




Estudio piloto para la deposición de circona mediante plasma CVD

Pilot study for deposition of zirconia by plasma CVD

Léster Espinoza-Pérez^{1,2*} y Eddie López-Honorato² 

¹Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI)
Avenida Universitaria, Managua 11127, Nicaragua
E-mail: lester.espinoza@fiq.uni.edu.ni

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV), Unidad Saltillo
Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial, Ramos Arizpe, Coahuila 25900, México

(*recibido/received: 09-Agosto-2019; aceptado/accepted: 19-Junio-2020*)

RESUMEN

Este trabajo informa sobre pruebas preliminares llevadas a cabo para la deposición de recubrimientos de circona sobre sustratos de acero inoxidable mediante la técnica de Deposición Química de Vapor asistida por Plasma (PECVD). La deposición de circona mediante esta técnica permite el control de variables tales como temperatura de deposición, potencia del plasma, presión de operación, cantidad de precursor disponible para la formación de especies precursoras en fase gaseosa, flujo volumétrico de gas de arrastre y de gas oxidante y temperatura de evaporación del precursor. Una variable que no opere en su punto óptimo es suficiente para no obtener depósitos de circona, u obtener depósitos heterogéneos sobre la superficie del sustrato. Preliminarmente se realizaron deposiciones a 500 y 900 °C, variando la potencia del plasma entre 100-250 W y la temperatura de evaporación del precursor a 80 y 120 °C. Se obtuvieron películas homogéneas a 500 °C/250 W/120 °C de evaporación. Sin embargo, el incremento en la temperatura de evaporación del precursor de 80-120 °C a 200 °C mejoró la eficiencia en la deposición. También se determinó que la posición óptima del sustrato está en el centro de la zona de calentamiento del horno, y que la temperatura de deposición y el % de oxígeno en el plasma influye directamente en la morfología y estructura cristalina obtenida. Estos resultados preliminares constituyeron el punto de partida para evaluar la influencia de otras variables sobre la composición química, estructura cristalina, morfología y grosor de recubrimientos de circona estabilizada con itria (YSZ).

Palabra claves: Acetilacetato de circonio; Recubrimientos de circona; PECVD.

ABSTRACT

This work reports on preliminary tests carried-out for the deposition of zirconia coatings on stainless steel substrates using the Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) technique. Deposition of zirconia using this technique allows the control of variables such as deposition temperature, plasma

* Autor para la correspondencia

power, operating pressure, amount of precursor available for the formation of species in the gas phase, volumetric flow of carrier and oxidant gases and evaporation temperature of the precursor. A variable that does not operate at its optimum point is enough to avoid obtaining zirconia deposits or obtaining heterogeneous deposits on the surface of the substrate. Preliminary depositions were performed at 500 and 900 °C, varying the plasma power between 100-250 W and the evaporation temperature of the precursor at 80 and 120 °C. Homogeneous films were obtained at 500 °C/250 W/120 °C. However, increasing the evaporation temperature of the precursor from 80-120 °C to 200 °C improved the deposition efficiency. It was also determined that the optimal position of the substrate is in the centre of the furnace heating zone and that the deposition temperature and the % oxygen in the plasma directly influence the morphology and crystalline structure obtained. These preliminary results were the starting point for evaluating the influence of other variables on the chemical composition, crystalline structure, morphology and thickness of yttria-stabilized zirconia coatings (YSZ).

Keywords: Zirconium acetylacetonate; Zirconia coating; PECVD.

1. INTRODUCCIÓN

La circona (ZrO_2) es un material cerámico que se presenta en tres fases cristalinas: la fase monoclinica que cristaliza a temperatura ambiente y luego se transforma en fase tetragonal a aproximadamente 1170 °C y en fase cúbica a 2370 °C. La transformación de la fase tetragonal a la monoclinica se acompaña de un aumento de volumen del 4%, que produce grietas en el material. La fase cúbica de la circona se puede estabilizar a temperatura ambiente mediante el dopaje con diferentes óxidos, entre ellos, MgO, CaO o Y_2O_3 . La circona dopada con 8% de mol de Y_2O_3 o más, produce circona estabilizada con itria (YSZ) en fase cúbica (Scott, 1975). Debido a su baja conductividad térmica (Cho *et al.*, 2017), altas propiedades mecánicas (Chevalier *et al.*, 2009) y extrema inercia química (Jagadeeswara Rao *et al.*, 2018), los recubrimientos de circona se han utilizado como barreras térmicas y como capas protectoras contra la corrosión para aplicaciones aeroespaciales y nucleares (Clarke y Levi, 2003).

Se han desarrollado diferentes métodos para producir recubrimientos de circona, entre ellos, la técnica de recubrimiento sol-gel/inmersión, deposición de capa atómica, deposición química de vapor (CVD) y deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD). El CVD es un método que permite obtener recubrimientos de circona con altas velocidades de deposición, pero es necesario el uso de temperaturas de deposición mayores a 800 °C (Vargas Garcia y Goto, 2003); y esto es una desventaja cuando se utiliza un sustrato metálico termolábil (Hwang *et al.*, 1998; Martínez *et al.*, 1998; Hwang y Shin, 2004). Por otro lado, el PECVD funciona mejor a temperaturas de deposición por debajo de 500 °C (Di Giuseppe y Selman, 2001), porque combina el efecto de temperaturas de deposición relativamente bajas y potencias para ionizar los precursores de circona.

En el presente trabajo se informa sobre el crecimiento de recubrimientos de circona en sus etapas preliminares, depositados sobre sustratos de acero inoxidable pulidos a espejo por medio de la técnica PECVD, utilizando acetilacetonato de circonio (IV) como precursor de ZrO_2 . Se reporta el efecto de la temperatura de evaporación del precursor, posición del sustrato metálico a lo largo de la zona de deposición, temperatura de deposición y % de oxígeno en el plasma sobre la fase cristalina y morfología de los recubrimientos obtenidos. Estas pruebas preliminares constituyeron el punto de partida para la optimización de variables tales como temperatura de deposición, potencia del plasma, cantidad de precursores, % molar de itria y tipo de ligando de la molécula precursora, así como el estudio de su influencia sobre el comportamiento térmico y de masas, composición química, estructura cristalina, tamaño de cristalito, microestructura y grosor de recubrimientos de circona y circona estabilizada con itria (YSZ), resultados que ya han sido reportados a la comunidad científica (Espinoza-Pérez *et al.*, 2020).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Como precursor de ZrO_2 se utilizó acetilacetonato de circonio (IV), $Zr(acac)_4$, de Sigma Aldrich con 97% de pureza, con un peso molecular de 487.66 g/mol. Su costo es relativamente económico, sin embargo, requiere de altas temperaturas para su volatilización y completa descomposición a ZrO_2 . Los recubrimientos de zircona se depositaron sobre placas de acero inoxidable 304 de 1 pulgada cuadrada, las cuales fueron previamente desbastadas con una sucesión de lijas de carburo de silicio de 80, 300, 500, 800, 1200 y 2400 y luego pulidas a espejo con pasta de diamante de 3 y 1/4 μm , posteriormente se eliminaron los residuos de la superficie con 15 minutos de baño ultrasónico en una solución de metanol-etanol. Las pruebas preliminares se realizaron en dos tipos de atmosferas: plasma de aire extra seco-argón y plasma de oxígeno extra seco-argón. Tanto el aire como el oxígeno extra seco fueron utilizados como gas oxidante y fueron suministrados por AOC con un 99% de pureza, el argón fue utilizado como gas de arrastre del precursor y provino de INFRA con un 99% de pureza. Todas las deposiciones se llevaron a cabo a alto vacío (0.10 Pa) en un horno PECVD Kejia Furnace KJ-O1200S, como el mostrado esquemáticamente en la Fig. 1. La sublimación del precursor de Zr se llevó a cabo desde el interior del tubo de cuarzo, en la resistencia de calentamiento R_2 . El comportamiento térmico del precursor se evaluó mediante análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de aire, utilizando un analizador térmico (TA Instruments, SDT Q600), con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}C/min$. También se utilizó un espectroscopio Raman (Renishaw inVia) para identificar las fases de ZrO_2 presentes en los recubrimientos, se utilizó un láser con longitud de onda de 514 nm y un lente de 50x para enfocar el láser y obtener un *spot size* de aproximadamente 5 μm . Mas aun, las fases cristalinas fueron corroboradas mediante difracción de rayos X (DRX) por ángulo rasante utilizando un difractómetro de rayos X Panalytical Empyrean y el tamaño medio del cristalito se calculó mediante la ecuación de Scherrer (Wang *et al.*, 2007). La microestructura y composición química de los recubrimientos se caracterizó mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) por emisión de campo (JEOL, JSM-7800F Prime) equipado con espectroscopio de rayos X de dispersión de energía (EDS, Bruker-Quantax).

