



**CENTRO DE INVESTIGACION
EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.
POSGRADO**

**Películas delgadas de circonia estabilizada con
itria depositadas mediante erosión catódica.**

T E S I S

**Que para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A

DANIEL RICARDO ORTIZ PALACIOS

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. HILDA ESPERANZA ESPARZA PONCE

Chihuahua, Chih. México

Agosto 2009

Agradecimientos a:

- Centro de Investigación en Materiales Avanzados
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
- Dra. Hilda Esperanza Esparza Ponce
- M.C. Enrique Torres Moya
- Ing. Luis de la Torre Sáenz
- M.C. Oscar Omar Solís Canto
- Ing. Wilber Antúnez Flores
- Ing. Carlos Ornelas Gutiérrez
- Catedráticos del CIMAV

Índice

I. Introducción	11
HIPÓTESIS	12
OBJETIVO PRINCIPAL	12
OBJETIVOS PARTICULARES	12
II. Marco teórico.	13
II.1. Propiedades de la circonia	13
II.2. Estructura cristalina del óxido de circonio	13
II.2.a. Fase monoclinica	14
II.2.b. Fase tetragonal	14
II.2.c. Fase cúbica	15
II.3. Transformaciones de fase de la circonia	16
II.3.1 Monoclínico $\leftarrow \rightarrow$ Tetragonal (m $\leftarrow \rightarrow$ t)	16
II.3.2 Tetragonal $\leftarrow \rightarrow$ Cúbica (t $\leftarrow \rightarrow$ c)	17
II.3.3. Estabilización	18
II.4. Sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	19
II.4.1. Diagrama de fases	20
II.4.2. Cristales de óxido de circonio parcialmente estabilizado (PSZ)	21
II.4.3. Cristales de óxido de circonio tetragonales (TZP)	21
II.4.4. Cristales de óxido de circonio completamente estabilizado (FSZ)	22
II.5. Difusión en el sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	22
II.6. Técnicas de crecimiento de películas delgadas	22
II.6.1 Erosión catódica	23
II.6.1.1 Aplicaciones tecnológicas de la erosión catódica	23
III. Metodología experimental	24
III.1. Crecimiento de películas mediante Erosión Catódica	25
III.2. Difracción de rayos X	27
III.2.1 Determinación de esfuerzos	27
III.2.2 Tensión	27

III.3. Espectroscopía Ultra Violeta-Visible	28
III.4. Microscopía de Fuerza Atómica	30
III.5. Determinación de espesor mediante reflectancia	30
IV. Resultados y Discusión	31
IV.1 Efecto de la temperatura en la deposición de películas Delgadas	31
IV.1.1 Efecto de la temperatura en las fases cristalográficas	31
IV.1.2. Efecto de la temperatura en el tamaño de cristal	33
IV.1.3. Efecto de la temperatura en el esfuerzo	35
IV.1.4. Efecto de la temperatura en el espesor de la película	37
IV.1.5. Efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas	39
IV.2. Efecto de la potencia en la deposición de películas delgadas	41
IV.2.1. Efecto de la potencia en las fases cristalográficas	41
IV.2.2. Efecto de la potencia en el tamaño de cristal	43
IV.2.3. Efecto de la potencia en el esfuerzo	45
IV.2.4. Efecto de la potencia en el espesor de la película	46
IV.2.5. Efecto de la potencia en la rugosidad de las películas	48
IV.3. Efecto del flujo de argón en la deposición de películas Delgadas	50
IV.3.1. Efecto del flujo de argón en las fases cristalográficas	50
IV.3.2. Efecto del flujo de argón en el tamaño de cristal	52
IV.3.3. Efecto del flujo de argón en el esfuerzo	53
IV.3.4. Efecto del flujo en el espesor	55
IV.3.5. Efecto del flujo en la rugosidad de las películas	56
IV.4. Condiciones óptimas para la deposición de películas delgadas	57
IV.4.1. Efecto de la temperatura para condiciones óptimas en las fases cristalográficas	57
IV.4.2. Efecto de la temperatura con condiciones optimizadas sobre el tamaño de cristal	59
IV.4.3. Efecto de la temperatura con condiciones optimizadas en el esfuerzo	61

IV.4.4. Efecto de la temperatura con condiciones optimizadas en el espesor de las películas	62
IV.4.5. Efecto de la temperatura en condiciones óptimas en la rugosidad de las películas	64
IV.5. Efecto de las variables de proceso en el cálculo de energía de banda prohibida.	66
IV.5.1. Temperatura	66
IV.5.2. Potencia	66
IV.5.3. Flujo	67
IV.5.4. Condiciones optimizadas con variación de temperatura	68
CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	71
ANEXO	75

Índice de figuras

Figura II.2.a. Estructura de la fase monoclinica	14
Figura II.2.b. Estructura de la fase tetragonal	14
Figura II.2.c. Estructura de la fase cúbica	15
Figura II.3.a. Transformaciones de fase de la circonia	16
Figura II.4.a Diagrama de fases del sistema binario ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , en la región de bajo contenido en Y ₂ O ₃	20
Figura III.1.a Diagrama de flujo general para la deposición de películas delgadas de circonia	26
Figura III.2.2.a. Definición de extensión	28
Figura IV.1.1.a. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio	31
Figura IV.1.1.b. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio	32
Figura IV.1.2.a. Gráfico de efecto de la temperatura en el tamaño de cristal para la reflexión (111)	33
Figura IV.1.2.b. Gráfico de efecto de la temperatura en el tamaño de cristal para la reflexión (101)	34
Figura IV.1.3.a. Gráfico de efecto de la temperatura en el esfuerzo en la red para la reflexión (111)	35
Figura IV.1.3.b. Gráfico de efecto de la temperatura en el esfuerzo en la red para la reflexión (101)	36
Figura IV.1.4.a. Gráfico de efecto de la temperatura en el espesor de las películas	37
Figura IV.1.4.b. Gráfico de efecto de la temperatura en el espesor de las películas	38
Figura IV.1.5.a. Gráfico de efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas	39
Figura IV.1.5.b. Gráfico de efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas	40

Figura IV.2.1.a. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio	41
Figura IV.2.1.b. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio	42
Figura IV.2.2.a. Gráfico del efecto de la potencia en tamaño de cristal en las películas	43
Figura IV.2.3.a. Gráfico del efecto de la potencia en el esfuerzo	45
Figura IV.2.4.a. Gráfico del efecto de la potencia en el espesor de las películas	46
Figura IV.2.4.b. Gráfico del efecto de la potencia en el espesor de las películas	47
Figura IV.2.5.a. Gráfico del efecto de la potencia en la rugosidad de las películas	48
Figura IV.2.5.b. Gráfico del efecto de la potencia en la rugosidad de las películas	49
Figura IV.3.1.a. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio	50
Figura IV.3.1.b. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio	51
Figura IV.3.2.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en el tamaño de cristal de las películas	52
Figura IV.3.3.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en el esfuerzo en la red de las películas	53
Figura IV.3.3.b. Gráfico del efecto del flujo de argón en el esfuerzo en la red de las películas	54
Figura IV.3.4.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en el espesor de las películas	55
Figura IV.3.5.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en la rugosidad de las películas	56
Figura IV.4.1.a. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio	57

Figura IV.4.1.b. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio	58
Figura IV.4.2.a. Gráfico del efecto de la temperatura en el tamaño de cristal de las películas	59
Figura IV.4.2.b. Gráfico del efecto de la temperatura en el tamaño de cristal de las películas	60
Figura IV.4.3.a. Gráfico del efecto de la temperatura en el esfuerzo en la red cristalina de las películas	61
Figura IV.4.4.a. Gráfico del efecto de la temperatura en el espesor de las películas	62
Figura IV.4.4.b. Gráfico del efecto de la temperatura en el espesor de las películas	63
Figura IV.4.5.a. Gráfico del efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas	64
Figura IV.4.5.b. Gráfico del efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas	65
Figura IV.5.1.a. Gráfico del efecto de la temperatura en la energía de banda prohibida de las películas	66
Figura IV.5.2.a. Gráfico del efecto de la potencia en la energía de banda prohibida de las películas	67
Figura IV.5.3.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en la energía de banda prohibida de las películas	67
Figura IV.5.4.a. Gráfico del efecto de la temperatura en la energía de banda prohibida de las películas	68

Índice de tablas

Tabla II.2.1. Posiciones atómicas y grupo espacial de las distintas fases del óxido de circonio	15
Tabla II.2.2. Rango de estabilidad, densidades, parámetros reticulares de las distintas fases del óxido de circonio	16

Resumen

Las películas de los óxidos de ZrO_2 - Y_2O_3 y ZrO_2 han sido aplicadas en recubrimientos para barreras térmicas, electrodos en ventanas inteligentes y celdas de combustible. El objetivo de este trabajo es encontrar condiciones óptimas para la deposición de películas delgadas de ZrO_2 - Y_2O_3 al 8 y 3% molar, variando el flujo, la temperatura, la potencia y el tipo de sustrato. Caracterizar morfológicamente las películas determinando su energía de banda prohibida a través de espectros de % de Transmitancia y encontrar la relación que tiene con la morfología del material y las fases que presenta. Las películas delgadas fueron depositadas usando un sistema de erosión catódica con magnetrón y fuente de radio frecuencia, el blanco usado fue un disco de ZrO_2 - Y_2O_3 al 8 y 3% molar. Los sustratos utilizados fueron de vidrio y silicio orientado (100) sujetos a un porta sustratos con rotación. Las películas depositadas sobre vidrio fueron caracterizadas utilizando un espectrómetro UV-Vis. La estructura cristalina fue determinada por difracción de rayos X. Finalmente, la morfología y el tamaño de partícula fue determinado usando el microscopio de fuerza atómica. Las películas depositadas al 8% sobre silicio y vidrio presentan fase cúbica con una orientación preferencial (111). De los datos de transmisión óptica fue calculada una energía prohibida entre 4.2 a 4.3 eV. Las películas depositadas al 3% presentaron una fase tetragonal con una orientación preferencial (101).

Abstract

The films of the oxides of ZrO_2 - Y_2O_3 and ZrO_2 have been applied to thermal barrier coatings, smart windows and electrodes in fuel cells. The aim of this work is to find optimal conditions for the deposition of thin films of ZrO_2 - Y_2O_3 and 3% to 8% molar, varying the flow, temperature, power and type of substrate. Morphologically characterize the film its energy band banned by % of transmittance spectra and find the relationship you have with the morphology of the material and phases it presents. The thin films were deposited using a system of sputtering with magnetron and a source of radio frequency, the target used was a disc of ZrO_2 - Y_2O_3 and 3% to 8% molar. The substrates used were glass and silicon oriented (100) fastened to a rotating substrate holder. The films deposited on glass were characterized using a UV-Vis spectrometer. The crystal structure was determined by X-ray diffraction. Finally, the morphology and particle size was determined using atomic force microscope. The films deposited at 8% on silicon and glass have a cubic phase with preferential orientation (111). Of optical data transmission was calculated from an energy forbidden 4.2 to 4.3 eV. The films deposited at 3% with a tetragonal phase with a preferential orientation (101).

I. Introducción

Las películas de los óxidos de ZrO_2 - Y_2O_3 y ZrO_2 son objeto de un gran número de investigaciones debido a su interés tecnológico fundado en las propiedades que este material posee. Se tienen varias aplicaciones en diferentes campos para este tipo de compuestos, tales como, fuentes alternativas de energía, corrosión, microelectrónica, lo cual requiere que el espesor de las películas sea del orden de nanómetros a micras. Hoy en día, el interés de su estudio es debido a sus propiedades mecánicas y a su energía de banda prohibida. Sin embargo, aún no se conocen en su totalidad la magnitud de las propiedades que estos óxidos son capaces de proporcionar y las condiciones adecuadas para su deposición como película delgada. El objetivo de este trabajo será encontrar las condiciones adecuadas para el crecimiento de películas delgadas, evaluando la influencia de la temperatura en el sustrato, la potencia aplicada al magnetron y el flujo de gas argón introducido en el sistema correlacionando la morfología, la energía de la banda prohibida y la fase que presenta el material, así como la relación que existe entre estas. Al optimizar las condiciones de trabajo con las propiedades obtenidas será posible el desarrollo de dispositivos como lo son sensores, celdas de combustible de óxido sólido entre otras aplicaciones como capas protectoras en herramientas metálicas de corte, recubrimientos aislantes en microelectrónica y en filtros ópticos, finalmente en capas resistentes a la corrosión.

HIPÓTESIS

Las películas de ZrO_2 - Y_2O_3 mantienen las fases presentes en el blanco, por lo que será posible obtener un material con concentración de 8% molar con fase cúbica en forma de película para su posible utilización como conductor iónico.

OBJETIVO PRINCIPAL

Optimizar las variables del proceso de erosión catódica para la deposición de películas delgadas de ZrO_2 - Y_2O_3 .

OBJETIVOS PARTICULARES

- Crecer películas delgadas de circonia estabilizada con itria a diferentes temperaturas, potencias, flujos y tipos de sustratos.
- Determinar la influencia de la temperatura del sustrato durante la deposición, así como el aumento de flujo y la potencia en la microestructura de las películas delgadas.
- Caracterización de películas delgadas mediante MEB, DRX, AFM y Espectrometría UV –Visible.
- Determinar la energía de banda prohibida de las películas a través del % de transmitancia.
- Correlacionar las fases con los parámetros de crecimiento.

II. Marco teórico.

En este capítulo se dará a conocer la naturaleza de la circonia, sus fases cristalinas, transiciones de fases y las estabilizaciones de estas, así como las propiedades que esta presenta, técnicas utilizadas para el crecimiento de películas delgadas y la descripción de la técnica utilizada para el desarrollo del presente trabajo.

II.1. Propiedades de la circonia

El óxido circonia estabilizada con itria es uno de los materiales que poseen óptimas características como lo son estabilidad química, alta constante dieléctrica, elevado punto de fusión, dureza, aislante térmico [2] para ser aplicado en sensores, celdas de combustible de óxido sólido, capas protectoras en herramientas metálicas de corte, recubrimientos aislantes en microelectrónica y en filtros ópticos [3], capas resistentes a la corrosión [4], esto es debido principalmente a su conductividad iónica [4] y propiedades mecánicas [1], por lo cual hoy en día sigue siendo objeto de innumerables investigaciones al respecto.

También posee otras propiedades como lo es un elevado índice de refracción y que en forma de película, es transparente [3].

Es bien sabido que la circonia es polimórfica y que principalmente presenta las fases monoclinica, tetragonal, cúbica y una estructura amorfa, la presencia de cada una de estas dependerá del método de preparación [5].

II.2. Estructura cristalina del óxido de circonio

Son tres las formas polimórficas que presenta este material en estado puro dependiendo de la temperatura a la que se encuentre, éstas fases son: monoclinica, tetragonal y cúbica.

II.2.a. Fase monoclinica

Es una fase estable a temperaturas por debajo de 1170°C. Posee una estructura cristalografica, en donde los cationes (Zr^{4+}) están situados en planos paralelos al (001) y separados por los planos de aniones (O^{2-}). Cada ión de zirconio está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano O_I , y tetraédricamente con los iones de oxígeno de un segundo plano O_{II} . El espesor de las capas es mayor cuando los iones de zirconio están separados por iones de oxígeno del plano O_I que cuando lo están de los iones de oxígeno del plano O_{II} .

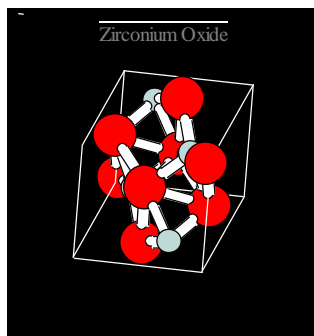


Figura II.2.a. Estructura de la fase monoclinica.

II.2.b. Fase tetragonal

Esta fase es estable para temperaturas comprendidas entre 1170°C y 2370°C. Posee una estructura donde cada ión Zr^{4+} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Ångstrom y los otros cuatro a una distancia de 2.065 Ångstrom.

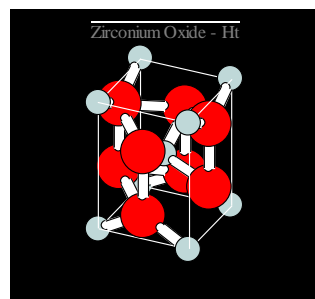


Figura II.2.b. Estructura de la fase tetragonal

II.2.c. Fase cúbica

Esta fase es estable desde una temperatura de 2370°C hasta la temperatura de fusión ~2680°C. tiene una estructura en donde cada ión Zr^{4+} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ión oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de zirconio, similar a una estructura tipo fluorita con los iones de zirconio formando una subred cúbica fcc y los iones de oxígeno formando una subred cúbica simple.

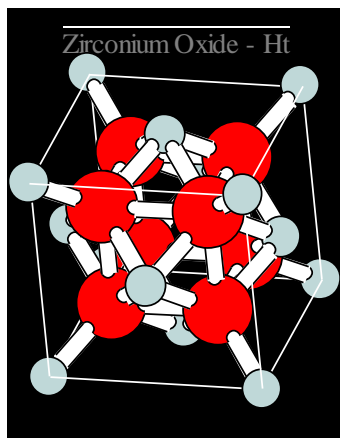


Figura II.2.c. Estructura de la fase cúbica

FASE	Posiciones atómicas				Grupo Espacial
	Átomo	X	y	z	
Cúbica	Zr	0	0	0	Fm-3m
	O	0.25	0.25	0.25	
Tetragonal	Zr	0	0	0	P4 ₂ /nmc
	O	0.25	0.25	0.204	
Monoclínica	Zr	0.2754	0.0395	0.2083	P2 ₁ /c
	O1	0.07	0.3317	0.3477	
	O2	0.4416	0.7569	0.4792	

Tabla II.2.1. Posiciones atómicas y grupo espacial de las distintas fases del óxido de zirconio.

FASE	Rango de estabilidad (°C)	Densidad (g/cm ³)	Parámetros Reticulares			
			a(A)	b(A)	c(A)	B(°)
Cúbica	2680-2730	5.83	5.117	5.117	5.117	90
Tetragonal	2730-1170	6.1	5.074	5.074	5.188	90
Monoclínica	Hasta 1170	6.09	5.151	5.203	5.316	99.19

Tabla II.2.2. Rango de estabilidad, densidades, parámetros reticulares de las distintas fases del óxido de circonio.

II.3. Transformaciones de fase de la circonia

Como se desprende del apartado anterior, las posibles transformaciones de fase que se dan en el óxido de circonio puro son las siguientes:



Figura II.3.a. Transformaciones de fase de la circonia

II.3.1 Monoclínico \leftrightarrow Tetragonal (m \leftrightarrow t)

Es sin duda la transformación de fase más importante de este material, ya que constituye la base para una mejora sustancial de las propiedades mecánicas (aumento de la resistencia a propagación de grietas). La transformación ocurre vía un proceso de cizalladura, adifusional y se da a velocidades próximas a la del sonido. Se conoce como transformación martensítica porque es similar a la que tienen lugar en el acero cuando al enfriar rápidamente se produce la martensita. Entre las características más importantes cabe destacar:

1. La dilatación térmica de la circonia en fase monoclinica es frecuentemente anisotrópica, de tal forma que el eje b presenta una expansión despreciable frente a la de los ejes a y c, cuya expansión es sustancial. El cambio abrupto en los parámetros reticulares hace que el material sufra un aumento de volumen (3-5%) al enfriarse desde la fase tetragonal a la monoclinica y una disminución de volumen en el sentido inverso a la transición, lo que se traduce en la aparición de fisuras en el material.
2. Presenta histéresis térmica en los ciclos de calentamiento y enfriamiento. La transformación directa ocurre a 1170°C, mientras que la inversa tiene lugar entre 850 y 1000°C.

Cuando la transformación tiene lugar en polvos de circonia, en donde no existen restricciones por parte de una matriz, la transición de fase se da libremente. Por el contrario, para un sólido cristalino en el que la matriz impone restricciones a la dilatación asociada a la transición, no se produce el cambio de fase a no ser que dichas restricciones sean eliminadas por algún agente externo, como puede ser un campo de altas tensiones, [6], concretamente en una mayor resistencia a la fractura, a la propagación de grietas. Cuando una grieta se propaga, el campo de tensiones presente en la punta de propagación hace que los grano tetragonales cercanos se transformen a monoclinicos y tanto el aumento de volumen como las tensiones de compresión, consecuencia de la transformación martensítica, se oponen a la propagación de dicha grieta: de ahí el nombre de transformación tenaz.

El uso de la transformación tenaz para la obtención de materiales cerámicos con propiedades mejoradas ha constituido un tema de gran interés en el mundo científico dada sus potenciales aplicaciones.

II.3.2 Tetragonal \leftrightarrow Cúbica (t \leftarrow \rightarrow c)

Es una transformación que se da a una temperatura de 2370°C mediante procesos difusionales, en donde uno de los ejes de la celda unitaria cúbica sufre

una dilatación. Esta transición de fase ha sido muy poco estudiada debido a las altas temperaturas a las que tiene lugar.

II.3.3. Estabilización

Una de las limitaciones del óxido de circonio como cerámico estructural avanzado, radica en la transformación espontánea de dicho material a fase monoclinica al pasar de la temperatura de fabricación a temperatura ambiente. Como ya se ha visto anteriormente, esto conlleva una expansión volumétrica asociada del 3-5% que produce fracturas catastróficas en el material. Este problema queda resuelto con el uso de determinados óxidos divalentes y trivalentes, que consiguen estabilizar la fase tetragonal y cúbica de la circonia en un amplio rango de temperaturas. La ventaja de añadir estos estabilizantes durante el proceso de fabricación es doble:

1. Previene la aparición de fisuras asociadas al enfriamiento de la muestra, ya que dificulta la transformación tetragonal-monoclinica y el cambio volumétrico asociado a dicho cambio.
2. Permite la fabricación de muestras que presentan cierta cantidad de fase tetragonal metaestable en un amplio rango de temperaturas, con el consiguiente aumento de la tenacidad que ello implica, al producirse la transformación ($t \leftarrow \rightarrow m$).

Son muy pocos los óxidos aptos como estabilizadores de las fases cúbica y tetragonal de la circonia; ya que son varios los requisitos que deben satisfacer estos óxidos para que exista una buena disolución de los mismos en la matriz cerámica. Los factores que debe satisfacer un metal para que éste pueda disolverse en otro, son tres las reglas básicas a cumplir por ambos metales [7]:

Factor del tamaño de grano: a medida que se incrementa la diferencia en el tamaño de los radios iónicos de ambas especies, disminuye la solubilidad del dopante en la matriz. Cuando la diferencia supera un cierto valor, se considera un factor desfavorable para que ambos compuestos formen una solución.

Factor Electroquímico: cuanto más electronegativo es uno de los elementos y más electropositivo es el otro, mayor es la posibilidad de que éstos formen un compuesto intermetálico en vez de una solución sólida.

Factor de efecto de valencia: en igualdad de condiciones, existe mayor probabilidad de que un metal de menor valencia se disuelva en otro de mayor valencia, que en sentido contrario.

No obstante, dada la compleja estructura de la circonia y sus altos números de coordinación, los anteriormente mencionados no son requisitos suficientes. Entre los compuestos que si son aptos, cabe destacar los óxidos de magnesio, de calcio, de itrio, de cería y de otras tierras raras. Este trabajo se centrará en el sistema $ZrO_2-Y_2O_3$, por ser el material de estudio.

II.4. Sistema $ZrO_2-Y_2O_3$

El material en estudio $ZrO_2-Y_2O_3$, es de gran interés debido a las excelentes propiedades que presenta principalmente en la fase tetragonal [8].

II.4.1. Diagrama de fases

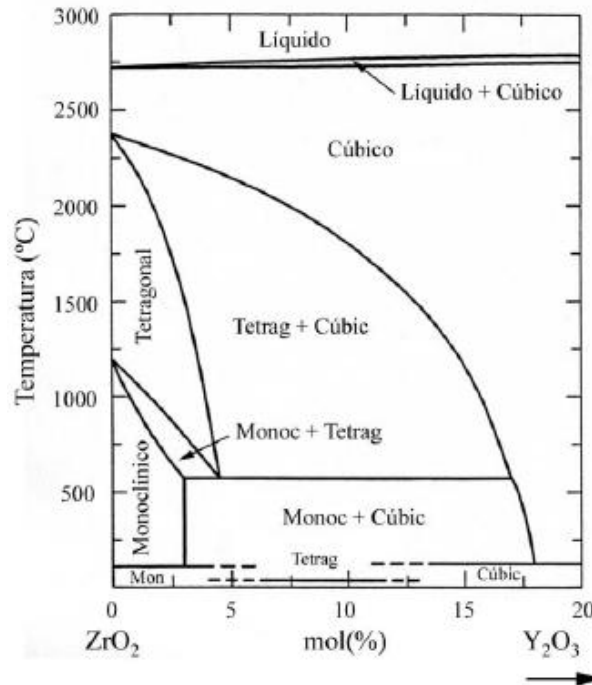


Figura II.4.a Diagrama de fases del sistema binario ZrO₂-Y₂O₃, en la región de bajo contenido en Y₂O₃.

Con concentraciones de itria en torno al 3 %mol, el material presenta distintas estructuras según la temperatura de trabajo. Para temperaturas elevadas se obtiene una zona en el diagrama de fases con el material en fase tetragonal transformable a monoclinico en el proceso de enfriamiento. Esta es la proporción idónea de itria, para obtener una máxima estabilización del sistema en fase tetragonal. Para valores intermedios de la temperatura existe una región de coexistencia de fase monoclinica y tetragonal, llegando a una región en fase monoclinica para cuando desciende la temperatura y la concentración.

Las fases presentes, las cantidades de dopantes, así como el tamaño de grano y su distribución, son factores que van a ejercer una gran influencia en las propiedades del material.

II.4.2. Cristales de óxido de circonio parcialmente estabilizado (PSZ)

El ZrO_2 parcialmente estabilizado se conoce por las iniciales PSZ (del término inglés Partially Stabilized Zirconia). Se obtiene cuando la cantidad de dopante no es suficiente para la estabilización completa de la fase cúbica. Consiste en una mezcla de fases tetragonal y/o cúbica o monoclinica. Las ventajas de este material son dobles. Por un lado, la existencia de otras fases disminuye el coeficiente de dilatación térmica asociado al cambio de volumen de la transformación tetragonal-monoclinica, con lo que se disminuye la posible degradación del material asociada a dicha transformación, y por el otro lado los precipitados en fase tetragonal aumentan la tenacidad del material [10].

II.4.3. Cristales de óxido de circonio tetragonales (TZP)

Estudios llevados a cabo por Lange [10] establecen una relación lineal entre la cantidad de precipitados retenidos en fase tetragonal y el aumento de la tenacidad de un material. De ahí que la obtención de circonia en fase completamente tetragonal (TZP, del inglés Tetragonal Zirconia "Polycrystals) supusiese un gran reto en la mejora de las propiedades mecánicas de este material. Rieth [11] y Gupta y col- [12] fueron los pioneros en la obtención de circonia dopada con itria completamente en fase tetragonal, para lo cual se añadieron algunos aditivos de tierras raras. Dichas cerámicas se caracterizan por ser densas, con tamaño de grano pequeño por su alta tenacidad, llegando a soportar tensiones de fracturas de 600-700 MPa., por lo que son de gran aplicación industrial como materiales resistentes al desgaste y a cortes. En el proceso de fabricación de dichos materiales, factores como las altas temperaturas de sinterización, los dopantes y el polvo de partida hacen que la inclusión de un pequeño porcentaje de fase cúbica sea muy difícil de controlar.

