

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA EVOLUCIÓN DE FASES EN POLVOS Y PELÍCULAS DE $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

$\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ POWDER AND FILMS ANALYSIS OF PHASES EVOLUTION

M.A. Balbi, S.A. Barolin*, M.L. Gianonne, M.C. Caracoche, A. Pasquievich, J.A. Marinez, M.A. Taylor, P.C. Rivas y O. de Sanctis

Departamento de Física - Fac. de Cs. Ex. Ing. y Agrimensura. - UNR
Laboratorio de Materiales Cerámicos, FCElyA - UNR; IFIR - CONICET
Av. Pellegrini 250 - (2000) -Rosario - Argentina
Departamento de Física - Fac. Cs. Exactas - IFLP - UNLP, CONICET y CICPBA
c.c. 67, 1900 La Plata - Argentina
Facultad de Cs. Agronómicas y Forestales - IFLP, UNLP y CONICET
Av. 60 y 119, 1900 La Plata - Argentina

Películas y polvos con composiciones en el sistema $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ fueron preparados por técnica de CSD (Chemical Solution Deposition). Los reactivos de partida fueron Hafnium n-Butoxide e Ytrium Acetate, que fueron disueltos en soluciones n-butanol para obtener soluciones precursoras de $\text{HfO}_2\text{-2.5 mol\% Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-10 mol\% Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-12 mol\% Y}_2\text{O}_3$. Las películas se prepararon mediante la técnica de Dip-Coating sobre sustrato de alúmina a temperatura ambiente y atmósfera normal. Se obtuvieron polvos por evaporación del solvente a temperatura ambiente a una presión de 30 Torr y posterior calentamiento a 200 °C. por 1 hora en atmósfera normal. Las películas fueron tratadas térmicamente a temperaturas entre 500°C y 1300 °C. Mediante difracción de haz rasante GI-XRD se estudió la evolución de las fases en las películas (ensayo ex situ). En cambio, la evolución de las fases en los polvos, que se presentan durante la formación del material debido al tratamiento térmico, fue estudiado in situ mediante Difracción de Rayos X en cámara de calentamiento desde 200°C hasta 1200°C. Además, mediante análisis térmico DTA se estudió la evolución térmica del material entre temperatura ambiente y 1200 °C.

Palabras clave: $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, polvos, películas, fases

$\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ powder and coatings were synthesized by Chemical Solution Deposition (CSD). The starting materials were Hafnium n-Butoxide and Ytrium Acetate and n-butanol as solvent. The solutions were precursor solutions of powders and films with $\text{HfO}_2\text{-2.5 mol\% Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-10 mol\% Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-12 mol\% Y}_2\text{O}_3$ compositions. Films were deposited onto alumina substrates by Dip Coating technique. The powders were obtained by low vacuum solvent evaporation and drying. By means DTA-TG, in-situ High Temperature X-ray Diffraction and Grazing Incidence X-ray Diffraction the phases evolution were studied. .

Key Words: $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, powders, films, phases

I. INTRODUCCIÓN

Las soluciones sólidas de ZrO_2 dopadas con cationes aliovalentes son buenos conductores iónicos; sin embargo presentan dos inconvenientes: a) alta temperatura para la activación de la difusión de vacancias, aun en el "bulk" y b) drástico cambio de las propiedades estructurales y de transporte cuando el material esta en forma de película. El Hafnio es el análogo químico del Zirconio, pero a diferencia de éste ultimo, además de sus distintas propiedades físicas, el Hafnio por captura neutrónica y posterior decaimiento β deriva en el ^{181}Ta , que por doble emisión γ en cascada, opera como núcleo sonda de la técnica PAC., para el estudio de la estructura local y de los fenómenos dinámicos del entorno del núcleo sonda. Igual que la ZrO_2 , la HfO_2 exhibe la secuencia de fases monoclinica \rightarrow tetragonal \rightarrow cúbica a temperaturas

crecientes, si bien en un entorno de temperaturas mayores que las de la ZrO_2 ¹. Por lo tanto, la información sobre la estructura local obtenida sobre la HfO_2 es extensible cualitativamente a la ZrO_2 .