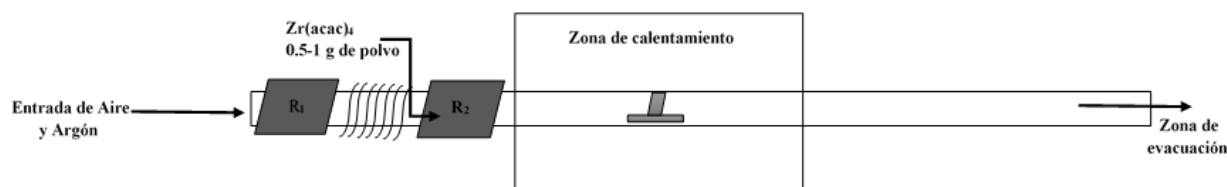


Fig. 1 Esquema general del PECVD utilizado en este trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comportamiento térmico del $Zr(acac)_4$ bajo atmósfera oxidante

La composición del plasma utilizado afecta a la composición química, morfología, rugosidad y ángulo de contacto de la superficie de los recubrimientos (Mathur y Ruegamer, 2011), por ello resulta imprescindible conocer el comportamiento térmico del $Zr(acac)_4$ bajo atmósfera oxidante. En la Fig. 2 se muestran las curvas DSC/TGA del acetilacetonato de circonio en aire extra seco (21% O_2 y 79% N_2), con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}C/min$.

Puede verse de la Fig. 2 que alrededor de 185 $^{\circ}C$ se presenta un pico endotérmico que ha sido correlacionado con la primera etapa de descomposición del precursor, resultando en la formación de $ZrO(CH_3COO)_2$ (Rodaev *et al.*, 2019). Alrededor de 415 $^{\circ}C$ se presenta un pico exotérmico muy intenso que indica la formación de oxi-carbonatos como compuestos intermedios (Mahfouz *et al.*, 2013) y finaliza

a 700 °C con una pérdida de masa del 75% con respecto a la masa inicial, lo que indica la transformación completa del $\text{Zr}(\text{acac})_4$ a ZrO_2 (Schlupp *et al.*, 2013).

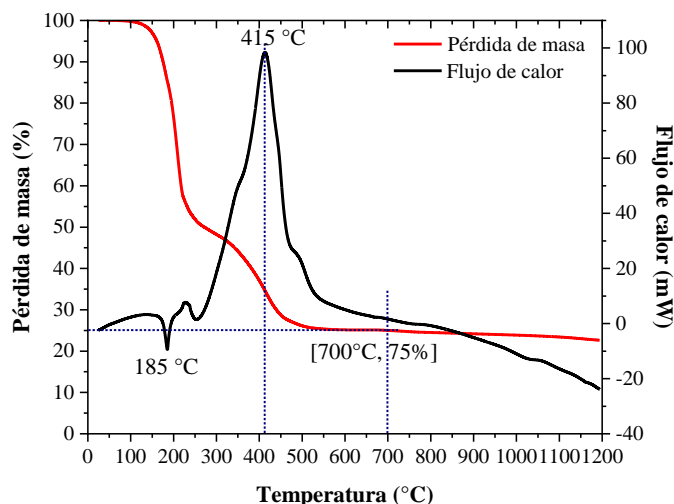


Fig. 2 Curvas DSC/TGA del acetilacetonato de circonio en aire, 10°C/min.

Se ha propuesto que la reacción de oxidación del $\text{Zr}(\text{acac})_4$ se lleva a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación química:



De la estequiometría de la reacción se calcula que 100 g de $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_{4(s)}$ se pueden convertir en 25 g de $\text{ZrO}_{2(s)}$; es decir, que un 75% del precursor se transforma en $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Este valor estequiométrico coincide con el obtenido experimentalmente por análisis termogravimétrico (75% de pérdida de masa de la muestra inicial). Los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico indican que el O_2 tiene un efecto significativo sobre la completa conversión del $\text{Zr}(\text{acac})_4$ a ZrO_2 a relativamente bajas temperaturas.

3.2 Efecto de la temperatura de evaporación del precursor en la deposición de ZrO_2

Se realizaron experimentos variando la temperatura de evaporación del $\text{Zr}(\text{acac})_4$ a 80 y 120 °C, así mismo se varió la potencia del plasma entre 100-250 W y la temperatura de deposición a 500 y 900 °C. Para generar el plasma se utilizó un flujo total de aire extra seco y argón de 4 cm³/min. Se colocaron 0.5 g de precursor de Zr en un crisol de alúmina ubicado en el interior del tubo de cuarzo (Resistencia de calentamiento R₂, Fig. 1) y el sustrato se ubicó en la entrada de la zona de calentamiento para disminuir la distancia entre el precursor evaporado y el sustrato metálico. Las condiciones para los experimentos realizados y los resultados cualitativos obtenidos por EDS se resumen en la Tabla 1.

De manera general se observó que evaporando el precursor a 80 °C no se detectó ZrO_2 sobre el sustrato metálico, o bien sí se detectó a 900 °C, pero no de manera homogénea. Por otra parte, evaporando el precursor a 120 °C y depositando a 500 °C y 250 W se detectó ZrO_2 de manera homogénea sobre toda la superficie del sustrato metálico (Experimento No. 7). La temperatura de evaporación del precursor se relaciona directamente con su velocidad de evaporación, a mayor temperatura, mayor será la velocidad de evaporación y por ende mayor la disponibilidad de especies precursoras de ZrO_2 en fase gaseosa, sin embargo, una excesiva temperatura de evaporación del precursor podría ocasionar su descomposición prematura a ZrO_2 incluso antes de depositarse sobre la superficie sustrato metálico (Holzschuh y Suhr, 1991; Pierson, 1999; Di Giuseppe y Selman, 2001). Estudios posteriores concluyeron que la evaporación

del precursor a 200 °C fue suficiente para obtener recubrimientos homogéneos de ZrO₂ en un rango de temperatura de 500-800 °C y de potencia del plasma de 50 a 250 W (Espinoza-Pérez *et al.*, 2020).

Tabla 1 Arreglo Ortogonal Taguchi L₈(4¹x2¹) utilizado (sustrato a la entrada del horno).