II.4.4. Cristales de óxido de circonio completamente estabilizado (FSZ)

Cuando la cantidad de dopante es suficiente (por encima de un 9% mol), se obtienen cerámicos con un 100% de fase cúbica (FSZ, de inglés Fully Stabilized Zirconia). La alta conductividad iónica, consecuencia del elevado número de vacantes de oxígeno que suponen las elevadas cantidades de dopantes, hace que entre sus aplicaciones más destacadas se encuentran: sensores de oxígeno, conductores electrónicos, celdas eléctricas, etc. También cabe destacar su extendido uso en joyería, ya que permite obtener monocristales de gran tamaño y perfección cristalina en una amplia gama de colores.

II.5. Difusión en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3

La circonia estabilizada con óxidos aliovalentes resulta ser un excelente conductor iónico. Esto es debido a la gran cantidad de vacantes de oxígenos introducidas por tales impurezas, de forma los átomos de oxígeno tienen una alta probabilidad de saltar entre nodos reticulares cercanos.

II.6. Técnicas de crecimiento de películas delgadas.

Existen varias técnicas para la fabricación de películas delgadas, como por ejemplo, Rociado Pirolítico, erosión catódica, Sol-Gel, Evaporación, Deposición por Láser Pulsado, etc.

Estas técnicas se clasifican principalmente en:

1. Deposición de Vapor Física incluyendo evaporación, revestimiento de ión y Erosión catódica.
2. Deposición de Vapor Química y Deposición de Vapor Química asistida por plasma.

En las técnicas físicas (PVD) se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada.

En las técnicas químicas (CVD) se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor) los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

II.6.1 Erosión catódica

Cuando un ión con alta velocidad golpea la superficie de un material, átomos de ese material son expulsados por un proceso de transferencia de momentum. Como con la evaporación, los átomos expulsados o moléculas pueden ser condensados sobre un sustrato para formar una capa superficial.

Esta remoción ocurre por una transferencia de momento entre los átomos expulsados y los átomos adyacentes a la superficie. El momento es transferido a esos átomos a través de una serie de colisiones de otros átomos y esos tuvieron que haber sido movidos a través de colisiones con el bombardeo de partículas. La erosión catódica basada en técnicas de deposición usa esos átomos expulsados como la fuente de material para el crecimiento. En los procesos de deposición basados en esto, la partícula energética es un ion que ha sido acelerado de un gas ionizado, o un plasma.

II.6.1.1 Aplicaciones tecnológicas de la erosión catódica

La erosión catódica es un proceso versátil. Casi todos los tipos de materiales pueden ser usados para generar un flujo de material para la deposición de películas. Desde metales puros y aleaciones, semiconductores hasta aislantes. Las condiciones de procesamiento, tales como la composición atmosférica y la densidad o la energía de crecimiento, pueden ser usadas para controlar la

estructura física y química de una película depositada. La habilidad para formar la erosión del blanco en diferentes geometrías, acoplado con la amplia distribución angular de la erosión del material al sustrato, permite para el recubrimiento de objetos con formas complejas. Finalmente porque ambos erosión catódica y plasma basados en reacciones químicas son base de los procesos de no equilibrio, deposición sobre películas con micro estructura única y/o composición química puede ser formada a bajas temperaturas. Esto es porque esas propiedades asociadas con la deposición mediante erosión catódica, esa erosión es empleada en un amplio rango de aplicaciones. Las técnicas de deposición basadas en Erosión catódica son usadas para el crecimiento de materiales electrónicos, ferromagnéticos, ferroeléctricos, superconductores, protectores, electro-ópticos y biocompatibles.

III. Metodología experimental

Los blancos de ZrO_2 con 3 y 8% molar de Y_2O_3 fueron producidos mediante molienda, prensado y sinterización a partir de polvos comerciales ZrO_2 - Y_2O_3 TOSOH (TZ-8Y con número de lote Z806625P y TZ-3Y con número de lote Z306673P). El tamaño óptimo fue de 1 pulgada de diámetro y 1/8 de espesor.

Los blancos fueron sometidos al siguiente proceso de molienda, prensado y sinterizado:

5 minutos tiempo de molienda, prensado a 2700 kg y sinterizado a 1400 °C.

III.1. Crecimiento de películas mediante Erosión Catódica

El blanco fue colocado en el sistema de erosión catódica modelo V3 de Intercovamex con magnetron y fuente de radio frecuencia, el blanco usado fue un disco de $ZrO_2-Y_2O_3$ 25.4mm. La cámara fue evacuada usando una mecánica para el vacío grueso y una bomba turbomolecular para el vacío fino; el gas argón de alta pureza (99.999%) fue introducido para la formación del plasma y para realizar la deposición. La presión base fue de aproximadamente 8×10^{-6} Torr y la de trabajo de 2.2×10^{-2} Torr. La potencia en el magnetron fue variada de 80 a 130 W y el flujo de gas argón fue variado de 10 a 40 sccm. Una serie de películas delgadas de $ZrO_2-Y_2O_3$ han sido preparadas *in-situ* a 25, 300, 400 y 500°C. Todas las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio este último orientado en la dirección (100). El tamaño aproximado del sustrato fue de 200 mm², estos fueron sujetos a un portasustratos, durante el proceso el portamuestras rotaba a una velocidad aproximada de 0.5 rpm. El tiempo de crecimiento fue de 30 minutos para las series de potencia y flujo, y 60 minutos para la de temperatura.

Las películas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos x, microscopia de fuerza atómica y espectroscopia de ultravioleta visible. En la Figura III.1.a. se muestra el diagrama de flujo general para la realización del trabajo.

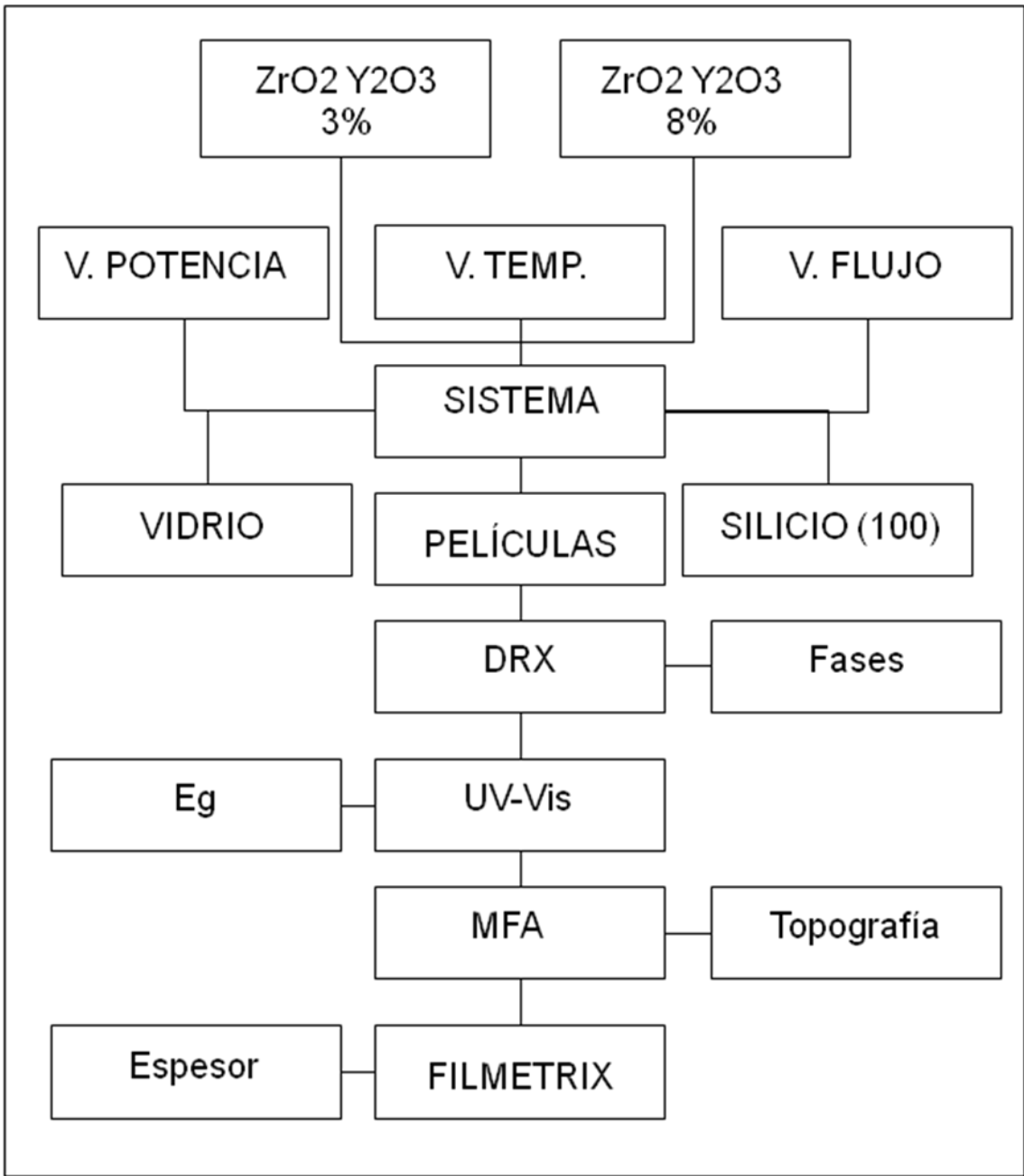


Figura III.1.a Diagrama de flujo general para la deposición de películas delgadas de circonia.

III.2. Difracción de rayos X

La estructura cristalina fue determinada por difracción de rayos X en una escala en el rango de $20 - 80^\circ$ (2θ). Difractómetro X'pert Pro Panalytical con radiación de $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54056\text{\AA}$ y 40kV, 30mA, de haz rasante. Las condiciones bajo las cuales se corrieron las pruebas fueron las siguientes: Tensión 40, Corriente 35, $\Omega = 1.5$, tiempo por paso = 10 seg/paso, máscara 20, slit de $\frac{1}{2}$, scatter slit 0.04 rad.

III.2.1 Determinación de esfuerzos

Para la determinación de esfuerzos se utilizó el software X'PERT DATA VIEWER, fue necesario realizar una calibración, se utilizó un estándar de Silicio (Silicio 604C) corriéndose bajo las mismas condiciones que las películas en el difractómetro, las cuales fueron mencionadas anteriormente, de lo cual se obtuvieron datos como el ancho medio de pico y posiciones de los picos, a partir de los datos del software, se realizó el ajuste para los datos de las muestras de interés y se calculó el esfuerzo y el tamaño de cristal en la reflexión 111 para la fase cúbica y 101 para la fase tetragonal. Este método es una opción en el cálculo de esfuerzos, hay otros de mayor confiabilidad, sin embargo este nos da valores muy cercanos a los ya reportados.

.

III.2.2 Tensión

Cuando son aplicadas fuerzas a cristales o cuando son formadas imperfecciones interiormente, entonces los átomos cambian sus posiciones relativas. Este cambio en las posiciones relativas es llamado tensión.

Las ideas básicas de tensión son las de extensión y cizalla. La primera es fácilmente de entender. Consideramos una varilla muy delgada de longitud l ,

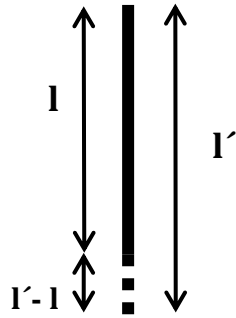


Figura III.2.2.a. Definición de extensión.

Dejamos que la varilla se estire entonces l' es la longitud en el estado tensionado. Entonces la extensión, e , es definida como (1):

$$e = \frac{(l' - l)}{l} \quad (1)$$

Entonces,

$$l' = l(1 + e) \quad (2)$$

Por lo tanto e es la razón de cambio en la longitud original. Este valor es positivo en tensión y negativo en compresión.

III.3. Espectroscopía Ultra Violeta-Visible

Las películas depositadas sobre vidrio fueron caracterizadas utilizando un espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda10 en longitudes de onda en un rango de 200 a 1100 nm con el fin de estudiar el espectro de absorción óptico y calcular la energía de la banda prohibida. Se utilizó una velocidad de barrido de 240 nm/min, con un intervalo de 1 nm.

En base a los espectros experimentales de % de transmitancia se puede calcular el valor del ancho de banda de energía prohibida E_g , en términos del coeficiente de absorción α y la energía de la radiación incidente.

La expresión para calcular el gap directo (2) en semiconductores con banda de valencia y conducción es:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Donde:

$h\nu$ es la energía del haz incidente la cual esta en eV

E_g es el valor del gap, el cual se calcula al graficar $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$

Posteriormente se ajusta a una línea recta el intervalo del borde de absorción y la intersección de esta línea recta con el eje da el valor de la energía del E_g .

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

ν es la frecuencia

h cte de planck = $4.13566733 \times 10^{-15}$ eV.s

c velocidad de la luz = 3×10^8 m/s

entonces:

$$\alpha^2 = \left(\log T * \frac{1240.75}{\lambda} \right)^2 \quad (5)$$

Donde α = coeficiente de absorción, T = %Transmitancia y λ = longitud de onda.

Esta es solo una de las metodologías para la determinación de E_g , no es la más exacta, pero se obtienen valores muy cercanos a los obtenidos con otros métodos.

III.4. Microscopía de Fuerza Atómica

La morfología y el tamaño de partícula fue determinado usando el microscopio de fuerza atómica. El microscopio utilizado es de Cabezal MultiMode SPM (Tapping, Contacto, STM) de la compañía Veeco Instruments, Inc., para un tamaño de muestras menor o igual a 15 mm en diámetro y menor o igual a 5 mm en espesor, con un escaner AS-12NM de rango lateral (X-Y) de 10 μm x 10 μm y vertical (Z) de 2.5 μm . Fue utilizado en modo Tapping, con una velocidad de barrido de 1.49 Hz. Los barridos se hicieron de 1x1 μm y de 5x5 μm para realizar el análisis morfológico.

III.5. Determinación de espesor mediante reflectancia.

La determinación del espesor de las películas fue realizada en un equipo FILMetrix HAMAMATSU L7893 SERIES, mediante reflectancia. Se utilizaron los estándares de silicio y SiO_2 , sobre silicio para la calibración del equipo, las mediciones se realizaron con la ayuda del software FILMeasure, posteriormente se midió el espesor de las películas.

IV. Resultados y Discusión.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo, así como su análisis y su discusión.

IV.1 Efecto de la temperatura en la deposición de películas delgadas

IV.1.1 Efecto de la temperatura en las fases cristalógicas, Circonia 8 % depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio.

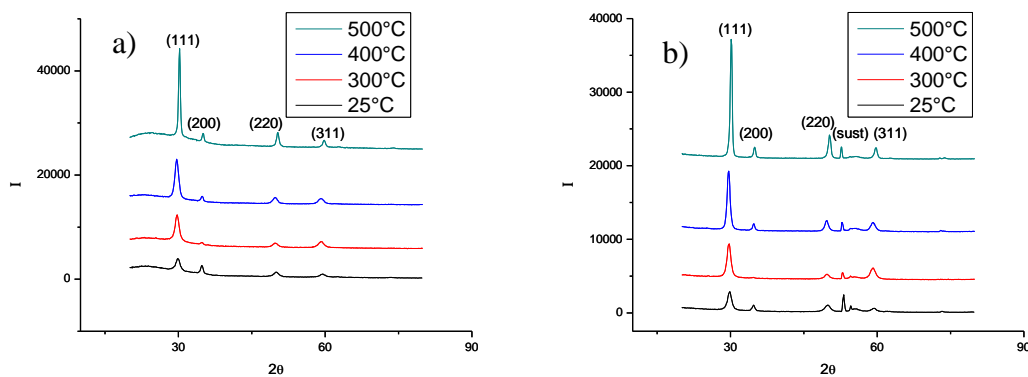


Figura IV.1.1.a. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio.

En la Figura IV.1.1.a. se observa el efecto de la temperatura en las fases cristalógicas, se puede ver que tanto en vidrio como en silicio, se presenta la fase cúbica, 25°C ficha(00-077-2115), 300 y 400°C ficha(00-077-2116) y 500°C ficha(00-082-1246) esto para el caso del silicio lo cual indica un aumento en los parámetros de red hasta los 400°C y luego una disminución en los 500°C, siendo estos cambios poco significativos puesto que oscilan de 0.05 a 0.07 Ångstrom, la ficha(00-077-2115) es para las cuatro temperaturas estudiadas en el caso del vidrio, la cual se mantiene en todo el intervalo de temperaturas estudiadas. Comparando el crecimiento de las películas en ambos sustratos podemos decir que en el sustrato de silicio se favorece la formación de la película a los 500 °C, temperaturas por debajo el espesor de las películas es similar en ambos sustratos, Debido a que el tamaño de los parámetros de red de la fase cúbica de la circonia y la fase cúbica del silicio son parecidos ($a=5.39$ para el Silicio cúbico y $a=5.14$ para

la circonia cúbica). Todas las películas corresponden al grupo espacial 225 Fm-3m.

Además se tuvo un aumento en las reflexiones, principalmente en el plano (111), debido a un fenómeno de textura, lo cual es provocado, por la afinidad que tiene la superficie del sustrato con la película y la energía libre alcanzada al aumentar la temperatura, donde los iones tienen mayor difusión y por lo tanto mejor distribución en la superficie favoreciendo el crecimiento en esa dirección.

Circonia 3 % depositadas sobre sustratos de vidrio y silicio.

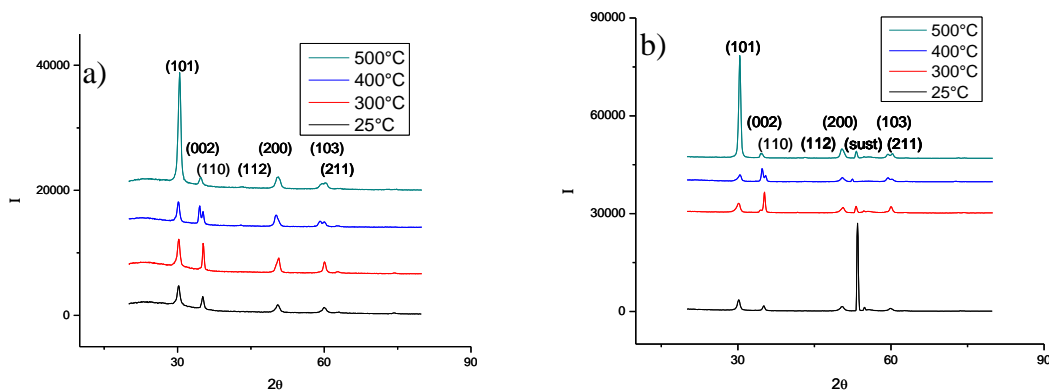


Figura IV.1.1.b. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio.

Para la composición de 3 % de itria se tiene una fase tetragonal, para 25°C ficha(00-082-1242), 300°C ficha(00-078-1808), 400 y 500°C ficha(00-083-0113) para el caso del silicio lo cual indica una disminución de los parámetros de red en 0.022 Ångstrom en el cambio más importante presente en los 400 y 500°C, las películas depositadas sobre vidrio se indexaron según las ficha(00-082-1242, 00-080-2187, 00-083-0113, 00-048-0224) para 25, 300, 400, 500°C respectivamente, lo que muestra una disminución hasta los 400°C de los parámetros de red, y un aumento del parámetro de red a los 500°C nuevamente, siendo estos cambios de 0.022 Ångstrom de igual manera en el mayor de los cambios, Figura IV.1.1.b., sin embargo a que a partir de los 400 °C se observa un desdoblamiento de los picos, característico también de la fase tetragonal, el aumento de la temperatura provoca

una disminución en los parámetros de red especialmente para 400 y 500°C motivo por el cual se da dicho desdoblamiento. Las películas corresponden al grupo espacial 137 P42/nmc.

En este caso, la temperatura provoca un aumento en las reflexiones, principalmente para el plano (101). Comparando el crecimiento de las películas en ambos sustratos podemos decir que en el sustrato de vidrio se favorece la formación de la película a los 500°C en la cual se ve una diferencia en espesores de 19 nm, siendo que a temperaturas inferiores podría decirse que el espesor es muy similar entre ambos sustratos.

IV.1.2. Efecto de la temperatura en el tamaño de cristal

Circonia 8% itria para el plano (111)

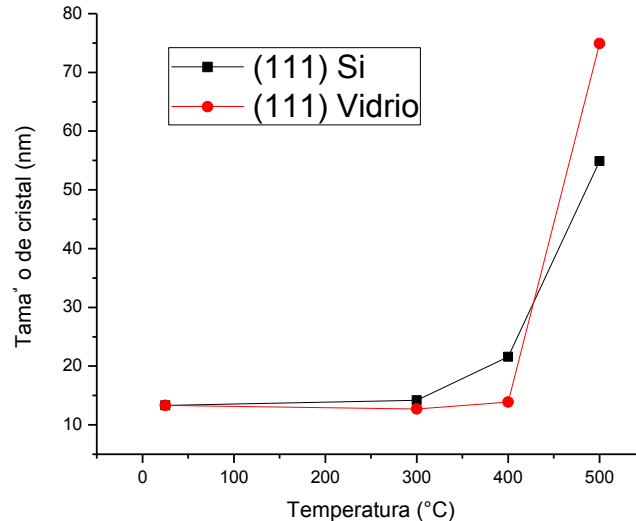


Figura IV.1.2.a. Gráfico de efecto de la temperatura en el tamaño de cristal para la reflexión (111).

En la Figura IV.1.2.a. se observa que el aumento en la temperatura de deposición provoca un incremento en el tamaño de cristal, tanto para las películas

depositadas en vidrio (13.3 a 74.9 nm) como en silicio(13.3 a 54.9 nm) de 25°C a 500°C, debido a la disminución en el ancho del pico mismo fenómeno por el cual se explica el aumento en las reflexiones, siendo de mayor tamaño los cristales en silicio hasta los 500 °C, temperatura a la cual el cristal en vidrio es de mayor tamaño.

Circonia 3% itria para el plano (101)

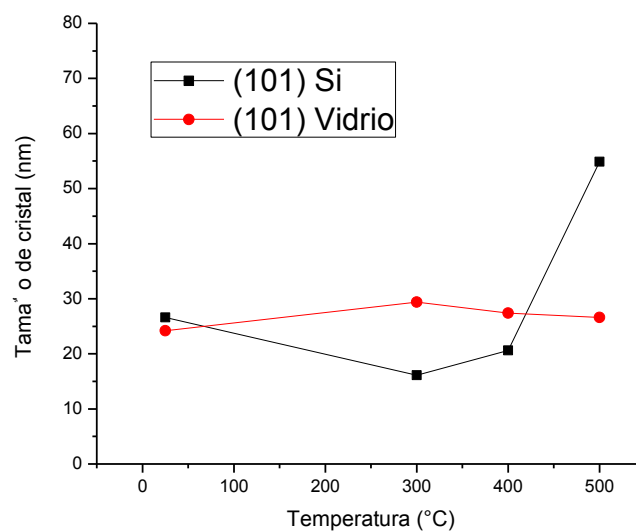


Figura IV.1.2.b. Gráfico de efecto de la temperatura en el tamaño de cristal para la reflexión (101).

En la Figura IV.1.2.b. se observa que en vidrio no hay un cambio significativo en el tamaño de cristal, los valores van de los 24.2 nm a los 29.4nm en el mayor de los cambios que corresponden a 25 y 300°C, por lo que tomando en cuenta el error en la medición se puede decir que se mantiene constante.

Para el caso del silicio el aumento de la temperatura provoca una disminución en el tamaño de cristal en los 300 °C de 26.6 a 16.1 nm, después se tiene un aumento a un poco más del doble del tamaño de cristal a 500°C de los 20.6 nm para 400°C y 54.9 nm para los 500°C, estos cambios son debidos al fenómeno de

textura, luego a los 500°C se tiene una relajación del sistema y aumenta el tamaño de cristal.

IV.1.3. Efecto de la temperatura en el esfuerzo

Circonia 8% itria

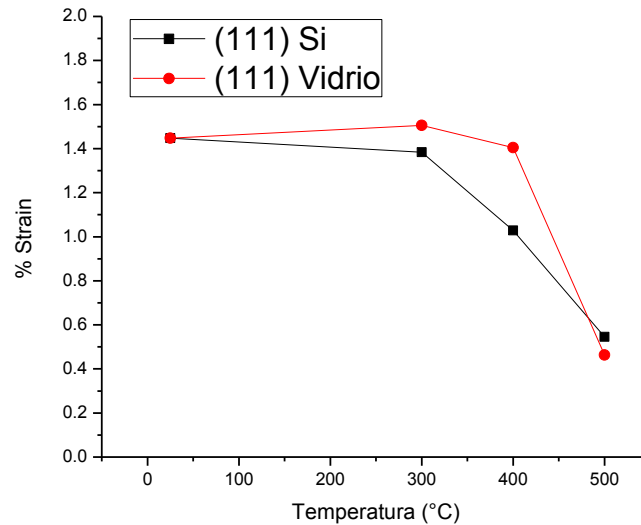


Figura IV.1.3.a. Gráfico de efecto de la temperatura en el esfuerzo en la red para la reflexión (111).

En la Figura IV.1.3.a. se ve el efecto de la temperatura en el esfuerzo, tanto para el silicio como para el vidrio se tiene una disminución de los esfuerzos, conforme aumenta la temperatura, puede ser debido a la pérdida de orden y estado de mínima energía del sistema. Lo cual podría ser debido a un mejor arreglo en la estructura cristalina debido a la energía libre del proceso. Sin embargo esta disminución es pequeña (0.7% para el silicio y 1.1% para el vidrio, en el mayor de los cambios).

Circonia 3% itria

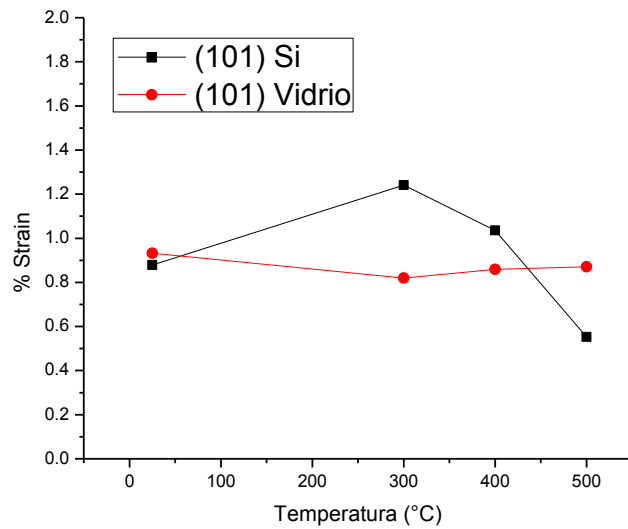


Figura IV.1.3.b. Gráfico de efecto de la temperatura en el esfuerzo en la red para la reflexión (101).

En la Figura IV.1.3.b. Para el caso del vidrio el aumento de la temperatura no provoca un cambio grande en los esfuerzos de la red (0.8% en el mayor de los cambios), sin embargo para el caso del silicio, los esfuerzos aumentan a los 300 °C (de 0.879% para 25°C a 1.241%), temperatura después de la cual comienzan a disminuir (1.035% para 400°C y 0.553% para 500°C), aún así estos cambios también pudieran ser despreciados por error en la medición.