El objetivo de este trabajo es hacer un estudio comparativo de la evolución de fases en películas y polvos en el sistema $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ preparadas a partir de la una solución precursora. Las composiciones en estudio fueron 2.5%, 10% y 12% de Y_2O_3 ; y la caracterización se hizo mediante las técnicas de: DTA-TG GI-XRD ex-situ y HT-XRD in-situ.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Soluciones precursoras

Como reactivos se utilizaron: Acetato de Itrio (YAc_3 99.99 % 11186-22 ALFA), Hafnium n - Butoxide ($\text{Hf(OC}_4\text{H}_9)_4$ 95 % en butanol; AKH325

Gelest), Acetoina (3-hydroxy-2-butanone, A1,795-1, Aldrich); como solvente se usó alcohol butílico 1-Butanol) (99.4% Cicarelli).

Se preparó una solución 0.25 M de Hafnium n-butoxide/Acetoin (relación molar 0.58) en 1-Butanol. Con esta solución se disolvió el acetato de Itrio. Las relaciones que se utilizaron fueron las necesarias para obtener óxidos con las siguientes composiciones:

Fórmula	Porcentaje Itrio	Nombre (Polvo, Película)
Hf _{0.95} Y _{0.05} O _{1.975}	2.5	PHY25, FHY25
Hf _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	10	PHY10, FHY10
Hf _{0.76} Y _{0.24} O _{1.88}	12	PHY12, FHY12

La concentración final de óxido en las soluciones precursoras fue 0.20 M. Las soluciones se agitaron hasta obtener líquidos transparentes.

Mediante el proceso de multicapa, usando la técnica de "Dip-coating", se depositaron películas sobre sustratos de alúmina (grado microelectrónica). Entre capa y capa las películas fueron tratadas térmicamente: a) secado a 200 °C por 10 minutos y b) tratamiento en horno a temperaturas de estudio (500°C, 650°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1250°C) durante 30 minutos en atmósfera normal, con tratamiento final por 1 hora. Se depositaron seis capas por muestra, resultando películas con espesores de 500 nm aproximadamente.

Simultáneamente se obtuvieron polvos a partir de las soluciones precursoras, mediante evaporación del solvente a 30 Torr (4 KPa) y posterior secado a 200°C por una hora en atmósfera de aire. Mediante difracción de haz rasante GI-XRD se estudió ex-situ la evolución de las fases de las películas tratadas térmicamente. Para estudiar la evolución de las fases en los polvos in-situ se utilizó una cámara de calentamiento Antoon Paar HTK10 obteniéndose los espectros de difracción a temperaturas de 200, 400, 500, 650, 800, 900, 1000, 1100, 1250 °C, en atmósfera normal. Se usó un difractómetro Philips X Pert Pro, línea CuK_α (1,5405 Å) con haz incidente paralelo (lente convergente) y haz reflejado post colimador paralelo y monocromador α₁. El intervalo angular fue 2θ = 25° a 2θ = 85° (películas) 70° (polvos) y el paso fue de Δθ = 0,02° con 1 segundo de permanencia en cada paso.

El tamaño de grano *t* se calculó mediante la ecuación de Scherrer

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

siendo *B* el ancho corregido del pico debido al tamaño finito de grano, utilizando como ancho instrumental el pico de los planos (111) del sustrato de platino para los polvos y el pico de los planos (104) del sustrato de alúmina para las películas.

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig.1 muestra el análisis térmico diferencial (DTA) de los polvos PHY25, PHY10 y PHY12. Entre TA y 150°C todas las muestras presentan el pico endotérmico atribuido a la eliminación de líquidos adsorbidos. El pico exotérmico correspondiente al quemado de los grupos orgánicos residuales centrado 370°C, 357°C y 351°C para PHY25, PHY10 y PHY12, respectivamente. Inversamente a lo que ocurre con el quemado de orgánicos, la irrupción de la cristalización ocurre a menor temperatura 438°C, 508°C y 482°C para PHY25 PHY10 y PHY12, respectivamente. Estos resultados son corroborados por HT-XRD fig. 2, donde se ve que a 400°C aparece el pico del plano (111) de la hafnia *t/c* en la muestra PHY25, mientras que para PHY10 y PHY12 a esa temperatura no hay difracción, que recién comienza a aparecer para estas muestras a una temperatura de 512°C donde ya en PHY25 el pico (111) está perfectamente definido y se observa el pico (200), el (220), el (311).