No	Potencia (W)	Temperatura de Deposición (°C)	Temperatura de Evaporación de Zr(acac) ₄ (°C)	¿Presencia de ZrO ₂ por EDS?	¿ZrO ₂ sobre todo el sustrato?
1	100	500	80	No	No
2	100	900	120	Si	No
3	150	500	80	No	No
4	150	900	120	Si	No
5	200	500	120	No	No
6	200	900	80	Si	No
7	250	500	120	Si	Si
8	250	900	80	Si	No

En la Fig. 3 se presenta la vista superficial y el espectro EDS de los recubrimientos depositados a 500 °C/250 W y a 900 °C/100 W, ambas con una temperatura de evaporación del precursor de 120 °C.

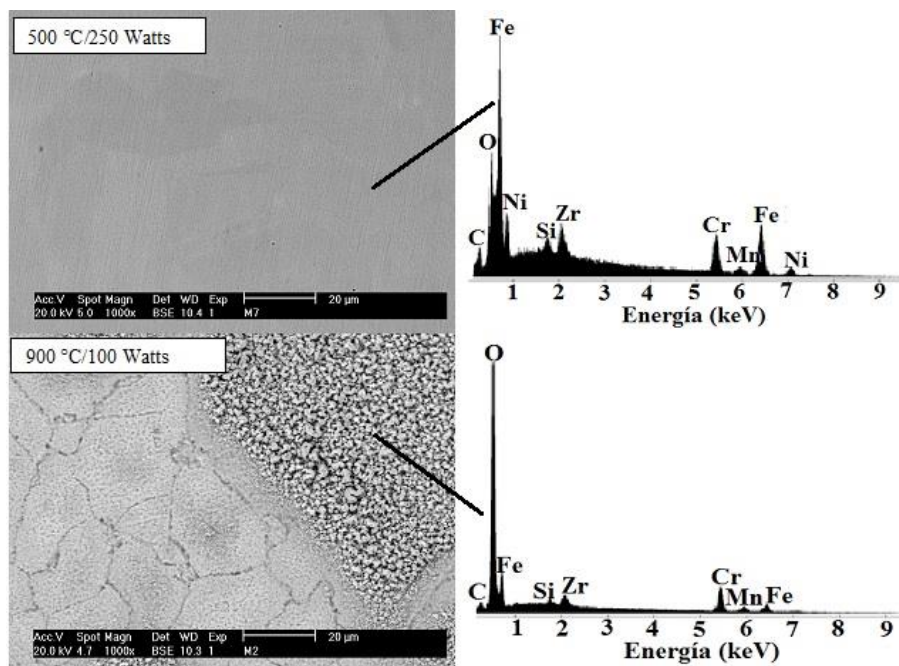


Fig. 3 Superficie de muestras a 500 °C/250 W y 900 °C/100 W (Condiciones de deposición: 0.5 g de precursor evaporado a 120 °C, sustrato a la entrada del horno y paralelo al flujo de gases, flujo de aire de 2 cm³/min y de argón de 2 cm³/min, deposición por 180 minutos).

Puede verse de la Fig. 3 que la superficie obtenida a 500 °C/250 W es homogénea, en cambio la superficie obtenida a 900 °C/100 W presenta los límites de grano del acero y una superficie heterogénea parcialmente recubierta con ZrO₂. El pico correspondiente al Zr es más intenso a 500 °C que a 900 °C, y

el pico de oxígeno es mayor a 900 °C, lo que probablemente indica una mayor oxidación del sustrato metálico.

En la Fig. 4 se presenta la sección transversal de las muestras depositadas a 500 °C/250 W y 900 °C/100 W. A 500 °C/250 W se observa un recubrimiento homogéneo sobre todo el sustrato, con un espesor de $0.823\mu\text{m} \pm 0.059\mu\text{m}$ y una velocidad de crecimiento de $0.274\mu\text{m/h}$. Por el contrario, a 900 °C/100 W se obtuvo un recubrimiento heterogéneo con una capa de óxido mezclada con Zr, con un espesor de $1.06\mu\text{m} \pm 0.39\mu\text{m}$ y una velocidad de crecimiento de $0.353\mu\text{m/h}$. El recubrimiento obtenido a 900 °C/100 W no fue útil, ya que presentó oxidación en la interfaz, además de astillamiento.

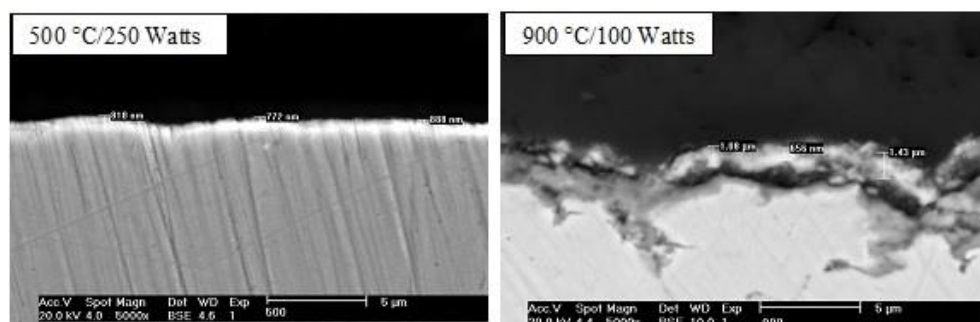


Fig. 4 Sección transversal de muestras a 500 °C/250 W y 900 °C/100 W (Condiciones de deposición: 0.5 g de precursor evaporado a 120 °C, sustrato a la entrada del horno y paralelo al flujo de gases, flujo de aire de $2\text{ cm}^3/\text{min}$ y de argón de $2\text{ cm}^3/\text{min}$, deposición por 180 minutos).

3.3 Efecto de la posición del sustrato en la deposición de ZrO_2

En los experimentos realizados de acuerdo con la Tabla 1, el precursor se colocó después del solenoide (en la Resistencia R_2 , ver Fig. 1) y el sustrato metálico se colocó a la entrada de la zona de calentamiento, de tal manera que la distancia entre el precursor evaporado y el sustrato fuese la mínima posible (20cm). Sin embargo, la zona de calentamiento tiene una longitud total de 30 cm y la temperatura en el centro de la zona de calentamiento es igual a la temperatura fijada en el control de temperatura del horno, pero a medida que se aleja a los extremos la temperatura disminuye con respecto al valor fijado (ver Fig. 5).

Por lo anterior, se colocaron los sustratos metálicos dentro del tubo de cuarzo en las siguientes posiciones: a 0, 6, 14, 21 y 29 cm de la entrada del horno, a fin de evaluar la posición óptima del sustrato. Para todos los casos, los sustratos se colocaron paralelos al flujo de gases y las condiciones de deposición fueron: temperatura de deposición de 500 °C, potencia del plasma de 250 W, temperatura de evaporación del precursor de 120 °C, 0.5 g de precursor, $2\text{ cm}^3/\text{min}$ de aire extra seco como gas oxidante y $2\text{ cm}^3/\text{min}$ de argón como gas de arrastre, 180 minutos de deposición. En la Fig. 6 se presenta el %at. de Zr versus la posición del sustrato metálico en la zona de calentamiento del horno. Puede observarse que el %at. de Zr incrementó de 1, 2 y 6% a 0, 6 y 14 cm de la entrada de la zona de calentamiento, respectivamente, pero decreció hasta 2.4 y 5.8% para 21 y 29 cm, respectivamente, indicando que el centro del horno constituye la mejor posición para colocar el sustrato durante el proceso de deposición. Dicho comportamiento puede explicarse por el hecho de que la difusión de Zr^+ sobre el sustrato metálico es un proceso controlado por la temperatura (Kim y Yoon, 1993).

