

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM) DE ÓXIDOS SEMICONDUCTORES DE LAS FAMILIAS $ZrO_2:ZnO$ Y $ZrO_2:Y_2O_3$

J. F. Ramos Justicia, A. Urbieto, P. Fernández

¹Dpto. Física de Materiales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid,
juanfra@ucm.es

Resumen: En este trabajo se han crecido muestras cerámicas de ZrO_2 dopadas con ZnO e Y_2O_3 y una muestra de $Zr(CO_3)_2$ dopada con $Y_2(CO_3)_3$. Se ha realizado una caracterización exhaustiva de su composición y sus propiedades. La composición química fue analizada mediante microanálisis de rayos X (EDX). Para el análisis estructural de las muestras se utilizó espectroscopía Raman. Las propiedades ópticas fueron estudiadas con mecanismos de fotoluminiscencia (PL) y catodoluminiscencia (CL). Finalmente, las propiedades mecánicas se examinaron con microscopía de fuerza atómica (AFM) y ensayos de indentación. Se observa un aumento de la dureza y una disminución en el tamaño de grano de las muestras de ZrO_2 dopadas con ZnO conforme disminuye el porcentaje de dopado.

Palabras clave: óxido de zinc, óxido de zirconio, AFM.

1. INTRODUCCIÓN.

El óxido de zirconio, ZrO_2 , es un semiconductor de gap ancho ($E_{gap}=4.51$ eV, [1]) muy prometedor debido a sus aplicaciones potenciales. El ZrO_2 tiene buenas propiedades ópticas, mecánicas, químicas y dieléctricas. Además, es una cerámica tenaz biocompatible, y se ha estudiado su eficacia como catalizador ([2]). Por otra parte, el óxido de zinc, ZnO, es otro semiconductor de gap ancho ($E_{gap}=3.37$ eV, [3]) con perspectivas halagüeñas de cara a aplicaciones optoelectrónicas y biomédicas. Si analizamos el diagrama de fases del ZrO_2 , vemos cómo tienen lugar dos transiciones estructurales conforme aumenta la temperatura: la red pasa de ser monoclinica a tetragonal, y de tetragonal a cúbica. En dichas transiciones, el parámetro de red varía de forma brusca. Esto dificulta el crecimiento de aleaciones con ZrO_2 y en general hace necesario la utilización de algún estabilizante (en nuestro caso, Zn ó Y). En este trabajo estudiaremos una primera familia de muestras de ZrO_2 con distinto porcentaje de ZnO como dopante, y por otra parte, analizaremos dos muestras de una segunda familia, 99% ZrO_2 : 1% Y_2O_3 y 99% $Zr(CO_3)_2$: 1% $Y_2(CO_3)_3$. Finalmente, comparamos y analizamos los resultados de todas ellas.

2. MÉTODOS.

La primera familia de muestras fabricada y estudiada consta de tres pastillas cuya composición química es ZrO_2 : x ZnO, donde $x = \{1\%, 5\%, 10\%\}$ representa la proporción en peso. Dichas muestras se llamarán A1, A5 y A10, respectivamente, y formarán la familia A. Además, se han fabricado y estudiado dos muestras cuya composición es 99% ZrO_2 : 1% Y_2O_3 y 99% $Zr(CO_3)_2$: 1% $Y_2(CO_3)_3$. Estas muestras se denominarán S1 y C1 e integrarán la familia B. Para la fabricación de

las muestras, se utilizó una mezcla en polvo de ZrO_2 (de pureza 99.9%) para la familia A y S1 con ZnO (de pureza 99.9%, para la familia A) ó Y_2O_3 (de pureza 99.9%, para S1). Para C1 se usó $Zr(CO_3)_2$ (AlfaAesar, lote W26E046) e $Y_2(CO_3)_3$ (de pureza 99.9%). El polvo de cada muestra se mezcló en un molino de bolas de ágata durante 5 horas, y posteriormente fue comprimido en una prensa mecánica para formar pastillas de 7 mm de diámetro y 2 mm de grosor. Hecho esto, cada pastilla de polvo comprimido se sometió a un tratamiento térmico (1000 °C durante 4 horas) en una mufla.