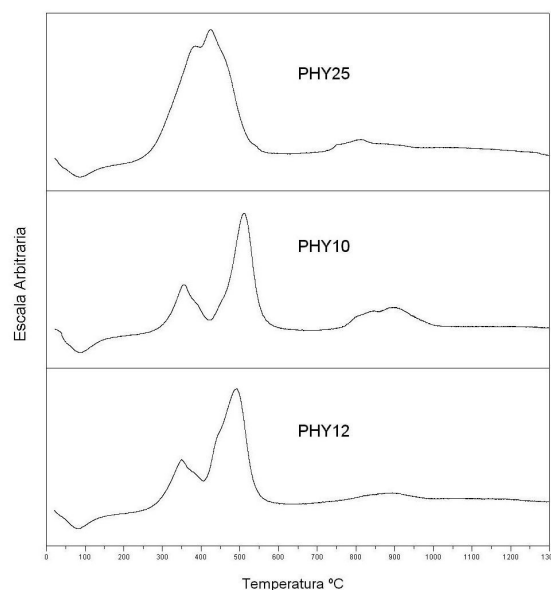
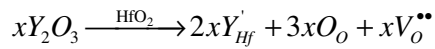


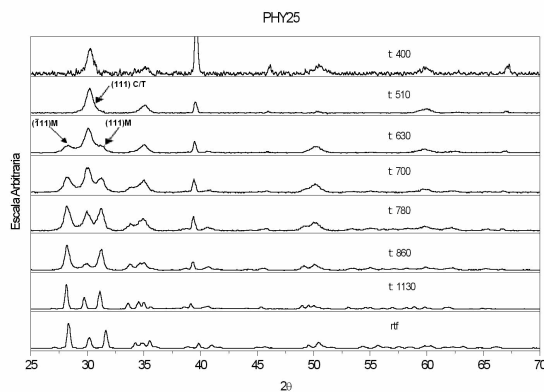
Figura 1: Resultados de DTA

A 630°C en el DTA de PHY25 se observa el onset de una reacción exotérmica que realmente serían dos reacciones solapadas; en principio esto se atribuiría al inicio de la transformación *t/c* → *m* lo que se ve reflejado en el espectro correspondiente a esta muestra a 627°C, donde aparecen bien definidos los picos ($\bar{1}11$) y (111) de la fase monoclinica. Por otro lado en las DTA de la PHY10 y PHY12 estas reacciones exotérmicas se observan pero con onset a mayor temperatura, aproximadamente 740°C para ambas muestras. Esto podría atribuirse también a la transformación *t/c* → *m*. Sin embargo los espectros correspondientes a estas muestras PHY10, PHY12 no muestran difracciones correspondientes a la fase monoclinica ni a temperaturas cercanas al intervalo de 600-800°C ni a temperaturas