En la Fig. 7 se presenta el patrón de DRX por ángulo rasante para recubrimientos colocados a 0, 6, 14 y 29 cm de la entrada del horno, obtenidos a 700 °C y 250 W, 2 g de precursor evaporado a 200 °C. Para todos los casos, la carta JCPDF N°80-0965 de la circonita tetragonal está en buen acuerdo con los patrones de DRX obtenidos, sin embargo, se puede observar que el pico a $30^\circ 2\theta$ disminuye su intensidad a medida

que se avanza en la zona de deposición, a la vez que comienzan a aparecer picos correspondientes al sustrato metálico, lo que probablemente podría indicar una disminución en el grosor del recubrimiento debido al agotamiento del precursor en fase gaseosa a lo largo de la zona de deposición (Bastianini *et al.*, 1995).

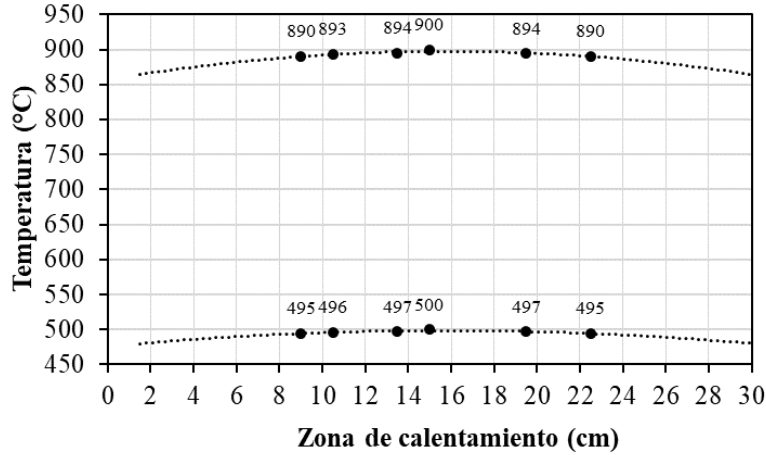


Fig. 5 Perfil de temperatura del horno, suministrado por el proveedor.

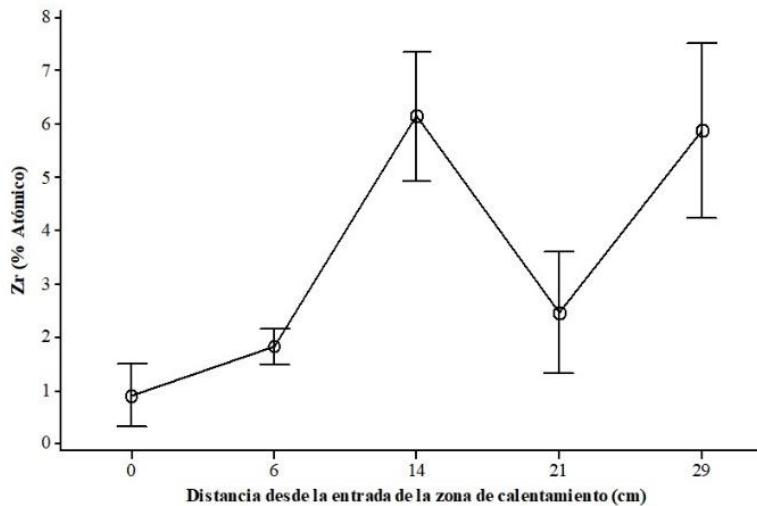


Fig. 6 % Atómico de Zr vs posición del sustrato dentro de la zona de calentamiento (*Condiciones de deposición: 500 °C y 250 W, 0.5 g de precursor evaporado a 120 °C, sustrato en diferentes posiciones y paralelo al flujo de gases, flujo de aire de 0.5 cm³/min y de argón de 2 cm³/min, deposición por 180 minutos*).

En la Fig. 8 se presenta la vista superficial de los recubrimientos colocados a 0, 6, 14 y 29 cm de la entrada de la zona de calentamiento del horno, obtenidos a 700 °C y 250 W, 2 g de precursor evaporado a 200 °C. De manera general se puede observar la formación de aglomerados cuyo tamaño disminuye desde 1-2 μm a la entrada de la zona de calentamiento del horno hasta 0.2-0.4 μm a la salida, así mismo, se puede observar una disminución en la densidad del recubrimiento a medida que se avanza a lo largo de la zona de deposición, indicando el agotamiento de las especies precursoras en fase gaseosa a lo largo de dicha zona (Bastianini *et al.*, 1995).

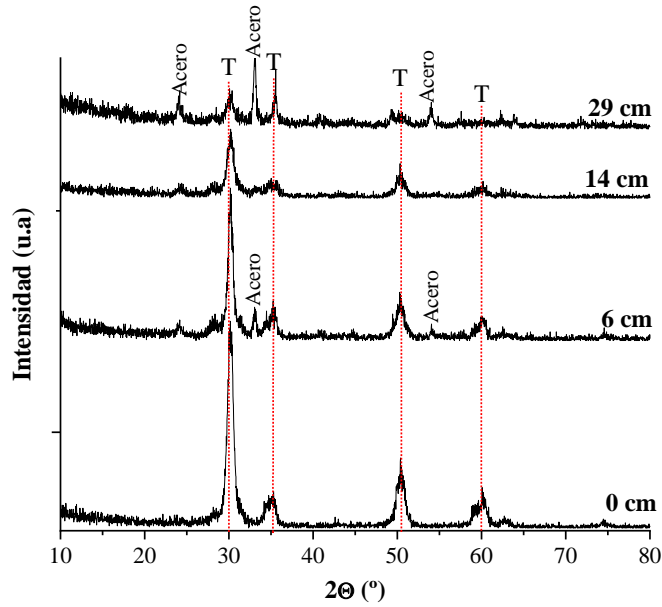


Fig. 7 Patrón de DRX de sustratos colocados en diferentes posiciones dentro del horno PECVD (Condiciones de deposición: 700 °C y 250 W, 2 g de precursor evaporado a 200 °C, sustrato en diferentes posiciones y paralelo al flujo de gases, flujo de aire de 0.5 cm³/min y de argón de 2 cm³/min, deposición por 60 minutos).

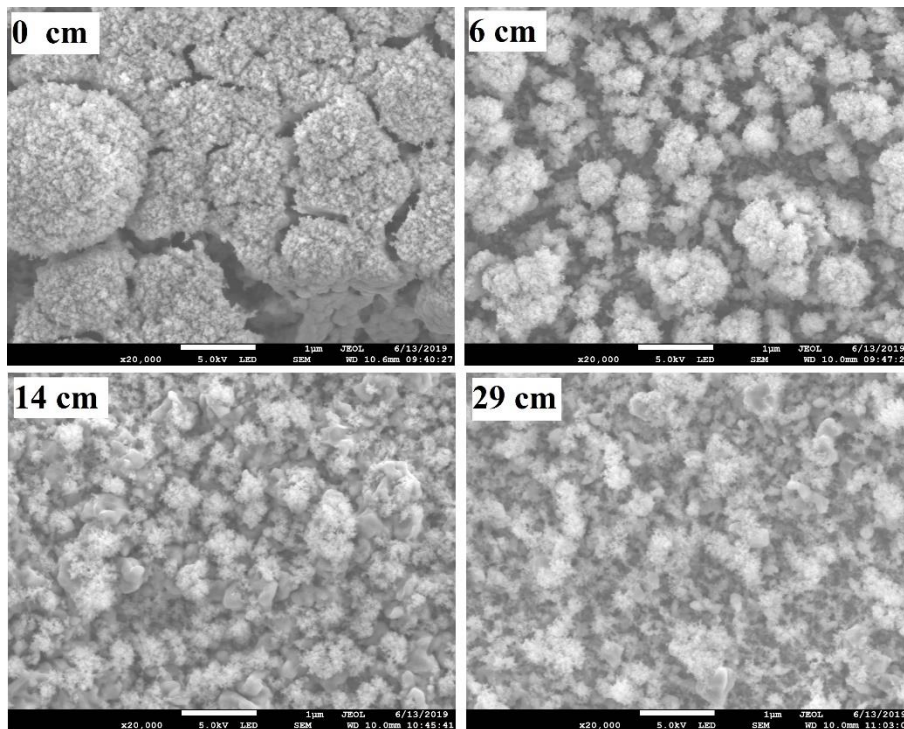


Fig. 8 Vista superficial de sustratos colocados en diferentes posiciones dentro del horno PECVD (Condiciones de deposición: 700 °C y 250 W, 2 g de precursor evaporado a 200 °C, sustrato en diferentes posiciones y paralelo al flujo de gases, flujo de aire de 0.5 cm³/min y de argón de 2 cm³/min, deposición por 60 minutos).