La mayor parte de la caracterización de las muestras se ha realizado con microscopía electrónica de barrido (SEM), incluyendo catodoluminiscencia (CL) y microanálisis de rayos X (EDX). Las imágenes de topografía por electrones secundarios se obtuvieron en un SEM FEI Inspect-S. Los resultados de EDX se obtuvieron con dos instrumentos distintos; para la familia A se utilizó un SEM TM3000 a 10 keV, y para la familia B se usó un SEM LEO-LEICA Stereoscan 440 a 15 keV. Ambas series de datos se trataron con el software Bruker AXS Quantax. Las medidas de CL se obtuvieron en un SEM Hitachi S-2500, y los espectros de fotoluminiscencia (PL) y Raman se tomaron en un microscopio confocal Horiba Jovin-Yvon LabRAM HR800, equipado con un láser rojo de 633 nm de He-Ne (para Raman) y otro UV de 325 nm de He-Cd (para PL). Para las imágenes de topografía y las curvas penetración-fuerza, se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) Nanotec Dulcinea AFM System con una punta de diamante. Los datos se trataron con el software libre WSxM ([4]). Finalmente, se utilizó un durómetro ZHV μ -S de la compañía Zwick-Roell con una punta Vickers para las indentaciones. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran varias imágenes de topografía por electrones secundarios (SE) de las muestras estudiadas. A1, A5, A10 y S1 presentan una microestructura granular homogénea, mientras que la Figura 1e, que corresponde a C1, presenta unos granos mucho más defectuosos. Esto se debe a que el sinterizado de esta muestra no se realizó correctamente, pues C1 se fracturó durante el tratamiento térmico. El tamaño de grano de A1, A5 y A10 es bastante pequeño, en torno a 350 nm, pero es difícil dar una estimación precisa de dicho tamaño de grano. En cambio, el tamaño de grano en S1 es mucho mayor, en torno a las 1.5 micras.

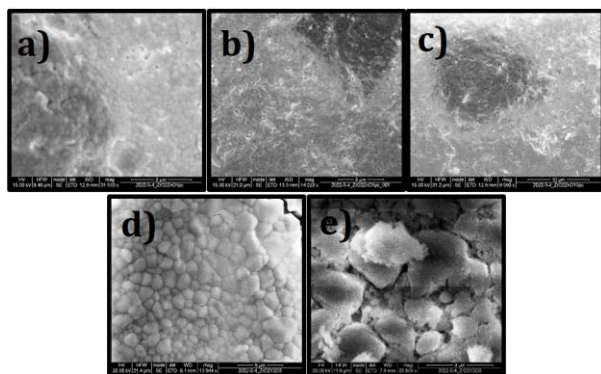


Figura 1. Topografía de las muestras: a) A1, b) A5, c) A10, d) S1 y e) C1.

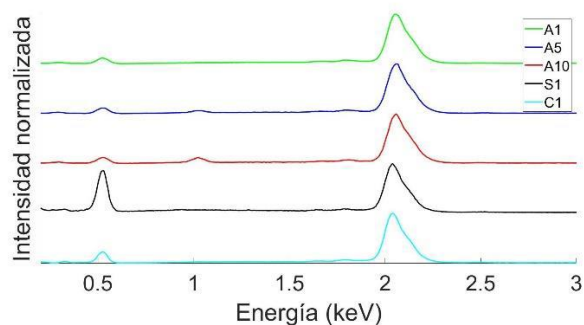


Figura 2. Espectros EDX de las muestras.

En la Figura 2 se muestran los espectros de composición química, realizados con EDX, de cada una de las muestras. En todos ellos, los picos característicos de los espectros se corresponden con los materiales que conforman las muestras. Los picos en torno a 1 keV son de Zn, cuya intensidad varía con el porcentaje de dopado en A1, A5 y A10. El pico de 2 keV, presente en todas las muestras, pertenece al Zr. El pico de Y está en torno a 1.9 keV, que solapa con el del Zr. También se realizaron mapas de composición química de la superficie de todas las muestras, que mostraban una distribución homogénea de elementos en las zonas estudiadas.