IV.1.4. Efecto de la temperatura en el espesor de la película

Circonia 8% itria

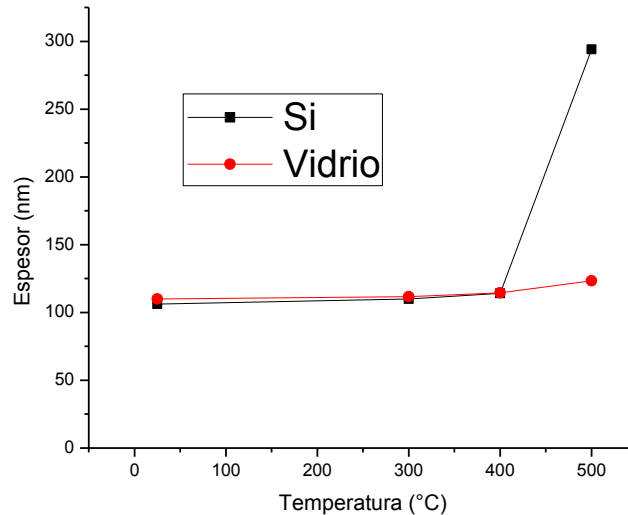


Figura IV.1.4.a. Gráfico de efecto de la temperatura en el espesor de las películas.

En la Figura IV.1.4.a. el efecto mostrado en ambos sustratos es que el aumento de la temperatura provoca un aumento en el espesor (de 106.26 a 294.075 nm para el sustrato de silicio para 25 y 500°C respectivamente y de 109.95 a 123.4nm para el de vidrio a las mismas temperaturas), a los 500°C el crecimiento de la película sobre el silicio es mucho mayor al del vidrio (160 nm), lo cual es debido a la energía libre del proceso y a la interacción con el sustrato lo que provoca que el crecimiento de la película depositada sobre silicio se favorezca.

Circonia 3% itria

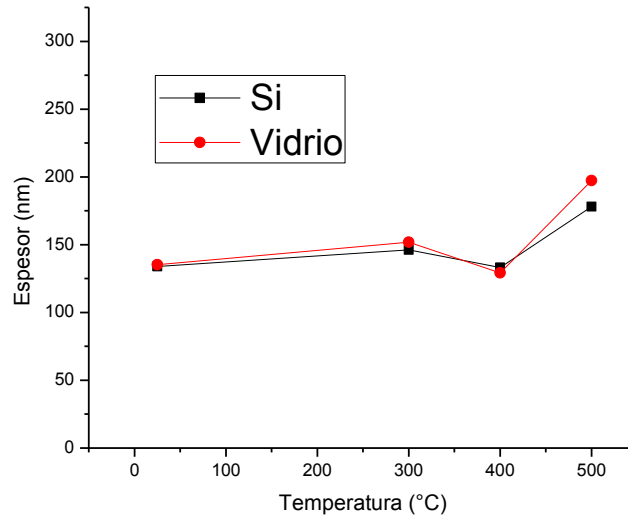


Figura IV.1.4.b. Gráfico de efecto de la temperatura en el espesor de las películas.

Para los diferentes sustratos el aumento en la temperatura provoca un aumento en el espesor de las películas hasta los 400°C (de 133.9, 146.2775, 133.2 y 178 nm para 25, 300, 400 y 500°C respectivamente en el sustrato de silicio y de 135.225, 151.825, 129.25 y 197.275 nm en vidrio a las mismas temperaturas), Figura IV.1.4.b. donde presenta una disminución del espesor, debido a que la energía libre del proceso no se favorece, sin embargo, a los 500°C se tiene un incremento en el espesor al minimizarse nuevamente la energía libre, la película depositada en vidrio es más gruesa a los 500°C (178 nm para el sustrato de silicio y 197.275 nm para el sustrato de vidrio), temperaturas por debajo los espesores son muy similares.

IV.1.5. Efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas

Circonia 8% itria

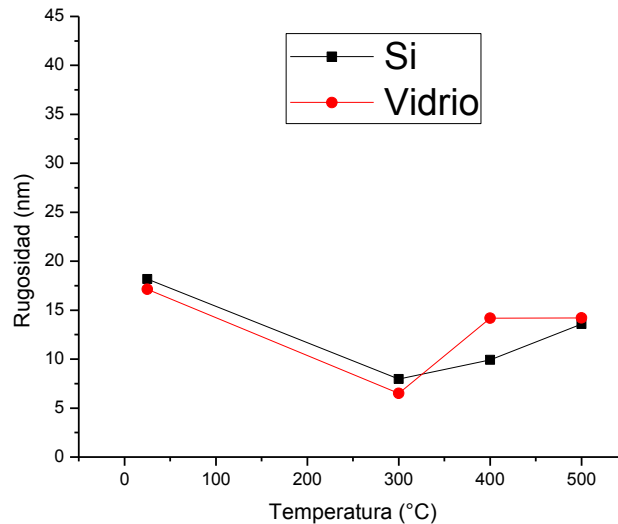


Figura IV.1.5.a. Gráfico de efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas.

En la Figura IV.1.5.a. se aprecia que el aumento en la temperatura provoca una disminución en la rugosidad de las películas, teniendo un crecimiento de modo capa en dos dimensiones (2D), (Frank-van der Merve, H-M), hasta los 300°C, temperatura a partir de la cual incrementa nuevamente la rugosidad, debido al tipo de crecimiento de las películas; por lo el cual podría ser en capas seguido de islas, Volmer Weber, así como a la interacción del sustrato con la película, donde al tener más energía los iones que llegan al sustrato, provocado por el efecto de la temperatura la difusión es mayor, y genera un mejor acomodo.

Circonia 3% itria

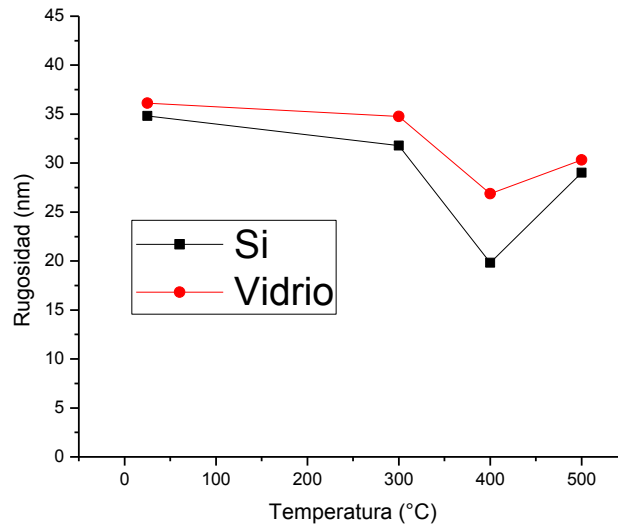


Figura IV.1.5.b. Gráfico de efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas.

En la Figura IV.1.5.b. vemos que el aumento en la temperatura provoca una disminución en la rugosidad de las películas hasta los 400°C temperatura a partir de la cual se tiene un aumento en la rugosidad debido al tipo de crecimiento en capas seguido de islas.

IV.2. Efecto de la potencia en la deposición de películas delgadas

IV.2.1. Efecto de la potencia en las fases cristalográficas

Circonia 8% itria

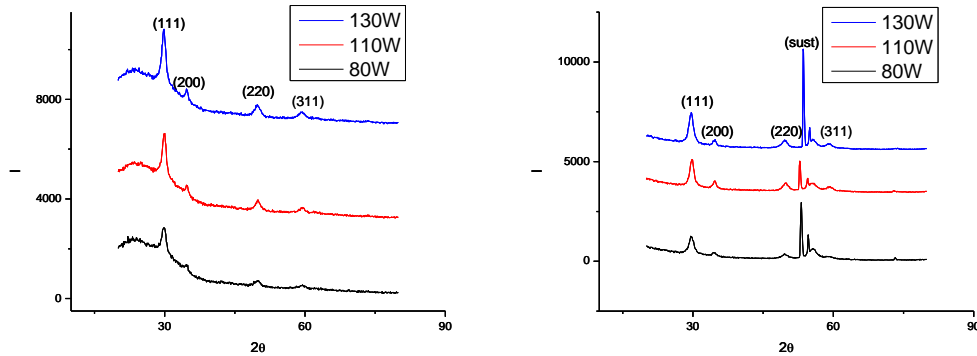


Figura IV.2.1.a. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio.

En la Figura IV.2.1.a. observamos que la fase que presentan las películas es cúbica acorde a la ficha (00-077-2116) a 80 W, ficha (00-077-2115) a 110 W y ficha (00-077-2116) a 130W para el caso del sustrato de silicio, sobre vidrio ficha (00-77-2115) para las tres potencias estudiadas. Comparando el crecimiento de las películas en ambos sustratos podemos decir que en el sustrato de silicio se favorece la formación de la película. Las películas corresponden al grupo espacial 225 Fm-3m.

Para las películas crecidas en vidrio y silicio el aumento en la potencia en la deposición provoca un aumento en todas las reflexiones, debido al incremento de la energía de los iones, lo cual da una energía libre óptima para el crecimiento especialmente en la dirección (111) , lo cual denominaríamos también como un fenómeno de textura.

Circonia 3% itria

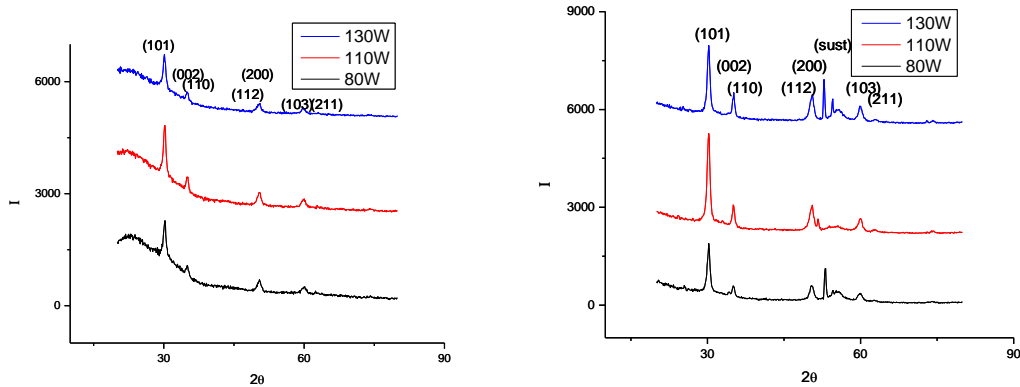


Figura IV.2.1.b. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio.

En la Figura IV.2.1.b. se observa que la fase que presentan las películas es tetragonal acorde a la ficha (00-048-0224). Comparando el crecimiento de las películas en ambos sustratos podemos decir que en el sustrato de silicio se favorece la formación de la película. Las películas corresponden al grupo espacial 137 P42/nmc.

Para las películas depositadas sobre ambos sustratos el aumento de la potencia en la deposición de las películas produce un incremento de todas las reflexiones hasta los 110 W, a partir de dicha potencia las reflexiones disminuyen, lo cual podría explicarse con el aumento excesivo de la energía de los iones lo cual no permite su deposición sobre el sustrato, sino que provoca también un desprendimiento de las moléculas que no tuvieron tiempo suficiente para difundir en el sustrato hacia moléculas con energía afín.

IV.2.2. Efecto de la potencia en el tamaño de cristal

Circonia 8% itria para el plano (111) y Circonia 3% itria (101)

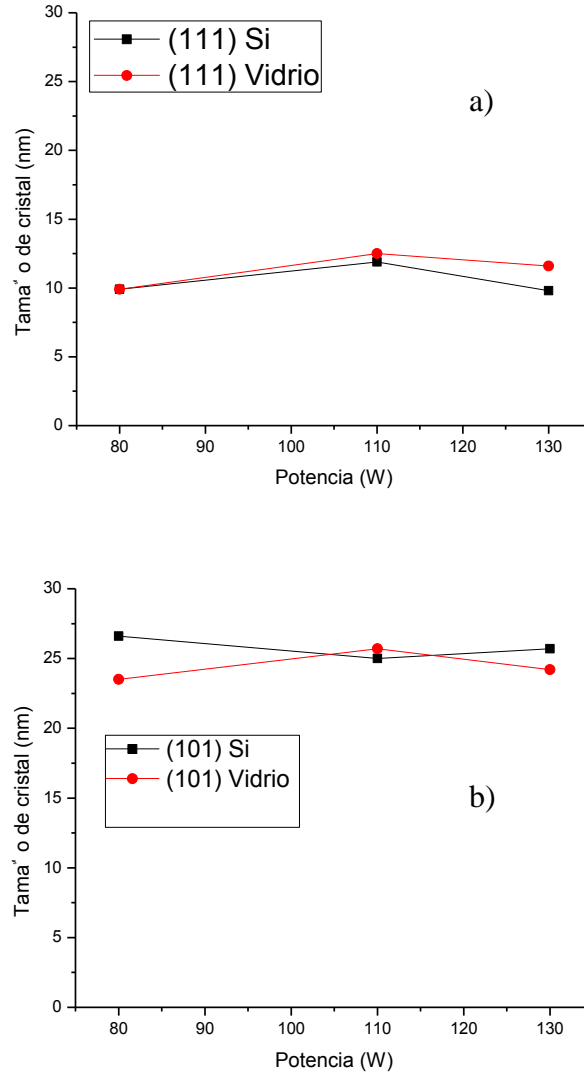


Figura IV.2.2.a. Gráfico del efecto de la potencia en tamaño de cristal en las películas, a) circonia 8% itria, b) circonia 3% itria.

En la Figura IV.2.2.a. para los distintos sustratos, el aumento en la potencia no provoca un cambio significativo en el tamaño del cristal. Teniendo tamaños de cristal para circonia 8% itria de 9,9 a 11,9 nm en su mayor cambio para las

potencias de 80 y 110 W respectivamente para el caso del silicio y de 9.9 a 12.5 para las mismas potencias. En el caso de circonia 3% itria van de 25 a 26.6 nm en su mayor diferencia correspondiendo a los 80 y 110W para el sustrato de silicio, en cambio, en el sustrato de vidrio los valores son de 23.5 a 25.7 nm en su mayor diferencia de igual manera para los 80 y 110 W de deposición.

Esto se debe a que la potencia contribuye principalmente a aumentar la cantidad de moléculas erosionadas y al parecer para este material no se tiene destrucción del mismo, únicamente se trasfiere del blanco a la película.

IV.2.3. Efecto de la potencia en el esfuerzo

Circonia 8 y 3% itria

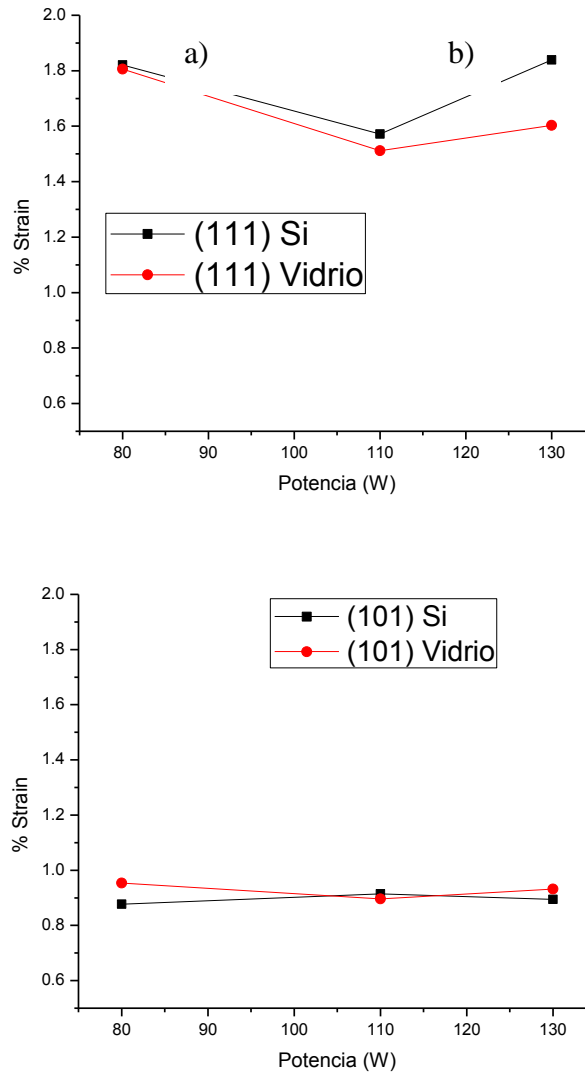


Figura IV.2.3.a. Gráfico del efecto de la potencia en el esfuerzo, a) circonia 8% itria, b) circonia 3% itria.

En la Figura IV.2.3.a. se observa el efecto de la potencia en el esfuerzo generado en la red, en ambos sustratos, con el aumento de la potencia no se tiene un cambio significativo (0.3% en el mayor de los casos), debido a que la energía libre

no es alterada de manera tal que con el aumento en la energía de los iones se vea modificada su interacción con el sustrato.

IV.2.4. Efecto de la potencia en el espesor de la película

Circonia 8% itria

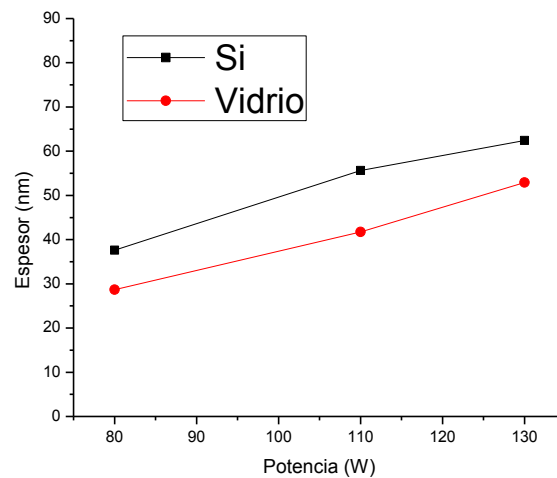


Figura IV.2.4.a. Gráfico del efecto de la potencia en el espesor de las películas.

Las películas delgadas con 8 % de itria crecidas en vidrio y en silicio, presentan un aumento lineal con el aumento de la potencia, como se puede apreciar en la Figura IV.2.4.a. (en las que presentan un espesor de 37.59 a 62.415 nm para el sustrato de silicio y 28.687 hasta 52.91 nm para el sustrato de vidrio, esto para las potencias de 80 y 130 W), debido a que el aumento en la potencia incrementa la energía de los iones y favorece la formación de los cristales en la superficie del sustrato.

Circonia 3% itria

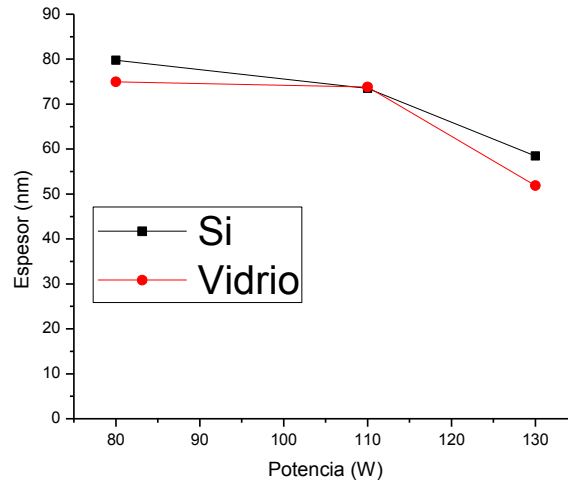


Figura IV.2.4.b. Gráfico del efecto de la potencia en el espesor de las películas.

En base a la Figura IV.2.4.b. para ambos sustratos, el aumento en la potencia provoca una disminución en el espesor. De acuerdo a los valores obtenidos de espesor en silicio para 80 watts se tiene aproximadamente 80 nm, mientras que para las mismas condiciones a la composición de 8 % se tienen valores de aproximadamente 38 nm, del análisis de datos la disminución de espesor puede ser atribuida a una capa muy gruesa con poca adherencia la cual es desprendida por los mismo iones con alta energía al aumentar la potencia.

IV.2.5. Efecto de la potencia en la rugosidad de las películas

Circonia 8% itria

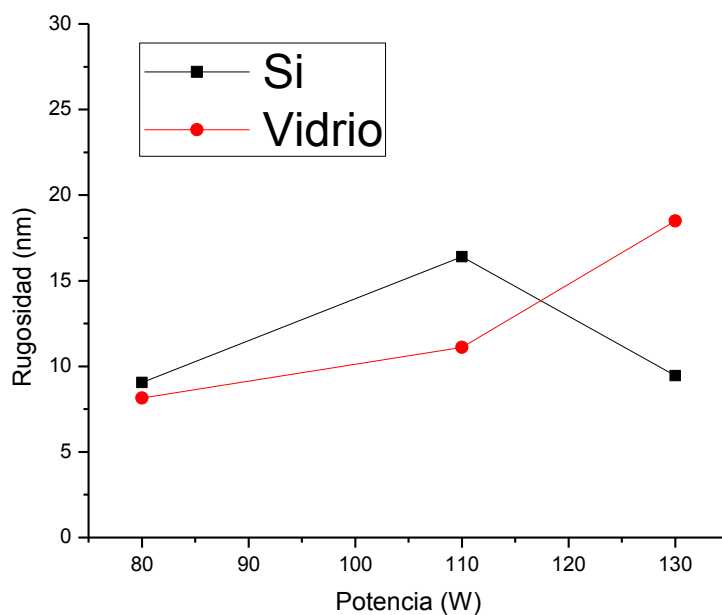


Figura IV.2.5.a. Gráfico del efecto de la potencia en la rugosidad de las películas.

Según la Figura IV.2.5.a. para el vidrio el aumento en la potencia provoca un aumento en la rugosidad, sin embargo para el silicio, aumenta la rugosidad hasta los 110 W, en los que empieza a disminuir, debido al tipo de crecimiento y la interacción con el sustrato, también para este caso de capa seguida por islas.

Circonia 3% itria

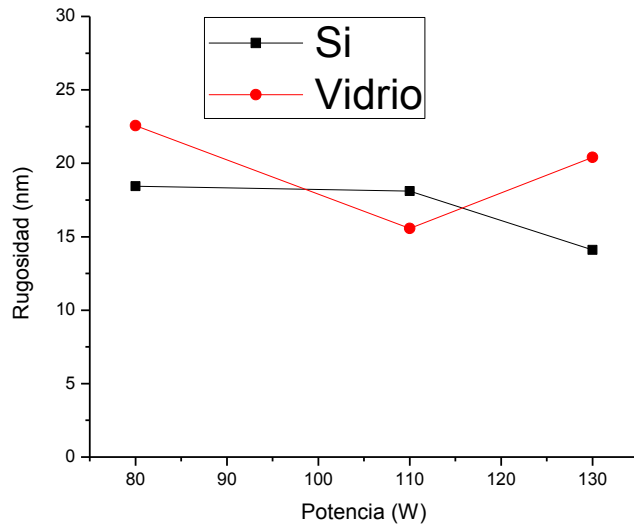


Figura IV.2.5.b. Gráfico del efecto de la potencia en la rugosidad de las películas.

Según la Figura IV.2.5.b. para el caso del vidrio el aumento en la potencia provoca una disminución en la rugosidad hasta los 110 W donde vuelve a aumentar debido al tipo de crecimiento, capa seguido por islas, sin embargo, este cambio es muy pequeño por lo que podría decirse que no hay un cambio sustancial en la rugosidad, de igual manera lo es para las películas depositadas sobre silicio en las cuales la rugosidad podría decirse permanece constante.

IV.3. Efecto del flujo de argón en la deposición de películas delgadas

IV.3.1. Efecto del flujo de argón en las fases cristalográficas

Circonia 8% itria

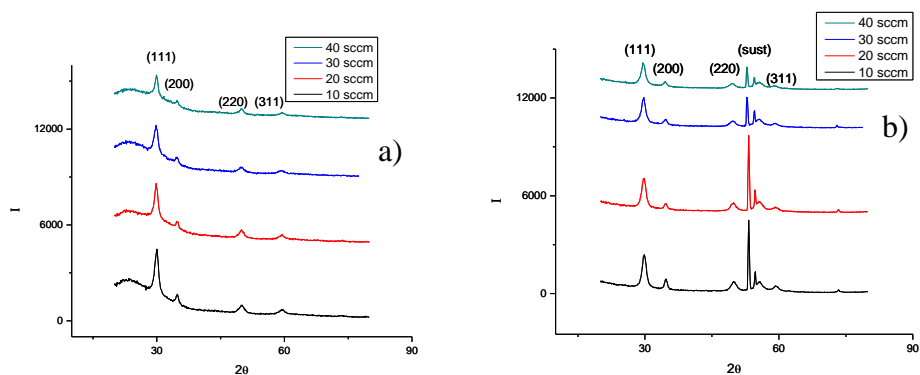


Figura IV.3.1.a. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio.

Conforme se aumenta el flujo de argón disminuyen las reflexiones de las películas depositadas tanto para el sustrato de silicio como para de vidrio, esto es debido a un exceso de iones de argón que interfieren en la deposición al aumentar el número de colisiones. La fase que se presenta, es cúbica conforme a la ficha (00-077-2115) para 10 y 20 sccm y con la ficha (00-077-2116) para 30 y 40 sccm en el caso del silicio, en el vidrio fueron indexadas con la ficha (00-077-2115) para todos los flujos. Comparando el crecimiento de las películas en ambos sustratos podemos decir que en el sustrato de silicio se favorece la formación de la película. Las películas corresponden al grupo espacial 225 Fm-3m.

Circonia 3% itria

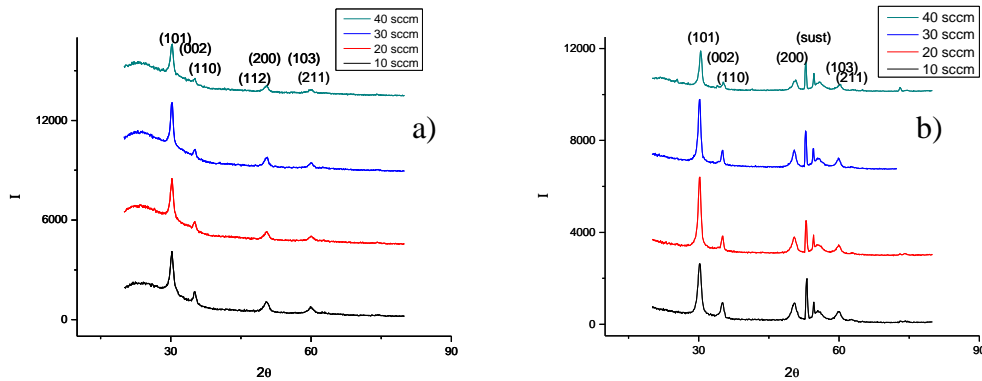


Figura IV.3.1.b. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio.

Al aumentar el flujo de argón aumentan las reflexiones de las películas depositadas en ambos sustratos hasta los 20 sccm, a partir de los cuales empiezan a disminuir hasta los 40 sccm debido al incremento en las colisiones del material con los iones de argón. Todas las películas presentan una fase tetragonal conforme a la ficha (00-048-0224). Comparando el crecimiento de las películas en ambos sustratos podemos decir que en el sustrato de silicio se favorece la formación de la película. Las películas corresponden al grupo espacial 137 P42/nmc.