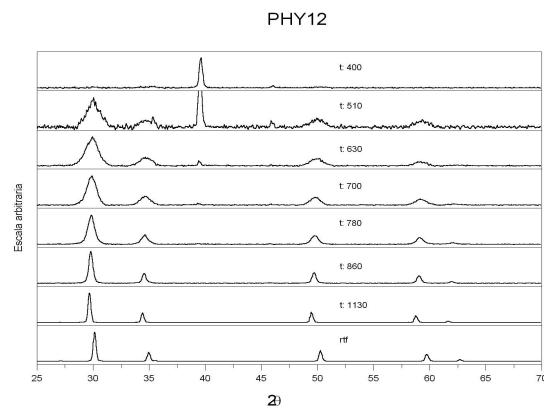
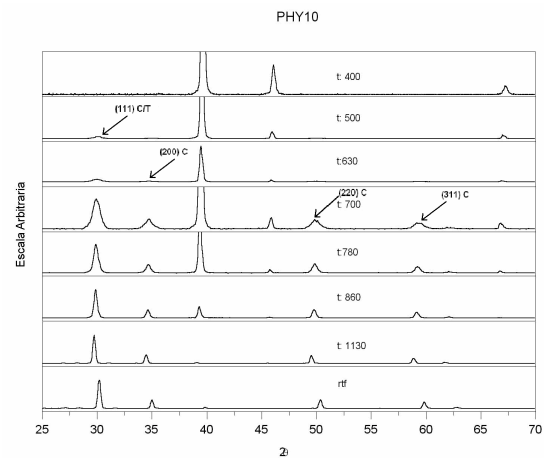
mayores. Por lo tanto la reacciones exotérmicas en el entorno de 600-800 °C no corresponderían únicamente a la transformación $t/c \rightarrow m$, sino que estaría indicando que otra reacción exotérmica está solapada en dicho entorno. Teniendo en cuenta resultados previos², se conoce que en el proceso de formación del material ocurre en torno de 600-800°C una absorción de oxígeno que aniquila vacancias residuales. Estas son vacancias no compensadas por el dopante, sino resultantes de la eliminación de grupos orgánicos u oxidrilos residuales durante el proceso de formación del material.



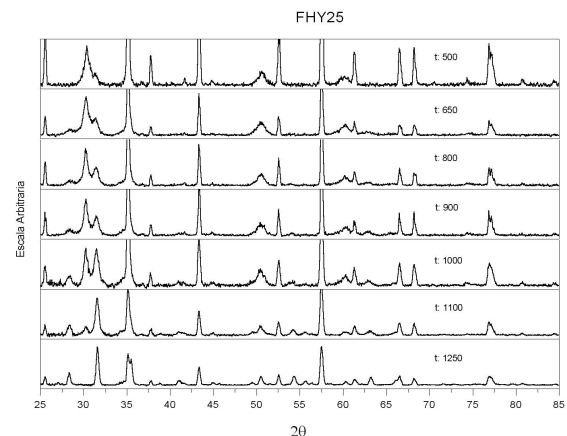
Para PHY10 y PHY12 la concentración de vacancias compensadas por el dopante es suficiente para estabilizar la fase cúbica, la que puede ser identificada a partir de 780 °C por la unicidad del (311). Contrariamente, dicha concentración de vacancias compensadas es insuficiente en el PHY25, por lo que una fracción del material desestabiliza la fase t/c a monoclinica. A temperaturas crecientes sólo en la muestra de PHY25 se observa cambios cuantitativos, el crecimiento de la fracción monoclinica sobre la tetragonal/cúbica. En el espectro de PHY25 a temperatura ambiente, luego tratamiento térmico a 1130°C y posterior enfriamiento, se observa aproximadamente un 80% de fase monoclinica.



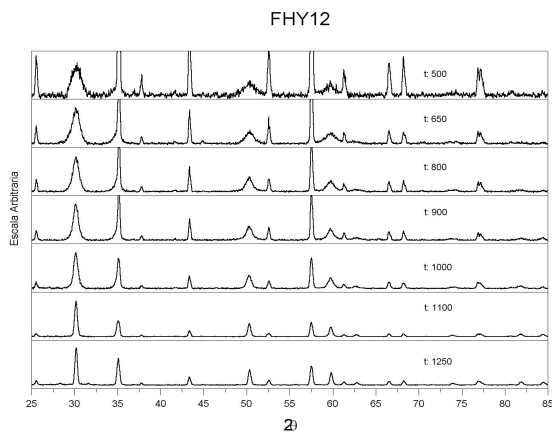
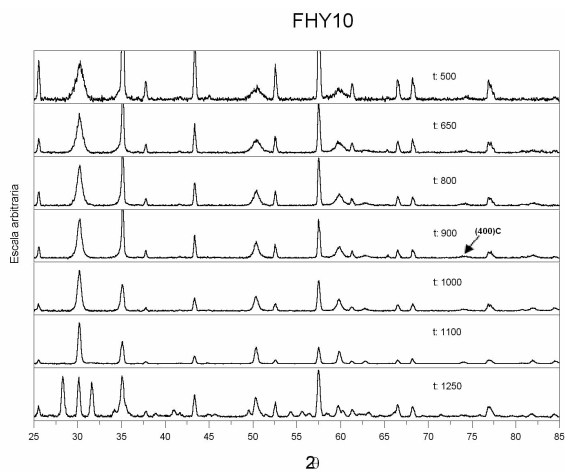
En las muestras PHY10 y PHY12, para temperaturas mayores a 800°C, la presencia de un único pico correspondiente al plano (311) nos permite definir que la fase de estas muestras es cúbica, la que se observa claramente en los espectros correspondientes a temperatura ambiente post tratamiento en ambas muestras.