Los espectros Raman realizados aparecen en la Figura 3. Los espectros de A1, A5, A10 y S1 son semejantes entre sí, pues el desplazamiento Raman y la intensidad normalizada de los picos son similares para todos ellos. Además, los espectros son muy parecidos a otros espectros Raman de ZrO_2 presentes en la literatura ([5]). Es más, todos los picos que aparecen en los espectros se corresponden con la fase monoclinica del ZrO_2 ([6]). Esto demuestra que el dopado de A1, A5, A10 y S1 es demasiado pequeño como para modificar el espectro Raman. En la Figura 3 no aparece el espectro Raman de

C1, pues la muestra se fracturó durante el tratamiento térmico e hizo imposible la obtención de un espectro Raman de suficiente calidad. Esto posiblemente se deba a que el ZrO_2 de C1 ha experimentado un cambio de fase de tetragonal a monoclinico ([7]) y la muestra no ha sido capaz de soportar las tensiones internas de la red.

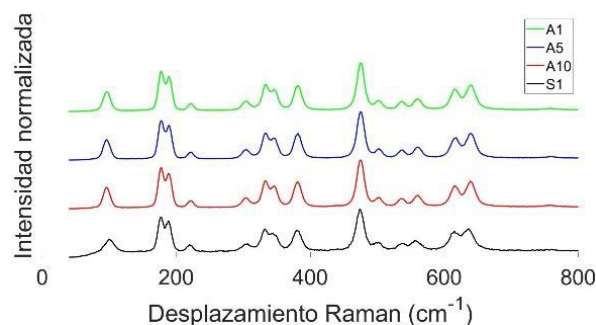


Figura 3. Espectros Raman de A1, A5, A10 y S1.

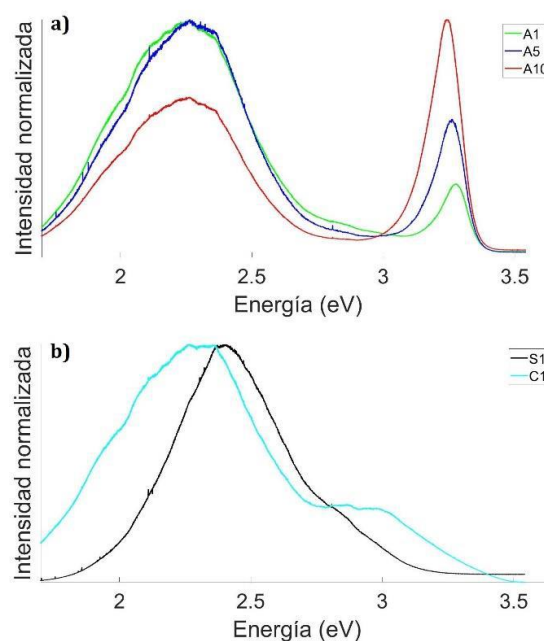


Figura 4. Espectros PL de las familias: a) A y b) B.

En la Figura 4 se muestran los espectros de PL normalizados. Los espectros de la familia A muestran una banda de emisión ancha en torno a 2.3-2.5 eV. Como el gap del ZrO_2 está en el UV, se piensa que esta banda de emisión se debe a defectos de la red; en concreto, a vacantes de oxígeno ([3]). Se observa también que el pico de 3.3-3.4 eV crece en intensidad según aumenta el porcentaje de dopado de ZnO en la familia A. Dicho pico, que se corresponde con el gap del ZnO ([3]), llega a superar en intensidad a la banda de defectos anterior. Esto mostraría que hay segregación de ZnO en la zona donde se hizo el espectro de PL, si bien el tamaño de las partículas que se forman ha de ser muy pequeño ya que en las imágenes de EDX antes descritas no se ha observado dicha segregación. R. Ariza et al. y Grigorjeva ([3], [8]) obtienen resultados de PL similares. Por otro lado, la banda principal de S1 se desplaza hacia la derecha con respecto a las de A1, A5 y A10. Además, en C1 aparece otra banda en torno a 2.7-2.8 eV, posiblemente debida también a defectos asociados a vacantes de oxígeno. Por último, en S1 y C1

no aparecen picos asociados al ZnO, como era de esperar.