IV.3.2. Efecto del flujo de argón en el tamaño de cristal

Circonia 8% itria y Circonia 3% itria

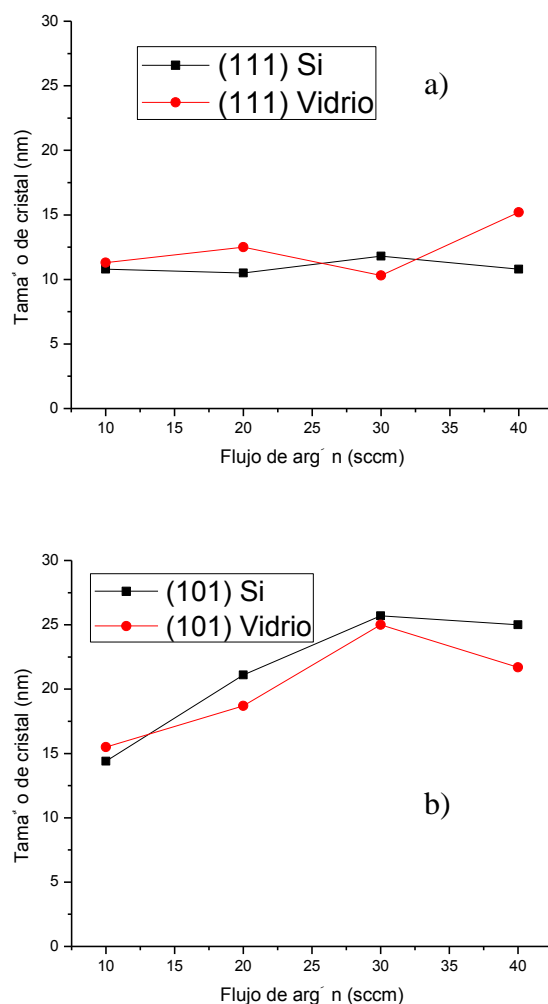


Figura IV.3.2.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en el tamaño de cristal de las películas, a) circonia 8% itria, b) circonia 3% itria.

El aumento del flujo de argón en la deposición de las películas delgadas sobre los dos tipos de sustrato no provoca un cambio fuerte en el tamaño de cristal. Estando oscilando los valores entre los 10.5 y 11.8 nm para el caso de la película depositada sobre silicio al 8% de itria y entre 10.3 y 15.2 nm para el caso de las depositadas sobre vidrio al 3% de itria. Con respecto a las depositadas sobre

silicio al 3% de itria los valores van de 14.4 a 25.7 nm y para el sustrato de vidrio de 15.5 a 21.7 nm, para las películas depositadas al 3% se observa un incremento en el tamaño de cristal, sin embargo este incremento podría estar dentro del error de medición, por lo que se considera constante

IV.3.3. Efecto del flujo de argón en el esfuerzo

Circonia 8% itria

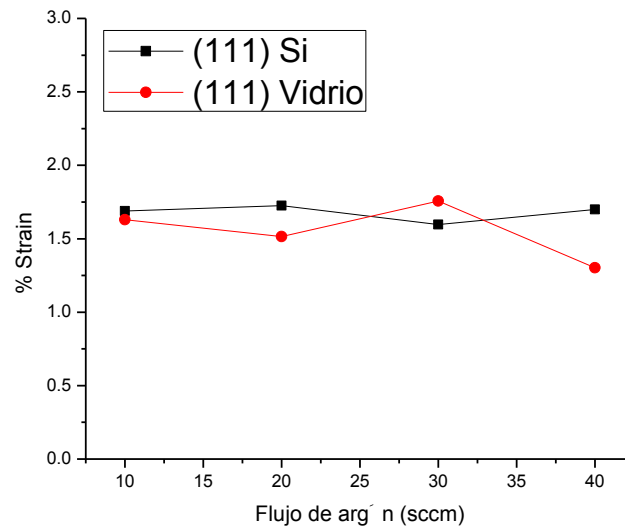


Figura IV.3.3.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en el esfuerzo en la red de las películas.

El aumento en el flujo de argón no provoca un cambio significativo en el esfuerzo en la red (0.3% en el mayor de los casos), en ninguna de las películas depositadas en vidrio y silicio.

Circonia 3% itria

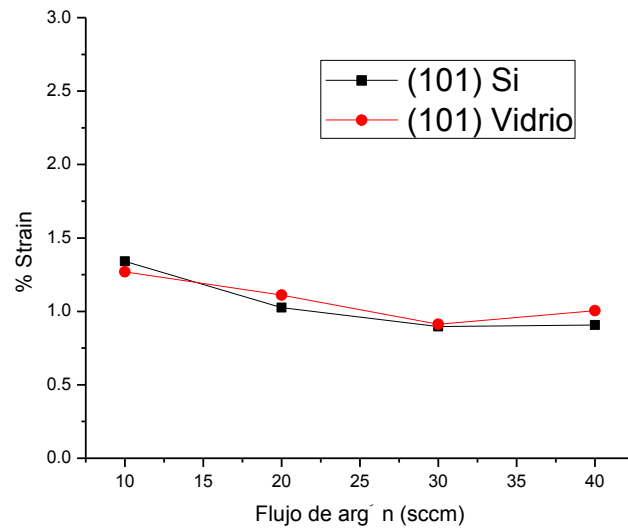


Figura IV.3.3.b. Gráfico del efecto del flujo de argón en el esfuerzo en la red de las películas.

Para ambos sustratos el aumento del flujo provoca una ligera disminución en los esfuerzos presentes en la red cristalina (0.4% en el mayor de los casos), sin embargo este cambio es despreciable.

IV.3.4. Efecto del flujo en el espesor

Circonia 8 y 3% itria

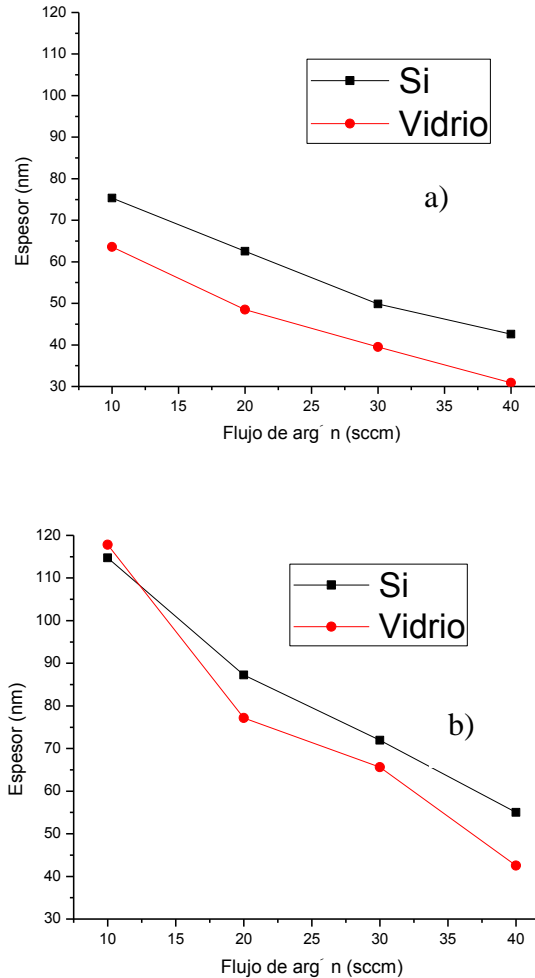


Figura IV.3.4.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en el espesor de las películas, a) circonia 8% itria, b) circonia 3% itria.

En la Figura IV.3.4.a. observamos que el aumento del flujo tanto para el vidrio como para el silicio, provoca una disminución en el espesor debido al incremento en el número de colisiones entre iones y moléculas que se interfiere, teniendo una trayectoria libre media pequeña, por lo cual solo un porcentaje de las moléculas desprendidas logran llegar al sustrato.

IV.3.5. Efecto del flujo en la rugosidad de las películas

Circonia 8 y 3% itria

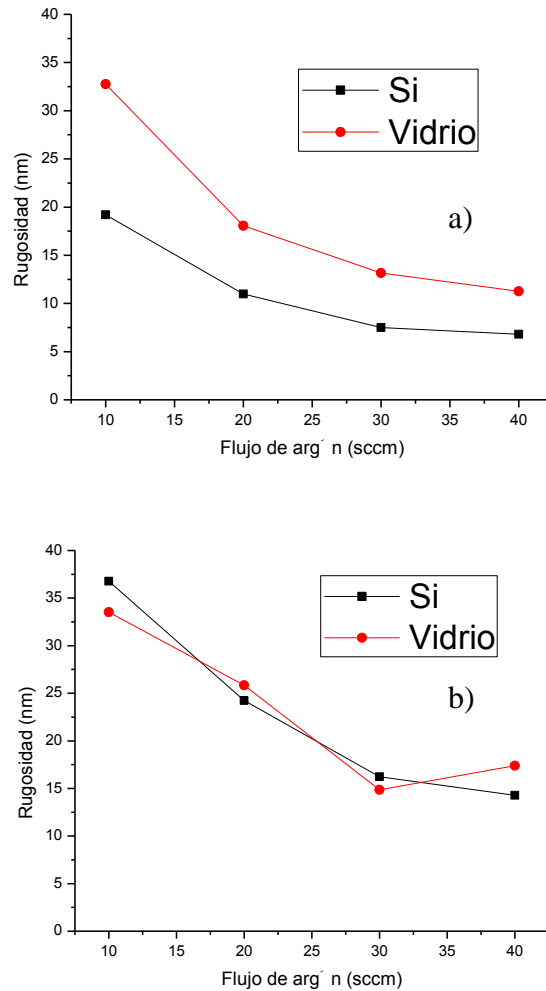


Figura IV.3.5.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en la rugosidad de las películas, a) circonia 8% itria, b) circonia 3% itria.

El aumento del flujo tanto para el vidrio como para el silicio provoca una disminución en la rugosidad debido a que al incrementar el flujo y el número de colisiones, solo un porcentaje llegará al sustrato y tendrá suficiente tiempo para llegar a la superficie, adsorberse y difundirse antes de que otra molécula llegue,

como se observa en las figuras IV.3.5.a, para estas películas el crecimiento es en capa seguido por islas.

IV.4. Condiciones óptimas para la deposición de películas delgadas

IV.4.1. Efecto de la temperatura para condiciones óptimas en las fases cristalográficas

Circonia 8% itria

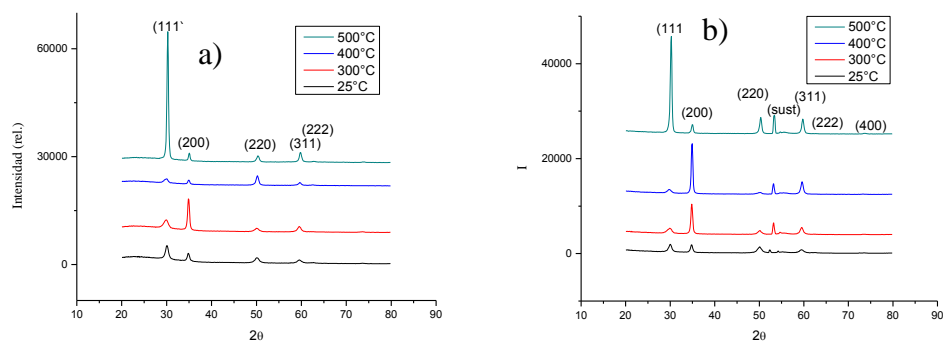


Figura IV.4.1.a. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio.

Para la película crecida en vidrio, se observa que al aumentar la temperatura aumentan las reflexiones en el plano (200), luego disminuyen las reflexiones y aumentan en el plano (220) y finalmente se alinean en el plano (111), esto es debido a un fenómeno de textura apreciado en la Figura IV.4.1.a., provocado por el incremento en la energía de los iones al llegar al sustrato, según la energía que presentan favorece el crecimiento en determinada dirección.

Para la película crecida en silicio, al aumentar la temperatura se tiene que adquiere textura en la dirección (200) hasta los 400°C, al llegar a los 500 °C la textura la adquiere en el plano (111), lo cual es debido a la energía libre que se presenta para cada temperatura y favorece el crecimiento en las distintas direcciones.

La fase que presentan las películas es cúbica conforme a la ficha (00-030-1468) para 25 y 500°C y la ficha (00-077-2286) para 300 y 400°C, lo cual indica un aumento en los parámetros de red de 25 ($a=5.139\text{Ångstrom}$) a 300°C ($a=5.1482\text{Ångstrom}$), para luego disminuir de 400 a 500°C al valor inicial. Comparando el crecimiento en ambos sustratos, tenemos que para 300 y 400°C el crecimiento se da preferencialmente para el sustrato de silicio, en cambio para los 25 y 500°C, se da en el sustrato de vidrio, lo cual está relacionado con las energías libres del proceso. Las películas corresponden al grupo espacial 225 Fm-3m.

Circonia 3% itria

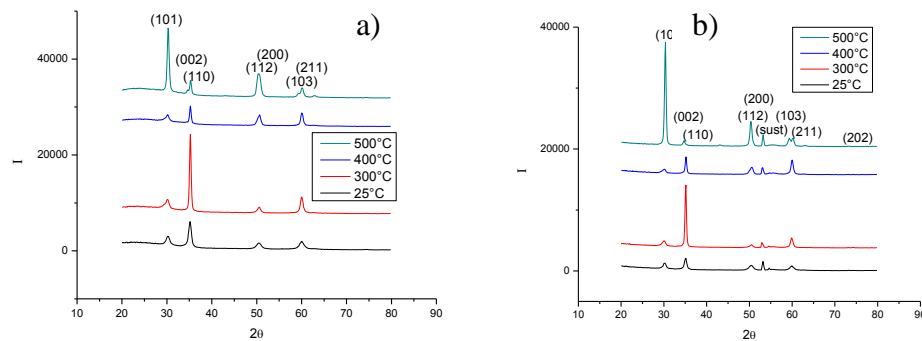


Figura IV.4.1.b. Difracción de rayos X de las películas de circonia estabilizada con itria, a) sobre vidrio, b) sobre silicio.

En las películas crecidas en vidrio y silicio, se observa que adquieren textura en el plano (002), hasta los 400°C, temperatura a la cual la textura cambia al plano (101), lo cual se explica de la misma forma que para las películas de 8% itria. La fase que presentan las películas es tetragonal según la ficha (00-048-0224). Comparando el crecimiento tenemos que a 25 y 300°C se da preferencialmente en el sustrato de vidrio, y para 400 y 500°C se da en el sustrato de silicio. Las películas corresponden al grupo espacial 137 P42/nmc.

IV.4.2. Efecto de la temperatura con condiciones optimizadas sobre el tamaño de cristal

Circonia 8% itria

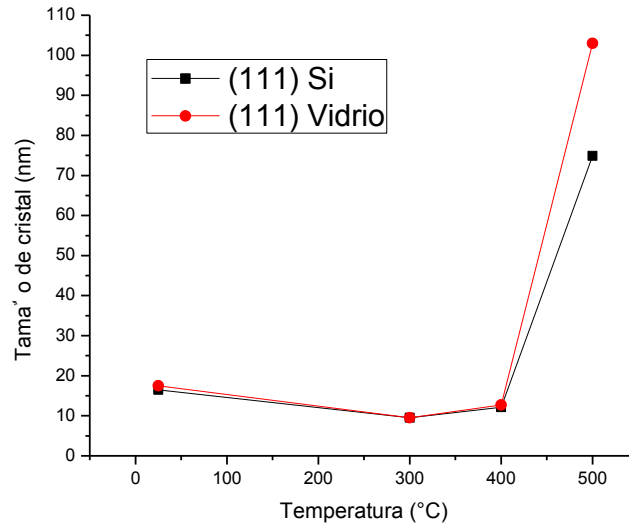


Figura IV.4.2.a. Gráfico del efecto de la temperatura en el tamaño de cristal de las películas.

En la Figura IV.4.2.a. se observa que el aumento en la temperatura provoca un incremento en el tamaño de cristal en el sustrato de silicio (16.5 a 74.9 nm) y vidrio (17.5 a 103 nm), puesto que se favorece el proceso con la energía libre.

Circonia 3% itria

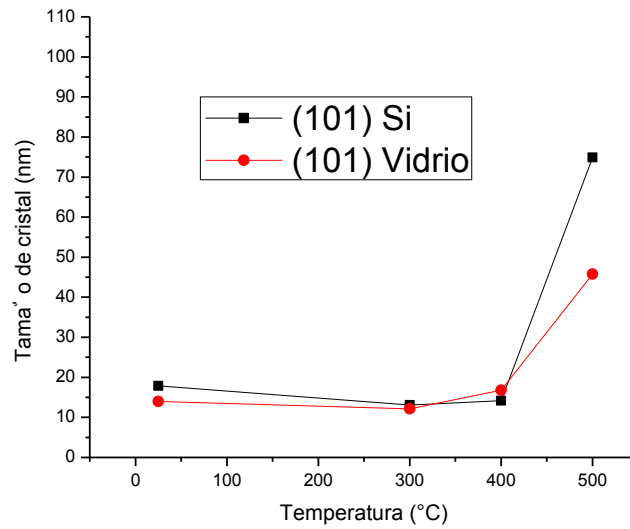


Figura IV.4.2.b. Gráfico del efecto de la temperatura en el tamaño de cristal de las películas.

En la Figura IV.4.2.b. se muestra que el aumento en la temperatura provoca un incremento en el tamaño de cristal en el silicio de 17.9 a 74.9 nm y en vidrio de 14 a 45.8 nm, esto debido a la energía libre alcanzada en el proceso.

IV.4.3. Efecto de la temperatura con condiciones optimizadas en el esfuerzo

Circonia 8% itria y Circonia 3% itria

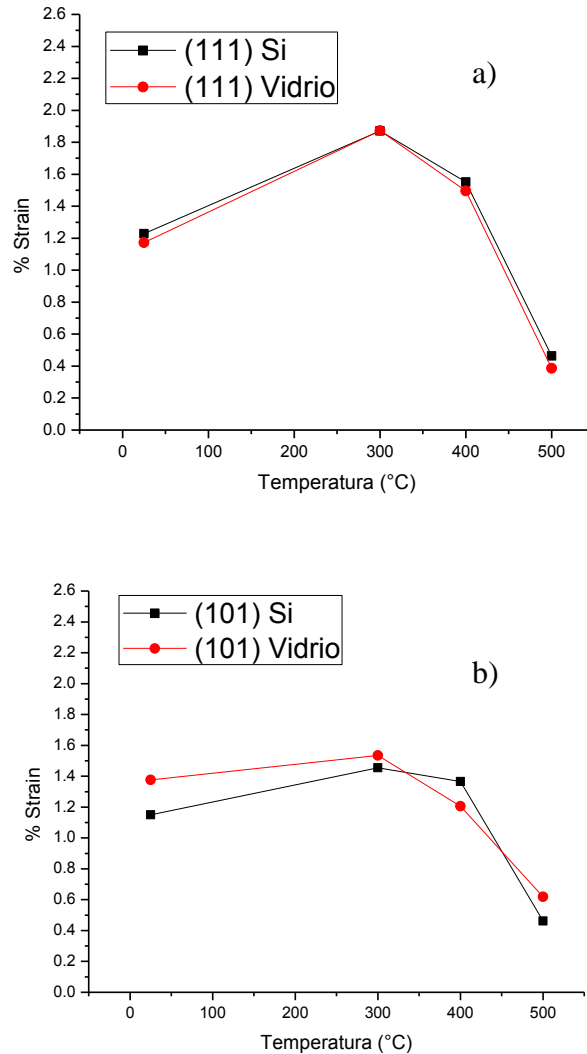


Figura IV.4.3.a. Gráfico del efecto de la temperatura en el esfuerzo en la red cristalina de las películas, a) circonia 8% itria, b) circonia 3% itria.

En la Figura IV.4.3.a. se observa que el aumento de la temperatura no provoca un cambio importante en los esfuerzos presentes en la red, para el caso de las películas depositadas en vidrio y silicio estos cambios fueron del 1.2% en el mayor de los casos, motivo por el cual se desprecian.

IV.4.4. Efecto de la temperatura con condiciones optimizadas en el espesor de las películas

Circonia 8% itria

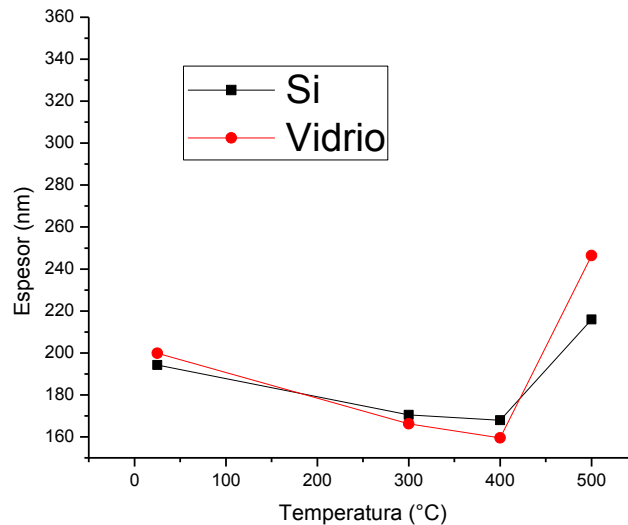


Figura IV.4.4.a. Gráfico del efecto de la temperatura en el espesor de las películas.

El aumento de la temperatura provoca una disminución del espesor hasta los 400°C, temperatura a partir de la cual aumenta sustancialmente el espesor como lo muestra la Figura IV.4.4.a, debido a que a las energías libres generadas durante el proceso, permiten que las moléculas puedan ser adheridas y difundidas a mayor velocidad en la superficie.

Conforme aumenta la temperatura disminuye el espesor hasta los 300 °C en el caso de la película depositada sobre silicio y los 400 °C en el caso de la película depositada sobre vidrio, temperaturas a las cuales el espesor comienza a aumentar.

Circonia 3% itria

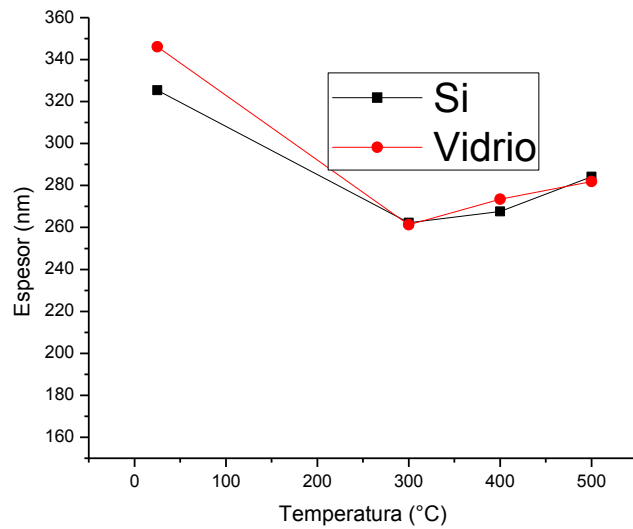


Figura IV.4.4.b. Gráfico del efecto de la temperatura en el espesor de las películas.

El aumento de la temperatura provoca una disminución del espesor hasta los 300°C, temperatura a partir de la cual aumenta el espesor, debido a la energía libre del proceso, esto se muestra en la Figura IV.4.4.b.

IV.4.5. Efecto de la temperatura en condiciones óptimas en la rugosidad de las películas

Circonia 8% itria

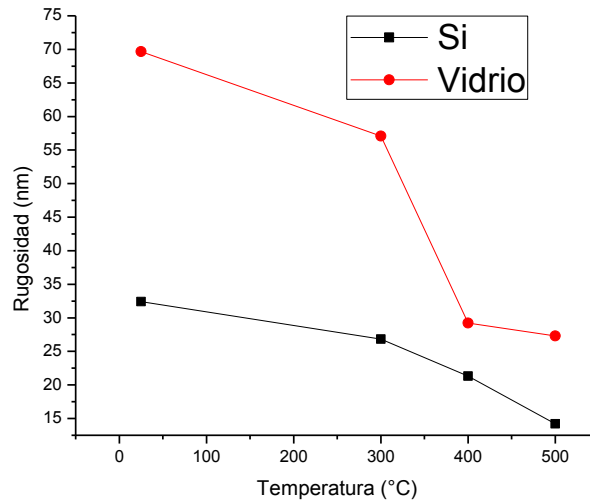


Figura IV.4.5.a. Gráfico del efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas.

En la Figura IV.4.5.a se observa que el aumento de la temperatura provoca una disminución de la rugosidad en las películas, tanto para vidrio como para silicio, debido al tipo de crecimiento en capas seguido de islas, a la interacción con el sustrato y a una mayor difusión.

Circonia 3% itria

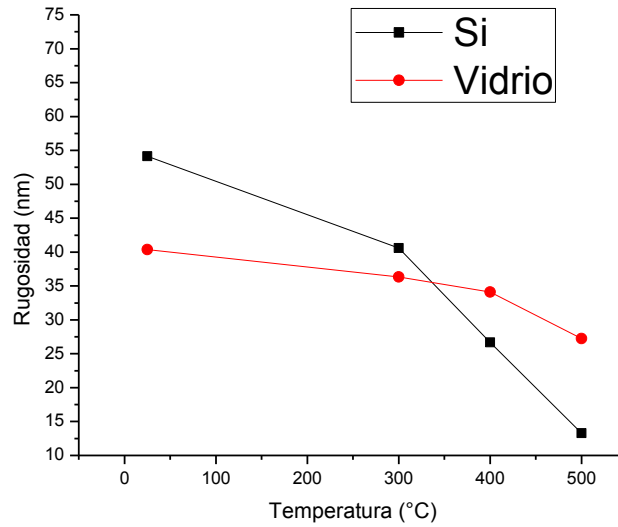


Figura IV.4.5.b. Gráfico del efecto de la temperatura en la rugosidad de las películas.

En la figura IV.4.5.b. se muestra que el aumento de la temperatura provoca una disminución de la rugosidad en las películas, tanto para vidrio como para silicio, debido al tipo de crecimiento en capas seguido de islas, a la interacción con el sustrato y a una mayor difusión.

En el anexo I se encuentran las imágenes usadas para el cálculo de la rugosidad para la temperatura, flujo y potencia de las composiciones 3 y 8 % de itria, en sustratos de vidrio y silicio.

IV.5. Efecto de las variables de proceso en el cálculo de energía de banda prohibida E_g .

IV.5.1. Temperatura

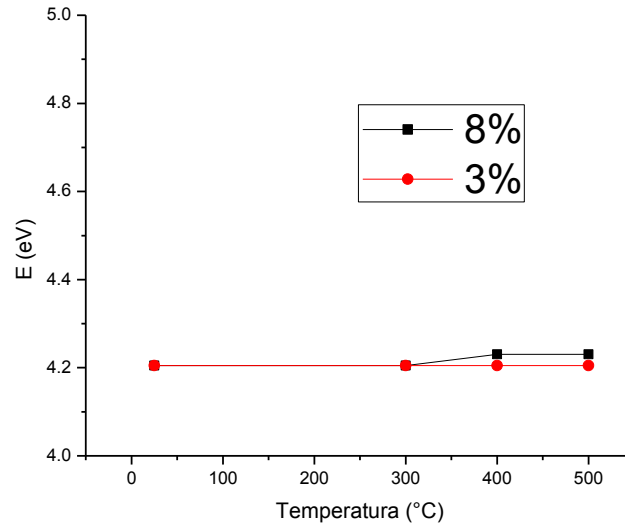


Figura IV.5.1.a. Gráfico del efecto de la temperatura en la energía de banda prohibida de las películas.

El valor de E_g se mantiene constante, no se tienen cambios significativos de la energía de banda prohibida al aumentar la temperatura, como se muestra en la Figura IV.5.1.a.

IV.5.2. Potencia

Como se muestra en la Figura IV.5.2.a. al igual que en el caso de temperatura, no se tienen cambios significativos de la energía de banda prohibida al aumentar la potencia.

