Por tanto, para los rayos-X los cuales dentro del espectro de radiación electromagnética abarcan la zona con longitudes de onda cercanas a 0.1 nm, pueden interactuar con los planos atómicos y los átomos los cuales constituyen centros de dispersión

La interacción de rayos-X, el haz incidente, con los átomos en un arreglo periódico dentro de un sólido da como resultado la dispersión del haz, en donde cada átomo es un centro dispersor, y la contribución de todos los haces dispersados por una red periódica da lugar a un patrón de difracción que nos revela la periodicidad de la red y sus simetrías. Un esquema de la radiación incidente, representada en el esquema por dos rayos, la materia, representada por el arreglo periódico de una red bidimensional, en donde cada punto de red es un centro dispersor, y los haces dispersados se muestra en la Figura 7.3. En el arreglo periódico de puntos de red hay planos de red (en el esquema es una línea), los cuales se identifican si los puntos de red tienen la misma distribución dentro del plano. En el esquema solo se representan dos planos separados una distancia perpendicular d , llamada distancia interplanar. El ángulo entre el rayo incidente y el plano cristalográfico de la red es θ . Habrá un haz dispersado para todos aquellos ángulos θ en los cuales se cumple la ley de Bragg^[2] expresada en la ecuación 7.1:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7.1)$$

La expresión nos dice que los haces dispersados interfieren constructivamente, es decir, un máximo de intensidad, si la diferencia de caminos recorrida por los dos rayos incidentes es un múltiplo entero de longitudes de onda λ del haz incidente; n es un entero diferente de cero. Normalmente se toma el primer máximo, $n = 1$. Así que vamos a obtener máximos de intensidad a diferentes ángulos θ para cada familia de planos que en esa red cumplan con la ley de Bragg. Cada plano en una red periódica se representa con los índices de Miller (h, k, l). Cada familia de planos tiene una distancia perpendicular entre ellos d_{hkl} , y le

corresponde un ángulo θ_{hkl} . Así, de manera más precisa podemos expresar la ecuación de Bragg como:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} \quad 7.1 (b)$$

La magnitud medible es 2θ , el ángulo entre el haz incidente y el haz dispersado, conociendo la longitud de onda del rayo-X incidente, se puede conocer para cada familia de planos hkl su distancia interplanar. Para cada red de Bravais y para cada tipo de estructura cristalina, se conocen los hkl que dan lugar a máximos de intensidad, así como también se conoce la expresión que relaciona los parámetros de red con la distancia entre planos d_{hkl} . Para una celda cúbica esa expresión está dada por la ecuación 7.1(c):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad 7.1(c)$$

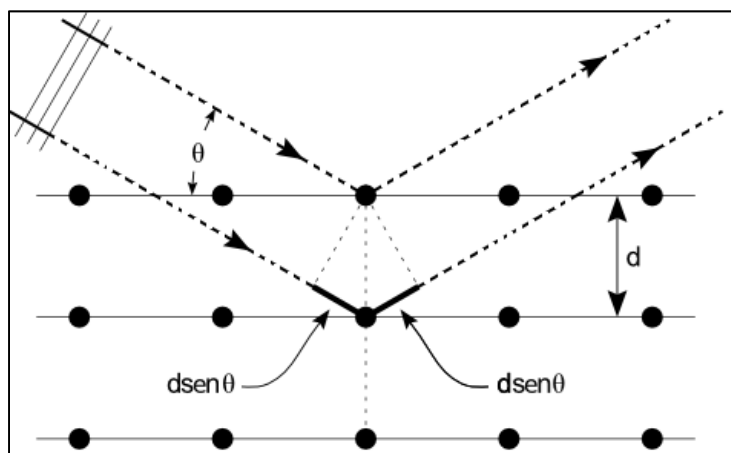


Figura 7.3. Representación esquemática de la ley de Bragg para la difracción de rayos-X generada por los planos cristalográficos de una red cristalina.

El equipo utilizado en el análisis de muestras en este trabajo es un difractómetro Panalytical Empyrean, con una configuración Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) en el modo de haz rasante, radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), voltaje de aceleración de 40 kV y una corriente de 40 mA, el detector implementado es un detector PIXcellD y el equipo presenta un radio de haz incidente de 240nm. El difractómetro posee un monocromador secundario para eliminar la radiación $\text{K}\beta$ y la de fluorescencia de fondo. Las medidas fueron tomadas con ángulo de incidencia rasante de 2° , en el rango de $20\text{-}70^\circ$. El tiempo de conteo designado para este ensayo estuvo estipulado en 8.67 segundos con un tamaño de paso de 0.0131°

para un total de 3732 puntos a temperatura ambiente. La indexación y posiciones de los picos se realizan con ayuda de la base de datos JCPDF 00-048-0224 y JCPDF 00-036-0196, tomados a partir de las cartas ICDD.

7.3.2 Caracterización de composición química y enlace

7.3.2.1. Espectroscopía de fotoelectrones por bombardeo con rayos-X (XPS)

La técnica de análisis de energía de electrones emitidos por los átomos de una muestra al ser bombardeada por rayos-X, llamados fotoelectrones, es sin duda uno de los principales métodos de caracterización para la composición química de la superficie de materiales muy apreciado en diversos campos de la investigación. La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X, XPS, de sus siglas en inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, permite una mediciones muy precisas de la composición química de los materiales, pero también revela una información valiosa sobre la las energías de enlace entre los átomos; en el caso de multicapas es posible encontrar la modulación de composición en profundidad, si se acompaña de un proceso de erosión. Esta técnica es importante para entender el ambiente químico y los diferentes materiales que constituyen el volumen de la muestra analizada.

Esta técnica es bastante simple de aplicar y obtener resultados, pero para una interpretación correcta es necesario disponer de un software de calibración con una amplia base de datos incorporada para extraer la información precisa. Básicamente, se hace incidir fotones de rayos-X de baja energía sobre la superficie de la muestra; como resultado de la interacción de los rayos-X con los átomos de la materia, se expulsan electrones de valencia o de niveles de energía más profundos, más cercanos al núcleo. Los electrones expulsados por el átomo, que llegan a la superficie de la muestra y la abandonan, y alcanzan a llegar al detector provienen de volumen de la muestra a pocas capas de profundidad (5-10 nm). Así, se mide la intensidad de los electrones que llegan al espectrómetro con una energía cinética de fotoelectrones, E_{kin} . La energía cinética del fotoelectrón está relacionada con la energía del fotón incidente, $h\nu$, la energía de enlace, EB , y el potencial de trabajo del material, ϕ , de acuerdo con la expresión 7.2:

$$E_{kin} = h\nu - EB - \phi \quad (7.2)$$

La energía del fotón incidente (E_{kin}) se conocen de la fuente de rayos-X (típicamente Mg o Al $K\alpha$), y la función trabajo ϕ , se conoce para el material de modo tal que la energía de enlace del electrón, EB, puede ser calculada. Las posiciones de los picos en los espectros están relacionados con la energía de enlace del fotoelectrón y los valores son característicos de los átomos presentes y sus energías de enlace; mientras que la proporción de cada elemento constituyente se comprueba calculando y comparando el área bajo la curva del correspondiente del pico con todas las áreas de los picos de las diferentes especies en la muestra investigada, en donde se debe tener en cuenta un factor que representa la sección transversal de ionización para los rayos-X para cada elemento relacionado con la sensibilidad para cada peso atómico diferente.

La información de enlaces químicos en elementos no puros se puede extraer teniendo en cuenta que el enlace atómico produce una redistribución de la carga eléctrica, así mediante comparación entre la desviación de la posición del pico medido (desplazamiento químico) y la energía de enlace de un material puro, donde los átomos están unidos a átomos idénticos. Por ejemplo, en el enlace carbono-carbono el enlace C1s tiene una energía alrededor de 284.5 eV, mientras que para los enlaces C-Ti (dependiendo de la fase carburo de Titanio) el valor es de alrededor de 282.5 eV, y alrededor de 282.6 eV para los enlaces C-Nb (dependiendo de la fase carburo de Niobio).

El análisis de XPS para muestras de circonia estabilizada con itria, se ha utilizado con el fin de determinar la composición química y la unión de átomos de circonio e itrio, utilizando radiación monocromática Al $K\alpha$ *PHI ESCA-5500* y una energía de 0.1 eV. La técnica XPS es superficial, esto significa, que la información recogida proviene de átomos en las capas más cercanas a la superficie. Así, cualquier tipo de contaminación puede producir desviaciones de la composición química real. Por lo tanto, el análisis de XPS se realiza típicamente en condiciones de ultra alto vacío. La superficie de las muestras deben limpiarse de contaminantes; usualmente se utiliza alguna limpieza catódica para eliminar cualquier fuente de contaminantes no deseados. Sin embargo, este proceso de limpieza también puede causar pulverización preferencial generando cambios estructurales en algunas muestras, afectando a los resultados finales.

7.3.3. Caracterización morfológica y microestructural

7.3.3.1. Microscopía de fuerza atómica - AFM (*atomic force microscopy*)

La microscopía de fuerza atómica se basa en las desviaciones de su posición de equilibrio que sufre un *cantiléver* cuando una punta muy fina, de un par de micras de longitud y un radio de curvatura del orden de decenas de nanómetros, es situada en su extremo. Al acercarse a la superficie de una muestra a distancias tales que actúan fuerzas fundamentalmente de tipo *Van der Waals*, podemos obtener una imagen de la superficie si medimos la desviación del cantiléver^[6] cuando la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra, y nuestros sensores de desviación son sensibles al cambio de posición. La microscopía de fuerza atómica permite la obtención de imágenes con resoluciones del orden de Amstrongs (Å), presentando la ventaja de poder observar superficies de materiales aislantes. Un esquema del principio de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica se presenta en la figura 7.4(a), donde la muestra está montada sobre un cilindro piezoeléctrico para controlar los desplazamientos con gran precisión. Para cuantificar la deflexión del cantiléver se hace incidir sobre el cantiléver un haz de luz láser. El haz reflejado se recoge en un fotodetector de cuatro cuadrantes, sensible a posición, capaz de determinar simultáneamente la deflexión vertical y la torsión lateral del cantiléver, con lo que se pueden obtener, entre otras, imágenes topográficas y de fricción que están sujetas al modo de operación del equipo^[6]. Los microscopios de fuerza atómica trabajan bajo diferentes modos de operación: *modo contacto*, en el cual la punta se acerca a la distancia interatómica de la superficie del substrato y experimenta las fuerzas de repulsión y de atracción atómica: *modo no contacto*, en el cual la punta vibra a una frecuencia dada y en la medida en que interactúe con los átomos de la superficie cambia la frecuencia de vibración. Las imágenes digitales obtenidas que dan una medida de la desviación del cantiléver son esencialmente imágenes de la morfología de la superficie. El análisis estadístico de las desviaciones del cantiléver permite cuantificar la rugosidad superficial y el tamaño de grano^[6].

La figura 7.4b muestra una fotografía del equipo AFM *Multimode V*[®] de la firma *Bruker*. Se encuentra en el Centro de Investigación Cooperativa en Biomateriales (CICbiomaGUNE) localizado en San Sebastián (España). Se analizaron áreas de 5µm x

5 μ m y de 500 nm x 500 nm, en el modo de contacto intermitente, utilizando cantilevers RTESPA. Es claro que la información que se obtiene de las imágenes de AFM es netamente superficial; sin embargo si todas las muestras tienen el mismo espesor, la rugosidad y el tamaño de grano se pueden comparar entre los recubrimientos de YSZ depositados a diferente ángulo de incidencia de vapor.

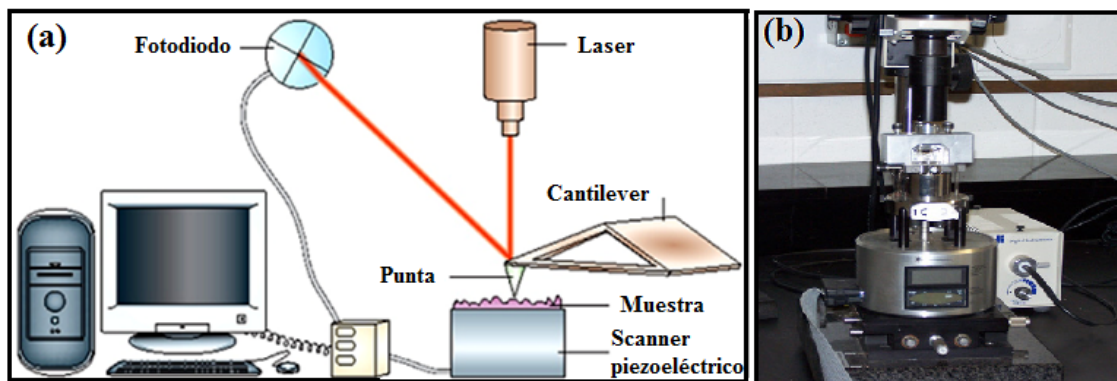


Figura 7.4. Esquema del principio de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica (a) ^[6] y fotografía del AFM en las instalaciones de CICbiomaGUNE (b).

7.3.3.2. Microscopía electrónica de barrido SEM (*scanning electron microscopy*)

La microscopía electrónica de barrido utiliza la información de los productos de la interacción de un haz de electrones de alta energía (10 keV a 40 keV) incidente a una muestra. Los productos de esta interacción son, entre otros, electrones secundarios, ellos son electrones provenientes de capas internas de los átomos que son ionizados por el electrón incidente tras una colisión inelástica; electrones retro-dispersados, electrones incidentes dispersados elásticamente, tipo dispersión de *Rutherford*, y que en su trayectoria final abandona la muestra en dirección opuesta al incidente; rayos-X característicos emitidos por los átomos excitados cuando regresan a su estado fundamental. Los electrones incidentes son rápidamente absorbidos por la materia. La distancia de penetración depende de la energía del haz incidente, mayor energía mayor penetración; y del peso atómico de los átomos que conforman la materia, mayor Z menor penetración. Los electrones secundarios emitidos provienen de profundidades de algunos nanómetros de espesor. Sus energías son del orden de algunos electronvoltios. Ligeras variaciones en la topografía de la superficie

producen grandes variaciones en la intensidad del haz de electrones secundarios que alcanzan a salir de la superficie del material. El SEM tiene una profundidad del campo grande, que permite que una cantidad considerable de la muestra esté en foco; de esta manera, el SEM produce imágenes de 3 dimensiones muy detalladas en ampliaciones mucho más altas que las posibles con un microscopio óptico convencional (gama de la ampliación de 15x a 200,000x y una resolución de 5 nanómetros)^[7]. En un SEM, se “ilumina” la superficie que se desea observar con un haz de electrones, en condiciones de alto vacío (10^{-5} torr). Así, se pueden obtener magnificaciones de 10^5 , acelerando los electrones (con potenciales del orden de 10 KV a 30 kV) con longitud de onda de los del orden de Angstrom.

En el microscopio electrónico de barrido, un cañón (figura 7.5a) emite un haz de electrones de alta energía. Este haz con lentes electromagnéticas se enfoca sobre la superficie de la muestra con tamaño de haz muy pequeño ($< 1\mu\text{m}$ de diámetro). El haz incidente barre la superficie de la muestra repetidas veces recorriendo un área que varía desde un micrómetro cuadrado hasta milímetros cuadrados. En cada punto los electrones que inciden sobre la muestra provocan la eyección de electrones secundarios los cuales son detectados para cada punto de incidencia del haz. Así, se forma una imagen digital de las intensidades de los electrones secundarios emitidos en cada punto del haz de incidencia. La imagen digital se observa en un monitor o pantalla de televisor, cuyo tiempo de barrido está sincronizado con el haz de electrones que barre la superficie de la muestra ^[7]. La figura 7.5b muestra una fotografía del equipo donde se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6490LV) perteneciente a la Universidad del Valle, ubicado en la Escuela de Ingeniería de Materiales, equipado con un elemento sensible de luz (EDAX EDX system), con una resolución de 1-nm a 30 kV con un voltaje máximo de 40 kV.^[8] En el desarrollo de la caracterización morfológica y estructural para los recubrimientos de YSZ se realizó un corte de la sección transversal de las muestras con una punta de diamante. La microestructura de los recubrimientos fue obtenida mediante micrografías superficiales y en sección transversal de los recubrimientos YSZ a diferentes n (1, 2, 10, 30, 50, 70)

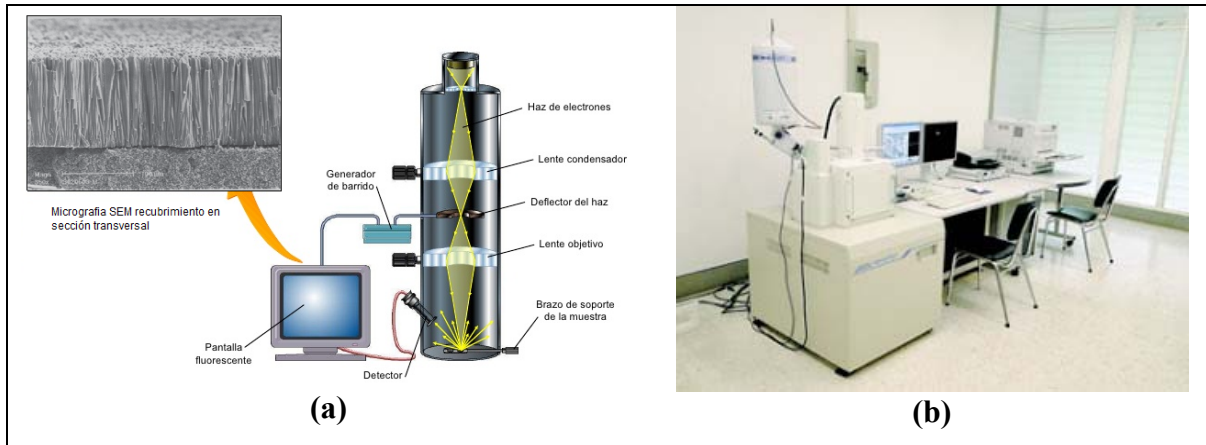


Figura 7.5. Esquema del principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM): (a) representación esquemática del SEM,. (b) fotografía del SEM (*JEOL JSM-6490LV*) ubicado en la Universidad del Valle.

