

EFFECTO DE LA RADIACIÓN EN FILMS DE ÓXIDOS NANOESTRUCTURADOS

Manzini, A. M.,¹ Alurralde, M.,² y Luca, V.³

¹Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

²Gerencia Física, Centro Atómico Constituyentes, CNEA

³Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos, CNEA

ayemanzini@cnea.gov.ar

Resumen

En los próximos sistemas nucleares avanzados, tanto de fisión como de fusión, se necesitarán materiales que puedan tolerar condiciones extremas de radiación y temperatura. Hasta la fecha han sido estudiados intensivamente, para los sistemas actuales y de la próxima generación, una gran variedad de cerámicos cristalinos (con tamaño de grano mayor a 100nm) en cuanto a su respuesta frente a la radiación, mientras que materiales nanocristalinos han recibido tan poca atención que todavía la literatura científica no se ha puesto de acuerdo en su comparación frente a los materiales *bulk*.

En el presente trabajo se ha estudiado la respuesta a la radiación de dos sistemas de películas delgadas (films) nanoestructuradas: films de zirconia mesoporosa y al mismo tiempo nanocristalina (tamaño de grano menor a 10nm), con y sin cerio incorporado. La síntesis de los films se realizó mediante la técnica sol-gel, y la deposición se hizo por inmersión mediante *dip coating*, seguida por un tratamiento térmico. Fueron caracterizados, antes y después de irradiar, con distintas técnicas: reflectometría de rayos X (XRR), difracción de rayos X con incidencia rasante (GIXRD), microscopía electrónica de barrido de efecto de campo (FESEM), y microscopía electrónica de transmisión (TEM), entre otras.

Los films de zirconia mesoporosa fueron irradiados en el acelerador TANDAR del Centro Atómico Constituyentes con $^{127}\text{I}^+$ de 132 keV, 180 keV y 70 MeV de energía, siendo los desplazamientos por átomo (dpa) mucho más altos a bajas energías.

Los films de zirconia mostraron una o dos fases cristalinas según el tratamiento térmico: monoclinica y tetragonal. Se observó una pequeña disminución de la fase monoclinica luego de la irradiación con $^{127}\text{I}^+$, y en el caso de la incorporación de Ce^{3+} , si bien la fase tetragonal se estabiliza frente a la monoclinica, no aumenta la resistencia a la radiación.

Estos resultados están en contraste con lo poco que se ha publicado hasta el momento en sistemas similares, y se ofrece una explicación que estas diferencias de comportamiento tienen una fuerte dependencia con el nanosistema.

RADIATION RESPONSE OF NANOSTRUCTURED OXIDE THIN FILMS

Abstract

The next generation of fission and fusion advanced nuclear systems will require materials capable of withstanding extreme conditions of temperature and

radiation. Until now, several microcrystalline ceramics (grain dimension larger than 100 nm) have been studied intensely with regards to their radiation response while nanocrystalline materials (grain dimension smaller than 10 nm) in contrast have received relatively little attention.

In the present work, the radiation response of different nanostructured films has been studied, including zirconia thin films that are both mesoporous and nanocrystalline with and without cerium incorporated. The film synthesis was carried out through the sol-gel technique and dip coating, followed by a thermal treatment. The films were characterized before and after irradiation using X-ray reflectometry (XRR), grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), low angle X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM).

The mesoporous zirconia films were irradiated in the TANDAR accelerator of the Centro Atómico Constituyentes with $^{127}\text{I}^+$ ions of 132 - 180 keV and 70 MeV, and different fluences, the dpa being much larger for the lower ion energies.

The zirconia films were composed of two crystalline phases, depending on the thermal treatment: monoclinic and tetragonal. It was observed that the iodine irradiation at low energies eliminated the monoclinic phase without significantly affecting the tetragonal phase. When Ce^{3+} was incorporated in the tetragonal zirconia phase the susceptibility to radiation damage was enhanced. This is presumably due to an increase in the number of vacancies arising from the substitution of Ce^{3+} for Zr^{4+} .

1. Introducción

Los nuevos sistemas de energía nuclear requerirán materiales que puedan soportar condiciones extremas, tanto químicas y termomecánicas como altos campos de radiación, desde el principio hasta el final del ciclo de combustible, condiciones bajo las cuales las propiedades físicas y químicas no deberían modificarse. Dado que generalmente los efectos de la radiación son negativos (como ser reducción de dureza, fractura, aumento de volumen, entre otras), se han realizado muchos estudios sobre la estabilidad de los materiales estructurales y las matrices de los combustibles, así como también para entender la interacción entre la radiación y los metales, cerámicos, vidrios y polímeros.