3.4 Efecto de la temperatura en la deposición de ZrO_2

Se evaluó el efecto de la temperatura de deposición a valores de 500, 600, 700 y 800 °C. Las condiciones de deposición fueron: potencia del plasma de 250 W, temperatura de evaporación del precursor de 200 °C, 1 g de precursor, 0.5 cm³/min de oxígeno extra seco como gas oxidante y 2 cm³/min de argón como gas de arrastre, 60 minutos de deposición. En la Fig. 8 se presentan los espectros Raman para los recubrimientos depositados a diferentes temperaturas. Puede observarse de la Fig. 8 que a 500 y 600 °C no se obtuvieron las bandas características para la ZrO_2 , pero si se observó la presencia de recubrimiento al ser observado bajo el microscopio electrónico (ver Fig. 9). A 700 °C se obtuvo predominantemente ZrO_2 tetragonal y a 800 °C se obtuvo una mezcla de ZrO_2 monoclinica y tetragonal. A 500 y 600 °C la ausencia de señales asociadas con la fase tetragonal o monoclinica podría correlacionarse con una baja cristalinidad, ya que a ese rango de temperatura comienza a formarse la estructura cristalina (Bastianini *et al.*, 1995). Por otra parte, los diagramas de fase ZrO_2 - Y_2O_3 establecen que la circona se transforma de la fase monoclinica a la tetragonal por encima de los 1100 °C (Scott, 1975), sin embargo, los resultados de espectroscopia Raman muestran un patrón inverso, ya que la fase tetragonal domina a 700 °C y en cambio a 800 °C comienza a cristalizar la fase monoclinica. Garvie (1965) demostró que la aparición de circona tetragonal es un efecto del tamaño de cristalito, ya que parece existir un tamaño de cristalito crítico (≈ 10 nm) por encima del cual la fase tetragonal no podría existir a temperatura ambiente. Garvie (1965) concluyó que la fase tetragonal de la circona se estabiliza a temperatura ambiente cuando está caracterizada por un pequeño tamaño de cristalito y por consiguiente por una gran superficie específica y un apreciable exceso de energía. Cuando la circona tetragonal es calentada, el tamaño de cristalito crece, de tal manera que disminuyen la superficie específica y el exceso de energía, dando lugar a la transformación de fase $t \rightarrow m$ observada en la Fig. 9. Los valores de tamaño de cristalito medidos mediante la ecuación de Scherrer (Wang *et al.*, 2007) fueron 4.7, 5.3, 9.3 y 12.2 nm para 500, 600, 700 y 800 °C, respectivamente, todos por debajo de 10 nm, con excepción del obtenido a 800 °C.

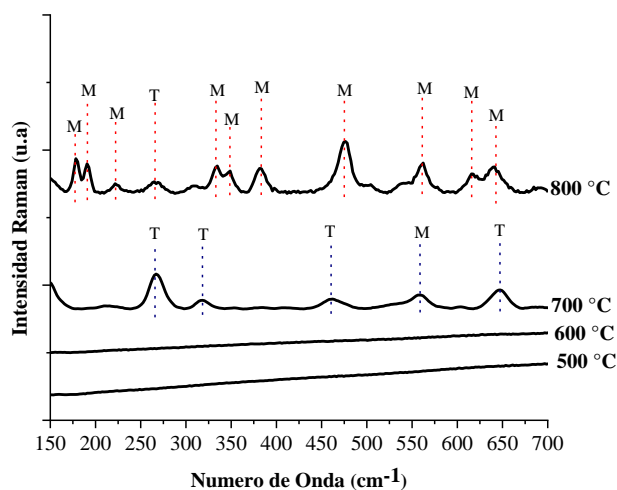


Fig. 9 Espectro Raman de recubrimientos obtenidos a diferentes temperaturas en atmósfera oxígeno-argón (Condiciones de deposición: Potencia de 250 W, 1 g de precursor evaporado a 200 °C, sustrato en el centro del horno y paralelo al flujo de gases, flujo de O_2 de 0.5 cm³/min y de argón de 2 cm³/min, deposición por 60 minutos).

La espectroscopia Raman es una técnica altamente sensitiva a las transformaciones de fase inducidas por desplazamientos de oxígeno, como es el caso (Feinberg y Perry, 1981; Yashima *et al.*, 1996). Sin embargo, también se utilizó DRX como técnica complementaria para identificar las fases presentes, aunque presenta la desventaja de que las posiciones de los picos de difracción de la fase tetragonal y

cubica son muy cercanas, lo que dificulta la identificación entre una fase y otra (Srinivasan *et al.*, 1991). En la Fig. 10 se presentan los patrones de DRX por ángulo rasante para recubrimientos depositados a diferentes temperaturas en atmósfera de oxígeno-argón. Se corrobora la presencia de circona tetragonal a 500-700 °C y de una mezcla de circona tetragonal y monoclinica a 800 °C.

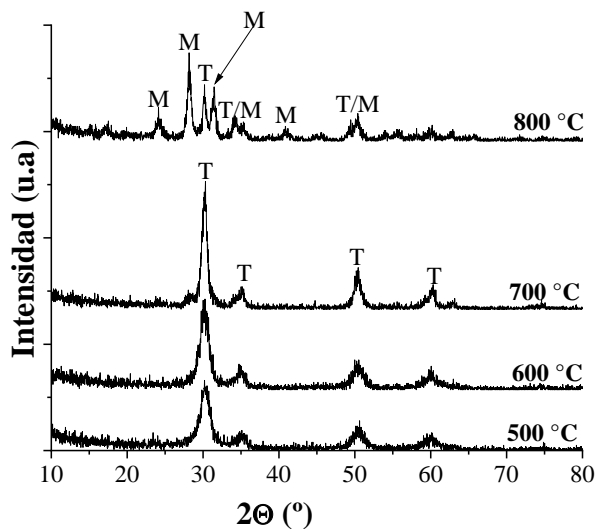


Fig. 10 Patrón de DRX de recubrimientos obtenidos a diferentes temperaturas en atmósfera O_2 -Ar (Condiciones de deposición: Potencia de 250 W, 1 g de precursor evaporado a 200 °C, sustrato en el centro del horno y paralelo al flujo de gases, flujo de O_2 de 0.5 cm^3/min y de argón de 2 cm^3/min , deposición por 60 minutos).

En la Fig. 11 se presentan las imágenes a 20,000 X obtenidas en microscopio electrónico de barrido para los recubrimientos depositados a temperaturas entre 500-800 °C. Puede verse que para todos los casos se obtuvo una morfología tipo coliflor, típica de recubrimientos depositados por CVD (Vargas Garcia y Goto, 2003). La microestructura parece ser más densa a medida que se incrementó la temperatura.