7.3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión TEM (*transmission electron microscopy*)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una excelente técnica para investigar los detalles microestructurales de materiales y, por supuesto, los recubrimientos a escala nanométrica, donde el grano, la textura, el crecimiento cristalino, defectos y otros detalles, como las interfaces, la rugosidad, las relaciones de epitaxia y la estructuras periódicas de los recubrimientos tipo multicapas son de alta pertinencia. Sin embargo, TEM es también una técnica destructiva, costosa y consume mucho tiempo en la preparación de las muestras, debido principalmente al adelgazamiento y los procedimientos de preparación, que son más dispendiosos para estudios en sección transversal^[8]. Las muestras deben tener espesores menores que 80 nm para que el haz se transmita, pues los electrones son rápidamente absorbidos por la materia.

Como su nombre lo indica, el proceso de formación de la imagen en un TEM es similar al de un microscopio óptico, con la diferencia que la longitud de onda, λ_e , de un haz de electrones es varios órdenes de magnitud menor que el de la luz en el rango visible. La λ_e varía desde 0.1 nm a 10^{-4} nm dependiendo del voltaje acelerador: entre mayor es el voltaje acelerador (desde 100 kV hasta 1000 kV) menor es la longitud de onda de los electrones acelerados bajo ese potencial. La longitud de onda en el espectro visible varía entre 400 nm

a 700 nm. Así mismo el poder de resolución es más potente entre más pequeña sea la longitud de onda. Igualmente, en ambos microscopios, hay lentes condensadoras; hay una lente objetivo que es la responsable de la formación de la imagen de un objeto; y lentes amplificadoras. La diferencia esencial entre un microscopio óptico y uno electrónico está en el mecanismo de interacción de esa radiación con la materia. El haz de electrones interactúa elásticamente con los electrones de valencia de los átomos, haciendo que cada átomo disperse o difracte el haz incidente. La superposición de los haces dispersados por cada átomo, en un arreglo periódico dentro del material, de manera coherente da lugar a un patrón de difracción ó máximos de intensidad para unas direcciones específicas. Ese patrón de difracción, detectado en una pantalla fluorescente o una cámara CCD, da información de la red real que dispersó el haz. Así podemos conocer la estructura cristalina del volumen de la muestra que es iluminada por el haz. Esto puede ser del orden de $1 \times 1 \times 20 \mu\text{m}^3$ y se conoce como patrones de difracción de área seleccionada SAED (*selected area electron diffraction*). Esta es una gran ventaja comparada con la difracción de rayos X, en donde el patrón de difracción proviene de volúmenes de la muestra del orden de cm^3 , en cuyo volumen todas las orientaciones de los granos son posibles, y por eso más que haces difractados lo que se puede encontrar son conos difractados.

Para obtener una imagen de la muestra se superpone el haz transmitido y uno de los haces difractados y con la lente objetivo se forma una imagen en diferentes planos focales (por ejemplo el plano de la difracción o la zona posterior del plano focal). El contraste en las imágenes está en función del espesor de la muestra, el grado de compactación de las estructuras, el peso atómico, la orientación cristalina ^[8], los defectos lineales, ó planares, fronteras de grano. La razón principal del éxito de esta técnica es su capacidad para obtener información tanto del espacio real y el recíproco, que se da sólo con cambiar su configuración. Diferentes configuraciones son empleados para extraer la información complementaria o para mejorar la imagen y el contraste, simplemente seleccionando la información en un mismo espacio y visualización de sus efectos en el otro espacio tal como se muestra en el esquema de la figura 7.6.

La configuración más común es la imagen de campo claro de las siglas en inglés (BF), en el que sólo al haz de transmisión se le permite contribuir a la imagen final. De manera diferente, las imágenes de campo oscuro de las siglas en inglés (DF) se obtienen cuando sólo uno de los haces dispersado es seleccionado, y por tanto, sólo los cristales de la

muestra orientados específicamente son visualizados. En la microscopía electrónica de alta resolución de las siglas en inglés (HRTEM) la selección de los rayos (haces) difractados también se utilizan, permitiendo intervenir a más de un haz, para formar la imagen y revelar la periodicidad de cristal, incluyendo el haz no-coplanar difractado ^[8].

En esta tesis, el microscopio TEM utilizado fueron un Hitachi HF-3300 (I2TEM-Toulouse) microscope operado a 300 kV, presentes en la Universidad de Barcelona España. Este microscopio está equipado con un cañón de emisión de campo frío y un corrector de aberración de imagen (B-COR de CEOS), logrando una resolución espacial de 80 pm, en el modo TEM de alta resolución (HRTEM). Los microscopios TEM en todas las configuraciones y capacidades han sido una de las técnicas más ampliamente utilizadas para investigar y evaluar las características microestructurales de los recubrimientos, obteniendo así resultados muy relevantes.

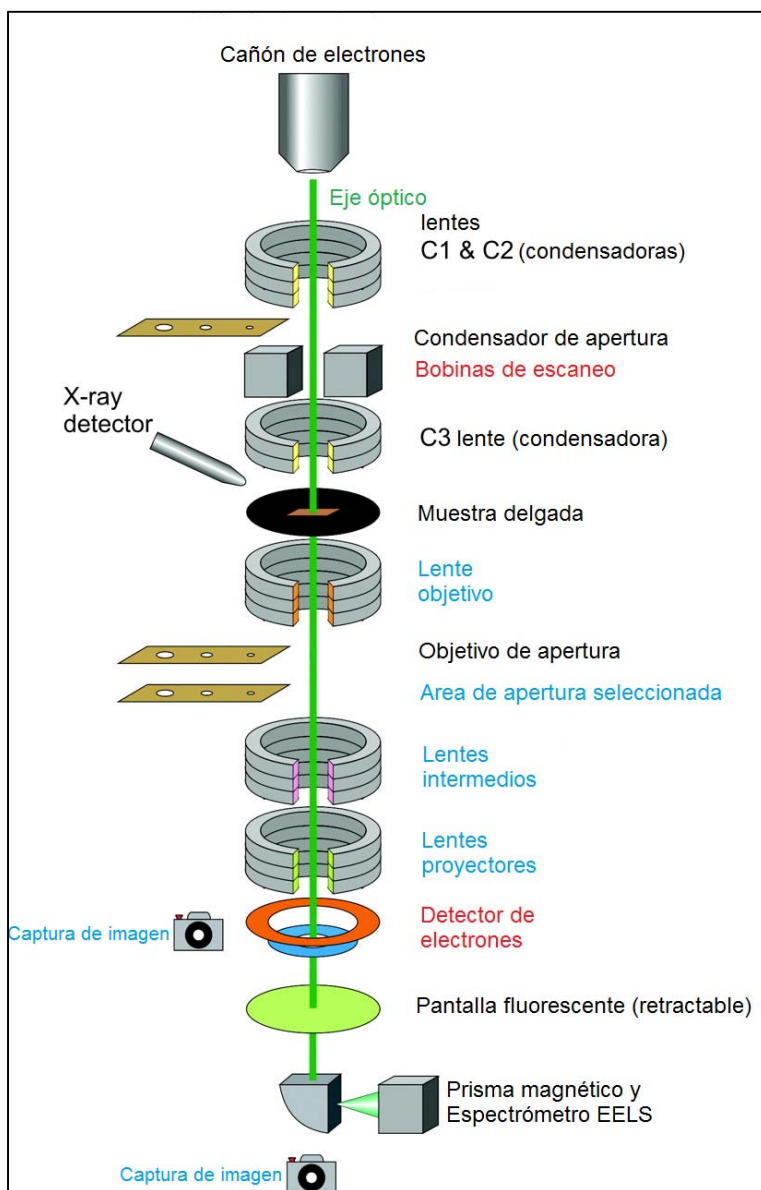


Figura 7.6. Esquema del principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) ^[9].

7.3.4. Determinación de la conductividad térmica

7.3.4.1 Método de platos calientes

La conductividad térmica es la propiedad de un material para conducir calor. Utilizando un sistema de medida de la conductividad térmica apropiado, es posible determinar este valor para materiales con baja conductividad térmica. En el presente trabajo doctoral, fue empleado el Sistema para la Medición de Conductividad Térmica con número de patente Co-Patent 2012-9821 ^[10] desarrollado por la Universidad del Quindío, y asumiendo que el calor es transferido por conducción. El montaje experimental para la medida de la conductividad térmica de los recubrimientos de YSZ depositados a ángulo oblicuo es presentado en la figura 7.7.

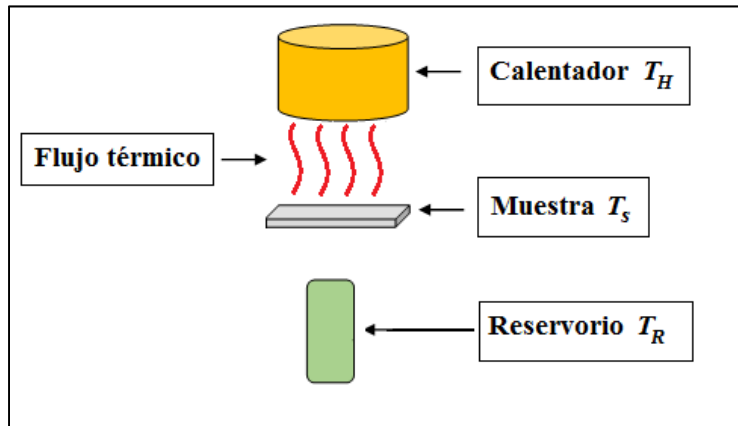


Figura 7.7. Montaje experimental para la determinación de la conductividad térmica^[10].

La muestra es ubicada sobre el calentador, el cual incrementa la temperatura hasta 373K, donde esta se conserva estable, hasta que el reservorio de calor entra en contacto con la muestra, en este caso el recubrimiento de YSZ. El calor es transferido desde el calentador hasta el reservorio de calor a través de la muestra, la variación presentada es detectada mediante sensores de estado sólido. Considerando la ley de la conservación de la energía térmica en el sistema (figura 7.7), es posible para obtener la diferencia de potencia entre el calentador (P_H) y el reservorio de calor (P_R) como sigue:

$$P_H - P_R = 0 \quad (7.3)$$

Donde las potencias térmicas están determinadas por:

$$P_H = \frac{(T_C - T)KA}{l} ; P_R = cM \frac{dT}{dt} \quad (7.4)$$

Donde T_C y T son la temperatura del calentador y la variación de la temperatura respectivamente; K es la conductividad térmica del material, M y c son la masa y el calor específico del reservorio de calor, l y A son el espesor y el área de la muestra respectivamente. Al igualar estas potencias térmicas y resolver la expresión experimental de primer orden, la evolución de la temperatura en el proceso está dada por:

$$\Delta T_R = T_H e^{-\frac{t}{\tau}} + T_S \quad (7.5)$$

Donde ΔT_R , T_H , y T_S son la variación de la temperatura en el reservorio de calor, la temperatura en el calentador y en la muestra respectivamente, t y τ son el tiempo y el inverso de la pendiente de la curva, el cual está directamente relacionado a la conductividad térmica de la muestra. Por lo tanto, la conductividad térmica del material es calculada como:

$$K = \frac{lcM}{\tau A} \quad (7.6)$$

Para determinar de manera efectiva la conductividad térmica de la muestra, y teniendo en cuenta que se trata de un sistema recubrimiento/substrato, fue utilizado el método de doble capa ^[11, 12]. En este método, la resistencia térmica total es la suma de la resistencia térmica del recubrimiento y el substrato. Conociendo la geometría y la conductividad térmica del substrato, es posible calcular el valor efectivo de conductividad térmica en el recubrimiento como es propuesto Mansanares y colaboradores ^[12]

Referencias

- [1] James F. Shackelford, “Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros”, cuarta edición, Prentice Hall, 1998. 94-99
- [2] Lösbacher Paul, tesis doctoral, Facultad de Ciencia de los Materiales, Departamento de Metalurgia, Universidad de Montaña, Leoben – Austria, 1998.
- [3] H. Ridgway, K. Ishida, G. Rodriguez, J. Safarik, T. Knoell, R. Bold. “Membrane preparation, characterization and analysis of bacterial adhesion, Methods in Enzymology”. vol. 310, p. 463-494,(1999).
- [4] I. N. Levine, Fisicoquímica, Vol 2, Mc Graw Hill, 1996, pp.794-801.
- [5] J. S. Ogden, “*Introduction to Molecular Symmetry*” (Oxford University Press, Oxford, UK, 2001).
- [6] H. Rebeca, B. Lisa, “*A Practical Guide To Scanning Probe Microscopy*”, Copyright by Park Scientific Instruments, 1996.
- [7] V. L. Mironov, “*Fundamentals of the Scanning Probe Microscope*”, Nizhniy Novgorod 2004.
- [8] Jordi Romero Doctoral thesis “*Cr-based Nanometric Multilayered Coatings for Protective Applications by r.f. Magnetron Sputtering*” Universitat de Barcelona España 59 (2009).
- [9] <http://minmag.geoscienceworld.org/content/gsmminmag/74/1/1/F4.large.jpg>.
- [10] J. J. Prías-Barragán, A. P. Muñoz-Gómez, and H. Ariza-Calderón, “*System for measuring thermal conductivity in multiple solid samples,*” Co-patent 2012-9821 (28 February, 2012).
- [11] G. González de la Cruz, Yu. G. Gurevich, G. N. Logvinov, and N. Muñoz Aguirre, Superficies Vacío 10, 40 (2000).
- [12] A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, and N. F. Leite, Phys. Rev. B 42, 4477 (1995)

Capítulo 8

ANALISIS DE RESULTADOS

8.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y análisis efectuados a los recubrimientos de circonia estabilizada con itria – (YSZ) obtenidos. Para llevar a cabo lo anterior, los recubrimientos fueron caracterizados en términos de su estructura cristalina, tipos de enlaces presentes y composición química, así como su morfología y propiedades microestructurales, y térmicas usando técnicas de caracterización como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X (XPS), microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y la técnica de platos calientes.

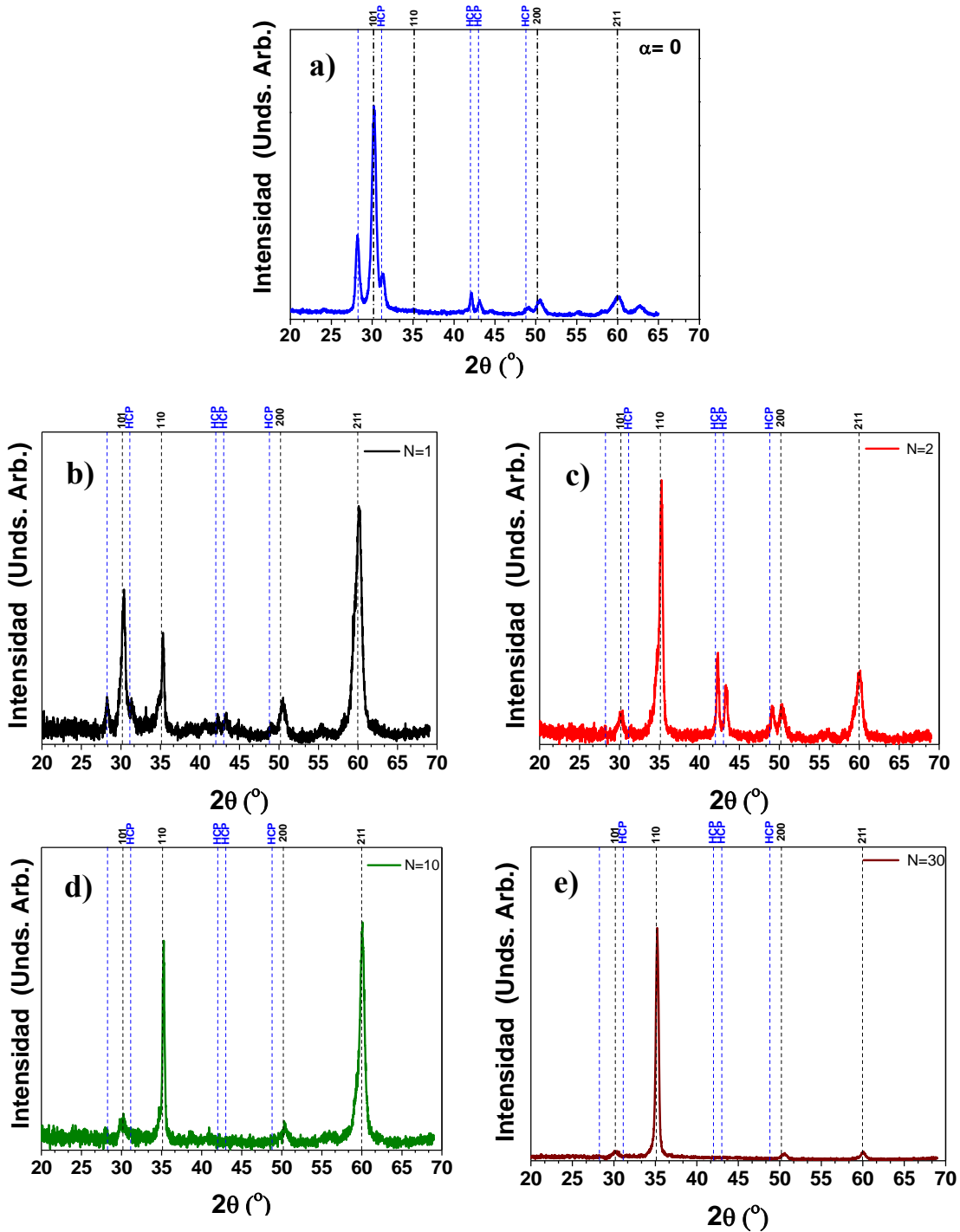
Los recubrimientos de YSZ fueron depositados sobre sustratos de silicio (1 0 0) y vidrio tipo pyrex, utilizando un ángulo oblicuo de vapor de $\alpha = 45^\circ$. Como fue tratado en el capítulo 6, una vez obtenida la microestructura tipo zig-zag, y en analogía con los recubrimientos multicapa, se toma por definición que la unidad de repetición será considerada como la combinación de las posiciones α_1 y α_2 , y será identificada con la letra “n”. Con el fin de estudiar el incremento del número de repeticiones (n) sobre la microestructura y propiedades de los recubrimientos de YSZ su valor fue incrementado a $n = 1, 2, 10, 30, 50$, manteniendo constantes los demás parámetros de depósito. Al final del capítulo se presenta una correlación de resultados obtenidos

8.2 Difracción de Rayos X.

Para el análisis microestructural, las mediciones de DRX se realizaron mediante un difractor Panalytical Empyrean, con una configuración Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) en el modo de haz rasante, radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). La figura 8.1 presenta los patrones de DRX de recubrimientos de YSZ, para recubrimientos depositados en un ángulo de incidencia normal ($\alpha = 0^\circ$) y con un número de repetición para la estructura en zig-zag de $n = 1$ a $n = 70$, respectivamente. El patrón DRX muestra un complejo conjugado de dos fases: YSZ tetragonal y HCP (Cartas JCPDF # 00-048-0224 y 00-036-0196, respectivamente). La orientación preferencial en el plano (101) de la fase tetragonal se detecta en las muestras desde $n = 1$ y su intensidad relativa aumenta gradualmente con n . Además, el pico (211) también muestra una orientación preferencial significativa de muestras con conjuntos de zig-zag con $n = 1, 2$ y 10 . La presencia de picos de Bragg del sustrato de silicio no evidencia contribución en el patrón de difracción de los recubrimientos crecidos en ángulo de incidencia normal y aquellos con $n = 1$ hasta 70 . Las muestras desde $n = 2$ a $n = 70$ evolucionan hacia una orientación preferencial monoaxial en el plano (110).