En el caso de los cerámicos, la mayoría de los estudios sobre respuesta a la radiación se centraron en óxidos *bulk* y microcristalinos, pero muy pocos fueron sobre matrices nanocristalinas y mesoporosas. En este último caso la literatura se encuentra dividida entre quienes indican una mejora en la resistencia a la radiación al pasar a la nanoescala^{1,2} y otros que indican lo contrario.³ En los casos donde se puede apreciar una mayor resistencia se atribuye este efecto al gran número de sumideros de defectos sobre la superficie.⁴

Estos óxidos mesoporosos forman una clase de materiales relativamente nuevos, y pueden prepararse en forma de monolitos, films o xerogeles, entre otros, con distinto grado de cristalinidad y de ordenamiento de poro. Generalmente los films de sílica logran un alto ordenamiento poroso pero sus paredes son amorfas. En cambio, óxidos mesoporosos de metales tetravalentes, como ser TiO_2 y ZrO_2 , pueden presentar ambos: cristalinidad y

orden poroso. Como dicho anteriormente, hasta la fecha se le ha prestado poca atención a los efectos de la radiación en esta clase de materiales. El primer reporte corresponde a Dourdain et al.⁵ quienes estudiaron el efecto de la irradiación con iones pesados (Xe con energía de 92 MeV y una fluencia de 10^{14} cm⁻²) de films de sílica mesoporosa hexagonal en dos y tres dimensiones, mostrando que el impacto de la irradiación dependía de la simetría del orden mesoporoso.

En el presente trabajo se muestra el efecto de la radiación con iones pesados en films de zirconia nanocristalina. Se utilizó ¹²⁷I⁺ de baja y alta energía (132 - 180 keV y 70 MeV) y de fluencia media y alta (10^{14} - 10^{16} cm⁻²). Este tipo de irradiación simularía el efecto que podrían causar los elementos de fisión.

2. Experimental

2.1 Preparación de Films

La síntesis de las películas delgadas (o films) de ZrO₂ se realizó siguiendo los procedimientos reportados por Zelcer et al.⁶ Se preparó una solución A mezclando durante 10 minutos etanol, acetilacetona (acac), propóxido de zirconio, y Brij-58. Una segunda solución B, preparada mezclando etanol, HCl y H₂O, fue agregada gota a gota a la solución A. El sol obtenido se lo dejó bajo agitación por 1 hora. La relación molar de la solución final fue TEOS:1; Brij 58:0.05; EtOH:40; H₂O:20 y HCl 0.01.

Se realizó una variante de la síntesis en la cual se incorporó un 10% de Ce,⁷ y la cantidad de acac siguió la misma relación molar que el zirconio.

El sustrato soporte de los films fueron planchas de silicio cortadas en piezas de 16x40 mm aproximadamente. Éstos fueron lavados según los protocolos RCA-1 y RCA-2, previamente a la deposición de los films.

La deposición de los films se realizó mediante inmersión del sustrato en los distintos soles seguida de una extracción a velocidad constante bajo una atmósfera condiciones ambiente. Se los dejó por 30 minutos a 50% de humedad, seguido de un curado a 60 °C y luego a 130 °C, ambos por períodos de 30 minutos también. Luego se los calcinó a distintas temperaturas (de 200 a 600 °C) por 2 horas.

La nomenclatura de los films es la siguiente: ZBC-x, donde Z indica la matriz de zirconia, B el surfactante Brij-58, C es por Ce (cuando corresponda) y x la temperatura.

2.2. Irradiación de Films y Caracterización

La irradiación con iones pesados se realizó en el acelerador TANDAR del Centro Atómico Constituyentes, utilizando iones de iodo de distinta energía: 132-180keV y 70 MeV, por períodos entre 4 minutos y 2 horas tal que la fluencia sea entre 10^{14} y 10^{16} cm⁻². Si bien se trató de que el área irradiada fuera homogénea y no puntual, se observó que fue irregular.

Las modificaciones en la estructura de los films se siguieron principalmente mediante mediciones de difracción de rayos x a bajo ángulo (XRD) usando geometría Bragg-Brentano, difracción de rayos x con incidencia rasante (GIXRD) y reflectividad de rayos x (XRR). Estas mediciones se realizaron en un

difractómetro Panalytical Empyrean usando radiación de Cu K α y un detector PIXcel^{3D}.

Las fases obtenidas en los films de zirconia se determinaron mediante refinamiento Rietveld, y el tamaño de grano de la zirconia se determinó mediante el método de Scherrer.