En las películas, figura 3, los GI-XRD ex situ muestran que a 500°C la FHY25 presenta buena cristalinidad con un pico predominante correspondiente a la t/c con un tamaño de grano de esta fase de 18 nm; pero también se aprecian difracciones de la fase monoclinica correspondiente al plano (111), $2\theta = 31.4^\circ$. A temperaturas crecientes, (650°C), la fracción de monoclinica en la muestra FHY25 crece y los granos de esta fase alcanzan los 18 nm, mientras que el tamaño de grano de la t/c es de 31 nm. Este fenómeno se observa hasta 1000°C, donde ya la fase monoclinica pasa a ser predominante en un 60%. Luego del tratamiento a 1250 °C la película ha transformado totalmente a monoclinica.



Por otro lado, las películas FHY10 y FHY12 presentan, a 500 °C, una menor cristalinidad pero solamente con la fase cúbica, la que se verifica por los picos únicos de las difracciones (311) y la (400) y con menor tamaño de grano de 4,5 nm y 9,5 nm para FHY10 y FHY12 respectivamente. A temperaturas crecientes no se observan cambios cualitativos, a excepción de una mayor definición en los picos de la fase cúbica. A 1250°C en FHY10 irrumpe la fase monoclinica, la que pasa a ser predominante en un 66%, con tamaño de grano de 100 nm y 80 nm para la fase cúbica y monoclinica respectivamente. Por otro lado, luego del tratamiento a 1250°C, en la FHY12 parecería conservarse completamente la fase cúbica, pero sin embargo, pueden apreciarse difracciones de muy baja intensidad que corresponden a los planos (111) y (111) de la fase monoclinica.



III. CONCLUSIONES

El aumento de la concentración de Itria en Hafnia favorece la estabilidad de la fase cúbica metaestable. Mientras que una concentración de vacancias compensadas por un 2.5 % molar de Y_2O_3 es insuficiente para estabilizar la fase metaestable cúbica o tetragonal, 10 % y 12 % molar de Y_2O_3 estabilizan la fase cúbica para polvos tratados hasta 1130°C.

En las películas de la mismas composición, además de tener un similar comportamiento con respecto a la concentración de Y_2O_3 ; se observa que la aparición de monoclinica en la película con 2.5 % molar de Y_2O_3 , ocurre a menor temperatura que en el polvo.

Por otro lado, las películas con 10 % y 12 % molar de Y_2O_3 luego de ser tratadas a 1250°C, presentaron un alto porcentaje de fase monoclinica y trazas de ésta, respectivamente.

REFERENCIAS

- ¹ The Yttria-Hafnia System, D. W. STACY? and D. R. WILDER, *Journal of The American Ceramic Society*- Vol. 58, No. 7-8 (1975) 286-288
- ² "Phase Structure and Thermal Evolution in Coating Films and Powders Obtained by Sol-gel Process. Part. II: ZrO_2 -2.5 % mol Y_2O_3 ". R. Caruso, E. Benavidez, O. de Sanctis, M. C. Caracoche, P.C. Rivas, M. Cervera, A. Caneiro y A. Serquis. *J. Mater. Res.* 12 [10] (1997) 2594-2601.