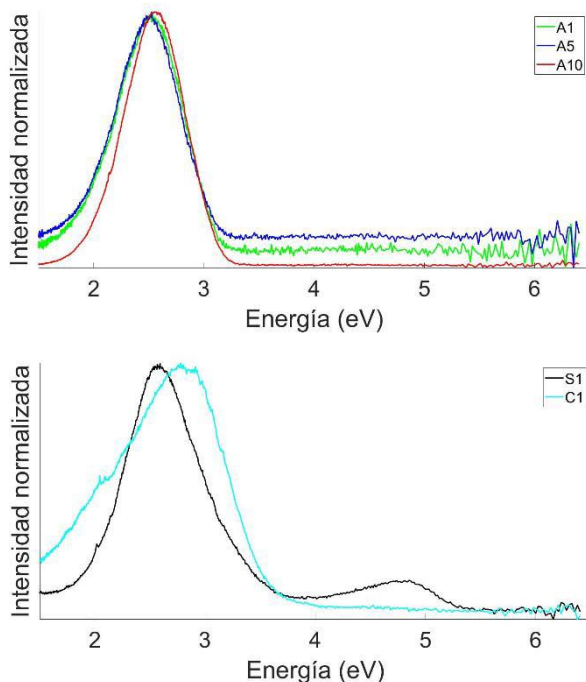


Figura 5. Espectros CL de las familias: a) A y b) B.

En la Figura 5 se muestran los espectros de CL. Los espectros de A son prácticamente idénticos entre sí. En los espectros de B aparece una banda ancha de emisión en torno a 2.4 eV debida a defectos (al igual que en PL) y también se observa el ensanchamiento de la banda hacia la derecha con respecto a A en S1. Además, aparece una pequeña banda de emisión entre 4 y 5.2 eV, con un máximo en torno a 4.5-4.7 eV. El ZrO_2 en su fase monoclinica tiene un gap de 4.51 eV ([1]), y el Y_2O_3 , un gap de 3.98 eV. Como la fase de las muestras es puramente monoclinica según el espectro Raman, el centro de esta banda se corresponde con el gap del ZrO_2 . El ensanchamiento de esta banda por la izquierda podría atribuirse al gap del Y_2O_3 .

Con el AFM se han tomado imágenes de topografía de la superficie de las muestras A1 y A10. En las Figuras 6 y 7 se evidencia de nuevo el carácter granular de las mismas. Estas imágenes permiten una mejor estimación del tamaño de grano de ambas muestras. En A1, dicho tamaño es de 320-330 nm, mientras que en A10 es de 350 nm.

Uno de los objetivos principales de este trabajo es el análisis de las propiedades mecánicas de las muestras. Para ello se han realizado curvas penetración-fuerza (FDCs) con ayuda del AFM. En estas curvas se representa en el eje de abscisas la penetración de la punta en la muestra, δ ; y en el eje de ordenadas, la fuerza que se ejerce sobre la muestra, F . El AFM realmente mide la fuerza que la muestra ejerce sobre el "cantilever", que es igual en módulo, pero de sentido contrario ([9]). Para la obtención de estas curvas, se sigue el procedimiento que describimos a continuación. En primer lugar, se realizan nanoindentaciones sobre una muestra de referencia (un zafiro en este caso) para calibrar la punta. Suponemos que dicho zafiro es infinitamente duro en comparación con las muestras de estudio.