En la Fig. 12 se presenta un mapeo elemental a 5000 X para Fe, Zr y O del recubrimiento depositado a 600 °C y 250 W. Se observa claramente el crecimiento de ZrO_2 en forma de islas debido al mecanismo de nucleación, en las grietas puede observarse la presencia de Fe del sustrato metálico. Cuando una especie intermedia de Zr llega a la superficie del sustrato metálico, esta tenderá a difundir a un punto de alta energía, como huecos o bordes en la estructura cristalina del material. A 600 °C, no hay suficiente energía disponible para el proceso de difusión, lo que da tiempo suficiente para que lleguen otras especies intermedias y se unan en un nuevo grano, favoreciendo el mecanismo de nucleación (Espinoza-Pérez *et al.*, 2020).

3.5 Efecto del % de Oxígeno en la deposición de ZrO_2

Cho *et al.* (2002) demostraron que la presencia de la especie $ZrOxHy^+$ es crucial para la formación de películas de ZrO_2 , ya que estos iones energéticos positivos pueden colisionar en altos flujos sobre la superficie del sustrato y favorecer la formación de la película. Dicha especie aparece cuando el plasma es rico en O_2 . Por su parte, Mathur y Ruegamer (2011) depositaron películas de ZrO_2 mediante dos tipos de plasma: 100% O_2 y 100% Ar. Las películas depositadas en plasma 100% O_2 exhibieron una morfología granular con mucha rugosidad y crecimiento columnar, mientras que las películas depositadas en plasma 100% Ar mostraron una superficie suave y una microestructura densa.

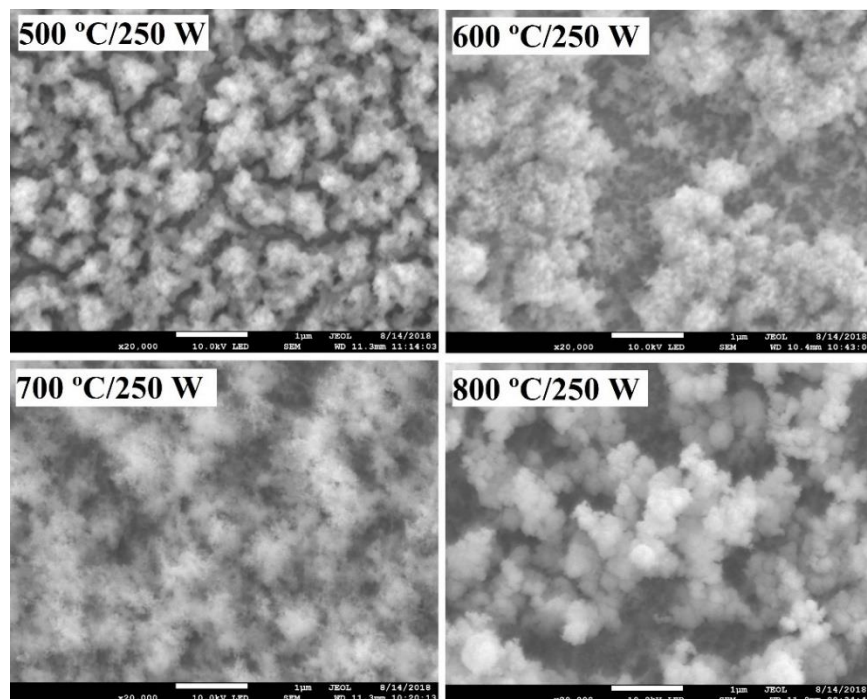


Fig. 11 Vista superficial de los recubrimientos depositados a diferentes temperaturas (Condiciones de deposición: Potencia de 250 W, 1 g de precursor evaporado a 200 °C, sustrato en el centro del horno y paralelo al flujo de gases, flujo de O_2 de 0.5 cm^3/min y de argón de 2 cm^3/min , deposición por 60 minutos).

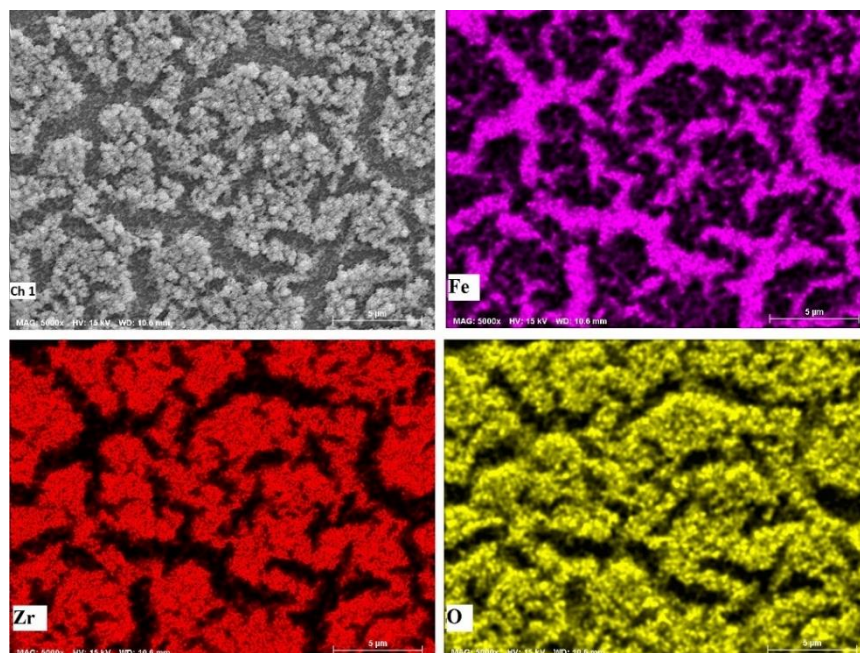


Fig. 12 Mapeo elemental del recubrimiento depositado a 600 °C (Condiciones de deposición: Potencia de 250 W, 1 g de precursor evaporado a 200 °C, sustrato en el centro del horno y paralelo al flujo de gases, flujo de O_2 de 0.5 cm^3/min y de argón de 2 cm^3/min , deposición por 60 minutos).

Por estas razones, y buscando favorecer la formación de especies precursoras del tipo ZrO_xHy^+ y la formación de películas con diferentes morfologías, se evaluó el efecto del % de O_2 utilizando atmósferas 20% O_2 -80% Ar, 39.39% O_2 -60.61% Ar y 60% O_2 -40% Ar. Para todos los casos la temperatura de deposición fue de 800 °C, la potencia del plasma fue de 250 W y la temperatura de evaporación del precursor fue de 200 °C, la cantidad de precursor fue de 0.5 g. En la Fig. 13 se presenta el espectro Raman para los recubrimientos obtenidos a diferentes concentraciones de oxígeno en el plasma. Puede observarse de la Fig. 13 que para todos los casos cristaliza una mezcla de fases monoclinica y tetragonal de la ZrO_2 , sin embargo, con una atmósfera 20% O_2 la banda a 265 cm^{-1} correspondiente a la circona tetragonal aparece con mayor intensidad que a 39.39 y 60%, lo que podría indicar un mayor % en peso de circona tetragonal (Kontoyannis y Orkoulou, 1994). Es probable que la deficiencia de oxígeno en la atmosfera cause una mayor cantidad de vacancias de oxígeno en la red cristalina de la circona y son estas vacancias las que estabilizan la fase tetragonal metaestable y previenen su transformación a la fase monoclinica. Al incrementar el contenido de oxígeno en la atmosfera del plasma a 39.39 y 60%, disminuye la cantidad de vacancias de oxígeno en la red cristalina y por ende la intensidad de la banda en 265 cm^{-1} correspondiente a la fase tetragonal también disminuye (Hemberger *et al.*, 2016). Resultados similares fueron reportados por (Lee *et al.*, 2003) quienes depositaron recubrimientos de circona por CVD utilizando $ZrCl_4$, CO_2 y H_2 como precursores a 1050 °C. Dichos investigadores estudiaron el efecto de la variación de la presión parcial de oxígeno sobre la nucleación de circona. Los resultados sugirieron que la concentración de la fase tetragonal decreció con el incremento de la presión parcial de oxígeno, y esto se atribuyó al tamaño de cristalito y a la deficiencia de oxígeno en la estructura cristalina de la circona.