Teniendo en cuenta el dominio de la estructura tetragonal, el modelo multiaxial de orientaciones preferenciales, así como las características de "zig-zag" observadas en micrografías tomadas usando las técnicas SEM y TEM (secciones 8.5 y 8.6), se puede considerar que el comportamiento microestructural propuesto, se basa en una inclinación específica del sustrato para promover el crecimiento de las facetas bipiramidales como será observado en la sección 8.4, y que son de tipo tetragonales con orientación cristalográfica (101) y (110). De acuerdo con este esquema, cuando el ángulo de inclinación del sustrato con respecto al plasma generado a partir del blanco de YSZ cambia de $+45^\circ$ a -45° , surge una evolución del cambio en los planos cristalinos. Por lo tanto, para $n = 1$ la orientación preferencial es (101) con contribución de la estructura HCP a un ángulo $2\theta = 30.19^\circ$. Conforme aumenta el número n (cantidad de zig-zag), se puede observar una reducción en la contribución de la orientación preferencial (101) para dar paso al crecimiento

preferencialmente texturizado en la dirección (110) con un ángulo $2\theta = 35.24^\circ$. Adicionalmente, cuando $\alpha = 0^\circ$, se observa un patrón de difracción típico de la estructura YSZ (Figura 8.1a).



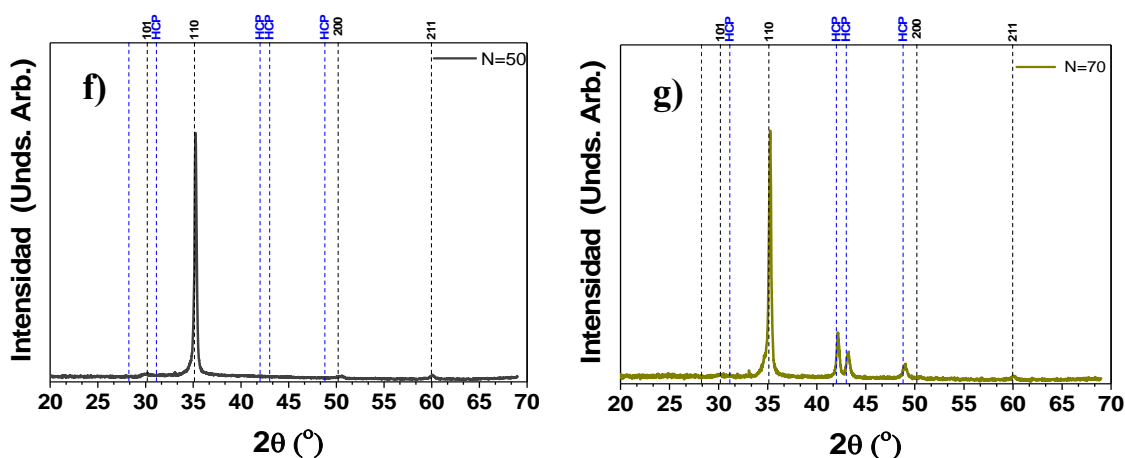


Figura 8. 1. Patrones de difracción de rayos X para YSZ. a) $\alpha = 0^\circ$, b) $n=1$, c) $n=2$, d) $n=10$, e) $n=30$, f) $n=50$ y g) $n=70$

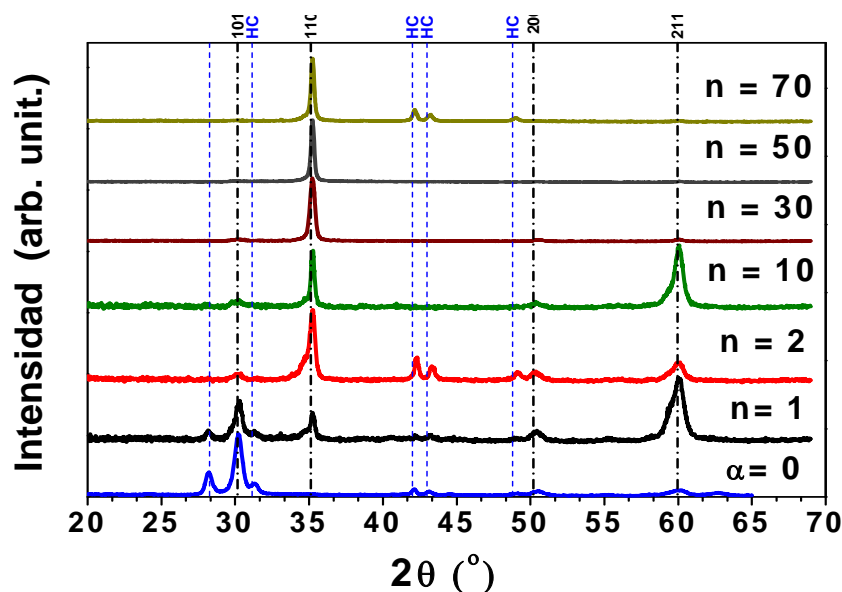


Figura 8. 2. Patrones DRX en vista tipo galería para YSZ desde $n=1$ hasta $n=70$.

El ángulo 2θ para el patrón de difracción de rayos X no varía, debido a la variación del ángulo de deposición ($+45^\circ$ a -45°), en donde se generan tensiones y compresiones en la red cristalina, para finalmente llegar a un equilibrio, razón por la cual no se aprecia un corrimiento en el plano (110). Cabe anotar además que si no hay un corrimiento en dicho plano, el cual muestra la orientación preferencial de crecimiento del material YSZ, el parámetro de red del mismo también permanece constante. En las próximas secciones se abordará un análisis morfológico más a fondo del crecimiento en forma de zig-zag.

El parámetro de red se calcula a partir de dos expresiones, la primera, es la ley de Bragg (Ec. 8.1) y la segunda expresión usada es la ecuación de parámetro de red a_0 (Ec. 8.2) para estructuras cúbicas tetragonales, para $n = 2$ hasta $n = 70$ [X1]

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8.1)$$

Donde n es una constante que representa valores enteros (que puede ser tomada como $n=1$), λ es la longitud de onda, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

La ecuación para determinar el parámetro de red en función de los índices de Miller asociados a un plano de Bragg característico y la distancia interplanar para una estructura cúbica tetragonal está expresado como:

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2(a^2/c^2)}} \quad (8.2)$$

Donde d es la distancia interplanar, a_0 el parámetro de red y (h, k, l) los índices de Miller. Al igualar las anteriores ecuaciones (8.1) y (8.2) se obtiene una expresión para calcular el parámetro de red a_0 de estructuras cúbicas tetragonales, con una relación inversamente proporcional al ángulo de difracción (Ec. 8.3).

$$a_0 = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2(a^2/c^2)}}{2 \sin \theta} \quad (8.3)$$

Usando los índices de Miller de los planos, los ángulos de difracción provenientes de los patrones de DRX, la longitud de onda del haz de rayos X incidente ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), el ángulo $2\theta = 35.24^\circ$ ($\theta = 17.62^\circ$), la constante $n = 1$ como primer máximo entero y a partir de la ecuación (8.3), se calcula el parámetro de red a_0 y de la estructura cúbica tetragonal de YSZ para la orientación preferencial (110):

$$a_0 = \frac{1.5405 \text{ \AA} \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2 \left(\frac{3^2}{4^2}\right)}}{2 \sin 17,62^\circ}$$

$$a_0 = 3.598 \text{ \AA}$$

Para calcular el parámetro de red para $n = 1$, el cual exhibe una estructura cubica tetragonal, se emplea la ecuación (8.3), sin embargo debido a que su orientación preferencial es diferente, se usan los índices equivalentes al plano (101) y un ángulo $2\theta = 30,19^\circ$ ($\theta = 15,095^\circ$)

$$a_0 = \frac{1.5405 \text{ \AA} \sqrt{1^2 + 0^2 + 1^2 \left(\frac{3^2}{4^2}\right)}}{2 \sin 15,095^\circ}$$

$$a_0 = 3.697 \text{ \AA}$$

8.3 Análisis por espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X (XPS).

La técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (*XPS de sus siglas en inglés*) se empleó en el actual trabajo doctoral, con el fin de obtener información acerca de los enlaces atómicos presentes en el recubrimiento YSZ para los diferentes valores de zig-zag (n) aplicados. En la figura 8.3 se encuentran los espectros completos (de profundidad) para 3 valores de n usados ($n=30$, $n=50$, y $n=70$). Estos espectros presentan picos de una intensidad considerable ubicados en 530.56, 182.56, y 158.06 eV que corresponden a las energías de enlace O1s, Zr3d, y Y3d respectivamente; como también picos significativos de carbono, tal vez por una posible contaminación de las muestras.

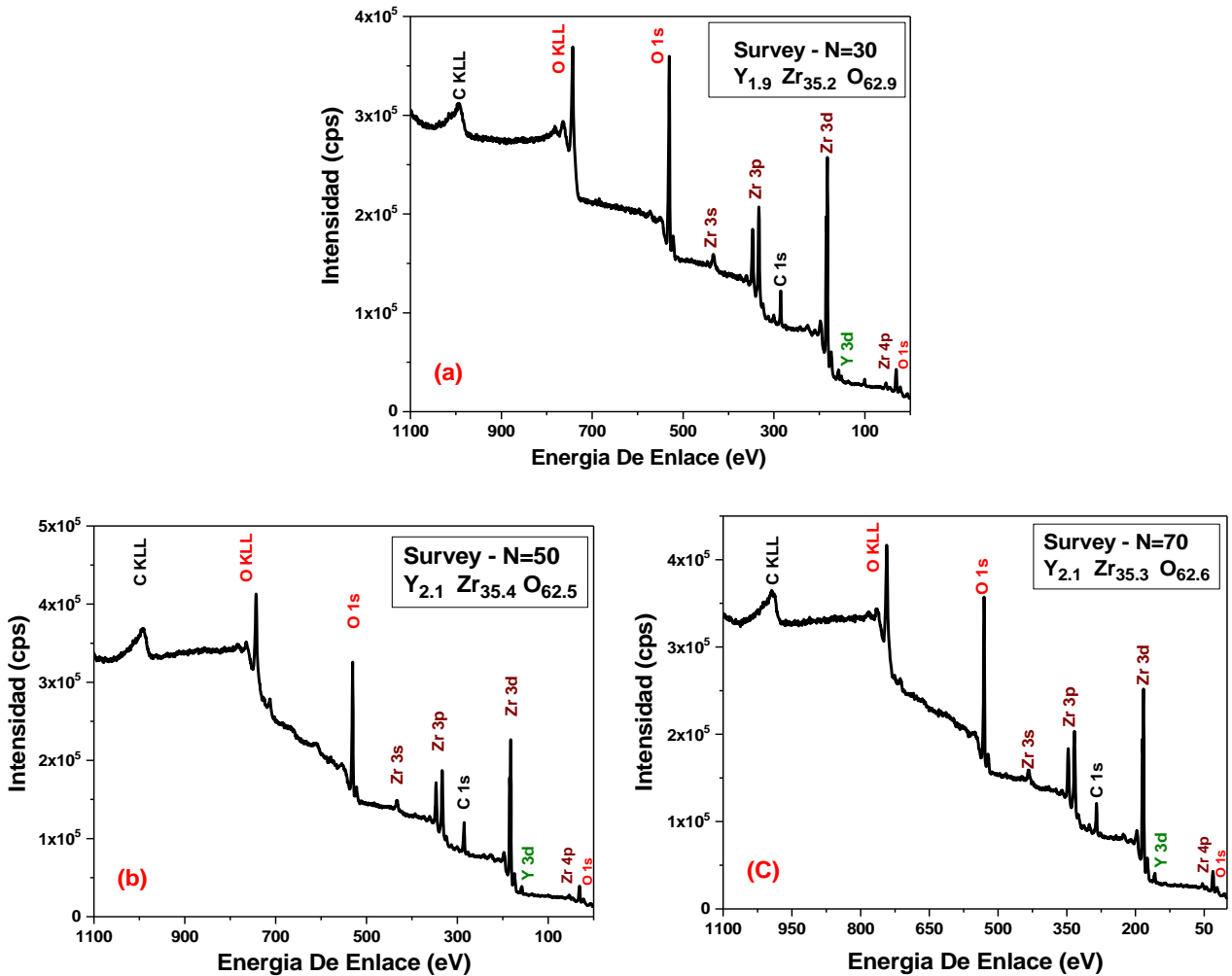


Figura 8. 3. Espectros XPS completos para los valores de n : (a) 30, (b) 50, (c) 70.

Los espectros de alta resolución para las señales de O1s, Zr3d y Y3d del recubrimiento depositado con un valor de $n = 30$, se tomaron del espectro de inspección de la capa de YSZ, (Figura 8.3a). En la figura 8.4a se observa el espectro correspondiente a O1s. Este se puede ajustar con tres deconvoluciones Gaussianas que permiten obtener las tres curvas que componen dicha señal, lo que significa tres enlaces del O1s en las energías de 530.4, 532.1 y 533.4 eV asignados a los enlaces de O-C-O, C=O y Zr-O₂ respectivamente, de acuerdo con la literatura [1- 3]. La aparición del pico a energía de enlace de 530.4 eV demuestra claramente que el Zr ha enlazado con O. Para el caso de los enlaces de C, las bandas correspondientes a estos enlaces exhiben una menor intensidad en comparación con las bandas correspondientes al resto de enlaces, lo que confirma que éste es un elemento contaminante en nuestro caso.

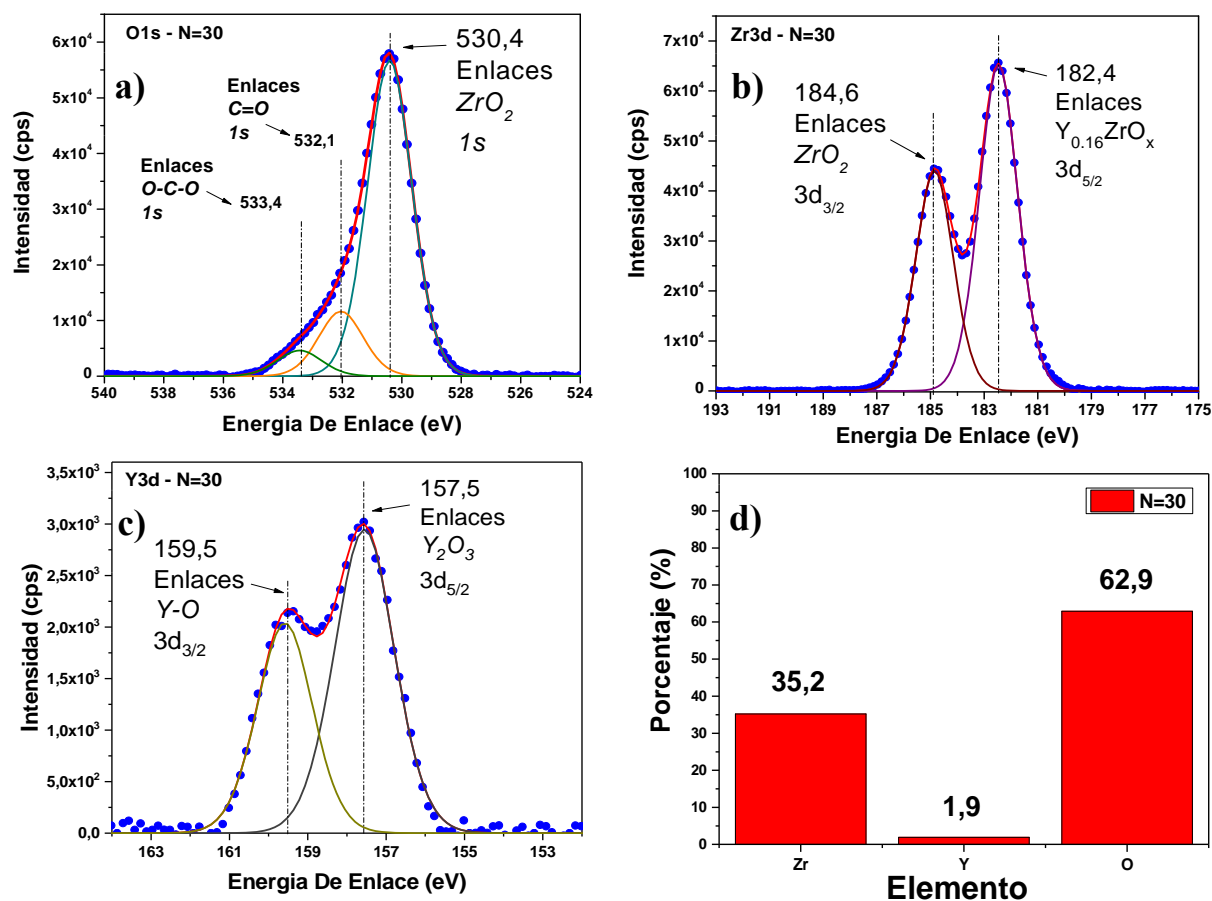


Figura 8. 4. Espectros XPS de alta resolución para el recubrimiento crecido con un valor de $n = 30$: (a) señal del O1s, (b) señal del Zr3d, (c) señal del Y3d. (d) porcentajes de Zr, Y y O respectivamente, despreciando la contaminación por carbono (estequiometría: $Zr_{35,2}Y_{1,9}O_{62,9}$).