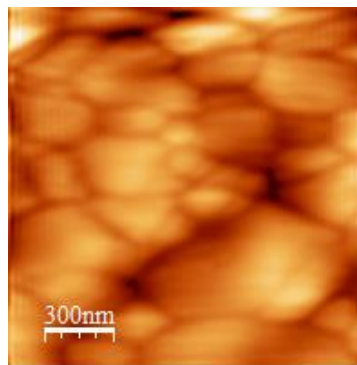


Figura 6. Topografía de A1 tomada con AFM

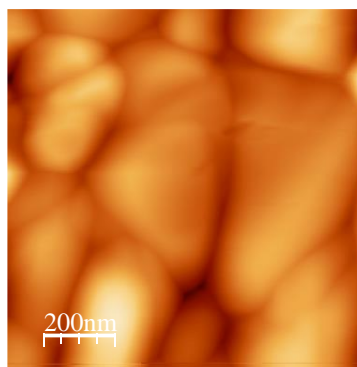


Figura 7. Topografía de A10 tomada con AFM

De este modo, todo el movimiento que recorre el piezo se traduce en deflexión del "cantilever" al incidir sobre la muestra. Sea Δ' el movimiento del piezo, y x' , la deflexión del "cantilever" (ambas en nanómetros). Como la punta no penetra en la muestra, se tendrá que $\Delta' = x'$. El sistema mide la deflexión del "cantilever" en voltios, que denominamos $x'v$ y de la cual obtenemos la expresión $x'v = \beta \Delta'$, donde β es un coeficiente de ajuste que se llama sensibilidad del sistema. En estas curvas suele aparecer una gráfica a trozos ([9]); una primera parte constante, una segunda parte lineal ligeramente descendente y una tercera parte lineal ascendente de pendiente pronunciada. La primera parte carece de interés, pues la punta se mueve sin deflectarse, porque no aprecia ninguna fuerza. La segunda parte es una pequeña línea descendente. En este caso, la punta se ve atraída hacia la muestra porque entramos en el régimen de fuerzas atractivas. Si seguimos acercándonos, se generarán fuerzas de repulsión sobre el "cantilever". Esta es la tercera parte de la gráfica, de la cual podemos obtener β .

Hecho esto, se realizan mediciones en las muestras de estudio. A diferencia del caso anterior, ahora la punta penetra una distancia δ cuando incide sobre la muestra, porque no es infinitamente dura. En este caso, el movimiento del piezo total, Δ , es la suma de la deflexión del "cantilever" (en nm), x , más la penetración de la punta en la muestra: $\Delta = x + \delta$. Si tuviéramos un mismo valor de deflexión para la muestra de referencia y la de estudio (es decir, $x = x'$), podríamos obtener la penetración despejando: $\delta = \Delta - x = \Delta - \Delta'$. Es decir, la penetración sería la diferencia del movimiento del piezo entre la muestra de estudio y la de referencia cuando el "cantilever" está igual de deflectado en los

dos casos. Usando el ajuste, concluimos que $\delta = \Delta - xv/\beta$.

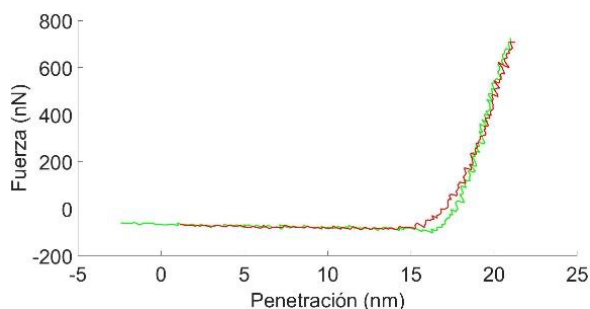


Figura 8. Curva FD para A10

Esto es, la penetración es la diferencia entre el movimiento del piezo en la muestra y lo que se habría movido el piezo en el zafiro para la deflexión que se mide en ese punto de la muestra. Como el “cantilever” puede aproximarse por un muelle de constante elástica k , el “cantilever” ejerce una fuerza $F = kxv/\beta$. En las FDCs se representa F en función de δ ([9]). En la Figura 8 se muestra una FDC realizada en A10.

Se repitió el procedimiento anterior para realizar FDCs en la muestra A1. Sin embargo, el comportamiento de la curva obtenida presentó diferencias notorias con respecto a la curva de la Figura 8. Los resultados de esas medidas mostraban que cuanto más fuerza se realizaba sobre A1, menos penetraba la punta en esta muestra. Teniendo en cuenta que los datos que recoge el AFM eran correctos, nos inclinamos a pensar que falla alguna de las hipótesis en las cuales se sustenta la realización de las FDCs. Dicho fallo ha de radicar en la conversión de los datos del AFM a la curva FD.

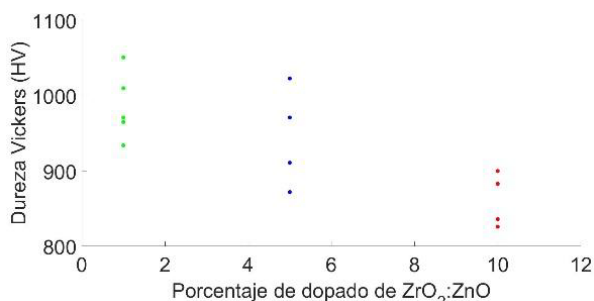


Figura 9. Medidas de dureza Vickers para la familia A.