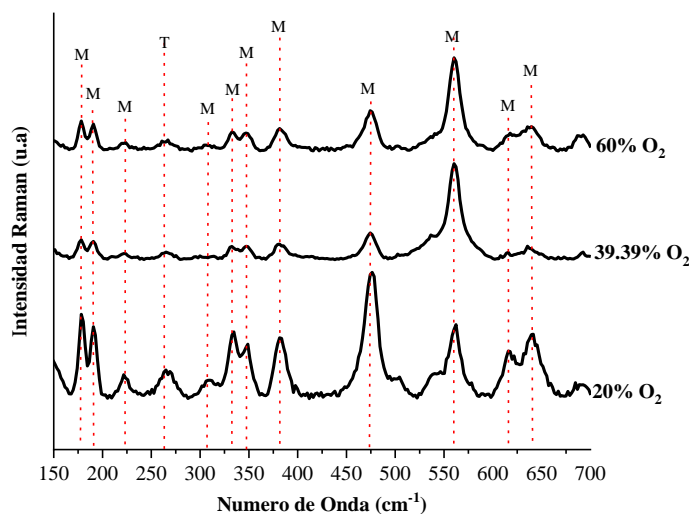


Fig. 13 Espectro Raman de recubrimientos obtenidos a diferentes atmósferas O_2 -Ar (Condiciones de deposición: Temperatura de deposición: 800 °C, Potencia de 250 W, 1 g de precursor evaporado a 200 °C, sustrato en el centro del horno y paralelo al flujo de gases, deposición por 60 minutos).

En la Fig. 14 se presenta la vista superficial de los recubrimientos obtenidos utilizando plasma oxígeno-argón con 20, 39.39 y 60% oxígeno, depositadas a 800 °C y 250 W, con 1 g de precursor evaporado a 200 °C. Puede observarse que todos los recubrimientos exhibieron una morfología granular, típicamente obtenida en plasma de oxígeno. Mathur y Ruegamer (2011) obtuvieron morfologías similares en plasma 100% oxígeno y oxígeno-argón, resultados que atribuyeron a una excesiva fragmentación del precursor en atmosfera oxidante y a reacciones homogéneas en fase gaseosa que generalmente conducen a la formación de partículas. Por el contrario, en plasma 100% argón, dichos autores obtuvieron superficies densas y homogéneas, sin la presencia de partículas, lo cual confirmo su hipótesis de la excesiva fragmentación del precursor en atmosfera oxidante.

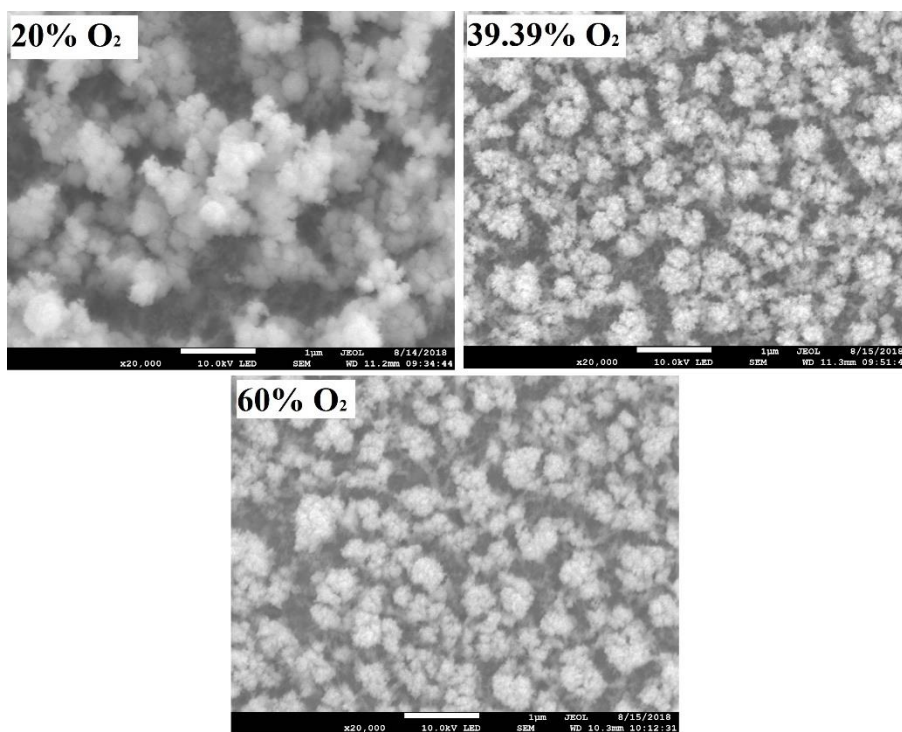


Fig. 14 Vista superficial de recubrimientos obtenidos a diferentes atmósferas O₂-Ar (*Condiciones de deposición: Temperatura de deposición: 800 °C, Potencia de 250 W, 1 g de precursor evaporado a 200 °C, sustrato en el centro del horno y paralelo al flujo de gases, deposición por 60 minutos*).

4. CONCLUSIONES

Las pruebas preliminares de deposición demostraron que el Zr(acac)₄ se evaporó más rápidamente a 120 °C que, a 80°C, obteniéndose a 500 °C/250 W recubrimientos homogéneos sobre toda la superficie del sustrato. Estudios posteriores demostraron que 200 °C es la temperatura óptima de evaporación del precursor. El aumento de la temperatura de evaporación del Zr(acac)₄ desde 80-120 °C hasta 200 °C incrementó la velocidad de evaporación del precursor y por ende la disponibilidad en fase gaseosa de especies precursoras de ZrO₂.

Se realizaron deposiciones con diferentes posiciones del sustrato dentro de la zona de calentamiento. Los resultados demostraron que la posición óptima del sustrato es en el centro del horno, donde se obtienen los mayores %at. de Zr en el recubrimiento, sin embargo, mediante DRX y MEB se demostró el agotamiento de especies precursoras en fase gaseosa a lo largo de la zona de deposición, por ello resulta vital el suministro constante de precursor.

La temperatura de deposición influyó directamente sobre la fase cristalina obtenida, mostrando un patrón inverso al comúnmente observado en los diagramas de fase ZrO₂-Y₂O₃. Entre 500 y 700 °C cristalizó la fase tetragonal de circonia y a 800 °C cristalizó una mezcla de fases tetragonal y monoclinica. La estabilización de la fase tetragonal fue atribuida al tamaño de cristalito obtenido menor a 10 nm.

Se varió el % de O₂ en el plasma oxígeno-argón a valores de 20, 39.39 y 60%, obteniendo para todos los casos una mezcla de fases tetragonal y monoclinica de ZrO₂. Sin embargo, a 20% O₂, la banda en el espectro Raman a 265 cm⁻¹ correspondiente a la fase tetragonal de la circonia se mostró con mayor

intensidad que a 39.39 y 60% O₂, lo cual se atribuyó a una mayor cantidad de vacancias de oxígeno en la estructura cristalina debido a la carencia de oxígeno en el plasma.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México y al Proyecto Horizonte 2020 por financiar esta investigación. El proyecto participa dentro del consorcio europeo SAMOFAR (*a Paradigm Shift in Reactor Safety with the Molten Salt Fast Reactor*).