La figura 8.4b presenta la señal Zr3d del espectro de XPS de alta resolución correspondiente a la capa con un $n = 30$. Después de realizar las correspondientes deconvoluciones, a la señal de Zr3d se encuentran dos picos a las energías de 182.4 y 184.6 eV, indicando que el Zr presenta enlaces con O e Y, y confirmando la formación de la molécula YSZ, tal como se reporta en la literatura ^[4].

La figura 8.4c muestra la señal del pico Y3d de espectro XPS de alta resolución correspondiente a la capa con un $n = 30$. Después de realizar las correspondientes deconvoluciones a la señal Y3d se encuentran dos picos a las energías de 157.5, 159.5 eV característicos de las señales para los enlaces Y-O, y Y_2O_3 , lo que demuestra la existencia del óxido de itrio dentro de la molécula de YSZ ^[5, 6]. Después de despreciar la

contaminación por carbono, se determinó que la estequiometría de la capa de YSZ obtenida fue $Zr_{35.2}Y_{1.9}O_{62.9}$

En las figuras 8.5 y 8.6 se muestran los espectros de XPS de alta resolución de las señales del O1s, Zr3d y Y3d para los recubrimientos depositados con valores de $n=50$ y $n=70$ respectivamente. En dichos espectros se muestra que los picos encontrados por medio de las respectivas deconvoluciones no cambian significativamente con respecto a los encontrados para la capa con un $n=30$, es decir, que los enlaces generados siguen siendo los mismos. Así mismo se notar que las intensidades de las señales no varían significativamente, lo que demuestra que la estequiometría no es afectada de manera significativa ($Zr_{35.4}Y_{2.1}O_{62.5}$) cuando se varía el ángulo de deposición ($+45^\circ$ a -45°) y se incrementa el valor de n

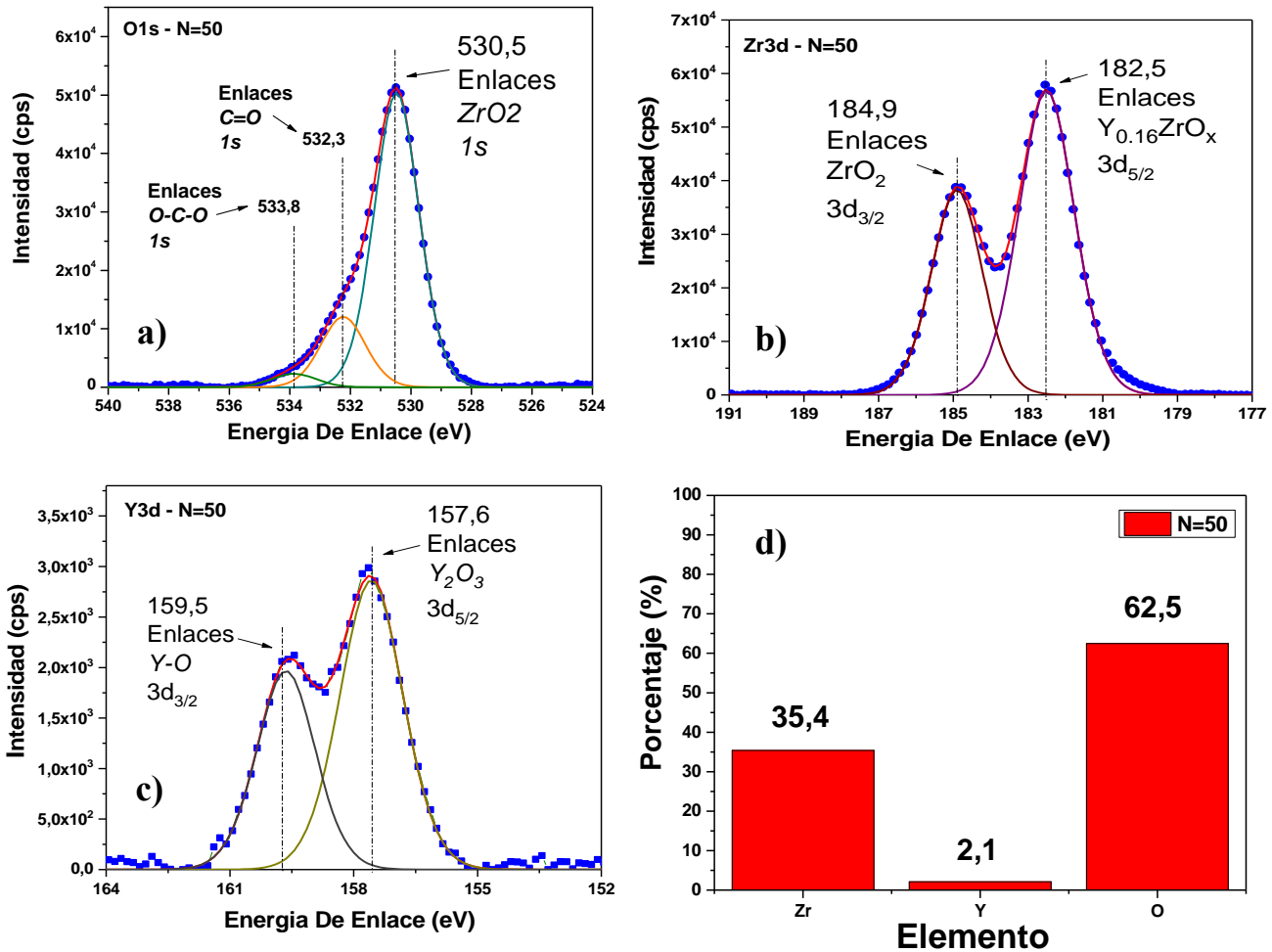


Figura 8. 5. Espectros XPS de alta resolución para el recubrimiento crecido con un valor de $n=50$: (a) señal del O1s, (b) señal del Zr3d, (c) señal del Y3d. (d) porcentajes de Zr, Y y O respectivamente, despreciando la contaminación por carbono (estequiometría: $Zr_{35.4}Y_{2.1}O_{62.5}$).

En las figuras 8.5 y 8.6 se muestran los espectros de XPS de alta resolución de las señales del O1s, Zr3d y Y3d para los recubrimientos depositados con valores de $n=50$ y $n=70$ respectivamente. En dichos espectros se muestra que los picos encontrados por medio de las respectivas deconvoluciones no cambian significativamente con respecto a los encontrados para la capa con un $n=30$, es decir, que los enlaces generados siguen siendo los mismos, así mismo, se puede notar que las intensidades de las señales no varían significativamente, lo que demuestra que la estequiometría no es afectada cuando se varía el ángulo de deposición ($+45^\circ$ a -45°) y se incrementa el valor de n .

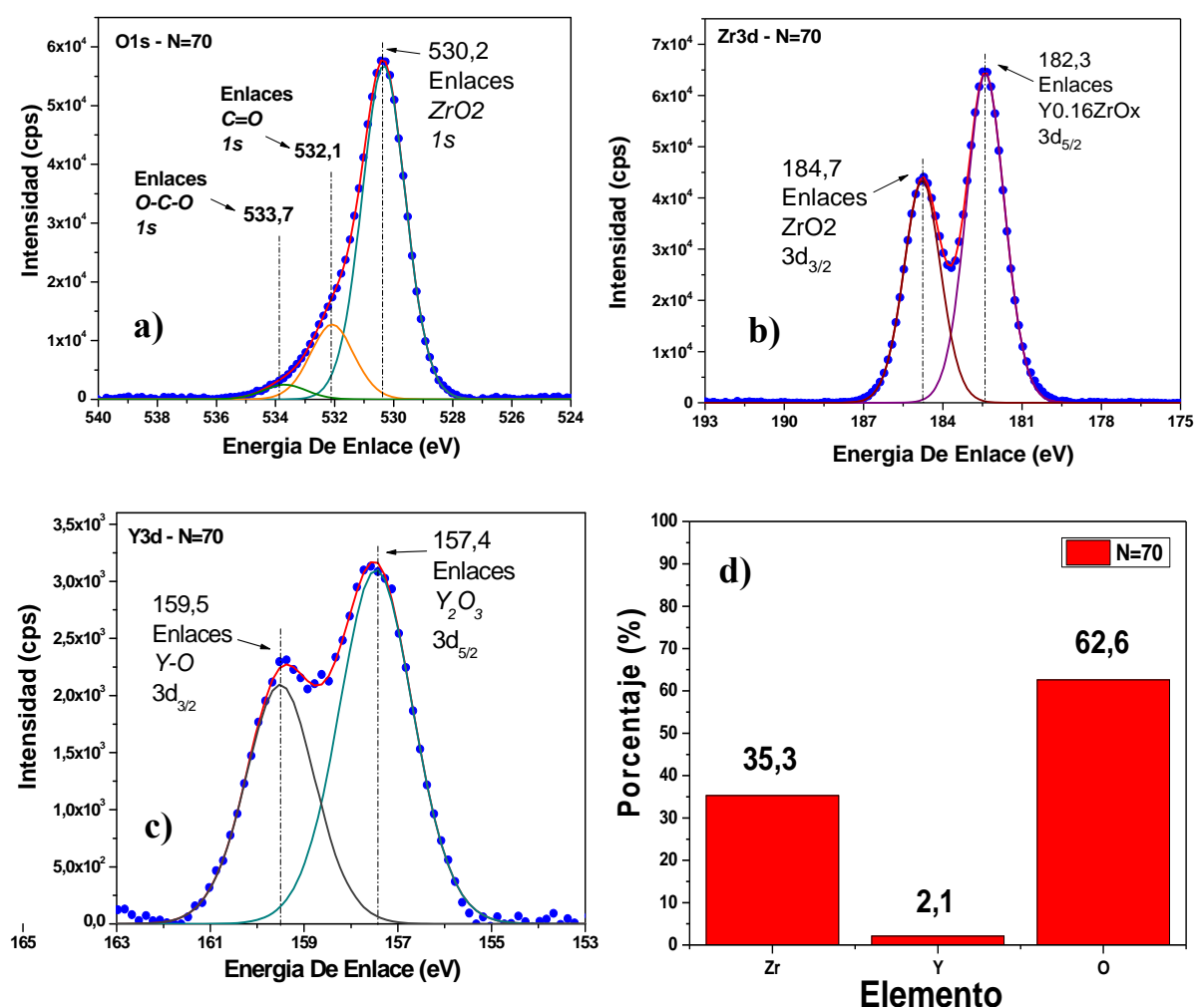


Figura 8. 6. Espectros XPS de alta resolución para el recubrimiento crecido con un valor de $n=70$: (a) señal del O1s, (b) señal del Zr3d, (c) señal del Y3d. (d) porcentajes de Zr, Y y O respectivamente, despreciando la contaminación por carbono (estequiometría: $Zr_{35,3}Y_{2,1}O_{62,6}$)

En la figura 8.7 se encuentra graficado el efecto de la variación de n sobre la estequiometría de los recubrimientos de YSZ, donde se puede observar que los porcentajes de cada elemento no muestran una variación significativa, lo que indica que la estequiometría del compuesto es la misma, y es independiente del ángulo de deposición y el periodo. En este capítulo, solo se muestran los resultados de la técnica XPS empleada para las muestras $n=30$, $n=50$ y $n=70$, ya que estas tres muestras son representativas para concluir que la composición química del material no varía en función del ángulo de deposición.

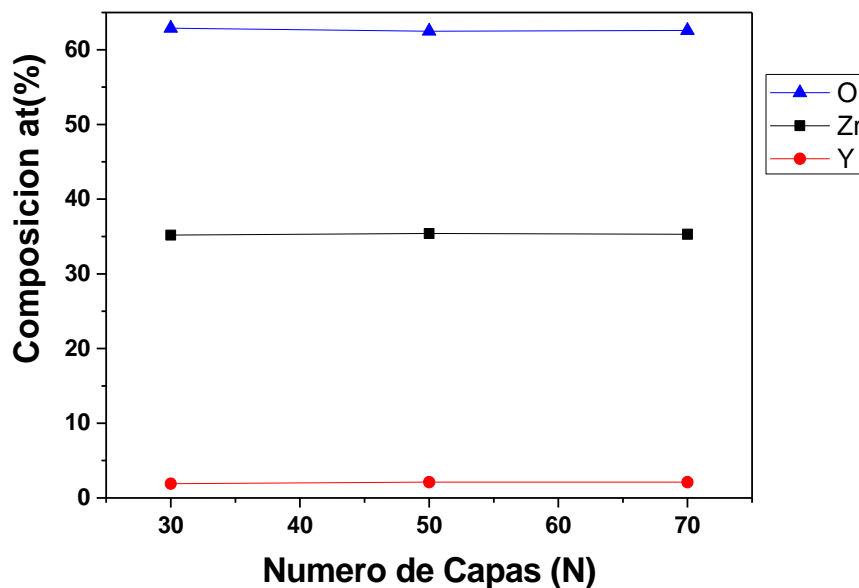


Figura 8. 7. Efecto de la variación de n sobre la composición de los recubrimientos YSZ.

8.4 Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM).

La morfología superficial de los recubrimientos se obtuvo mediante microscopia AFM (*de sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy*) con un microscopio *Bruker Multimode V*, en un área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ depositadas sobre Silicio (100). Las imágenes se adquirieron en modo semi-contacto (*tapping*) utilizando *cantilevers RTESPA (Bruker)*. Las imágenes tomadas por AFM de la morfología de la superficie del recubrimiento de YSZ se presentan en la figura 8.8 a dos valores de n ($n = 30$ y $n = 50$) y dos escalas ($1\ \mu\text{m}$ y $200\ \text{nm}$). Dicha figura muestra dos tamaños de imagen diferentes, $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ (figuras 8.8a y 8.8c) y $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ (figuras 8.8b y 8.8d).

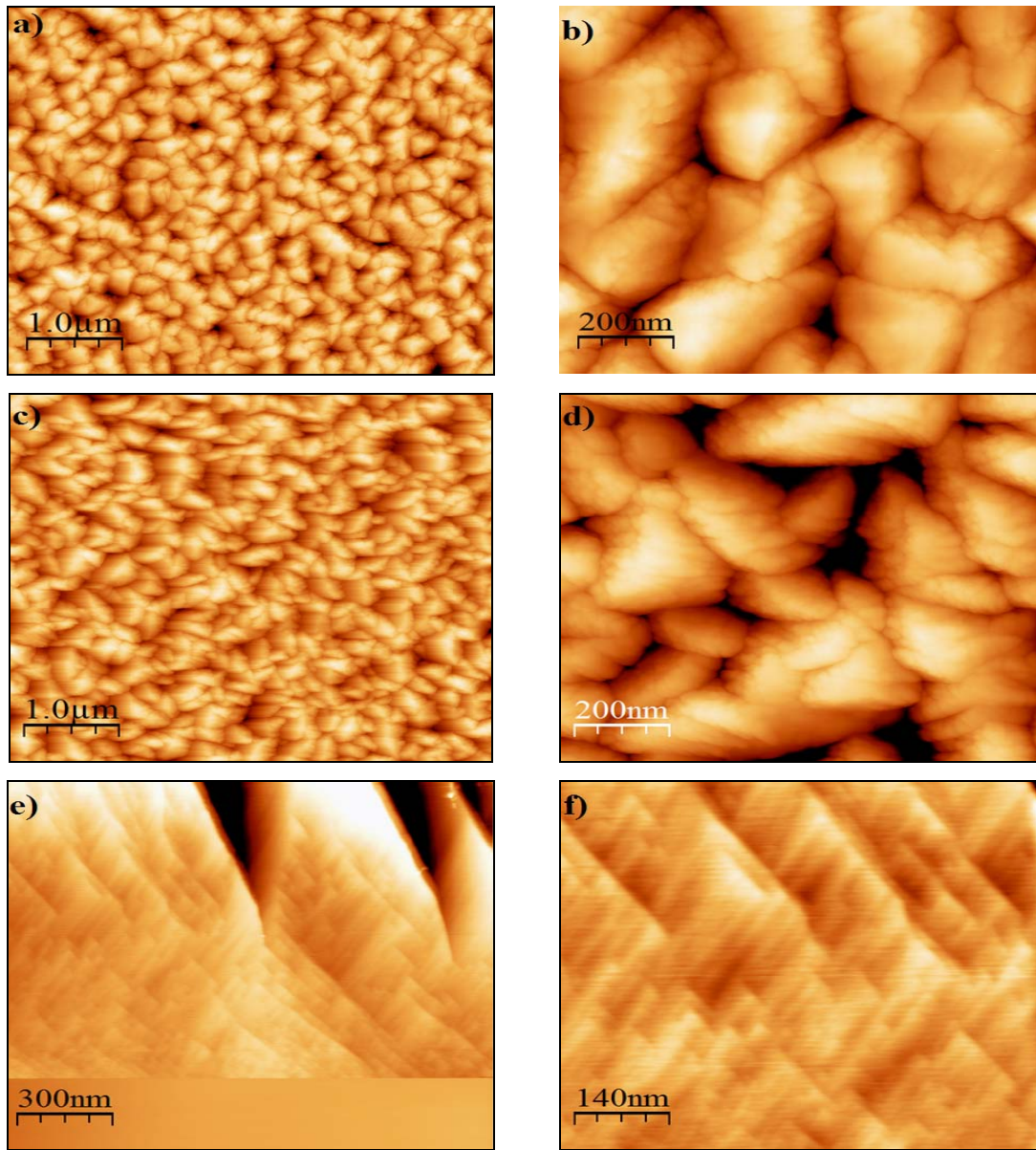


Figura 8. 8. Imágenes de AFM de la estructura zig-zag: (a) $n = 30$, resolución: $1 \mu\text{m}$ b) $n = 30$, resolución: 200 nm c) $n = 50$, resolución: $1 \mu\text{m}$ d) $n = 50$, resolución: 200 nm e) barrido en sección transversal sobre patrón zig-zag; resolución: 300 nm f) barrido transversal sobre los patrón del zig-zag, resolución: 140 nm .