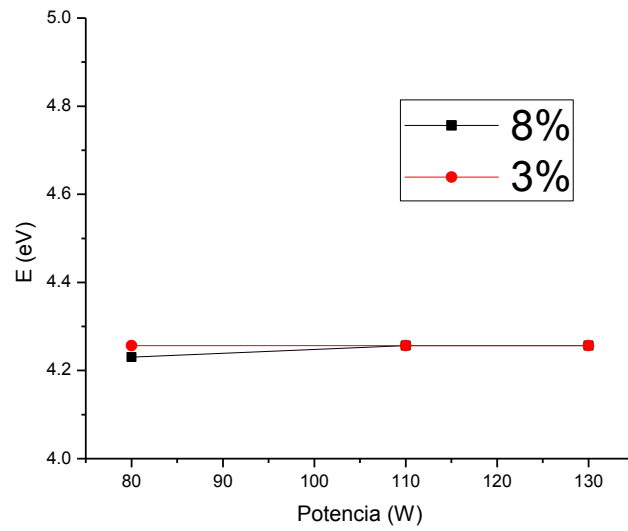


Figura IV.5.2.a. Gráfico del efecto de la potencia en la energía de banda prohibida de las películas.

IV.5.3. Flujo

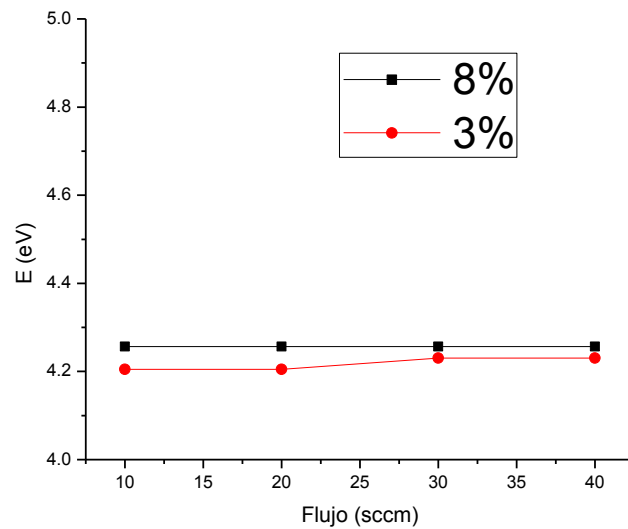


Figura IV.5.3.a. Gráfico del efecto del flujo de argón en la energía de banda prohibida de las películas.

Para el efecto de flujo, tampoco se encontraron cambios significativos de la energía de banda prohibida, con el aumento del flujo, como se observa en la Figura IV.5.3.a.

IV.5.4. Condiciones optimizadas con variación de temperatura

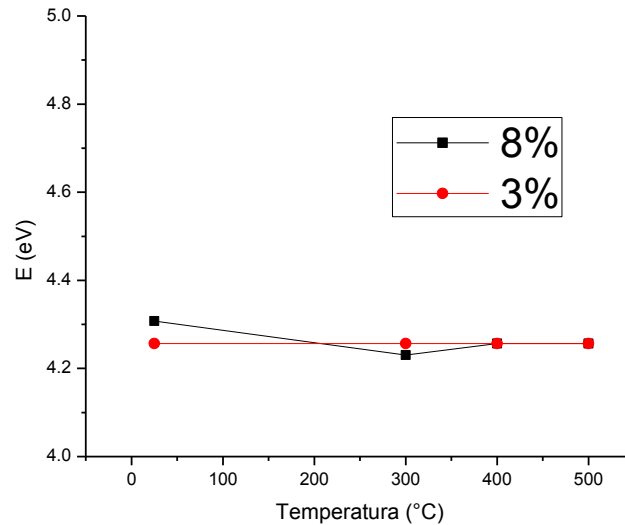


Figura IV.5.4.a. Gráfico del efecto de la temperatura en la energía de banda prohibida de las películas.

Como se muestra en la Figura IV.5.4.a. no se tienen cambios significativos de la energía de banda prohibida al aumentar la temperatura.

En el anexo II, se encuentran las graficas de transmitancia a partir de las cuales se calculo la energía de banda prohibida.

CONCLUSIONES

- A través del sistema de erosión catódica instalado en el centro fue posible obtener películas delgadas de óxido de circonia estabilizada con itria en dos tipos de sustratos.
- Se encontró que las condiciones óptimas para el crecimiento de películas delgadas con 8 % mol de itria fueron las siguientes: F=10 sccm, P=110 W y T= 500°C.
- Para las películas con 8 % molar de itria se observó la presencia de la fase cúbica con orientación preferencial (111).
- Las condiciones óptimas para el crecimiento de películas delgadas con 3 % mol de itria fueron las siguientes: F=10 sccm, P=110 W y T= 500°C. Con fase tetragonal y orientación preferencial (101)
- El Gap calculado para las películas delgadas a partir del % de transmitancia tuvo valores de $E_g=4.2307$ eV a 4.3076 eV para 8% y $E_g=4.2564$ para 3%.
- Las variables estudiadas no tienen un efecto importante en el ancho de banda prohibida.
- El aumento de temperatura en la deposición provoca efectos de textura, aumento en el tamaño de cristal, no tiene influencia sobre las microtensiones, provoca una disminución de la rugosidad en condiciones optimizadas y un aumento en el espesor de las películas.
- El aumento de la potencia en la deposición provoca efectos de textura, no provoca cambios en el tamaño de cristal ni sobre las microtensiones, los cambios en la rugosidad son mínimos y provoca un aumento en el espesor de las películas de 8% itria y una disminución del espesor en las del 3% itria.
- El aumento del flujo en la deposición, provoca una disminución de las reflexiones, para el caso de las películas al 8% de itria no tiene influencia sobre el tamaño de cristal, sin embargo para el 3% de itria se refleja en un aumento del tamaño de cristal, provoca una

disminución de la rugosidad en las películas, y no tiene efecto sobre las microtensiones, y una disminución del espesor de las películas.

- **Se pretende utilizar las películas con 8 % mol de itria como electrolito sólido en celdas de combustible tipo SOFCs.**
- **Las películas delgadas de circonia de espesores entre 200 y 300 nm crecen preferentemente en sustratos de vidrio. Sin embargo a mayor tiempo y temperatura, se tiene un crecimiento parecido en la superficie de vidrio y silicio.**

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mitu, B. (2007), Comparative properties of ternary oxides of ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃ obtained by laser ablation, magnetron sputtering and sol-gel techniques, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6484-6488.
- [2] Sprio, S. (2005), Yttria-stabilized zirconia films grown by radiofrequency magnetron sputtering: Structure, properties and residual stresses, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 4579 - 4585.
- [3] Koski, K. (1999), Properties of zirconium oxide thin films deposited by pulsed reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 303-312.
- [4] Ruddell, D.E. (2003), The effect of deposition parameters on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films, *Thin Solid Films* 445 (2003) 14-19.
- [5] Gao, P. (2000), Influence of sputtering pressure on the structure and properties of ZrO₂ films prepared by rf reactive sputtering, *Applied Surface Science* 173 (2001) 84-90-
- [6] Sherby, O. D; and Wadsworth, J., (1989)., *Progress in Materials Science*; 33, p.169, (1989).
- [7] Bravo-León, A; Jiménez-Melendo, M; Domínguez-Rodríguez, A; y Chokshi, A. H;, *Scripta Materialia* Vol. 34, n°7, p.1155, (1996).
- [8] Cahn, R. W; y Haasen, P. *Physical Metallurgy, Part I*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, TheNetherlands, p. 875, (1983).
- [9] Flewit, P. E. J. and Wild, R. K. *Grain Boundaries: Their Microstructure and Chemistry*, p. 39, John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane, Chichester, U. K., (2001).
- [10] J. Frenkel. *Kinetic of liquids*, p. 36; Oxford University Press, New York, (1946)
- [11] D. Gómez-García, C. Lorenzo-Martín, A. Muñoz-Bernabé y A. Domínguez-Rodríguez. *Philosophical Magazine* vol. 83, No.1, p.93, (2003)
- [12] Hwang, S. and Chen, I. *Journal American Ceramic Society*, 73, [11], p. 3269, (1990)
- [13] Lorenzo, M.C., (2004), Nuevos avances en el estudio de la plasticidad a alta temperatura de nanocerámicos de circonia dopada con itrio, Tesis doctoral, Universidad de Sevilla.
- [14] Wong, M.S. (1996), High-rate reactive d.c. magnetron sputtering of ZrO, coatings, *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996) 381-387.

- [15] Goedicke, K. (2000), Influence of process parameters on the structure and the properties of ZrO coatings deposited by reactive pulsed 2 magnetron sputtering _PMS., *Thin Solid Films* 377-378 (2000). 37-42.
- [16] Gao, P. (2000), Study of ZrO₂ /Y₂ O₃ films prepared by rf magnetron reactive sputtering, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 32-36.
- [17] Briois, P. (2007), Structural investigations of YSZ coatings prepared by DC magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6012–6018.
- [18] C̃ yviene, J. (2004), Synthesis of ZrO₂yY₂O₃ by combined arc and magnetron sputtering technique, *Surface and Coatings Technology* 180 –181 (2004) 53–58.
- [19] Ma, C.Y. (2007), Effect of O₂ gas partial pressure on structures and dielectric characteristics of rf sputtered ZrO₂ thin films, *Applied Surface Science* xxx (2007) xxx–xxx IN PRESS.
- [20] Boulouz, M. (1999), Effect of the dopant content on the physical properties of Y₂O₃–ZrO₂ and CaO–ZrO₂ thin films produced by evaporation and sputtering techniques, *Materials Science and Engineering B67* (1999) 122–131.
- [21] Yashar”, P. (1997), High-rate reactive sputtering of yttria-stabilized zirconia using pulsed d.c. power, *Surface and Coatings Technology* 93-95 (1997) 333-335.
- [22] Gao, P. (2000), Characterisation of ZrO₂ films prepared by rf reactive sputtering at different O₂ concentrations in the sputtering gases, *Vacuum* 56 (2000) 143-148.
- [23] Horita, S. (1998), Structural and electrical properties of yttria- stabilized zirconia films with controlled Y content heteroepitaxially grown on Si by reactive sputtering, *Materials Science and Engineering B54* (1998) 79–83.
- [24] Jeong, S.H. (2005), Physical and electrical properties of ZrO₂ and YSZ high-k gate dielectric thin films grown by RF magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 475 (2005) 354–358.
- [25] Wanzenberg, E. (2003), Influence of electrode contacts on conductivity measurements of thin YSZ electrolyte films and the impact on solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 164 (2003) 121– 129.
- [26] Hobein, B. (2001), DC Sputtering of yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1843–1846.
- [27] Horita, S. (2000), Improvement of the electrical properties of heteroepitaxial yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on Si prepared by reactive sputtering, *Vacuum* 59 (2000) 390-396.

- [28] Mahieu, S. (2004), A model for the development of biaxial alignment in yttria stabilized zirconia layers, deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 187 (2004) 122–130
- [29] Hata, T. (2000), Yttria-stabilized zirconia (YSZ) heteroepitaxially grown on Si substrates by reactive sputtering, *Vacuum* 59 (2000) 381–389
- [30] K.P.S.S. Hembram. (xxxx), Electrical and structural properties of zirconia thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Physica B*] (]]]]]]]–]]]
- [31] Laurikaitis, M.(2005), Deposition of Zr–ZrOX and Y–YXOY films by reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 78 (2005) 395–399
- [32] Zhu, L.Q.(2006), Interfacial and optical properties of ZrO₂/Si by reactive magnetron sputtering, *Materials Letters* 60 (2006) 888–891
- [33] Zhao, S. (2007), Thickness-dependent structural and optical properties of sputter deposited ZrO₂ films, *Optical Materials* xxx (2007) xxx–xxx
- [34] Qi-Ling Xiao, (2009), Y₂O₃ stabilized ZrO₂ thin films deposited by electron-beam evaporation: Optical properties, structure and residual stresses, *Vacuum* 83 (2009) 366–371
- [35] S. Mahieu, (2005), Influence of the Ar/O₂ ratio on the growth and biaxial alignment of yttria stabilized zirconia layers during reactive unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 484 (2005) 18–25
- [36] Laukaitis, G. (2006), YSZ thin films deposited by e-beam technique, *Thin Solid Films* 515 (2006) 678–682
- [37] Qiling Xiao, (2009), Influences of deposition rate and oxygen partial pressure on residual stress and microstructure of YSZ thin Films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4295–4298
- [38] Laukaitis, G. (2007), Morphology and growth of e-beam deposited YSZ thin films, *Vacuum* 81 (2007) 1288–1291
- [39] Laukaitis, G. (2008), Microstructure and surface morphology of YSZ thin films deposited by e-beam technique, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2980–2987
- [40] Yen-Yu Chen, (2006), Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC, *Solid State Ionics* 177 (2006) 351 – 357
- [41] Naoki Wakiya, (2002), RF-magnetron-sputtered heteroepitaxial YSZ and CeO₂yYSZySi(0 0 1) thin films with improved capacitance–voltage characteristics, *Thin Solid Films* 411 (2002) 268–273

- [42] Sung-Yong Chun, (2001), The transport mechanism of YSZ thin films prepared by MOCVD, *Applied Surface Science* 171 (2001) 82±88
- [43] A.L. Shaula, (2009), Protective YSZ-based thin films deposited by RF magnetron sputtering, *Vacuum* 83 (2009) 1266–1269
- [44] Shi Gang Wu, (2006) Y₂O₃ stabilized ZrO₂ thin films deposited by electron beam evaporation: Structural, morphological characterization and laser induced damage threshold, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1561–1565
- [45] Oh Hyun Kwon, (2006), Electrical conductivity of thick film YSZ, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3057–3062
- [46] K. Rodrigo, (2007), Characterization of yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition (PLD) on various substrates, *Applied Surface Science* 254 (2007) 1338–1342
- [47] P. Briois, (2007), Structural investigations of YSZ coatings prepared by DC magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 6012–6018
- [48] Yuya Kajikawa, (2008), Roughness evolution during chemical vapor deposition, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 311–318
- [49] M. M. Mikhailov, (2004), The variation of band gap width in zirconium oxide powders on grinding, *Russian Physics Journal*, Vol. 47, No. 6, 2004
- [50] P. Amézaga-Madrid,(2008), Synthesis, structural characterization and optical properties of multilayered Yttria-stabilized ZrO₂ thin films obtained by aerosol assisted chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* 516 (2008) 8282–8288