La hipótesis que barajamos es que A1 es suficientemente dura en comparación con el zafiro de calibración. De este modo, la punta tampoco penetraría en la muestra A1, y lo que de alguna manera se estaría midiendo sería la deflexión del “cantilever” sobre A1, y no la penetración en la misma, pues la punta no es capaz de penetrar en A1 por tener una dureza comparable al zafiro de calibración.

Para confirmar tales sospechas, decidimos medir la dureza de las muestras mediante ensayos de indentación. En dichos ensayos (0.5 kgf aplicados durante 15 s) medimos la dureza Vickers de las muestras de la familia A. Los resultados de las medidas se muestran en la Figura 9. Se observa que la dureza de las muestras aumenta conforme disminuye el porcentaje de dopado. Recordamos que el diámetro medio de grano de A1 rondaba los 320 nm, y el diámetro medio de A10 era 350 nm. Por tanto, el hecho de disminuir el dopado de ZnO disminuye el tamaño de grano de la muestra; luego aumenta su dureza, como corrobora la Figura 9.

De todo este análisis se extrae lo siguiente: la curva FD en A10 (Figura 8) tiene sentido, mientras que las FDCs realizadas en A1 no lo tienen; además, existe un dopado crítico (x_c) a partir del cual una muestra de $ZrO_2: x_c ZnO$ ya tiene una dureza comparable a la del zafiro de calibración. Este problema podría solventarse utilizando una muestra de calibración mucho más dura que el zafiro, por ejemplo, un disco de diamante.

4. CONCLUSIONES.

En este trabajo se han fabricado muestras de $ZrO_2: x ZnO$ ($x = \{1\%, 5\%, 10\%\}$), 99% $ZrO_2: 1\% Y_2O_3$ y 99% $Zr(CO_3)_2: 1\% Y_2(CO_3)_3$. Se ha realizado una caracterización de las propiedades ópticas de las mismas con PL y CL, de las propiedades estructurales con espectroscopía Raman y de la composición química con EDX. Se han obtenido imágenes de topografía de la superficie con SE y con AFM. La muestra C1 se fracturó durante el tratamiento térmico, pero las demás fueron bien sinterizadas. La familia A y S1 tienen estructura monoclinica. En todas las muestras aparecen bandas anchas de emisión asociadas a vacantes de oxígeno. En la serie A se observa una disminución del tamaño de grano y un aumento progresivo de la dureza según disminuye el porcentaje de ZnO. Es por ello por lo que únicamente se han podido realizar curvas FD con sentido físico en A10.

5. REFERENCIAS.

- [1] F. Zandiehnam, R. A. Murray, and W. Y. Ching, “Electronic structures of three phases of zirconium oxide,” *Physica B*, vol. 150, pp. 19–24, 1988.
- [2] P. Bansal, G. R. Chaudhary, and S. K. Mehta, “Comparative study of catalytic activity of ZrO_2 nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 280, pp. 475–485, Nov. 2015.
- [3] R. Ariza, M. Dael, B. Sotillo, A. Urbieto, J. Solis, and P. Fernández, “Vapor-solid growth $ZnO:ZrO_2$ micro and nanocomposites,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 877, Oct. 2021.
- [4] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, 2007.
- [5] M. Ishigame and T. Sakurai, “Temperature Dependence of the Raman Spectra of ZrO_2 ,” *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 60, pp. 7–8, 1977.
- [6] V. G. Keramidas and W. B. White, “Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO_2 ,” *J. Amer. Ceram. Sac.*, vol. 31, pp. 1238–1281, 1972.
- [7] D. Ciuparu, A. Ensuque, G. Shafeev, and F. Bozon-Verduraz, “Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 19, pp. 931–933, 2000.
- [8] L. Grigorjeva et al., “Luminescence properties of ZnO nanocrystals and ceramics,” *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 55, no. 3, pp. 1551–1555, 2008.
- [9] V. Navarro Paredes, A. Mascaraque, and O. Rodríguez de la Fuente, Estudio de las propiedades mecánicas de superficies de Au y TiO_2 mediante microscopía de fuerzas.