A partir de estas imágenes, se observa que la morfología superficial del recubrimiento es bastante homogénea y densa. La Tabla 8.1 muestra la evolución de la rugosidad de la superficie en función del valor de n , en donde a valores bajos ($n = 1, 2$ y 10) la rugosidad es cercana a 4 nm , pero para mayor número de repeticiones ($n = 30$ y 50), la rugosidad disminuye a aproximadamente 2 nm . Las figuras 8.8(e) y 8.8(f) presentan imágenes de

AFM en sección transversal a dos tamaños de imagen diferentes (900 nm × 900 nm y 700nm × 700 nm respectivamente). Para la toma de estas imágenes, se dispuso de una configuración más compleja, situándose en la parte superior de la sección transversal de una columna, llevándose a cabo un barrido justo sobre las curvaturas del zig-zag, en donde se aprecia notoriamente cambios de color, que no son asociados a un cambio en la composición química, sino a cambios de la microestructura de crecimiento, la cual se ha traslada al interior de la columna, fenómeno que se presenta con el aumento de n . Mediante el uso de la técnica de AFM se confirma la microestructura tipo zig-zag, al igual que por SEM (de sus siglas en inglés *scanning electron microscopy*) y por TEM (de sus siglas en inglés *transmission electron microscopy*), como se tratará en apartados posteriores.

Tabla 8. 1. Rugosidad superficial del recubrimiento YSZ en función de los números de repetición n de la estructura "en zig-zag".

Recubrimiento YSZ	Rugosidad (nm) ± 0.6 nm
n=1	4.5
n=2	4.1
n=10	4.0
n=30	2.0
n=50	1.8

8.5 Análisis de Microscopia Electrónica de Barrido – (SEM).

Las micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos de YSZ depositados bajo ángulo oblicuo, fueron realizadas mediante un microscopio electrónico de barrido (*JEOL JSM-6490LV™*). Se obtuvieron las imágenes de SEM (figura 8.9) mediante un corte transversal de los recubrimientos obtenidos después de depositar por pulverización catódica una capa de oro de 5 nm para evitar la acumulación de carga durante las mediciones. Como fue descrito y confirmado en el capítulo 6, el dispositivo mecánico permitió el depósito de recubrimientos con un ángulo $\alpha = 0$, y posteriormente ángulos nominales de inclinación de $+45^\circ$ y -45° . En ese sentido, en la figura 8.9 (a) se muestra una imagen en sección transversal SEM de un recubrimiento de YSZ depositado con $n = 1$, donde se puede identificar la estructura tipo columnar, de acuerdo con el diagrama de

Thornton ^[7]. Mediante la aplicación de una inclinación de 45° entre el flujo de vapor y la normal a la superficie del sustrato, se obtuvo la microestructura presentada en esta imagen. La estructura columnar se conserva, pero se inclina hacia la dirección del plasma con un ancho de columna similar a la muestra de referencia ($\alpha = 0$, figura 6.12a). Una vez se cumple el tiempo de depósito en la posición α_1 la muestra es girada (180°) hacia la posición α_2 , donde la dirección de crecimiento de la columna sigue el flujo de material evaporado como se aprecia en la figura 8.9 (a) obteniéndose un patrón en zig-zag, que se repite sin degradación de la microestructura columnar.

La figura 8.9 (b) para $n = 2$, muestra que los espesores del crecimiento de la columna son mayores en la posición α_1 (capa gruesa) que en la posición α_2 (capa delgada); esto debido a que la cantidad de átomos provenientes del blanco que contribuyen al crecimiento del recubrimiento, depende en gran medida de la posición de la muestra en el portasustrato (figura 6.13). Sin embargo, cuando el número de repeticiones aumenta a $n = 10$ y a $n = 30$, la microestructura en zig-zag se traslada al interior de las columnas, pero las columnas mismas no están prácticamente inclinadas, como se observa en la figura 8.9(c) y 8.9(d). Lo anterior es debido a que se estableció un mismo tiempo de depósito total para todos los recubrimientos, el espesor total se mantuvo aproximadamente constante ($\sim 3,2 \mu\text{m}$) para todos los valores de n , acortando el tiempo entre repeticiones, es decir los cambios de la posición del sustrato de α_1 hacia α_2 y viceversa. Por tanto el crecimiento neto de las columnas no alcanzan la inclinación como un conjunto, manteniendo una dirección de crecimiento perpendicular al plano del sustrato. Por otra parte, el ángulo generado por las dos direcciones del zig-zag fue determinado con un valor de 145.44° , y el ángulo conformado entre la dirección de crecimiento del zig-zag que se posiciona en la superficie del recubrimiento con respecto al eje basal (línea punteada) es 72.72° (figura 8.9a). Finalmente se puede concluir que el incremento de n afecta la microestructura del recubrimiento, pasando de columnas orientadas hacia el flujo de material evaporado, evolucionando a columnas con orientación de crecimiento perpendicular a la superficie del sustrato pero conservando el patrón en zig-zag en su interior, que se repite en función del número de cambios de la inclinación del sustrato que tienen lugar durante el tiempo de crecimiento.

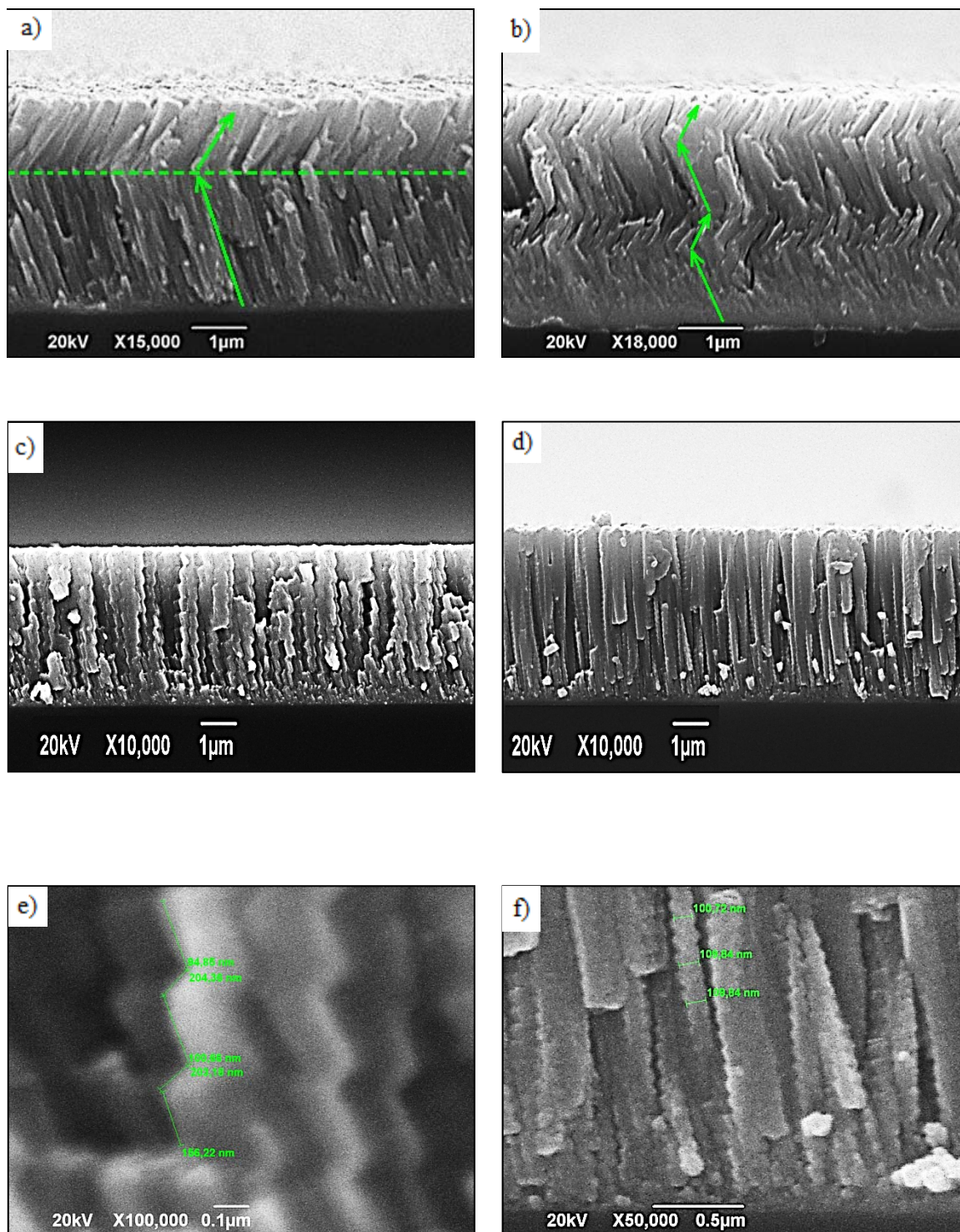


Figura 8. 9. Imágenes SEM en sección transversal de recubrimientos de YSZ depositados sobre substratos de silicio con microestructura zig-zag a) $n = 1$, b) $n = 2$, c) $n = 10$, d) $n = 30$, y e), f) detalles de las nano-columnas obtenidas.

Las imágenes superficiales (*on-top*) tomadas mediante SEM se muestran a continuación en la figura 8.10, las cuales coinciden con las imágenes de AFM, donde el diámetro de las columnas disminuye conforme aumenta el valor de n . En la escala de grises se aprecia una zona oscura característica de la no conductividad de los electrones, lo que confirma la presencia de espacios u oquedades característicos, debido a la presencia de poros intercolumnares, los cuales se aprecian como una separación de las columnas. Este tipo de porosidad como se pudo tratar en la sección 5.10, tiene un fuerte efecto sobre la conductividad térmica, puesto que dependiendo de su forma, tamaño, orientación y distribución en el recubrimiento, se podrán tener mejoras en su potencial como aislante térmico.

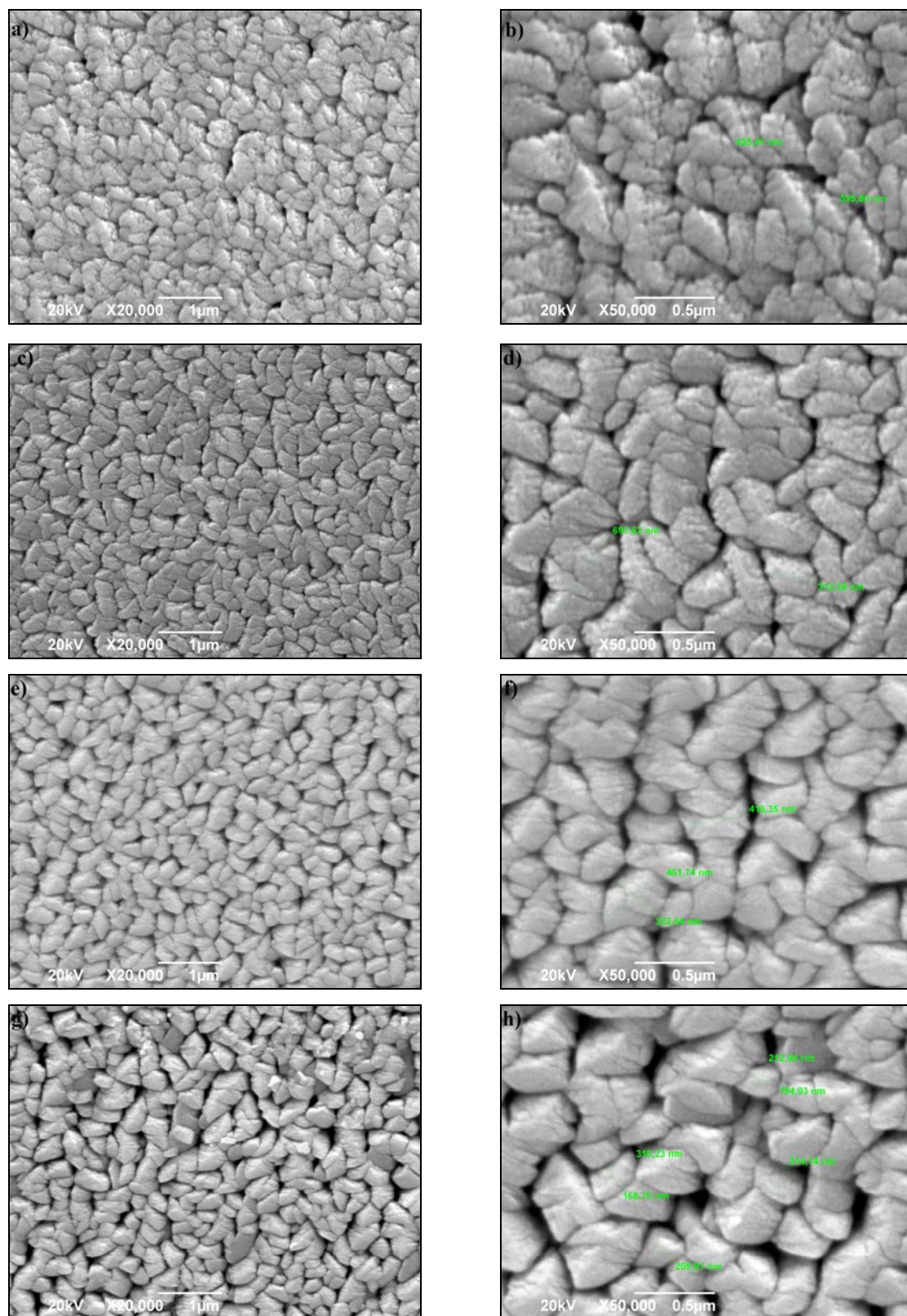


Figura 8. 10. Imágenes SEM *on-top* de recubrimientos de YSZ depositados a ángulo oblicuo: a) $n = 10$, resolución: $1 \mu\text{m}$ b) $n = 10$, resolución: $0.5 \mu\text{m}$ c) $n = 30$, resolución: $1 \mu\text{m}$ d) $n = 30$, resolución: $0.5 \mu\text{m}$ e) $n = 50$, resolución: $1 \mu\text{m}$ f) $n = 50$, resolución: $0.5 \mu\text{m}$ g) $n = 70$, resolución: $1 \mu\text{m}$, h) $n = 70$, resolución: $0.5 \mu\text{m}$.

8.6 Análisis de microscopía electrónica de transmisión – (TEM)

Para hacer un análisis más detallado de las muestras, se registraron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en sección transversal de los recubrimientos de YSZ. Las láminas para la observación en sección transversal, se prepararon mediante la técnica de haz de iones enfocados de sus siglas en inglés *FIB* (*Focus Ion Beam*) usando un equipo *FEI Helios Nanolab 600i*, las cuales son mostradas en las figuras 8.11a y 8.11b correspondientes a ($n = 1$ y $n = 10$). Para preparar las láminas (adelgazar el recubrimiento), se depositó primero una capa de protección de platino amorfo sobre la superficie de la muestra, alrededor de la región de interés, combinando la deposición inducida enfocada en haz electrónico y haz de iones. Las láminas se pulieron a transparencia de electrones utilizando una corriente de haz electrónico baja, para evitar en lo posible la amorfización de la muestra y evitar inducir esfuerzos residuales no deseados. A pesar que las muestras se adelgazaron mediante el uso de un haz de iones, se sigue presentando estructura zig-zag, lo que confirma la naturaleza volumétrica del crecimiento del material de YSZ. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se tomaron con un microscopio *Hitachi HF-3300* (*I2TEM-Toulouse*) operado a 300 kV. Este microscopio está equipado con un cañón de emisión de campo frío y un corrector de aberración de imagen (B-COR de CEOS), logrando una resolución espacial de 80 pm, en modo TEM de alta resolución (HRTEM) [8].

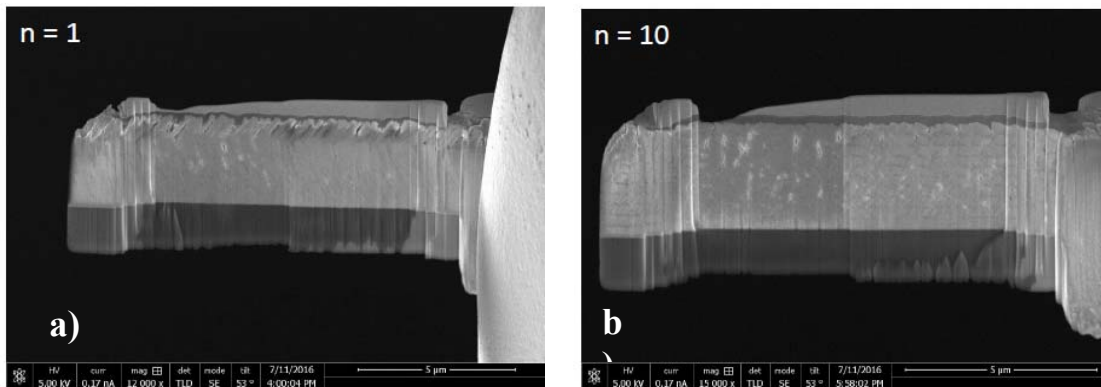


Figura 8. 11. Imágenes tomadas por SEM del proceso de pulido por FIB (*Focus Ion Beam*) para a) $n=1$ y b) $n=10$

La figura 8.12a muestra una imagen general de una heteroestructura tipo zig-zag para $n = 10$ con un espesor total de aproximadamente $3,5 \mu\text{m}$. Se puede apreciar la interfaz de sustrato-recubrimiento y como la microestructura tipo columnar adopta un patrón en zig-zag, la cual se aleja del crecimiento típico columnar en recubrimientos obtenidos por PVD, pudiéndose observar también que esta microestructura de crecimiento se conserva a través de todo el espesor del recubrimiento. Como ya se señaló anteriormente, a valores de n bajos ($n < 10$) se observa un crecimiento columnar individual, pero a medida que aumenta n y conforme aumenta el espesor del recubrimiento, el patrón zig-zag, se traslada al interior de cada columna individual integrándose en un crecimiento columnar como un todo (el zig-zag ahora está dentro de la columna).

La figura 8.12b muestra una imagen en alta resolución (HRTEM) de la figura 12a, donde se observa la zona de cambio de orientación de crecimiento ($\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$) del patrón zig-zag, que es demarcada en líneas punteadas (figura 8.12b) y donde se observa claramente el final de una orientación de la dirección de crecimiento (α_1), una región donde se coexisten las dos direcciones y la nueva dirección de crecimiento (α_2).