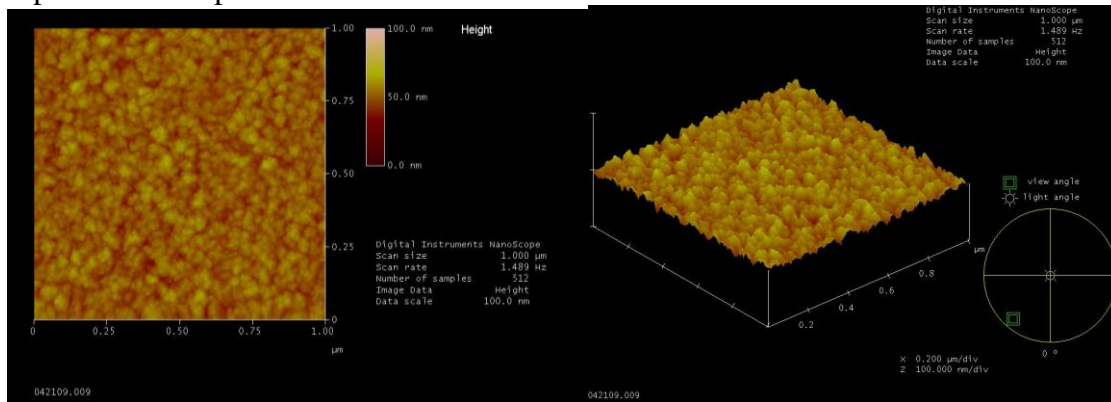
ANEXO I

MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

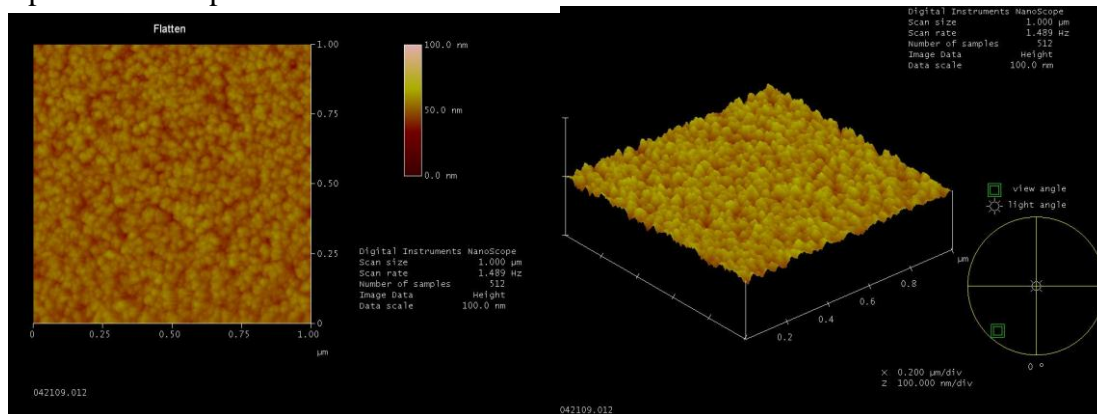
Serie de Temperatura 3%

SILICIO

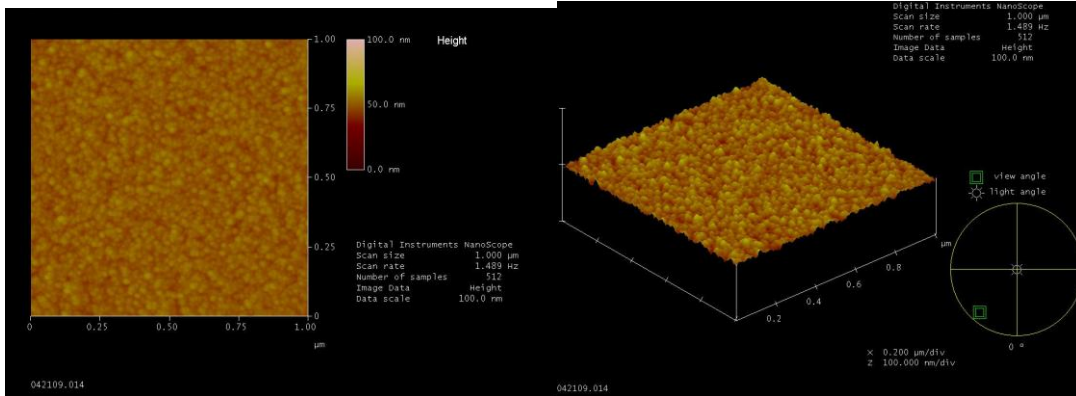
Temperatura de deposición 25°C



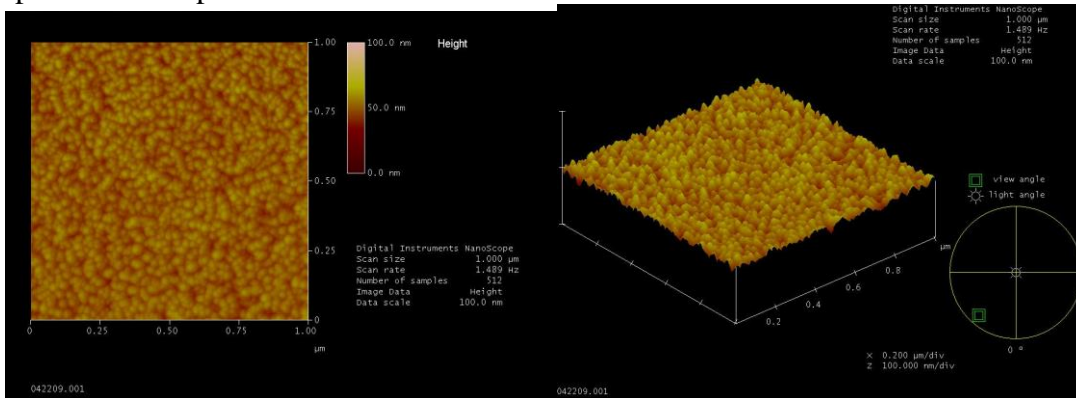
Temperatura de deposición 300°C



Temperatura de deposición 400°C

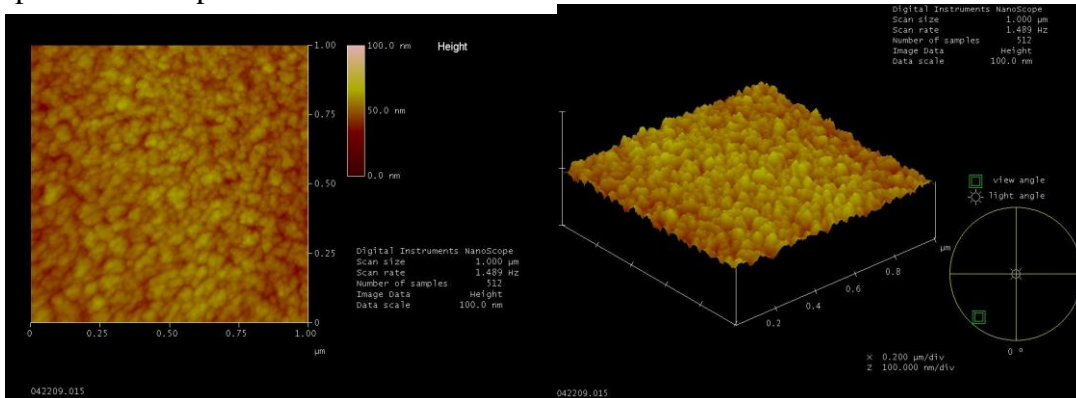


Temperatura de deposición 500°C

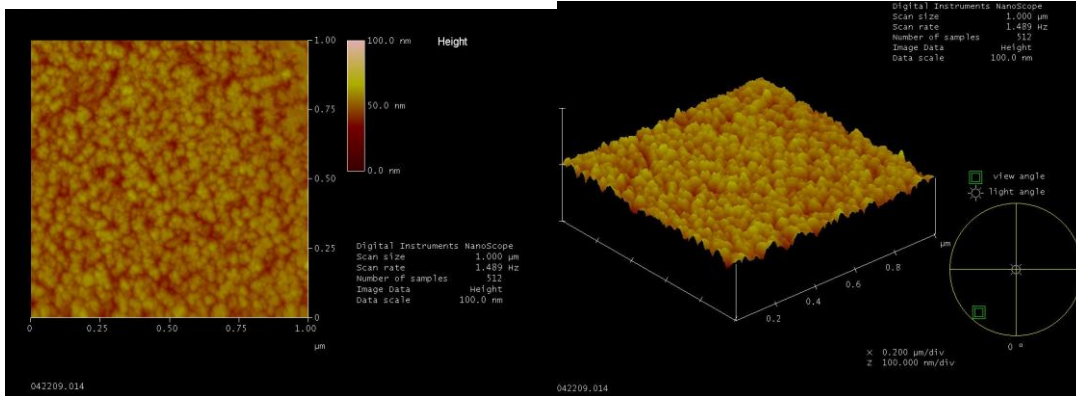


VIDRIO

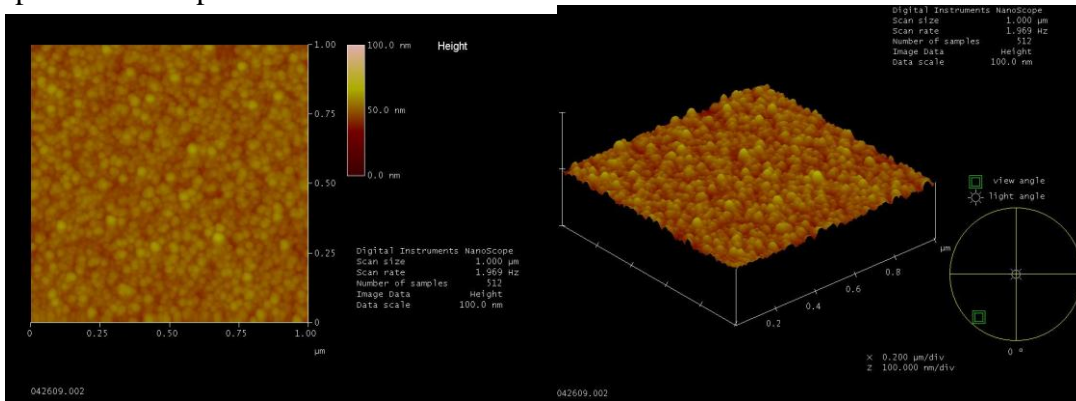
Temperatura de deposición 25°C



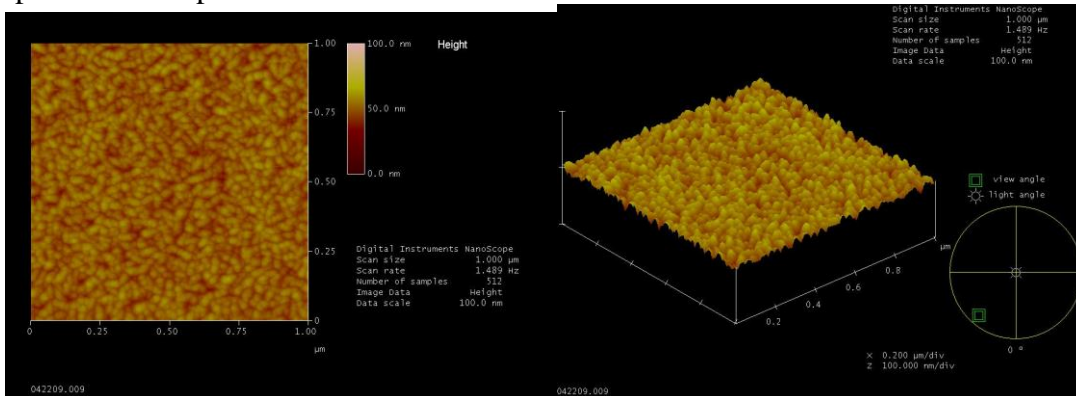
Temperatura de deposición 300°C



Temperatura de deposición 400°C



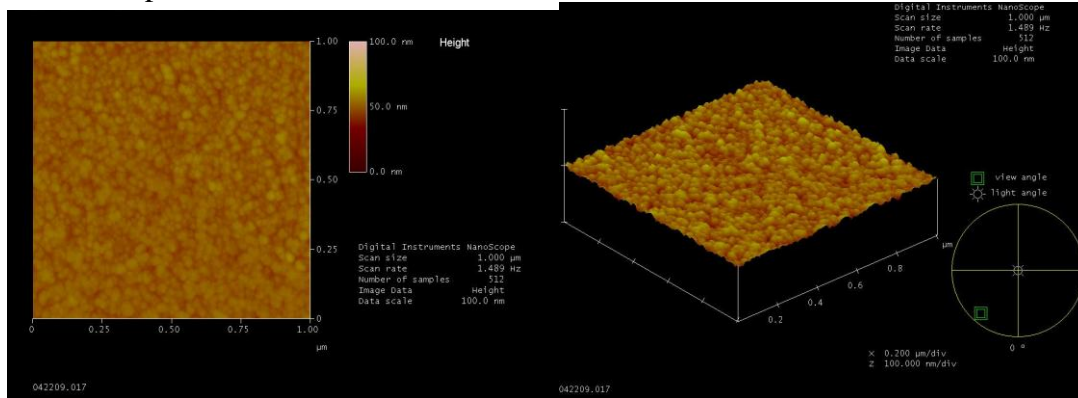
Temperatura de deposición 500°C



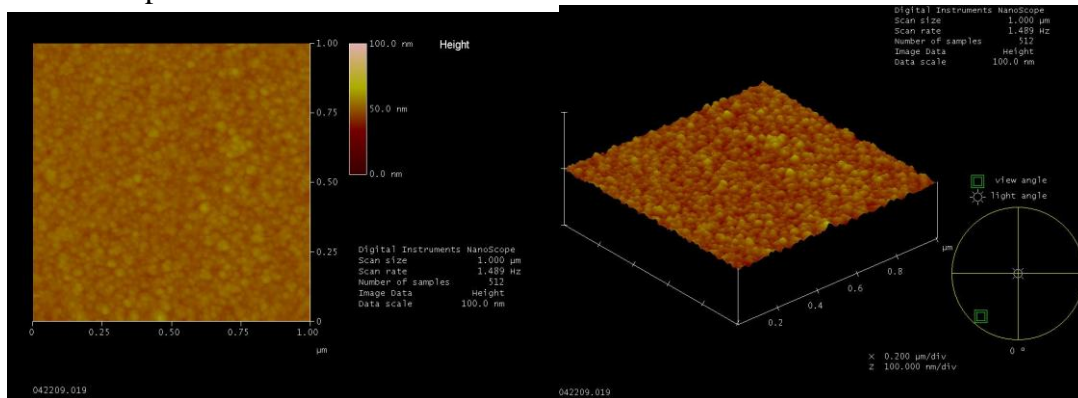
Serie Potencia 3%

SILICIO

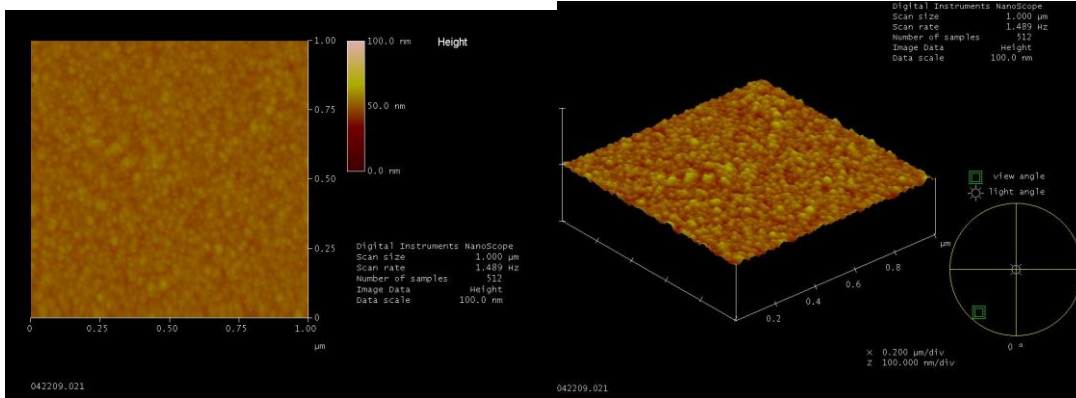
Potencia de deposición 80 W



Potencia de deposición 110 W

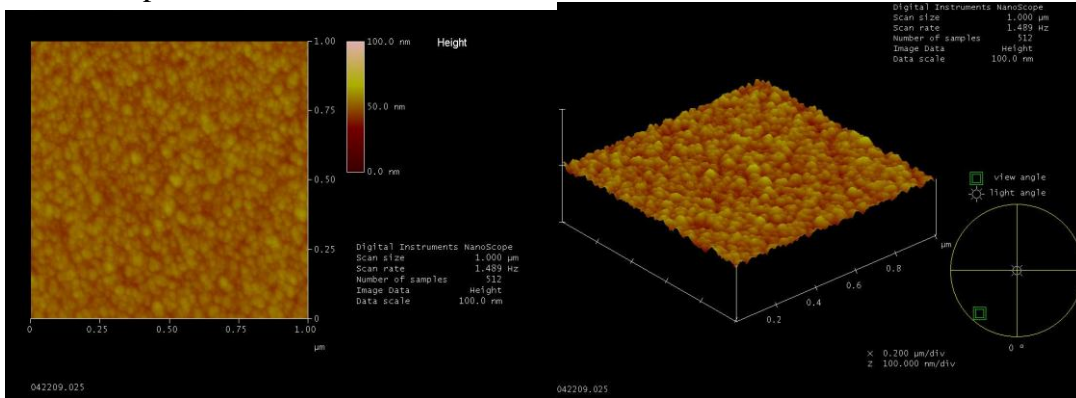


Potencia de deposición 130 W

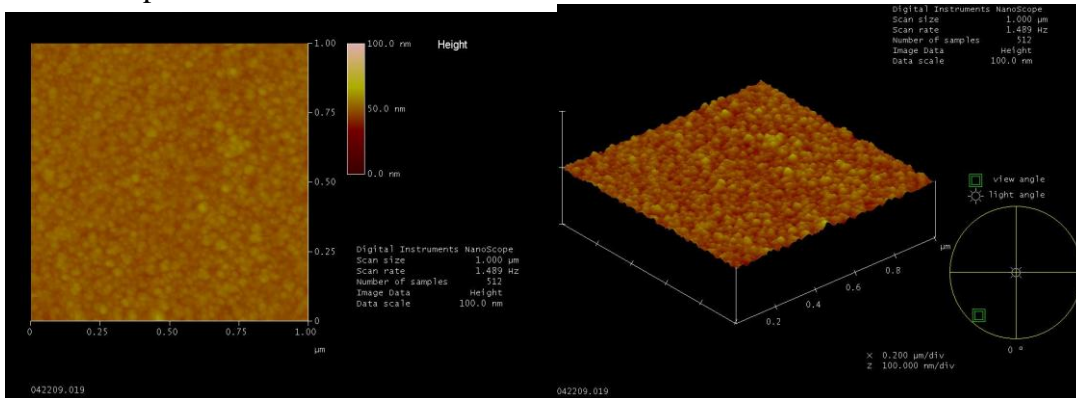


VIDRIO

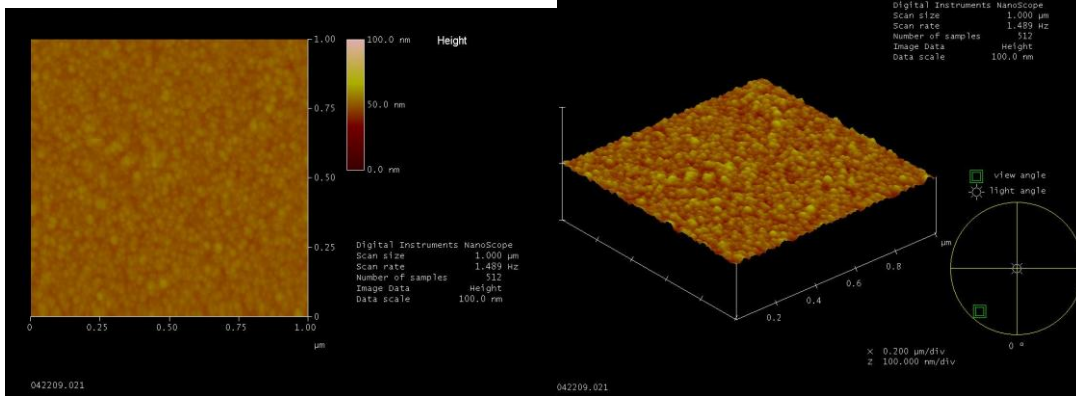
Potencia de deposición 80 W



Potencia de deposición 110 W



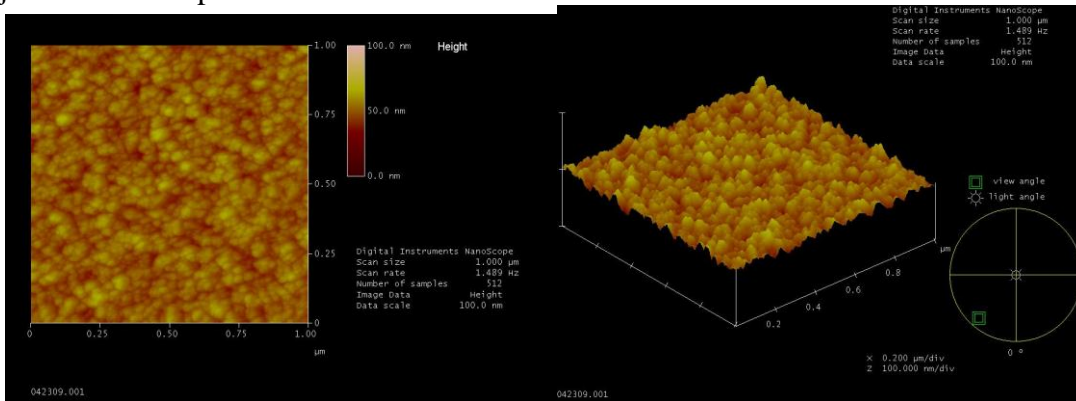
Potencia de deposición 130 W



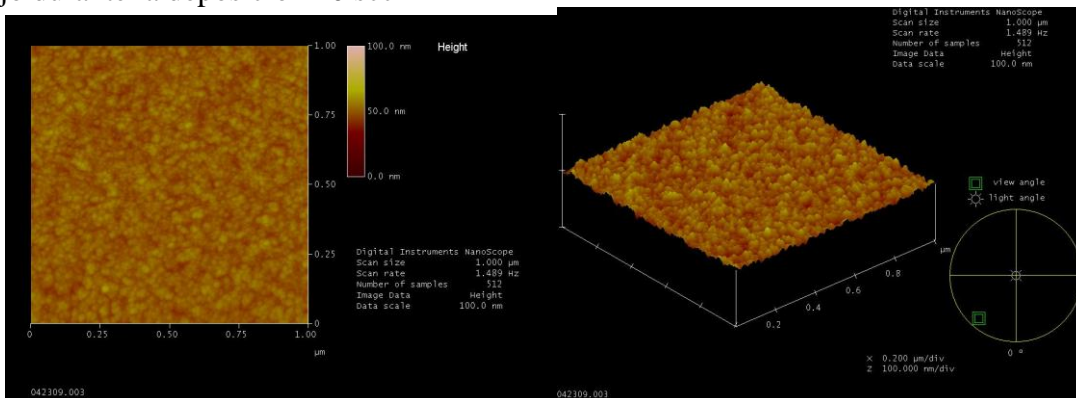
SERIE DE FLUJO 3%

SILICIO

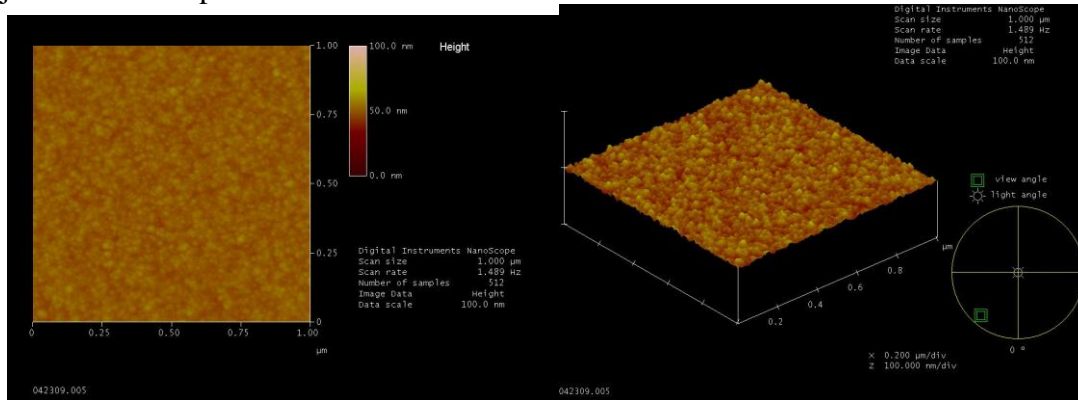
Flujo durante la deposición 10 sccm



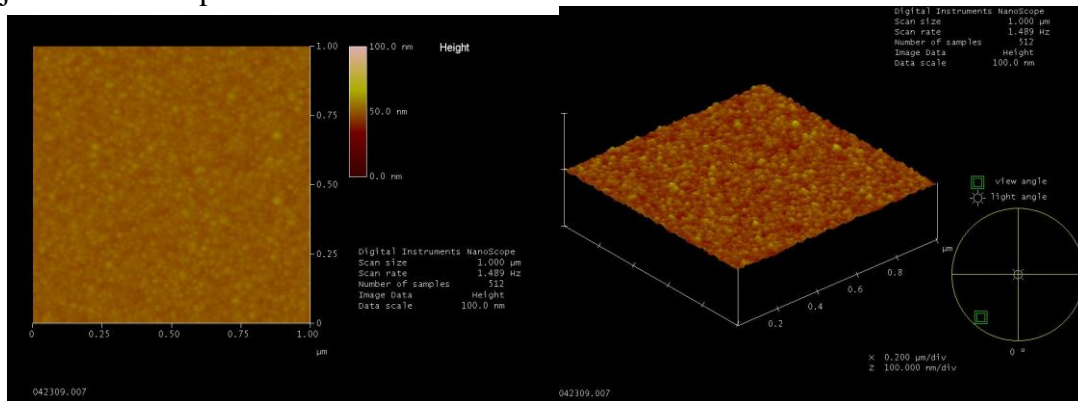
Flujo durante la deposición 20 sccm



Flujo durante la deposición 30 sccm

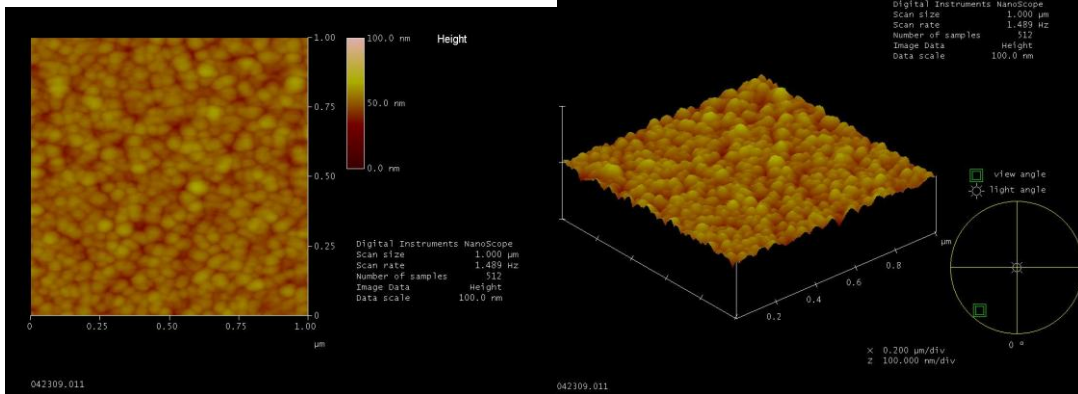


Flujo durante la deposición 40 sccm

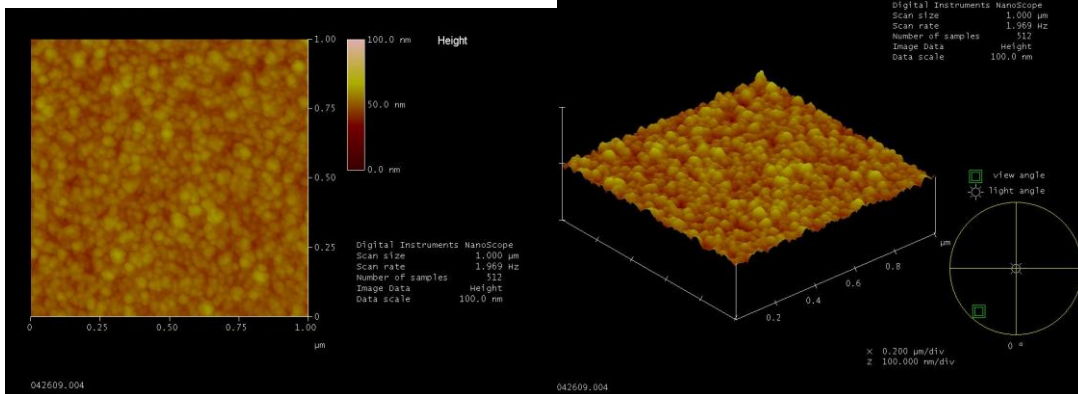


VIDRIO

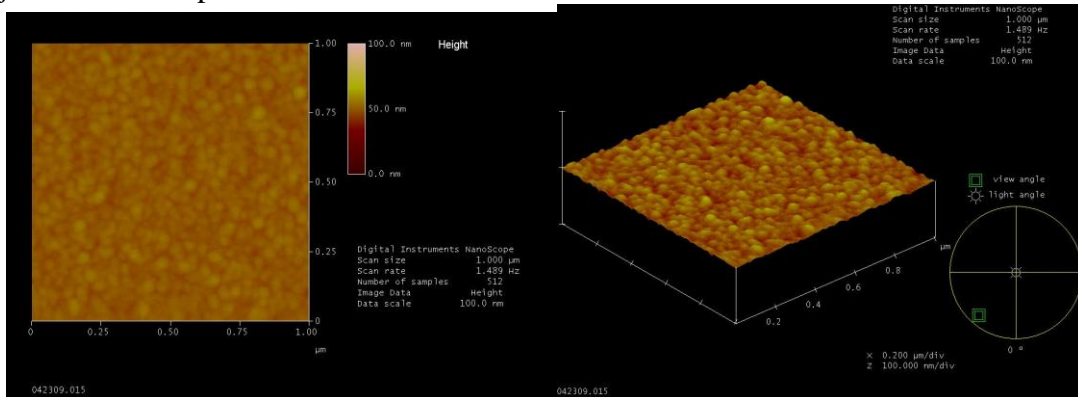
Flujo durante la deposición 10 sccm



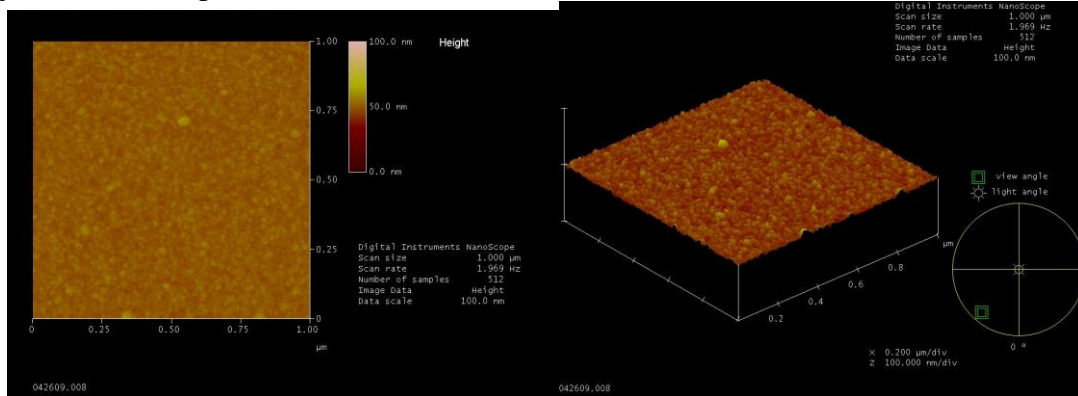
Flujo durante la deposición 20 sccm



Flujo durante la deposición 30 sccm

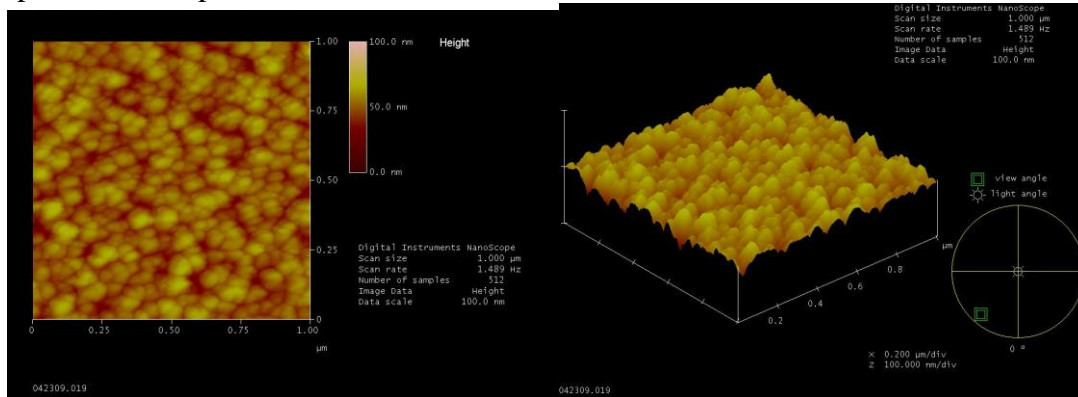


Flujo durante la deposición 40 sccm