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses con respecto a la publicación de este artículo.

REFERENCIAS

- Bastianini, A., Battiston, G.A., Gerbasi, R., Porchia, M., & Daolio, S. (1995). Chemical Vapor Deposition of ZrO₂ Thin Films Using Zr(NEt₂)₄ as Precursor. *Le Journal de Physique IV*, 05(C5), C5-525-C5-531. doi: [10.1051/jphyscol:1995561](https://doi.org/10.1051/jphyscol:1995561)
- Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A.V., & Clarke, D.R. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 1901-1920. doi: [10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x)
- Cho, B.O., Wang, J., & Chang, J.P. (2002). Metalorganic precursor decomposition and oxidation mechanisms in plasma-enhanced ZrO₂ deposition. *Journal of Applied Physics*, 92(8), 4238-4244. doi: [10.1063/1.1506421](https://doi.org/10.1063/1.1506421)
- Cho, J., Park, J., & An, J. (2017). Low thermal conductivity of atomic layer deposition yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin films for thermal insulation applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(9), 3131-3136. doi: [10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.045](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.045)
- Clarke, D.R., & Levi, C.G. (2003). Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 383-417. doi: [10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718)
- Espinoza-Pérez, L.J., López-Honorato, E., & González, L.A. (2020). Development of ZrO₂ and YSZ coatings deposited by PE-CVD below 800 °C for the protection of Ni alloys. *Ceramics International*, 46(10), 15621-15630. doi: [10.1016/j.ceramint.2020.03.109](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.109)
- Di Giuseppe, G., & Selman, J.R. (2001). Anode-supported planar solid oxide fuel cells by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition (PE-MOCVD) and electrostatic spray deposition (ESD): Fabrication of dense thin layers of yttria-stabilized zirconia by PE-MOCVD. *Journal of Materials Research*, 16(10), 2983-2991. doi: [10.1557/JMR.2001.0409](https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0409)
- Feinberg, A., & Perry, C.H. (1981). Structural disorder and phase transitions in ZrO₂-Y₂O₃ system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42(6), 513-518. doi: [10.1016/0022-3697\(81\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90032-9)
- Garvie, R.C. (1965). The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(4), 1238-1243. doi: [10.1021/j100888a024](https://doi.org/10.1021/j100888a024)

- Hemberger, Y., Wichtner, N., Berthold, C., & Nickel, K.G. (2015). Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 13(1), 116-124. doi: [10.1111/ijac.12434](https://doi.org/10.1111/ijac.12434)
- Holzschuh, H., & Suhr, H. (1991). Textured (100) yttria-stabilized zirconia thin films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 59(4), 470-472. doi: [10.1063/1.105439](https://doi.org/10.1063/1.105439)
- Hwang, S.-C., Lee, H.-G., & Shin, H.-S. (1998). Crystalline structure of YSZ thin films deposited on Si(111) substrate by chemical vapor deposition. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 15(3), 243-245. doi: [10.1007/BF02707078](https://doi.org/10.1007/BF02707078)
- Hwang, S.-C., & Shin, H.-S. (2004). Effect of Deposition Temperature on the Growth of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films on Si(111) by Chemical Vapor Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(10), 2913-2915. doi: [10.1111/j.1151-2916.1999.tb02177.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02177.x)
- Jagadeeswara Rao, C., Madhura, B., Vetrivendan, E., Thyagarajan, K., Ningshen, S., Mallika, C., & Kamachi Mudali, U. (2018). Molten Salt Corrosion Resistance of Yttria Stabilized Zirconia Coating with Silicon Carbide Interlayer on High Density Graphite. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 71(5), 1237-1245. doi: [10.1007/s12666-017-1260-1](https://doi.org/10.1007/s12666-017-1260-1)
- Kim, E.-T., & Yoon, S.-G. (1993). Characterization of zirconium dioxide film formed by plasma enhanced metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 227(1), 7-12. doi: [10.1016/0040-6090\(93\)90179-s](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90179-s)
- Kontoyannis, C.G., & Orkoula, M. (1994). Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 29(20), 5316-5320. doi: [10.1007/BF01171541](https://doi.org/10.1007/BF01171541)
- Lee, J., Li, H., Lee, W.Y., & Lance, M.J. (2003). Effects of Oxygen Partial Pressure on the Nucleation Behavior and Morphology of Chemically-Vapor-Deposited Zirconia on Hi-Nicalon Fiber and Si. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(12), 2031-2036. doi: [10.1111/j.1151-2916.2003.tb03604.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03604.x)
- Mahfouz, R.M., Ahmed, G.A.-W., Al-Wassil, A.I., Siddiqui, M.R.H., & Al-Otaibi, A.M. (2013). Radiation-induced synthesis of ZrO₂ nanoparticles by thermal decomposition of zirconium acetylacetonate. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 168(11-12), 950-958. doi: [10.1080/10420150.2013.784909](https://doi.org/10.1080/10420150.2013.784909)
- Martínez, E., Esteve, J., Garcia, G., Figueras, A., & Llibre, J. (1998). YSZ protective coatings elaborated by MOCVD on nickel-based alloys. *Surface and Coatings Technology*, 100-101, 164-168. doi: [10.1016/s0257-8972\(97\)00608-7](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(97)00608-7)
- Mathur, S., & Ruegamer, T. (2011). Transparent and Scratch-Resistant C:ZrO_x Coatings on Polymer and Glass by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(5), 1050-1058. doi: [10.1111/j.1744-7402.2010.02537.x](https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02537.x)
- Pierson, H.O. (1999). *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. 2nd ed. William Andrew Inc. New Jersey, United States.

- Rodaev, V.V., Razlivalova, S.S., Zhigachev, A.O., Vasyukov, V.M., & Golovin, Y.I. (2019). Preparation of Zirconia Nanofibers by Electrospinning and Calcination with Zirconium Acetylacetonate as Precursor. *Polymers*, 11(6), 1067. doi: [10.3390/polym11061067](https://doi.org/10.3390/polym11061067)
- Schlupp, M.V.F., Martynczuk, J., Prestat, M., & Gauckler, L.J. (2012). Precursor Decomposition, Microstructure, and Porosity of Ytria Stabilized Zirconia Thin Films Prepared by Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Advanced Energy Materials*, 3(3), 375-385. doi: [10.1002/aenm.201200596](https://doi.org/10.1002/aenm.201200596)
- Scott, H.G. (1975). Phase relationships in the zirconia-ytria system. *Journal of Materials Science*, 10(9), 1527-1535. doi: [10.1007/BF01031853](https://doi.org/10.1007/BF01031853)
- Srinivasan, R., De Angelis, R.J., Ice, G., & Davis, B.H. (1991). Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source. *Journal of Materials Research*, 6(6), 1287-1292. doi: [10.1557/jmr.1991.1287](https://doi.org/10.1557/jmr.1991.1287)
- Vargas Garcia, J.V., & Goto, T. (2003). Thermal barrier coatings produced by chemical vapor deposition. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(4), 397-402. doi: [10.1016/S1468-6996\(03\)00048-2](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(03)00048-2)
- Wang, N., Zhou, C., Gong, S., & Xu, H. (2007). Heat treatment of nanostructured thermal barrier coating. *Ceramics International*, 33(6), 1075-1081. doi: [10.1016/j.ceramint.2006.03.022](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.03.022)
- Yashima, M., Ohtake, K., Kakihana, M., Arashi, H., & Yoshimura, M. (1996). Determination of tetragonal-cubic phase boundary of $Zr_{1-x}R_xO_{2-x/2}$ (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) BY Raman scattering. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(1), 17-24. doi: [10.1016/0022-3697\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00085-2)