La figura 8.12c corresponde a la imagen de difracción de toda la muestra incluyendo todas las direcciones de todos los zig-zag que inician desde el sustrato y terminan en la superficie. Se pueden apreciar dos máximos de intensidad para una misma posición cristalográfica, donde cada máximo de intensidad es asociado a una columna. Esto corrobora, la presencia de dos direcciones cristalográficas diferentes, claramente inducidas de forma intencional al cambiar el ángulo de deposición, que origina la estructura tipo zig-zag. Esta imagen presenta en el centro un máximo de intensidad significativo y además se puede observar que hay dos máximos de intensidad para la misma orientación cristalográfica. Lo significativo de su intensidad se debe a que estos dos máximos están superpuestos y se encuentran en el mismo plano, marcados en la imagen como 1 y 2. En dicha imagen no se aprecia claramente un comportamiento monocristalino debido al cambio de direcciones cristalográficas correspondientes a cada zig-zag.

La Figura 8.12d corresponde a la difracción de la imagen 8.12b empleando el procedimiento de difracción electrónica de área seleccionada del termino en inglés “*Selected Area Electron Diffraction (SAED)*,” en donde se aprecian máximos de intensidad, pero no de todo el material, sino de la zona señalada definida anteriormente como una región donde se encuentran las dos direcciones (figura 8.12b). La imagen de difracción (figura 8.12d) muestra el comportamiento altamente orientado del material YSZ, esto coincide fielmente con lo discutido en el apartado de DRX (figura 8.2), en el caso la región donde se encuentran las dos direcciones del zig-zag, son zonas carentes de esfuerzos residuales y de este modo se refleja máximos de intensidad claramente definido sin ausencia de planos cristalinos superpuestos como se observó en la figura 12c.

En los máximos de intensidad que se muestran en la figura 8.12d no se aprecia alto grado de estrés en la estructura cristalina ya que no se observa presencia clara de anillos de difracción, por lo que se confirma el comportamiento altamente orientado del material YSZ, conforme lo indican los resultados de DRX (figura 8.2). Además, las imágenes presentan homogeneidad en la escala de grises (representando una densidad electrónica homogénea), y son coherentes con resultados de XPS (figura 8.3 a 8.4), ya que al no apreciarse cambios en la escala de grises, se confirma la homogeneidad estequiométrica de las heteroestructuras a lo largo de todo su espesor, la cual es independiente de la variación del ángulo el cual conforma el zig-zag, y de la variación de n .

Finalmente se puede observar que las dos direcciones de crecimiento son contrarias y generan cambios de simetría que se repiten conforme aumentan los (n), lo que afecta las propiedades de transporte, en ese sentido es de esperarse que la YSZ con un crecimiento columnar modificado (tipo zig-zag), exhiba una reducción en el valor de la conductividad térmica.

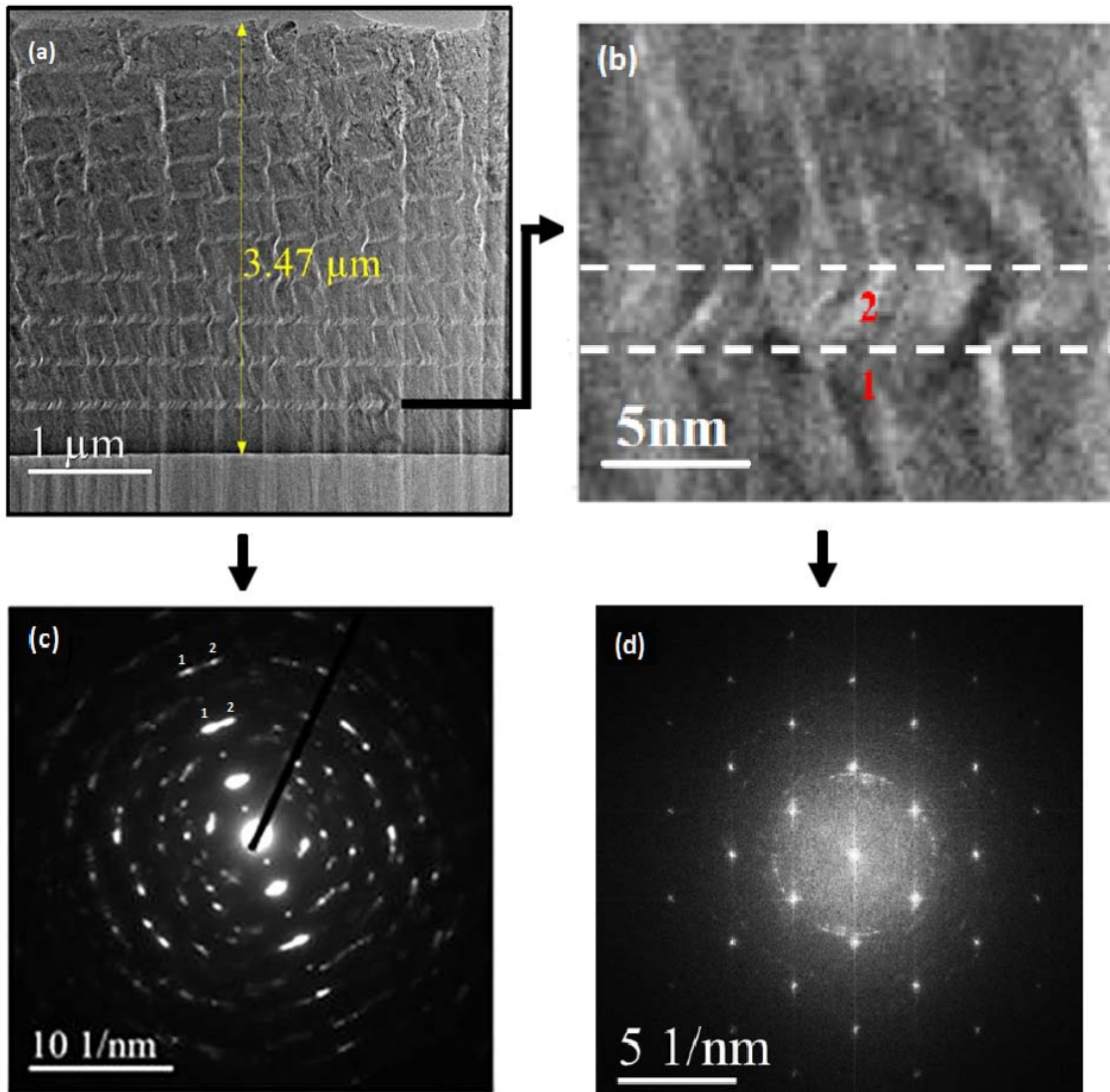


Figura 8. 12. Micrografías TEM del recubrimiento YSZ con estructura zig-zag: a) Imagen TEM a baja magnificación de estructura zig-zag para $n = 10$ b) imagen HRTEM para $n = 10$ en el límite c) SAED para la imagen general $n = 10$ d) SAED para la zona señalada en (b)

Las figuras 8.13a y 8.13c, son correspondientes a las zonas marcadas con números 1 y 2 en la figura 8.12b. La dirección de los planos atómicos observada en dichas imágenes de HRTEM revela que el método de crecimiento oblicuo induce inclinación de los planos cristalográficos a $\alpha = +45^\circ$ y $\alpha = -45^\circ$ en las capas "delgada" y "gruesa" de la estructura en zig-zag, respectivamente (como se observó en las imágenes de SEM figura 8.9). Además, los patrones de difracción de cristal, figuras. 8.13b y 8.13d, obtenidos aplicando (SAED), muestran una estructura cristalina texturizada donde algunos planos de cristal están bien

definidos, como se puede observar en la imagen de HRTEM. El ángulo que forma la región donde se encuentran las dos direcciones, se puede determinar a partir de los ángulos que forman las caras piramidales correspondientes a las direcciones de crecimientos de cada zig-zag observada también por AFM (figuras 8.8e y 8.8f). A partir de la imagen de HRTEM de la Figura 8.13a y 8.13c, se pudo determinar un ángulo de 75.94° para α nominal de $+45^\circ$.

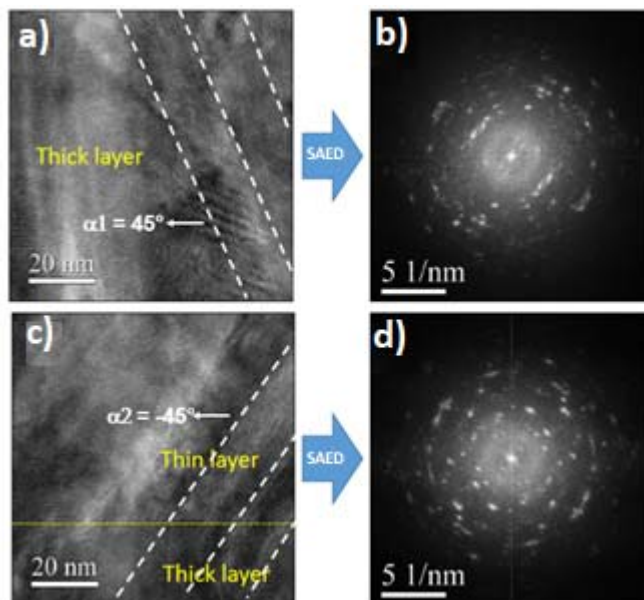


Figura 8. 13. Imágenes de HRTEM: para $\alpha = +45^\circ$ (a) imagen en alta resolución (capa gruesa), y (b) difracción de la dirección de crecimiento de zig-zag SAED. Para $\alpha = -45^\circ$ (c) imagen en alta resolución (capa delgada) y (d) difracción de la dirección de crecimiento de zig-zag SAED.

8.7 Simulación Cristalográfica - Software CaRine Crystallography 3.1

Con el objetivo de llevar a cabo la simulación de estructura cristalina y orientación cristalográfica para el recubrimiento YSZ se utilizó el software *CaRine Crystallography 3.1*. Este software requiere como parámetros de entrada el factor de ocupación de los elementos que constituyen el recubrimiento (estequiometría), el cual es obtenido experimentalmente del análisis por XPS (sección 8.3), los radios atómicos de cada elemento y el parámetro de red, el cual se extrajo del análisis por DRX (sección 8.2). Otro parámetro requerido para la simulación como grupo espacial, son datos obtenidos teóricamente de las cartas internacionales de indexación JCPDF de los materiales que muestran una composición estequiométrica y un patrón de difracción similar. Para este caso

en específico se toman como referencia los archivos pertenecientes a las fases: zirconio tetragonal/óxido de itrio y ZrO_2 monoclinica (cartas JCPDF # 00-048-0224 y 00-036-0196, respectivamente).

De acuerdo a lo anterior se pretende simular la estructura cristalina del YSZ y para ello puede tomarse como punto de partida cualquier recubrimiento (cualquier n), puesto que la estequiometría de todos es la misma, la variación del ángulo de deposición nominal ($+45^\circ$ a -45°) no afecta en ningún momento la composición química, como queda demostrado en el apartado de XPS. Como ejemplo puede tomarse el recubrimiento depositado con un $n = 30$ del cual el análisis de XPS da como resultado un factor de ocupación obtenido para el recubrimiento YSZ de $Zr_{35.2}Y_{1.9}O_{62.9}$. A partir de $n = 2$ hasta $n = 70$ se presenta una orientación preferencial en la dirección cristalográfica (110), por lo tanto, se escoge $n = 30$, ya que está en la media del intervalo de valores de n . Otro de los parámetros requeridos, como se mencionó anteriormente es el parámetro de red calculado por DRX cuyo resultado fue de 3.59 \AA .

La estructura cristalina y el patrón de difracción resultante de la simulación para el recubrimiento del compuesto YSZ son mostrados en la figura 8.14b y 8.14c respectivamente, que indican una estructura cubica tetragonal.

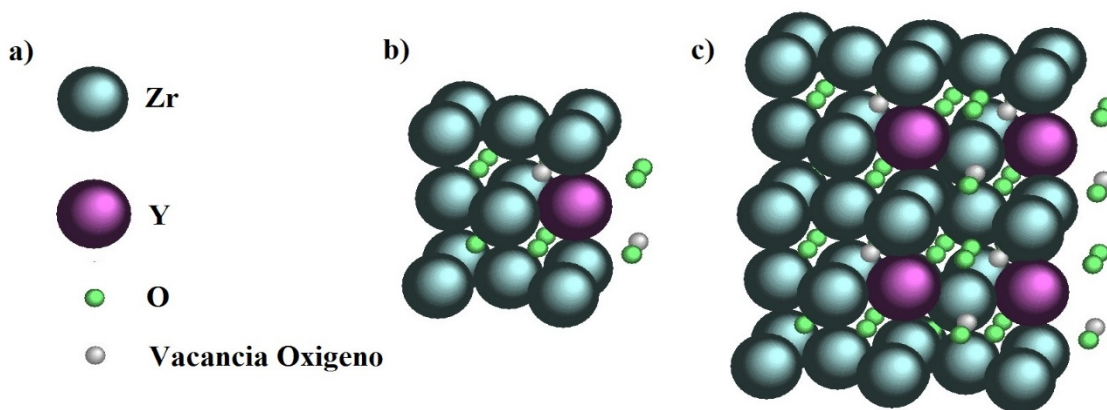


Figura 8.14. Simulación de la molécula de YSZ obtenida por el software CaRIne Crystallography 3.1: (a) Átomos: Zr, Y, O y vacancia de O y (b) Celda unitaria YSZ c) Cristal YSZ.

Para la simulación de la molécula YSZ parte de la interacción de las moléculas óxido de itrio y óxido de circonio (itria y circonia) mostradas en la figura 8.15, en la cual la inserción de la molécula de óxido de itrio en la red cristalina de óxido de circonio deforma la estructura de circonia, generando un estrés residual sobre la misma, dando lugar a una nueva especie, llamada circonia estabilizada con itria que representa una estructura cubica tetragonal. Después de esta interacción, la nueva estructura presenta dos vacancias de oxígeno, como se presenta en la literatura. [9].

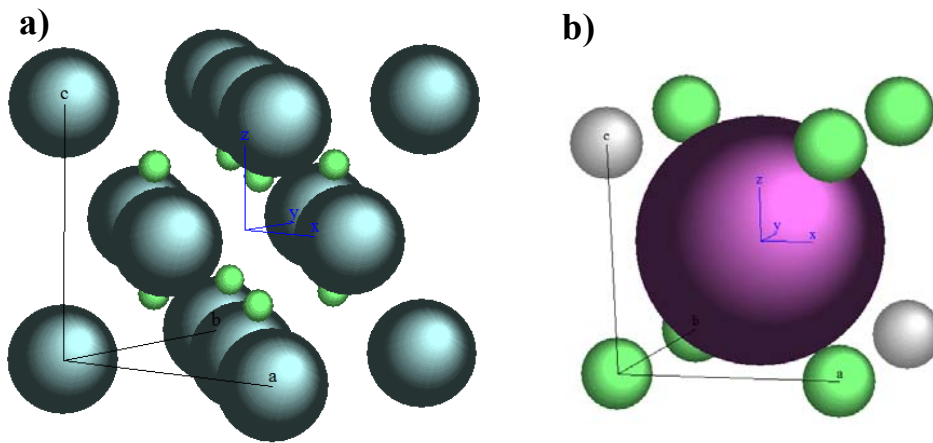


Figura 8. 15. Estructuras cristalográficas obtenidas por simulación computacional empleando el software *CaRIne Crystallography 3.1*: (a) óxido de itrio y (b) óxido de circonio.

En la figura 8.16 se compara el patrón DRX obtenido experimentalmente y el obtenido por la simulación, donde se puede apreciar que en ambos difractogramas se presenta la orientación preferencial (101), si bien la intensidad de los picos no es la misma, los patrones de difracción coinciden notoriamente

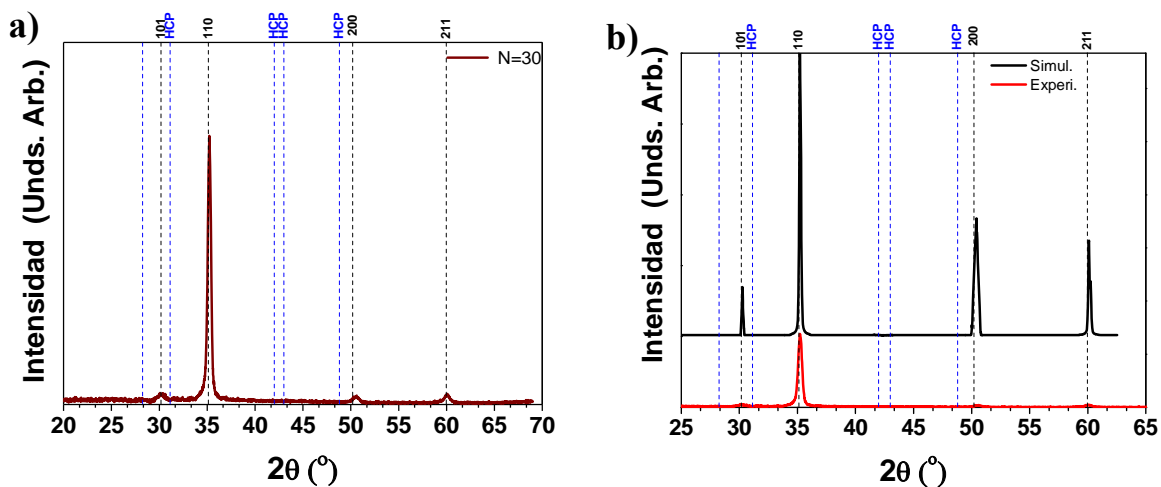


Figura 8. 16. Espectros del compuesto YSZ: a) obtenido experimentalmente para $n=30$, b) obtenido por simulación computacional.

Por otra parte, se realiza una simulación secundaria, donde se pretende demostrar el crecimiento tipo zig-zag el cual fue observado y analizado en el apartado TEM (figura 8.13a y 8.13c) : Mediante el uso del software *CaRine Crystallography 3.1*, se deduce que el modelamiento concuerda con los rompimientos de simetría que ocurren en el cambio de las direcciones del zig-zag para el recubrimiento YSZ.