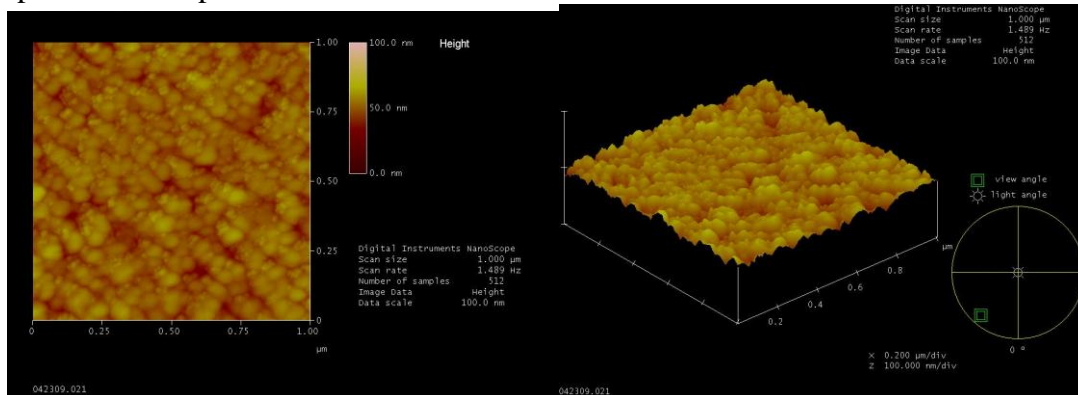


SERIE 3% OPTIMIZADA SILICIO

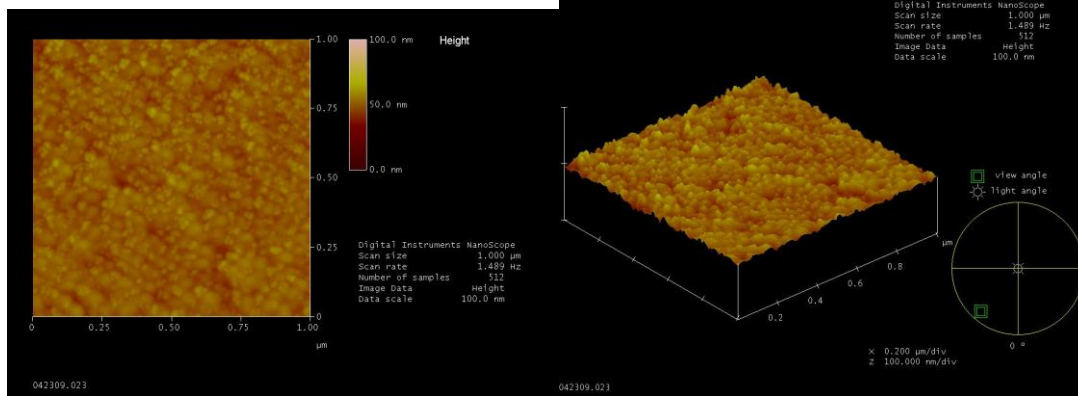
Temperatura de deposición 25°C



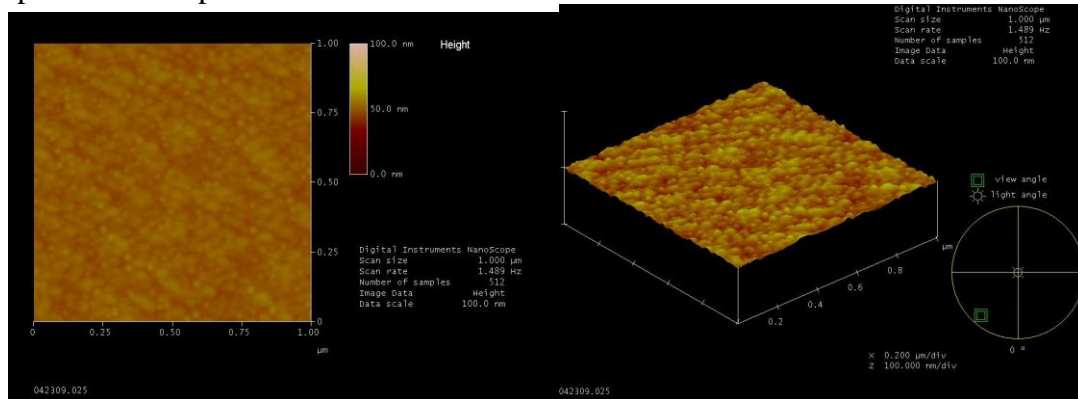
Temperatura de deposición 300°C



Temperatura de deposición 400°C

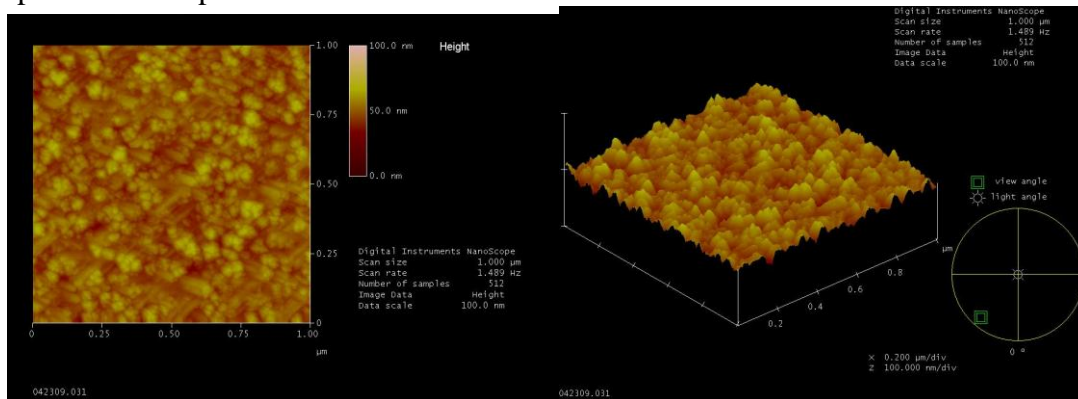


Temperatura de deposición 500°C

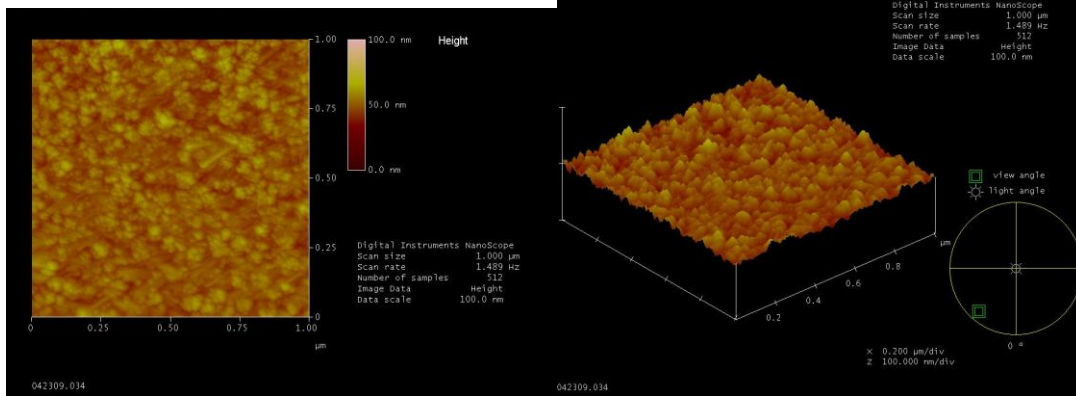


VIDRIO

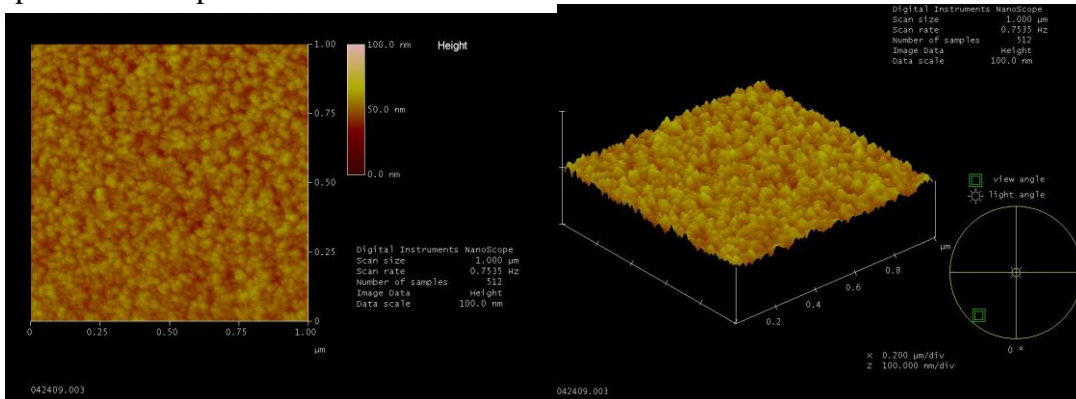
Temperatura de deposición 25°C



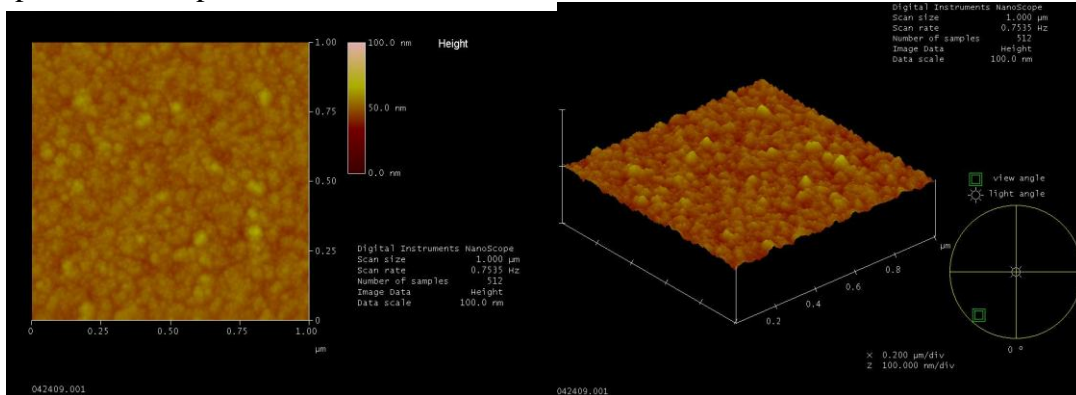
Temperatura de deposición 300°C



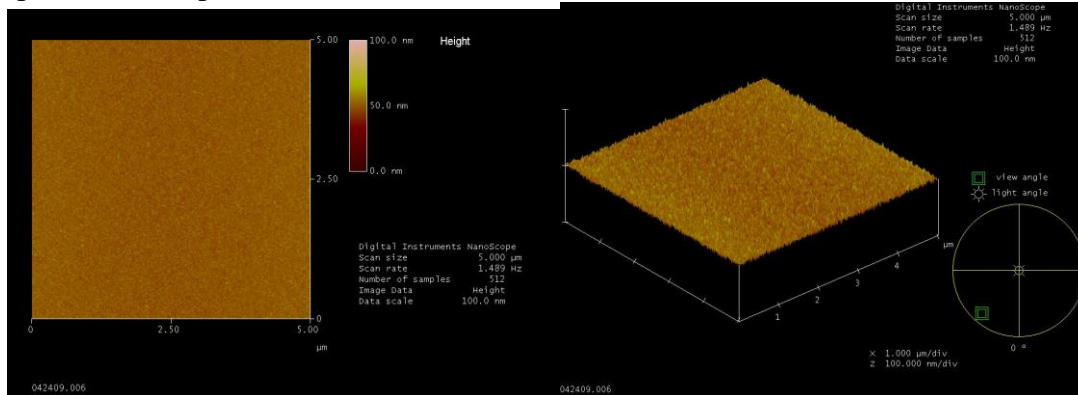
Temperatura de deposición 400°C



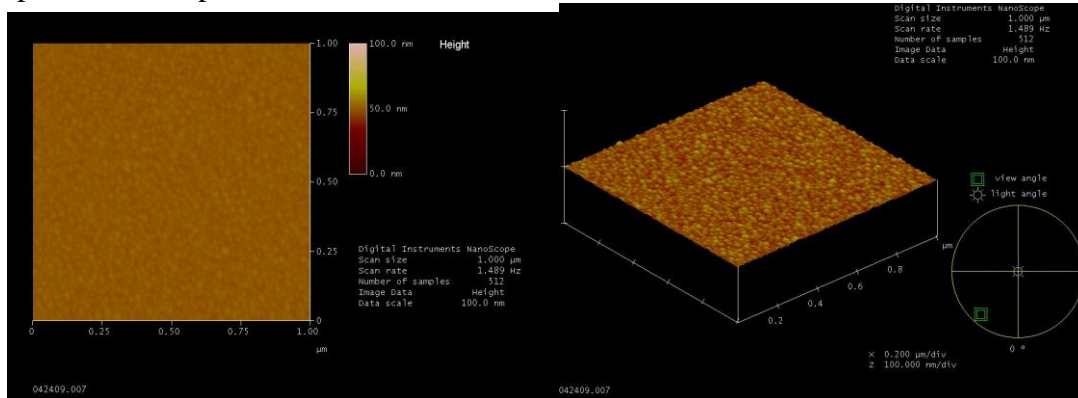
Temperatura de deposición 500°C



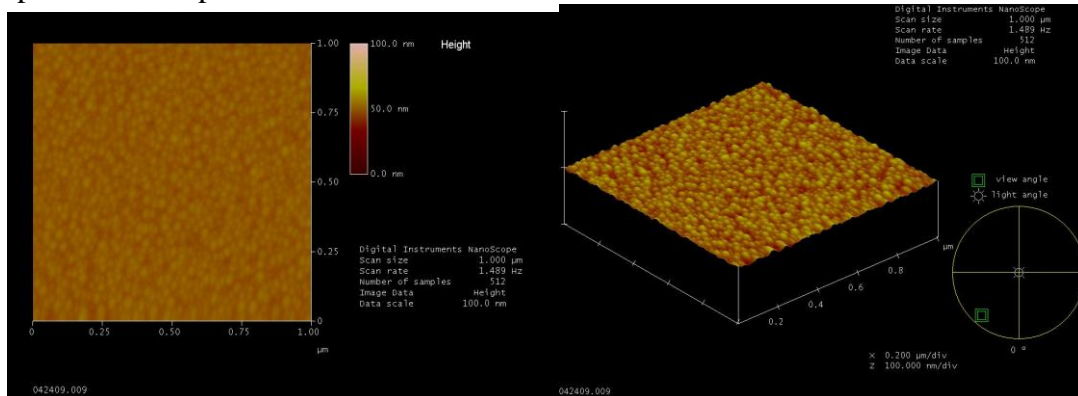
Serie de Temperatura 8%
SILICIO
Temperatura de deposición 25°C



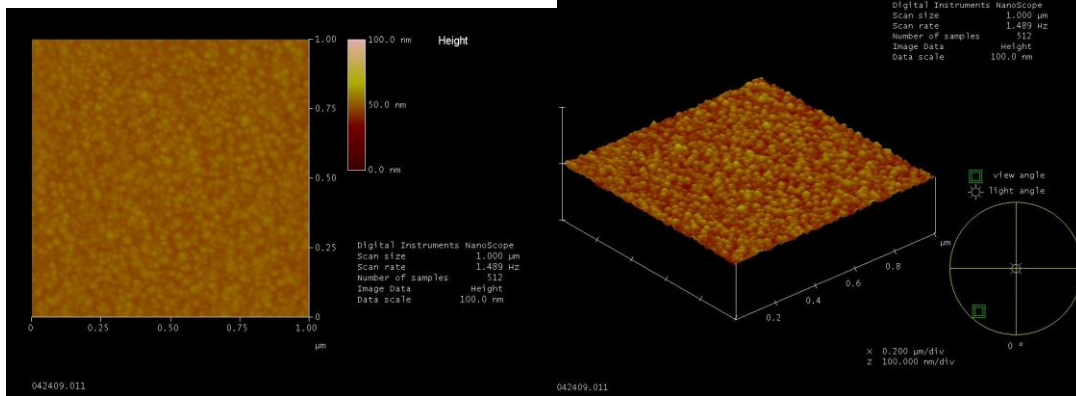
Temperatura de deposición 300°C



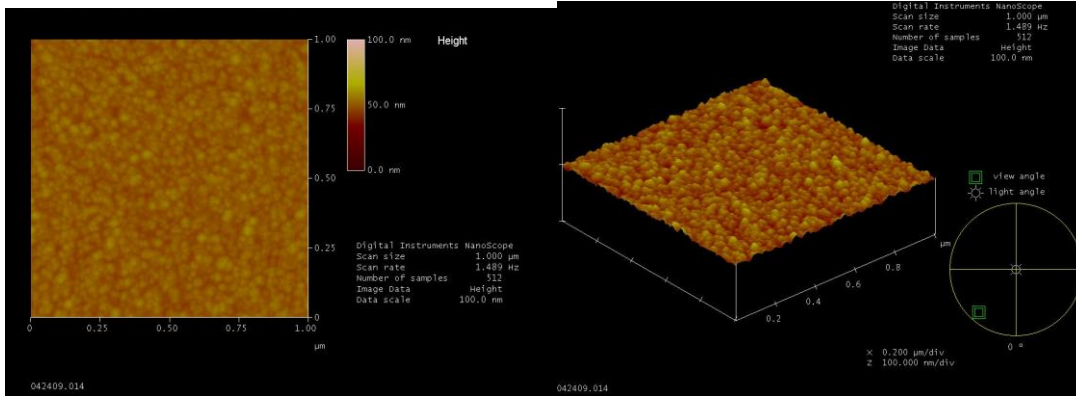
Temperatura de deposición 400°C



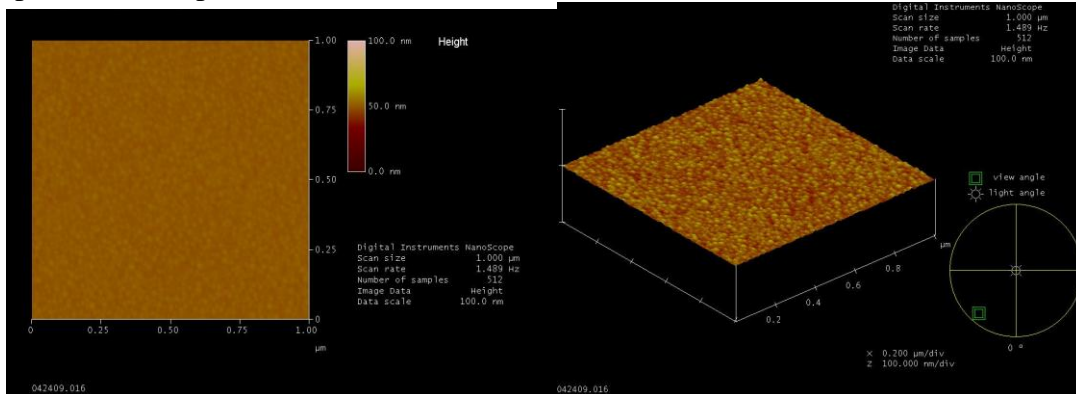
Temperatura de deposición 500°C



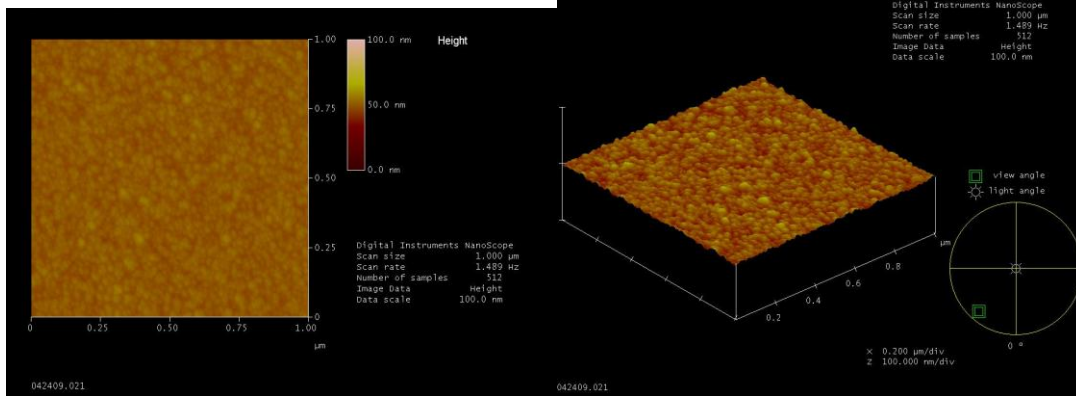
VIDRIO Temperatura de deposición 25°C



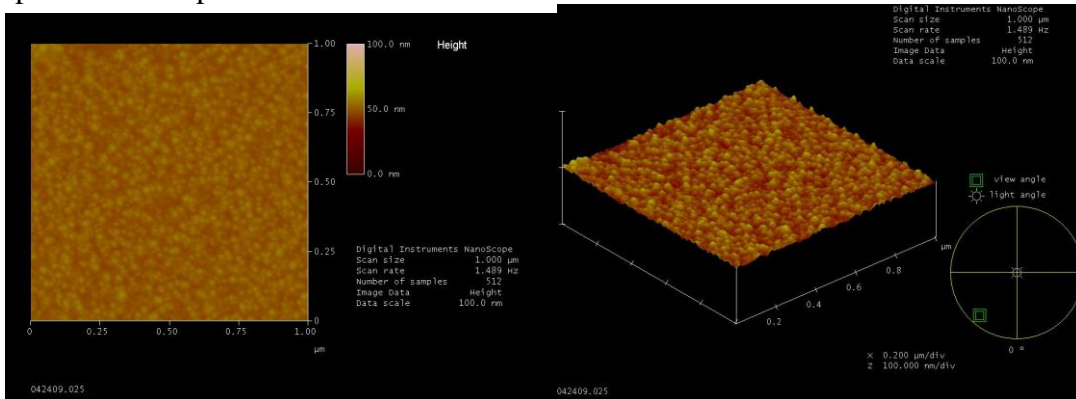
Temperatura de deposición 300°C



Temperatura de deposición 400°C



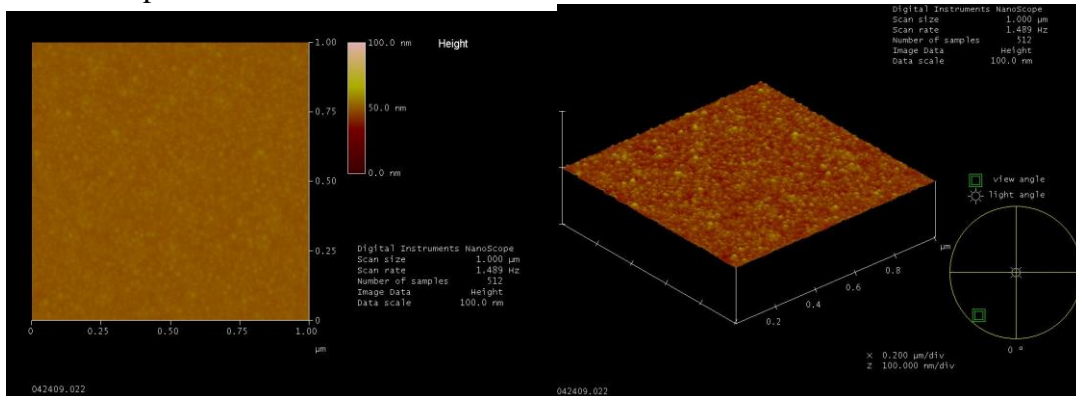
Temperatura de deposición 500°C



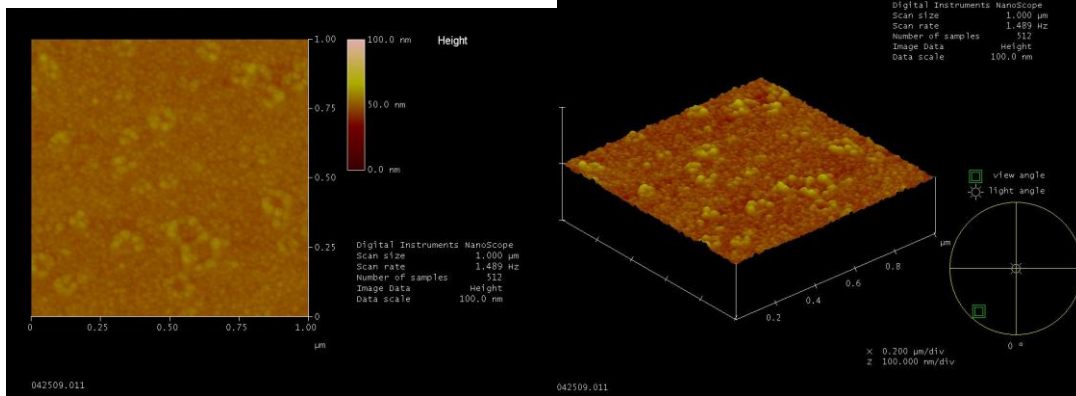
Serie Potencia 8%

SILICIO

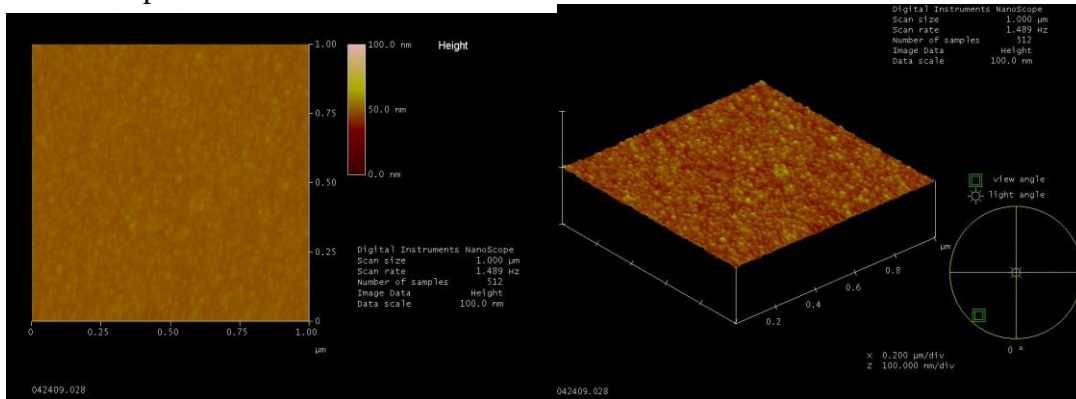
Potencia de deposición 80 W



Potencia de deposición 110 W

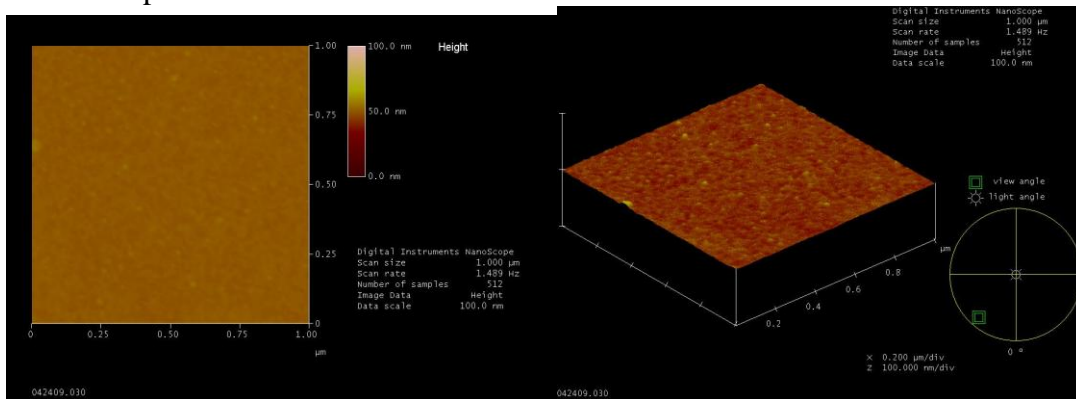


Potencia de deposición 130 W

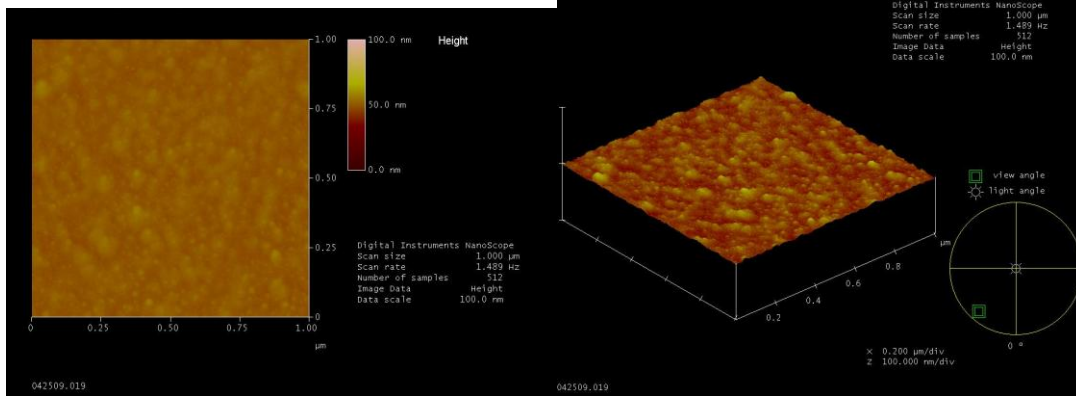


VIDRIO

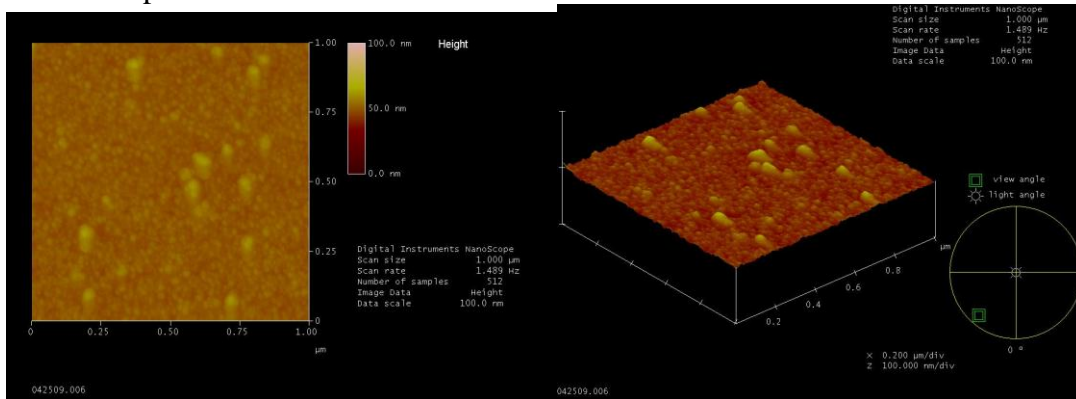
Potencia de deposición 80 W



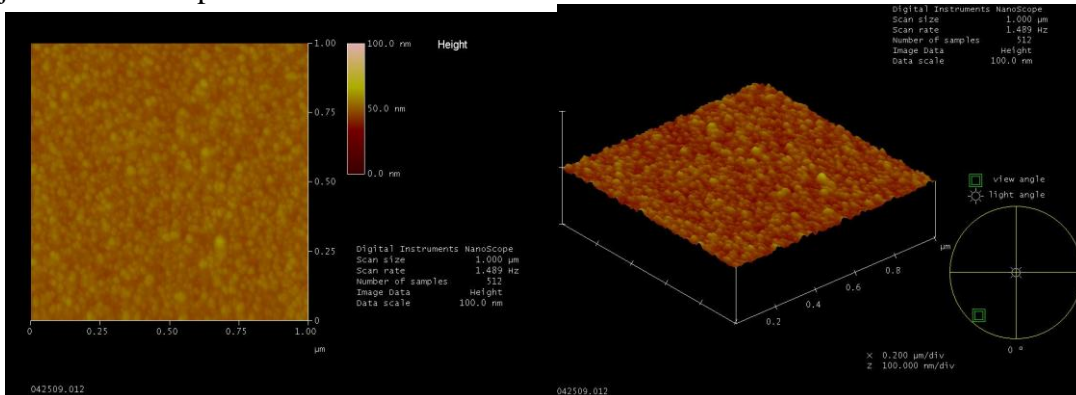
Potencia de deposición 110 W



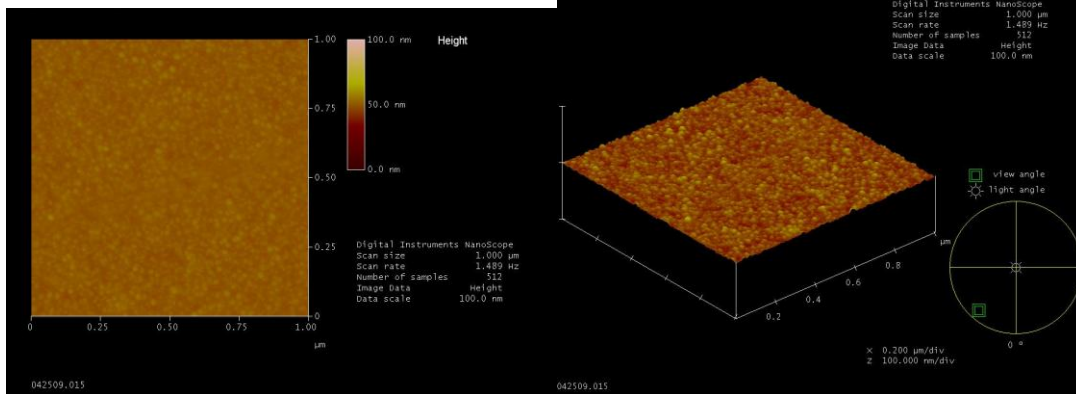
Potencia de deposición 130 W



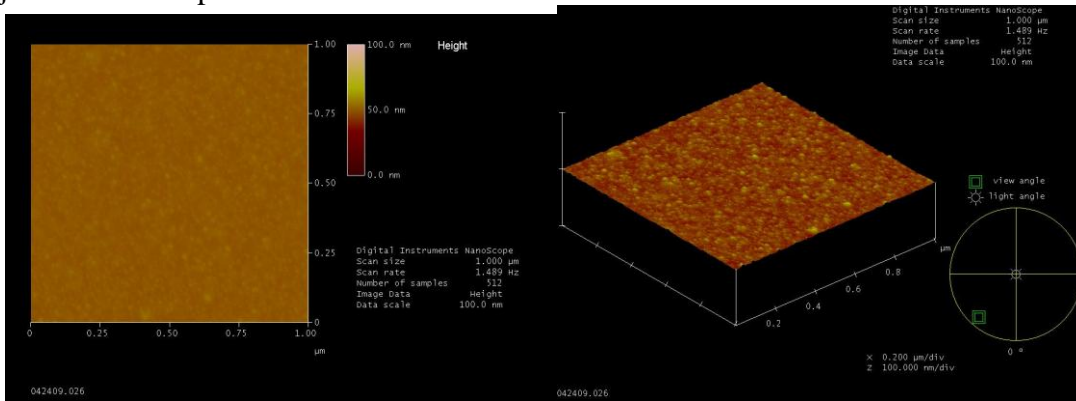
SERIE DE FLUJO 8% SILICIO Flujo durante la deposición 10 sccm