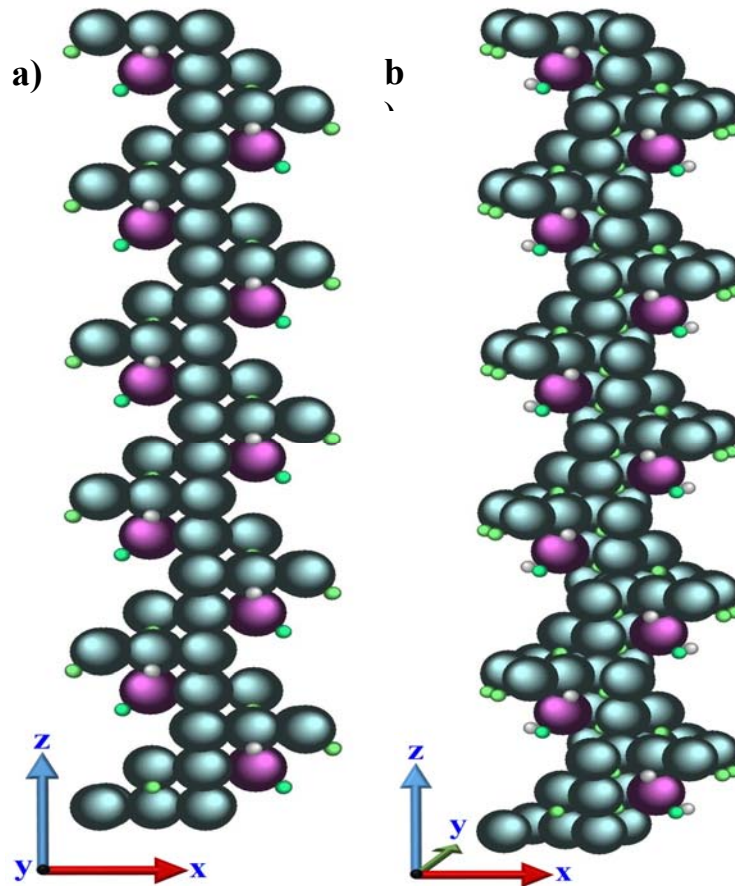


Figura 8. 17. Modelamiento zig -zag YSZ con $n=10$: a) Simulación en 2D, b) Simulación 3D con una rotación de 20° en sentido horario en el eje z.

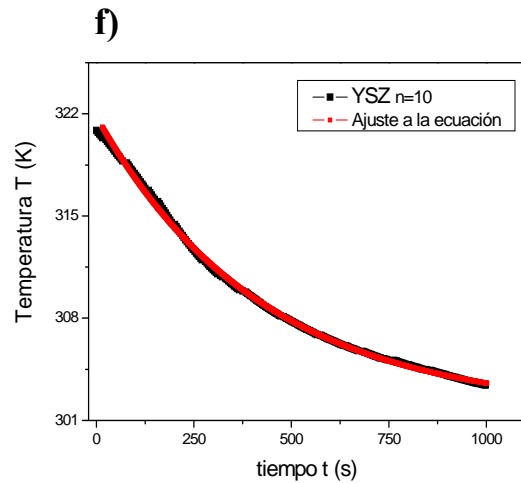
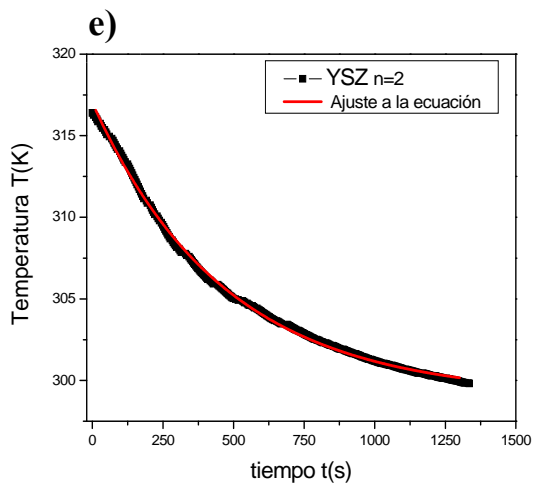
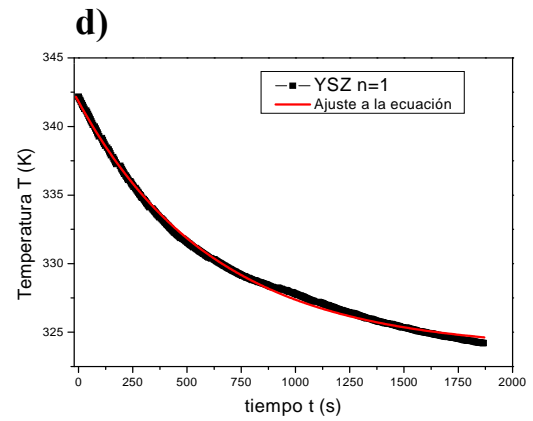
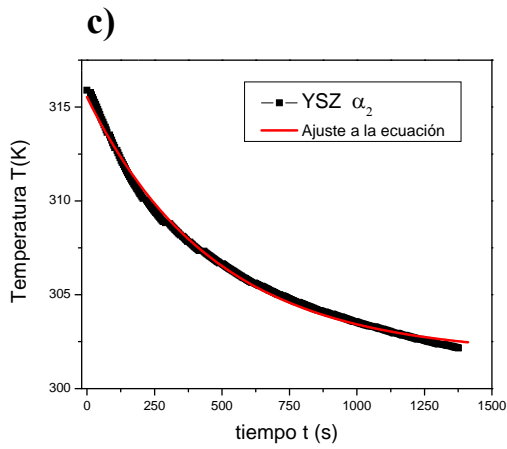
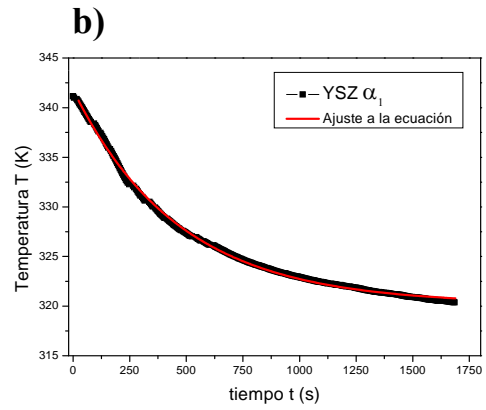
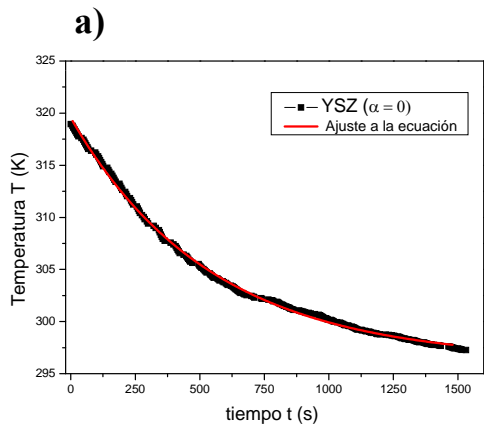
8.8 Medidas de conductividad térmica por técnica de platos calientes.

Con el propósito de determinar la conductividad térmica de los recubrimientos de YSZ, estos fueron depositados sobre vidrio tipo pyrex cuyos valores de conductividad térmica son conocidos. En la sección 7.3.4.1, se asume que el calor es transferido a través del recubrimiento por conducción, y teniendo en cuenta la ecuación (7.6) las variables corresponden a datos del recubrimiento, en este caso su espesor y el área de contacto superficial con el calentador, que para este caso fue de 4.2 cm² aproximadamente. En la tabla 8.2 se presentan los espesores para cada uno de los recubrimientos obtenidos.

Tabla 8. 2. Valores de espesores de recubrimientos de YSZ a diferentes valores de n .

Recubrimiento	Espesor (μm)	Desviación (μm)
$\alpha = 0$	5.84	± 0.08
α_1	4.44	± 0.05
α_2	3.28	± 0.17
$n = 1$	3.44	± 0.02
$n = 2$	3.36	± 0.06
$n = 10$	3.24	± 0.14
$n = 30$	3.23	± 0.10
$n = 50$	3.25	± 0.09
$n = 70$	2.71	± 0.06

En las figuras 8.18a- 8.18i se presentan las curvas típicas de temperatura (K) vs. tiempo (s) para los recubrimientos depositados a $\alpha = 0$, α_1 , α_2 , y valores de $n = 1, 2, 10, 30, 50$ y 70 .



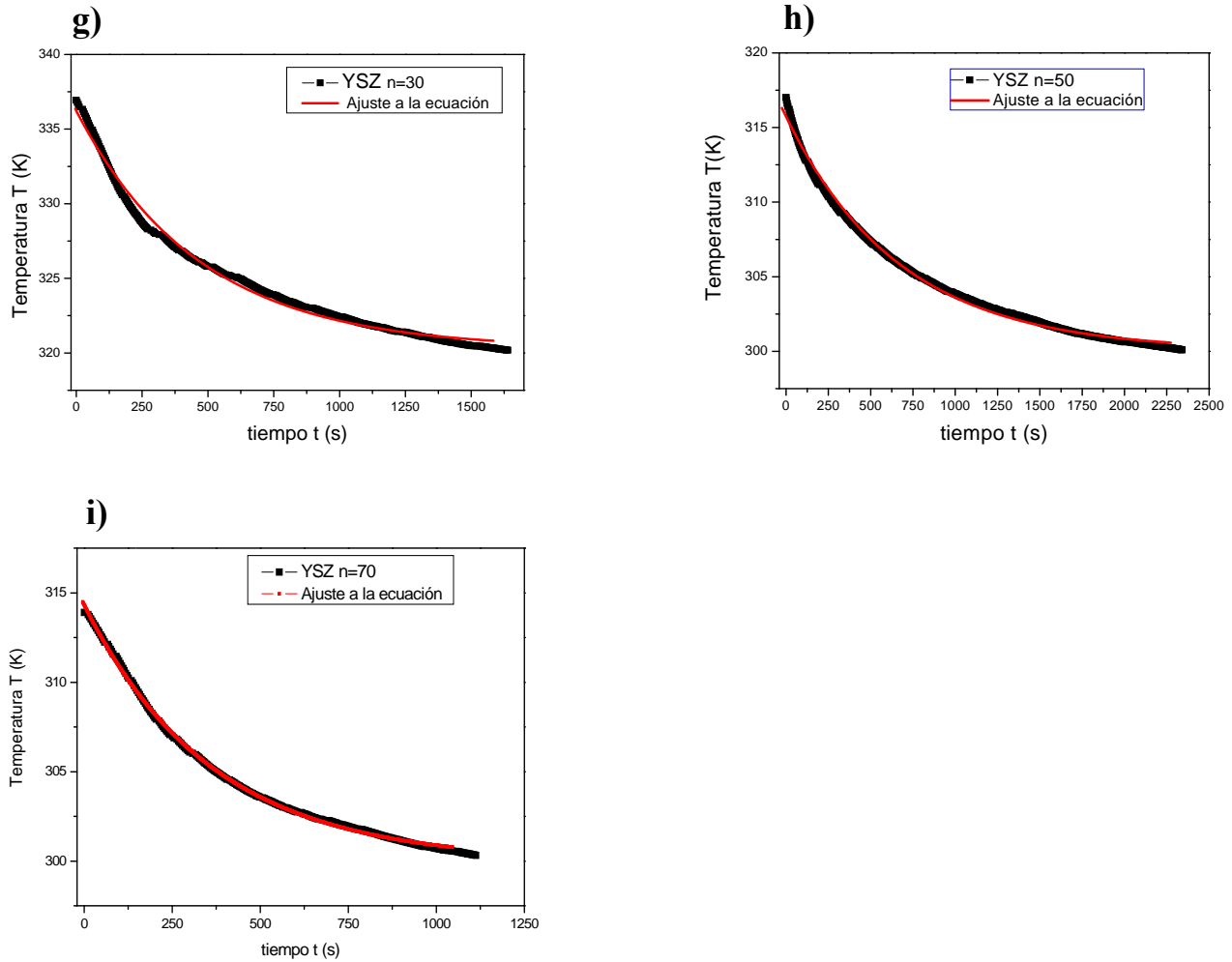


Figura 8. 18. Curvas Temperatura vs. tiempo para recubrimientos de YSZ depositados sobre vidrio para: a) $\alpha = 0$; b) α_1 , c) α_2 y para $n = 1, 2, 10, 30, 50$ y 70 figuras d) a la i) respectivamente.

En las curvas presentadas en la figura 8.18, se puede observar una excelente concordancia entre los datos experimentales (círculos negros) y el ajuste de la ecuación 7.5 (círculos rojos). Partiendo de este ajuste, es posible obtener τ el cual está directamente relacionado con la conductividad térmica κ de la muestra por medio de la ecuación 7.6. Posteriormente, la conductividad térmica efectiva del recubrimiento depositado sobre el sustrato se obtiene utilizando el método de doble capa^[8,10]. En este método, la resistencia térmica total es la suma de la resistencia térmica del recubrimiento y el sustrato. Por lo tanto, si conocemos la geometría de la muestra (espesor y área) y la conductividad térmica del sustrato, es posible calcular el valor efectivo de la conductividad térmica del recubrimiento.

La figura 8.19 resume el comportamiento de la conductividad térmica de todos los recubrimientos de YSZ, variando en el ángulo α y el período n . Para $\alpha = 0$, la conductividad térmica (κ) presenta un valor de 0.74 ± 0.05 W/m·K, similar al reportado en nuestra investigación previa ^[11] de 0.57 ± 0.06 W/m·K. Ambos valores fueron obtenidos de recubrimientos depositados mediante la técnica r.f. magnetron sputtering a las mismas condiciones de depósito, pero determinando la densidad del recubrimiento, su difusividad térmica y su calor específico por separado. Como se puede observar en la figura 8.19, para recubrimientos de YSZ depositados con microestructura zig-zag, la conductividad térmica (κ) disminuye en un orden de magnitud cuando el valor de n se incrementa. Sin embargo, para $n = 70$, la conductividad térmica empieza a incrementarse.

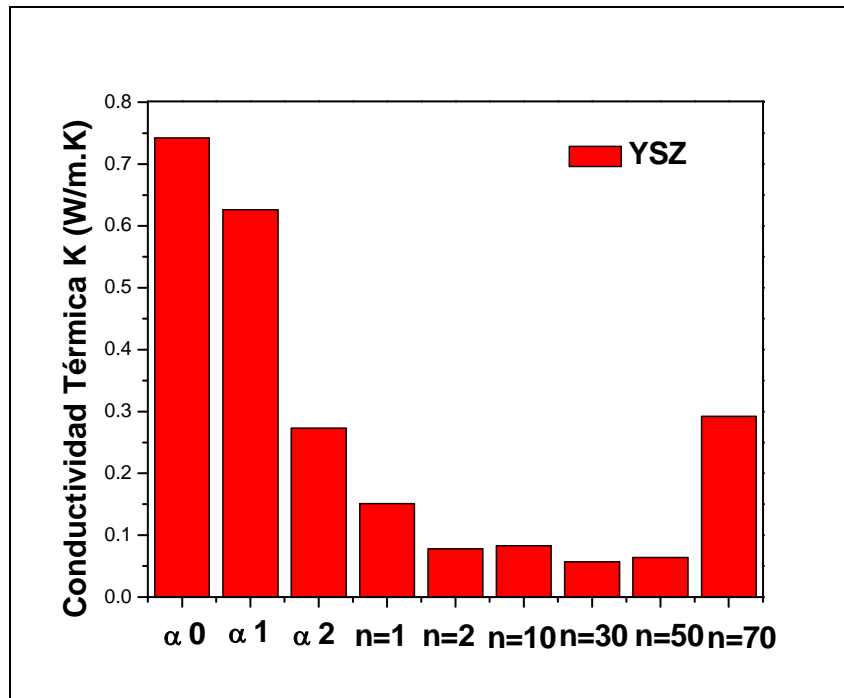


Figura 8. 19. Comportamiento de la conductividad térmica de todos los recubrimientos de YSZ, variando el ángulo α y el período n .

El transporte térmico de calor a escala nanométrica, es producido por fonones. Los fonones tienen una amplia variación en frecuencia, e incluso una mayor variación en su recorrido libre medio (RLM). A pesar de esto, el calor en un material en bloque, a menudo es transportado por fonones con un número de onda grande, y un RLM entre 1 y 100 nm a

temperatura ambiente. Por tanto, en muchos sistemas similares a los tratados en este trabajo doctoral, la escala de la microestructura tiene la misma escala del recorrido libre medio de los fonones, siendo algunas veces comparable a la longitud de onda del fonón. Debido a esto, ya sean las interfaces ó los límites cristalográficos del mismo material, juegan un papel crítico en el transporte térmico a nanoescala ^[12,13].

8.9 Correlación de resultados obtenidos.

Partiendo de esta información, se propone una interpretación fenomenológica para explicar la reducción en la conductividad térmica cuando el valor de (n) para columnas con estructura zig-zag se incrementa, con respecto a la conductividad térmica del recubrimiento depositado sin crecimiento columnar, normal a la superficie del sustrato.

Esta propuesta se fundamenta en los resultados obtenidos en las secciones anteriores, como se pudo observar por DRX al incrementar el valor de (n) no se evidenció un corrimiento marcado de los picos, indicando un nivel bajo de tensiones en el recubrimiento, lo cual es de fundamental importancia en el momento de ser sometido a esfuerzos térmicos ante ensayos de fatiga térmica, puesto que incrementa el tiempo de vida útil del recubrimiento en servicio antes de presentar delaminación por el nivel de tensiones inducido a partir de los cambios de temperatura. Los resultados por DRX confirman la formación de una YSZ cúbica tetragonal, típicamente obtenida a partir de una composición de 8%mol. Y_2O_3 , la cual dentro de las fases que exhibe la circonia ZrO_2 es la fase que presenta mayor tenacidad ante la aplicación de esfuerzos por los mecanismos explicados en la sección 2.5.2.

La indexación de los difractogramas fue posible a partir de la composición química obtenida por XPS el cual confirmó que la estequiometría de la YSZ es invariante ante el depósito a ángulo oblicuo y diferentes valores de (n). Estos datos permitieron establecer que el mecanismo predominante en el transporte de calor en los recubrimientos obtenidos, no es un producto del cambio en composición de la YSZ, puesto que al permanecer esta aproximadamente constante, las vacancias de oxígeno generadas por la sustitución de iones de Zr^{4+} por iones Y^{3+} , al interior de la celda unidad de la circonia y que actúan como

centros de dispersión de los portadores de calor se conservarían en la YSZ para todas las muestras obtenidas. Esto permite proponer, en el apartado de medidas de conductividad térmica (sección 8.8), que el calor es transferido a través del recubrimiento por conducción.