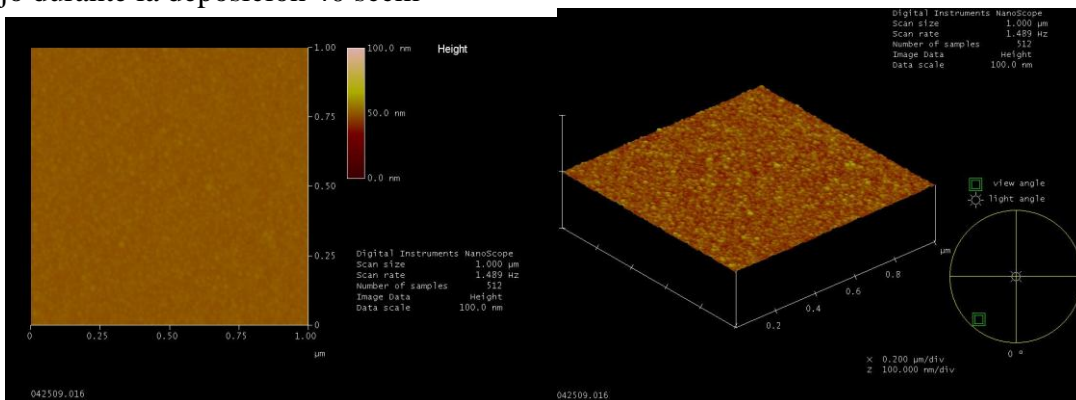
Flujo durante la deposición 20 sccm



Flujo durante la deposición 30 sccm

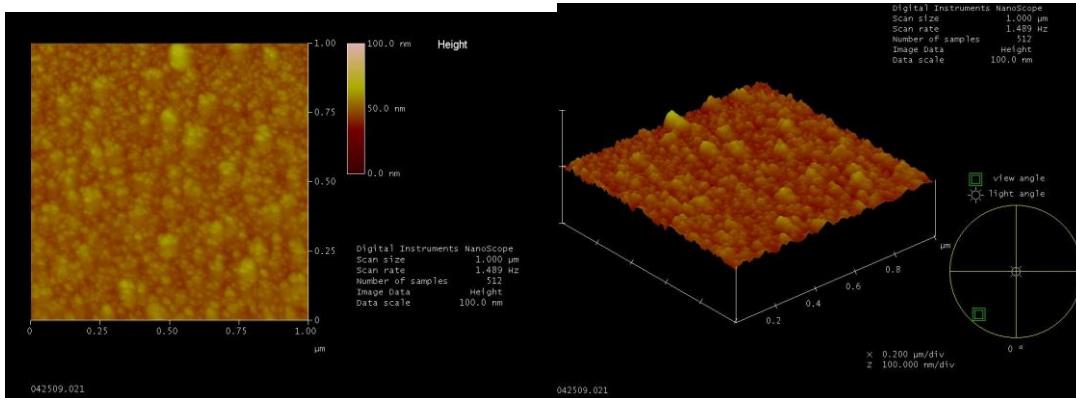


Flujo durante la deposición 40 sccm

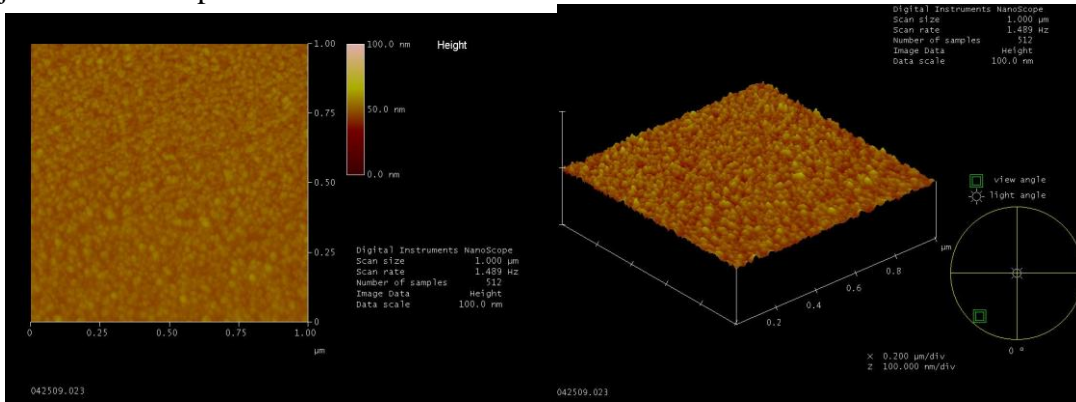


VIDRIO

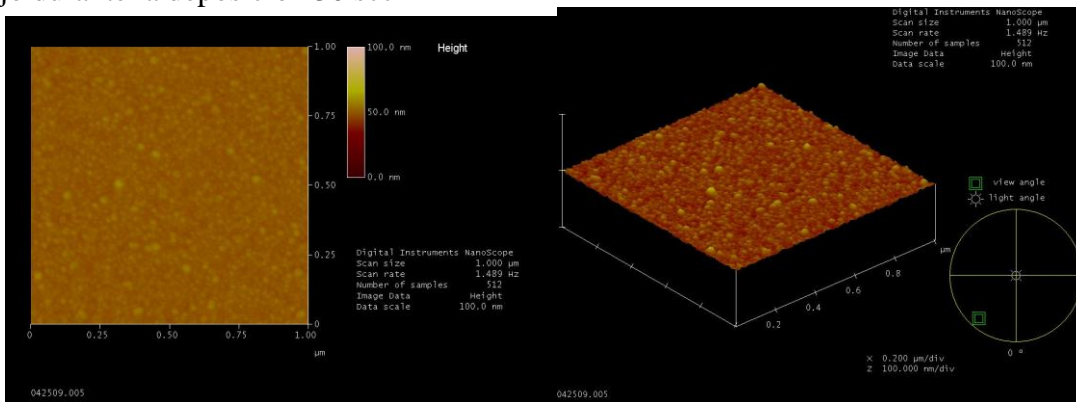
Flujo durante la deposición 10 sccm



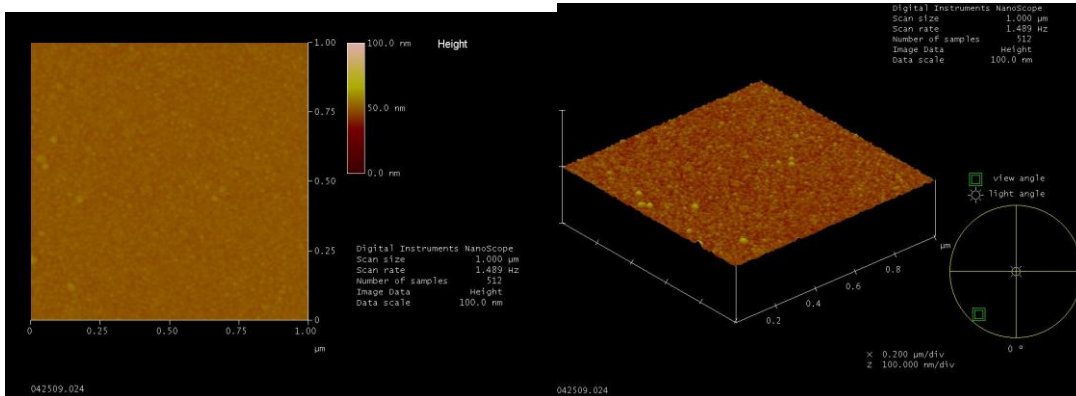
Flujo durante la deposición 20 sccm



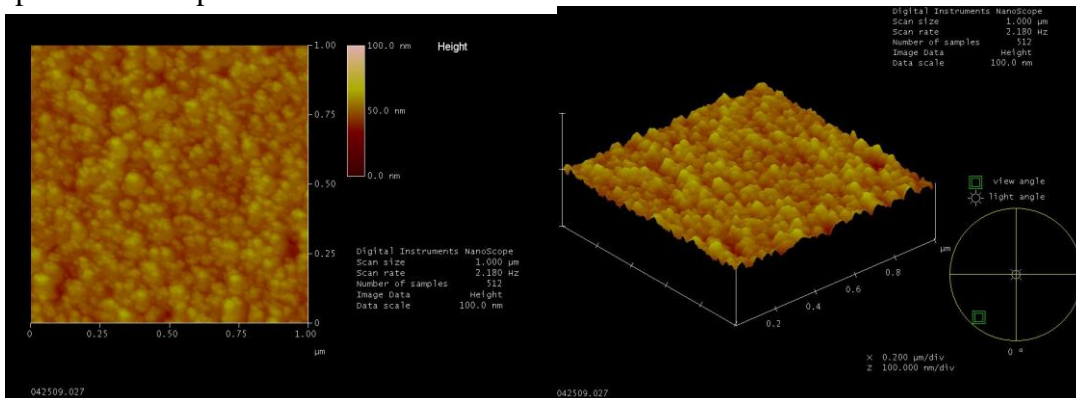
Flujo durante la deposición 30 sccm



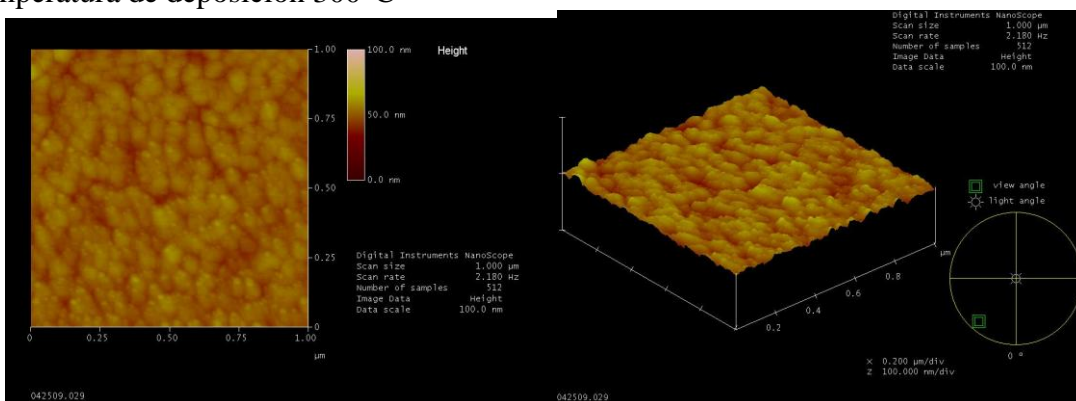
Flujo durante la deposición 40 sccm



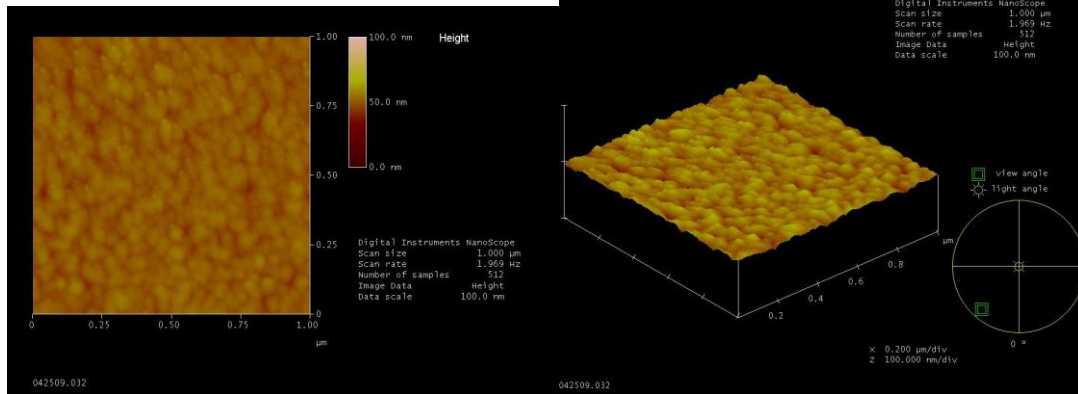
SERIE 8% OPTIMIZADA
 SILICIO
 Temperatura de deposición 25°C



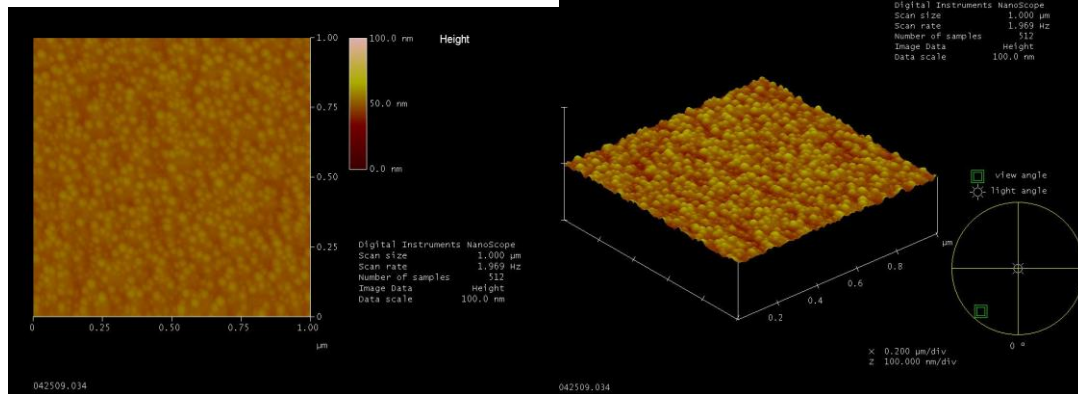
Temperatura de deposición 300°C



Temperatura de deposición 400°C

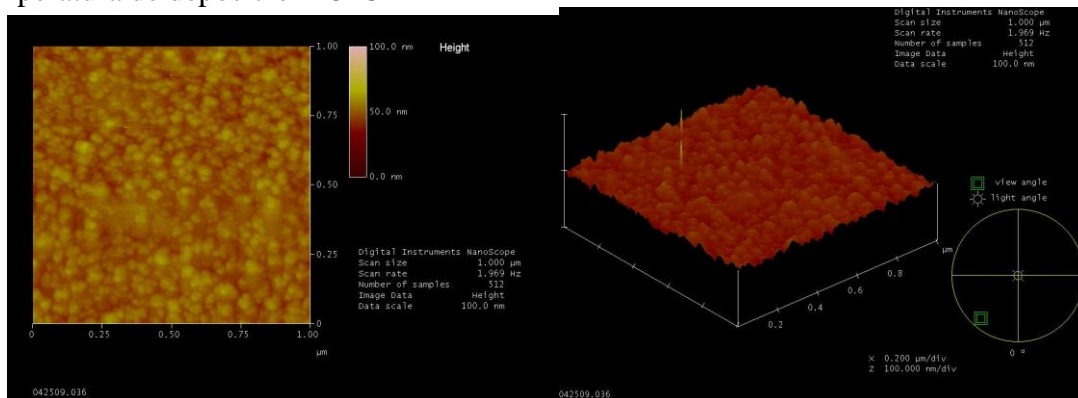


Temperatura de deposición 500°C

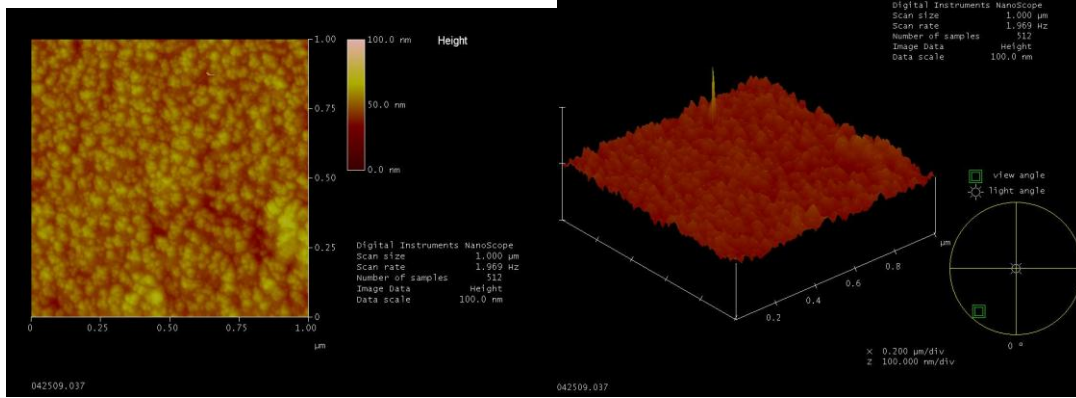


VIDRIO

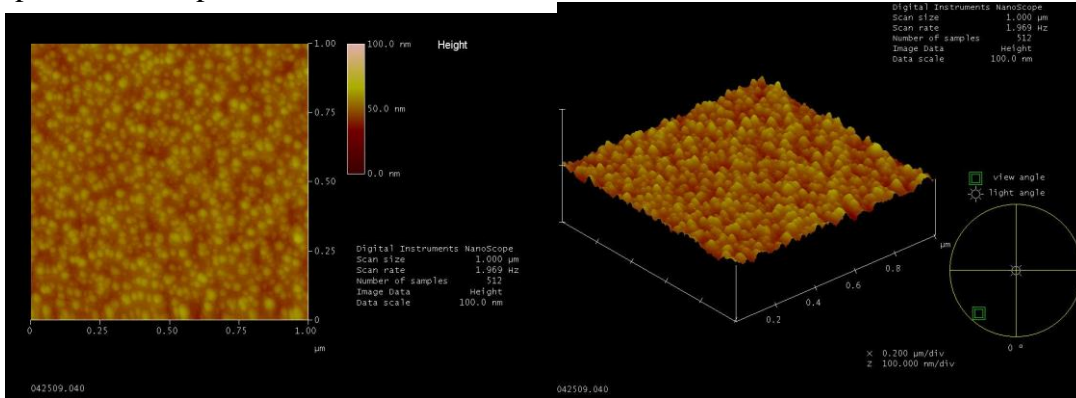
Temperatura de deposición 25°C



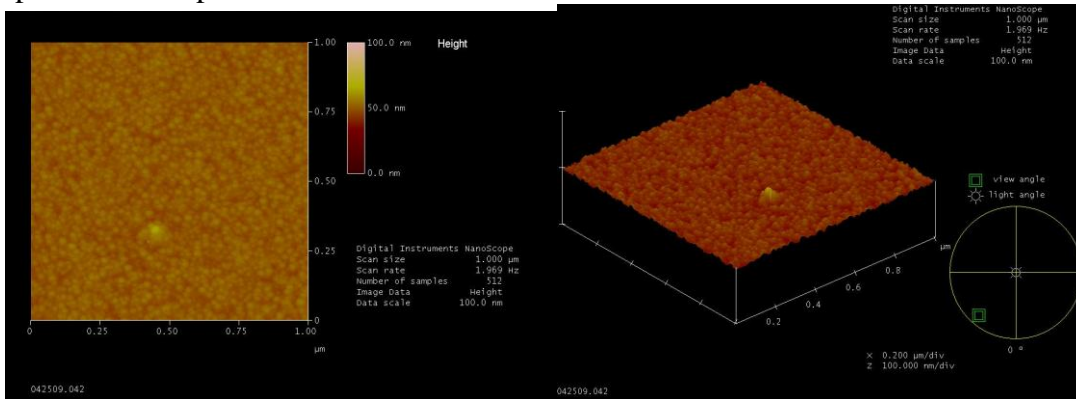
Temperatura de deposición 300°C



Temperatura de deposición 400°C



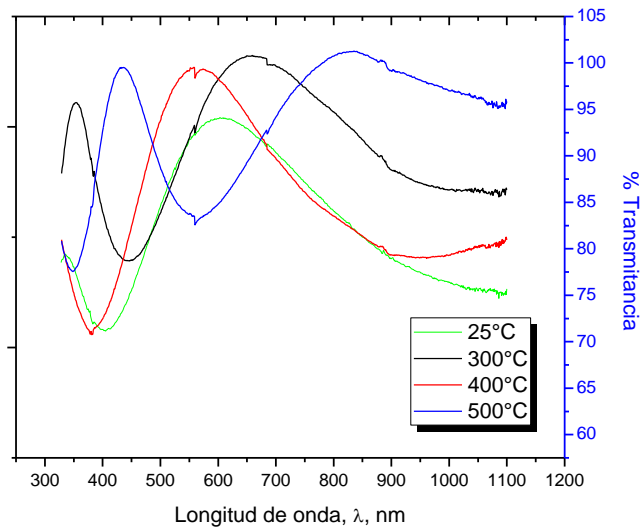
Temperatura de deposición 500°C



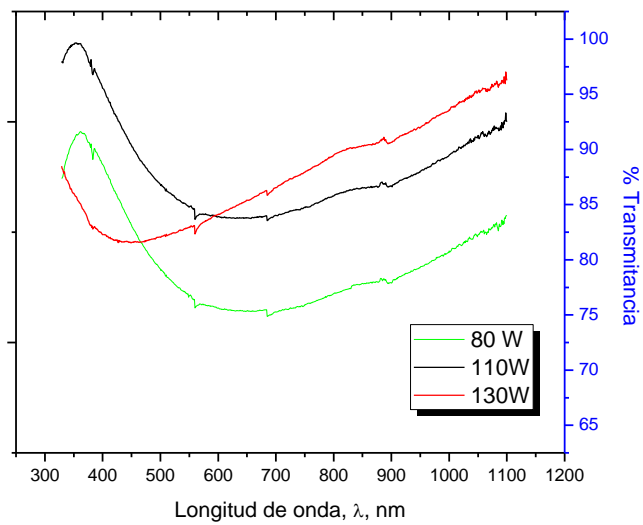
ANEXO II

ESPECTROSCOPIA ULTRA VIOLETA-VISIBLE

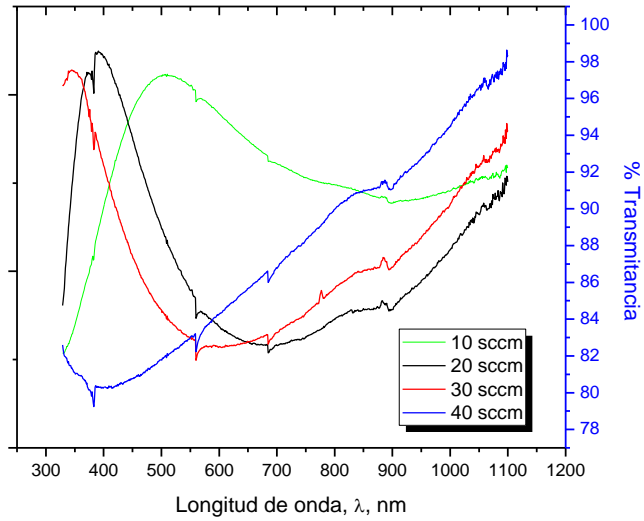
Serie Temperatura 3%



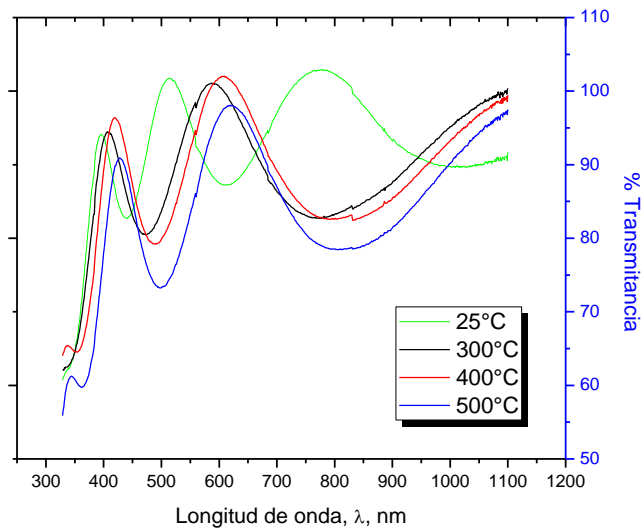
Serie Potencia 3%



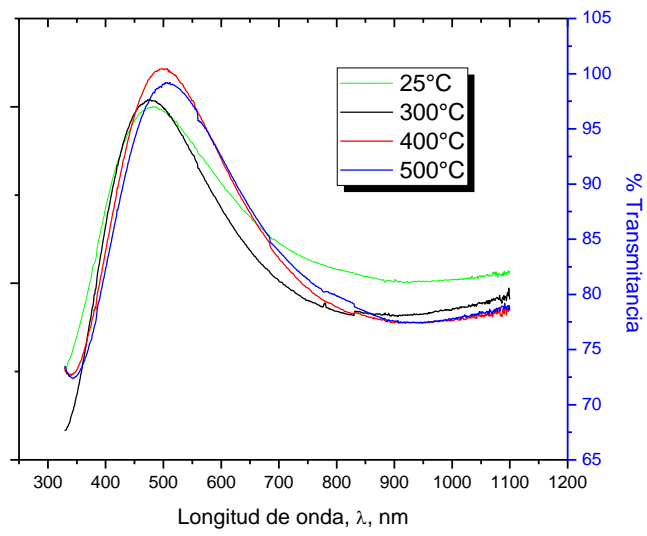
Serie Flujo 3%



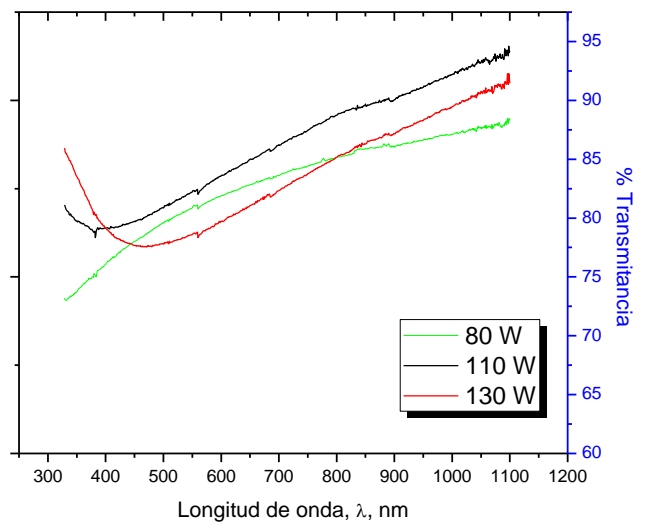
Serie optimizada 3%



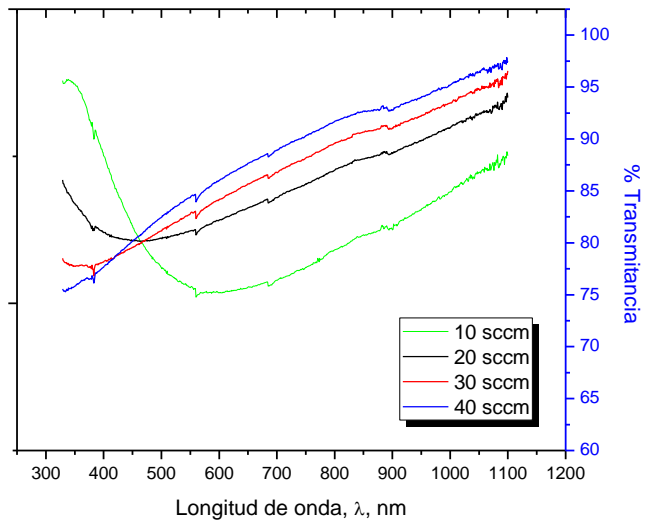
SERIE Temperatura 8%



Serie Potencia 8%



Serie flujo 8%



Serie optimizada 8%