En ese sentido, las imágenes por AFM se corresponden con las obtenidas por SEM confirmando el patrón de crecimiento en zig-zag y su cambio en el comportamiento para $n \geq 10$, evidenciando un refinamiento del ancho de las columnas y la formación de nanoporos de tipo intercolumnar a lo largo del espesor del recubrimiento. Con esta información, en conjunto con el estudio detallado desarrollado mediante TEM, HRTEM y SAED, en la zona correspondiente al cambio de orientación de crecimiento, evidencian el cambio en la dirección de los planos cristalográficos causados por el cambio de la posición del sustrato con respecto al flujo de material evaporado durante el proceso de crecimiento del recubrimiento.

En la figura 8.20 se presenta un flujo térmico incidente paralelo a las columnas crecidas de un recubrimiento de YSZ depositado, con una dirección normal al flujo de material evaporado con respecto a la superficie del sustrato. En contraste, la figura 8.20 son representaciones de recubrimientos a $n < 10$, indicando que cuando los recubrimientos son depositados bajo un ángulo oblicuo, se forma una microestructura zig-zag, creando interfaces cristalográficas inclinadas como se pudo observar en la sección de TEM. Esto genera que el camino libre medio del fonón disminuya debido a la interacción de la trayectoria del flujo térmico con estas interfaces, trayendo como consecuencia la disminución de la conductividad térmica del recubrimiento. Ahora bien, a $n \geq 10$, la estructura zig-zag se traslada al interior de las columnas, las cuales crecen prácticamente sin presentar inclinación, pero tomando lugar un refinamiento del diámetro columnar así como la formación de nano-poros intercolumnares contribuyendo a una mayor dispersión del fonón.

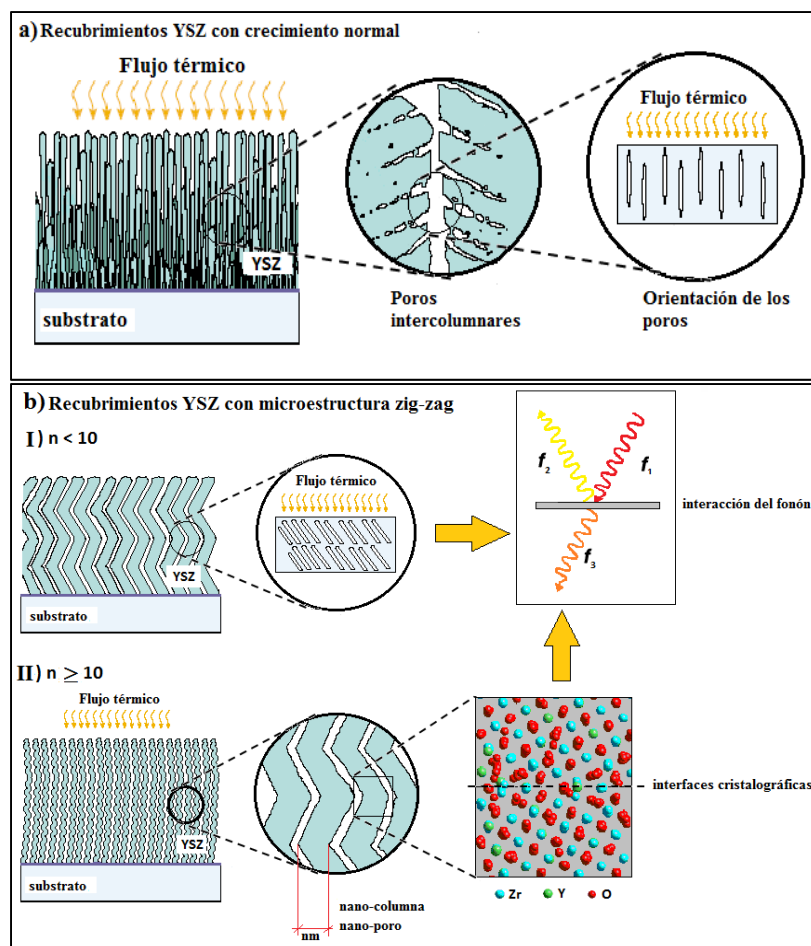


Figura 8. 20. Ilustración esquemática de (a) microestructura y porosidad de recubrimientos PVD con crecimiento normal al sustrato y (b) influencia de la microestructura “zig-zag” sobre la conductividad térmica del recubrimiento de YSZ.

Finalmente, se presenta un incremento en la conductividad térmica para $n = 70$ el cual se propone que pueda estar relacionado con que el espesor total del recubrimiento para todos los valores de n permanece aproximadamente constante (cerca a $3.5 \mu\text{m}$). Por esta razón, el tiempo entre repeticiones es bastante corto (2 minutos y 15 segundos) generando que las columnas no alcanzan a asimilar la inclinación como un todo, evitando la formación de interfaces además de disminuir la cantidad de poros intercolumnares por unidad de área superficial, y por lo tanto, el camino libre medio de fonones en ausencia de estos centros de dispersión, comienza a aumentar nuevamente, mejorando la conductividad térmica del material.

El presente trabajo doctoral pretendió dar mayores luces en cuanto al comportamiento de materiales en el rango micro-nanométrico así como en los mecanismos que gobiernan la conductividad térmica en un óxido cerámico como la YSZ. Mediante la búsqueda de un método por medio del cual se incrementara el potencial aislante del material, fue seleccionada la modificación de la microestructura de crecimiento del recubrimiento, asumiendo el reto tecnológico de proponer un nuevo dispositivo mecánico adaptable al proceso convencional magnetron sputtering existente, que permitiese generar este tipo de modificaciones *in situ*. Basados en estudios previos llevados a cabo al interior del Grupo de Películas Delgadas (GPD) sobre la obtención y caracterización de la YSZ, fue posible ahondar en una propuesta que se aproxima a explicar el comportamiento exhibido en cuanto al valor de conductividad térmica de los recubrimiento obtenidos. Esto abre las posibilidades de investigaciones futuras en este campo, una vez fue alcanzado el objetivo propuesto de incrementar el potencial aislante de la YSZ en forma de recubrimiento a través de la modificación de la microestructura de crecimiento columnar, introduciendo la variante de procesamiento de depósito en ángulo oblicuo.

Referencias

- [1] Nefedov V.I., Gati D., Dzhurinskii, B.F., Sergushin N.P., Salyn Y.V. Journal: Zh. Neorg. Khimii 20, 2307 (1975)
- [2] Xie Y., Sherwood P.M.A. Journal: Surf. Sci. Spectra 1, 192 (1992)
- [3] Xie Y., Sherwood P.M.A. Journal: Surf. Sci. Spectra 1, 198 (1992)
- [4] Majumdar D., Chatterjee D. Journal: J. Appl. Phys. 70, 988 (1991)
- [5] Uwamino Y., Ishizuka Y., Yamatera H. Journal: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 34, 69 (1984)
- [6] Reichl R., Gaukler K.H. Journal: Appl. Surf. Sci. 26, 196 (1986)
- [7]. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 11, 666 (1974).
- [8]. A. M. Mansanares, A. C. Bento, H. Vargas, and N. F. Leite, Phys. Rev. B 42, 4477 (1995).
- [9]. M. CaberoPiris; Thesis: “*Structural and transport characterization of ultra thin films of ionic conductors*”, pp:4 Madrid, june 2012.
- [10] G. González de la Cruz, Yu. G. Gurevich, G. N. Logvinov, and N. Muñoz Aguirre, Superficies Vacío 10, 40 (2000).. A. M.
- [11]. C. Amaya, J. C. Caicedo, J. M. Yáñez-Limón, R. A. Vargas, G. Zambrano, M. E. Gómez, and P. Prieto, Mater. Chem. Phys. 136, 917.
- [12] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, and S. R. Phillpot, J. Appl. Phys. 93, 793 (2003).
- [13]. D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Keblinski, W. P. King, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, S. R. Phillpot, E. Pop, and L. Shi, Appl. Phys. Rev. 1, 011305 (2014).

Capítulo 9

CONCLUSIONES

Las conclusiones centrales de este trabajo de investigación se resumen en:

La deposición en ángulo oblicuo es una potente técnica para modificar la microestructura de recubrimientos PVD depositados mediante pulverización catódica a escala micro y nanométrica. Fue posible probar la funcionalidad del dispositivo construido para el depósito en ángulo oblicuo con un buen control *in situ* de la dirección de crecimiento del recubrimiento.

Para valores bajos de repetición ($n < 10$), la estructura zig-zag de los recubrimientos de YSZ puede ser repetida sin presentar modificaciones. Sin embargo, cuando (n) se incrementa de 10 a 70, la estructura columnar bien alineada con microestructura zig-zag presenta un refinamiento en el diámetro de las columnas, en el rango nanométrico, crecen perpendicularmente a la superficie del sustrato, cambiando la orientación de la porosidad en el recubrimiento.

De los análisis de XRD y TEM, se pudo establecer que los cambios de simetría producidos por el cambio de la posición del plano del sustrato de α_1 a α_2 mejoran las propiedades de aislamiento térmico. De hecho los estudios de conductividad térmica permitieron establecer que el valor de κ es fuertemente influenciado por la microestructura zig-zag del recubrimiento PVD, con una disminución de la conductividad térmica en un orden de magnitud, cuando las columnas cambian de un crecimiento con orientación normal con respecto a la superficie del sustrato ($\alpha = 0$), a una microestructura zig-zag con un patrón con $n = 50$ repeticiones.

Estos resultados muestran el potencial de depositar recubrimientos de YSZ a ángulo oblicuo como un efectivo método para mejorar la propiedad de aislamiento térmico en este tipo de material.

Capítulo 10

PRODUCTOS DE NUEVO CONOCIMIENTO

10.1 Ponencias

V International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum

Chiapas, México, Septiembre de 2012

"Thermal transport properties of ysz thin films deposited by magnetron sputtering method"

XXIV International Materials Research Congress 2015

Cancún, México, Agosto de 2015.

"Thermal cyclic response of [Al₂O₃/8YSZ]_n multilayered coatings deposited on AISI 304 stainless Steel"

XXV International Materials Research Congress 2016

Cancún, México, Agosto de 2016.

"Thermal conductivity of ysz thin films with zig-zag microstructure obtained in oblique angle deposition by r.f magnetron sputtering"

10.2 Publicaciones.

A non-destructive method for determination of thermal conductivity of YSZ coatings deposited on Si substrates

C. Amaya, J.C. Caicedo, J.M. Yáñez-Limón, R.A. Vargas, G. Zambrano, M.E. Gómez, P.Prieto.

Materials Chemistry and Physics, Volume 136, August 09 (2012), Pages 917-924

Propiedades Tribológicas de Multicapas Nanoestructuradas de Al₂O₃/YSZ depositadas sobre acero AISI 304 y H13

D. C. Santos, K. J. Quintana, N. A. de Sánchez, **C. Amaya**, M. E. Gómez y G. Zambrano
Revista Colombiana de Física, vol. 46, No. 1 de 2014

Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films with a zigzag microstructure

C. Amaya, J. J. Prías-Barragán, W. Aperador, M. A. Hernández-Landaverde, M. Ramírez-Cardona, J. C. Caicedo, L. A. Rodríguez, E. Snoeck, M. E. Gómez, and G. Zambrano
Journal of applied physics 121, 245110-1 – 245110-9, (2017)

10.3 Participación en tesis y trabajos de grado.

Universidad del Valle – Trabajo de Pregrado en Ingeniería de Materiales, 2014.

“Comportamiento de Recubrimientos Nanoestructurados de [8YSZ/ α -Al₂O₃]_n Frente a la Oxidación Térmica Cíclica y Corrosión-Erosión”

Investigador asociado

Universidad del Valle – Tesis de Maestría en Ingeniería con énfasis en Materiales, 2015.

“Estudio del Comportamiento Frente a la corrosión a altas temperaturas de multicapas nanoestructuradas de 8YSZ/ α -Al₂O₃ depositadas sobre acero por sputtering”

Investigador asociado

10.4 Patente de Invención. Co-patent 14-185631

El diseño y construcción del dispositivo con el cual se lograron obtener los recubrimientos con una microestructura de crecimiento a ángulo oblicuo. Fue apoyado por la Universidad del Valle a través de Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) y tras un largo proceso la Superintendencia de Industria y Comercio, mediante escrito con radicado número 14-185631-00000-0000, resuelve otorgar PATENTE DE INVENCION a la creación titulada “DISPOSITIVO PARA DEPÓSITO EN ANGULO OBLICUO DE MATERIALES A ESCALA NANO Y MICROMETRICA MEDIANTE TECNICAS PVD.”, con clasificación IPC: C23C 14/5. A continuación se presenta el certificado mediante el cual la Superintendencia otorga la patente de invención.



REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No:22000
Por la cual se otorga una patente de invención
CERTIFICADO

Rad N° 14-185631

EL DIRECTOR DE NUEVAS CREACIONES (C)
en ejercicio de sus facultades legales, en especial de las conferidas en el numeral 5° del artículo 20 del Decreto 4886 de 2011, y

CONSIDERANDO:

PRIMERO: Que mediante escrito radicado en esta Superintendencia el día 25 de agosto de 2014 con el N° 14-185631-00000-0000, la Universidad del Valle, presentó la solicitud de patente de invención titulada "DISPOSITIVO PARA DEPOSITO EN ANGULO OBLICUO DE MATERIALES A ESCALA NANO Y MICROMETRICA MEDIANTE TECNICAS PVD."

SEGUNDO: Que el extracto de esta solicitud fue publicado en la Gaceta de la Propiedad Industrial N° 714 del 12 de diciembre de 2014, sin que se hubieran presentado oposiciones por parte de terceros.

TERCERO: Que realizado el examen de fondo mediante Oficio N° 15302, notificado por fijación en lista el 22 de diciembre de 2015, se requirió a la solicitante en los términos del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina para que presentara respuesta a las observaciones de carácter técnico, relacionadas con la patentabilidad o cumplimiento de los requisitos establecidos por esta Decisión para la concesión de la patente.

CUARTO: Que la solicitante mediante escrito radicado bajo el N° 14-185631-00007-0000 del 18 de marzo de 2016, respondió oportunamente el requerimiento formulado y presentó nueva(s) reivindicación(es) 1 a 10 que reemplaza(n) las originalmente presentadas, atendiendo de esta manera las observaciones efectuadas en el examen de fondo. Se aceptó el nuevo capítulo reivindicatorio presentado, comoquiera que se ajusta a las prescripciones contenidas en el artículo 34 de la Decisión 486.

QUINTO: Que en virtud de lo dispuesto en el artículo 14 de la Decisión 486 expedida por la Comisión de la Comunidad Andina: "Los países miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."

SEXTO: Que en el presente caso las reivindicaciones 1 a 10 cumplen los requisitos indicados en el considerando anterior y, en consecuencia, este Despacho encuentra procedente conceder para las mismas la patente solicitada.

RESUELVE:

ARTÍCULO PRIMERO: Otorgar patente de invención para la creación titulada:

"DISPOSITIVO PARA DEPÓSITO EN ANGULO OBLICUO DE MATERIALES A ESCALA NANO Y MICROMETRICA MEDIANTE TECNICAS PVD."

Clasificación IPC: C23C 14/56.

Reivindicación(es): 1 a 10 incluida(s) en el radicado bajo el N° 14-185631-00007-0000.



REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN No:22000
Por la cual se otorga una patente de invención
CERTIFICADO

Rad N° 14-185631

páginas 35 y 36.

Titular(es): UNIVERSIDAD DEL VALLE.

Domicilio(s): Cali, Valle del Cauca, Colombia.

Inventor(es): Gustavo Adolfo Zambrano Romero, María Elena Gómez de Prieto, Pedro Prieto Pulido, Julio Cesar Caicedo Angulo y Cesar Andrés Amaya Hoyos.

Vigente desde: 25 de agosto de 2014 Hasta: 25 de agosto de 2034.

ARTÍCULO SEGUNDO: La titular tendrá los derechos y las obligaciones establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y en las demás disposiciones legales vigentes sobre propiedad industrial, precisando que para mantener vigente la patente se deberá cancelar la tasa anual de mantenimiento, conforme lo dispone el artículo 80 de la referida norma comunitaria.

ARTÍCULO TERCERO: Notificar el contenido de la presente resolución a la Universidad del Valle, advirtiéndole(s) que contra ella(s) procede el recurso de apelación, ante el Superintendente Delegado para la Propiedad Industrial, del cual podrá hacer uso en el momento de la notificación o dentro de los diez (10) días hábiles siguientes a ella.

NOTIFIQUESE Y CÚMPLASE
Dada en Bogotá D.C., el 28 Abr 2016

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,

PABLO FELIPE ROBLEDO DEL CASTILLO

Doctor(a)
FELIPE EDUARDO FIGUEROA CARDOZO, felipefigueroac@yahoo.com.mx

Elaboró: Harold Snelhyder Vega Russi
Revisó: Rachid Ponce Vergel
Revisó: José Luis Salazar Lopez
Aprobó: José Luis Salazar Lopez

Capítulo 11

Perspectivas

Algunas perspectivas de trabajo a futuro derivadas de la presente tesis doctoral son las siguientes:

Llevar a cabo caracterizaciones de tipo electroquímico de los recubrimientos YSZ obtenidos, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS⁹) a alta temperatura ($\sim 1.200^{\circ}\text{C}$) para determinar la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión y conductancia electroquímica, con el fin de comparar sus resultados con recubrimientos de YSZ depositados convencionalmente ($\alpha = 0$).

Analizar la influencia del número de repeticiones (n) de este tipo de recubrimientos, sobre la degradación y resistencia a la delaminación, cuando son sometidos ciclos térmicos desde la temperatura ambiente (27°C) hasta temperaturas de $1.000 - 1.200^{\circ}\text{C}$.

Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, tribológicas y de adhesión, determinar mediante ensayos de nanoindentación, pin sobre disco y rayado, la influencia de la microestructura tipo zig-zag sobre el valor de dureza, módulo de elasticidad, coeficiente de fricción y adherencia de los recubrimientos de YSZ obtenidos a ángulo oblicuo.

Explorar la posibilidad de potenciar el dispositivo para depósito en ángulo oblicuo, con el fin de ampliar su versatilidad al poder depositar estructuras tipo zig-zag con un (n) conformado por capas de materiales diferentes, permitiendo combinar los efectos de los sistemas multicapas, con las posibilidades de poder obtener una microestructura “*a medida*” del recubrimiento a un espesor constante.

⁹ Del acrónimo en inglés: Electrochemical Impedance Spectroscopy