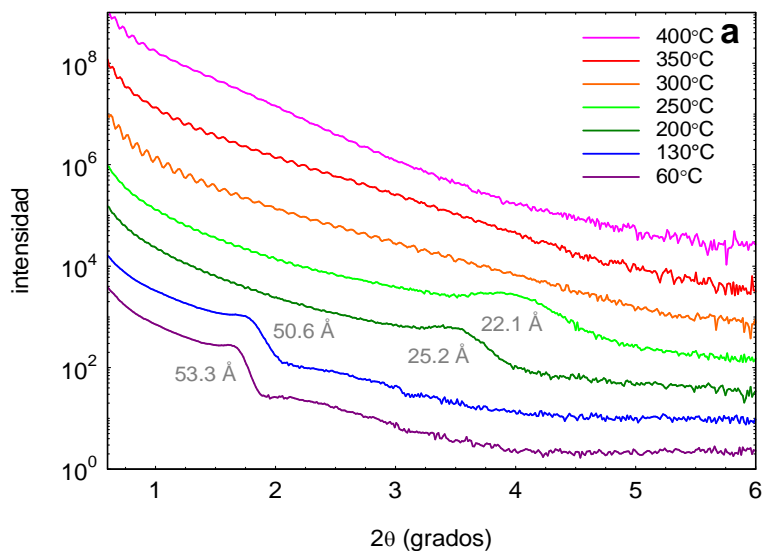
Se tomaron imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un FEI Helios Nanolab 650, y por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un Philips CM 200.

3. Resultados

3.1 Caracterización inicial

Como dicho anteriormente, la preparación de los films de zirconia se realizó siguiendo el procedimiento de Zelcer et al. Ellos obtuvieron imágenes de TEM en donde se puede apreciar el tramado característico del ordenamiento de poros. Asimismo, los difractogramas de GISAXS indicaron que los films calcinados a 350°C dieron espaciados de poros consistentes a una unidad de celda cúbica $1m3m$. De esta manera se asume que nuestras muestras también tienen simetría cúbica, aunque no tuvimos acceso a un GISAXS para corroborarlo.

Para este trabajo, se presenta en la figura 1a el seguimiento del tratamiento térmico de los films mediante los patrones de difracción a bajo ángulo. Se observa que el pico característico del ordenamiento poroso se corre a mayores ángulos, lo cual se traduce en una reducción de celda unitaria y tamaño del poro. Una forma de eliminar el surfactante que da forma a la estructura mesoporosa es mediante la calcinación, al ir aumentando la temperatura se va eliminando la materia orgánica y la disminución de la celda unitaria. Los espaciados obtenidos coinciden con las mediciones hechas en sincrotrón por Zelcer et al. Entre 250 y 300 °C se pierde el pico característico del ordenamiento mesoporoso, fenómeno que Zelcer et al. atribuyen a que una orientación preferencial hace que las reflexiones no sean visibles pero que igualmente sigue manteniendo el ordenamiento. Este fenómeno se corrobora en las imágenes de TEM (1b y 1c), donde a 350°C todavía se observa el orden poroso.



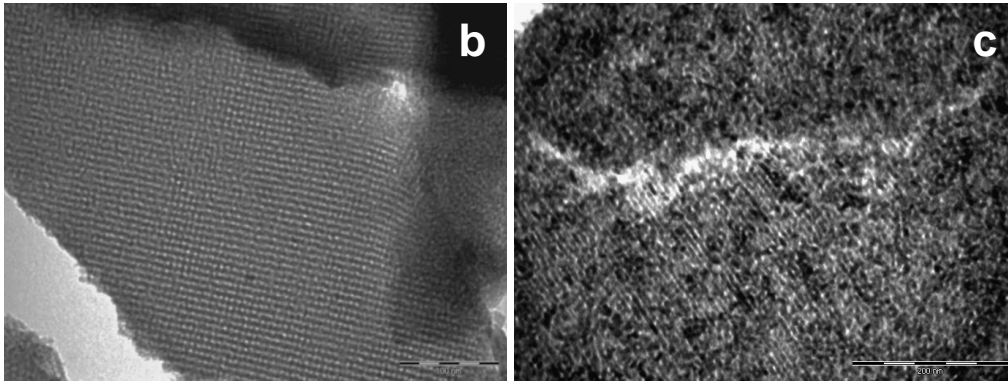


Figura 1. (a) Difractogramas a bajo ángulo de los films curados a 60 y 130 °C, y calcinados de 200 a 400 °C. Imágenes de TEM representativas de **(b)** ZB-350 y **(c)** ZB-500.

A su vez, la desaparición del pico característico a bajo ángulo coincide con la aparición de reflexiones características a alto ángulo de dos fases de zirconia, las cuales se muestran en los patrones de GIXRD de la figura 2.

A 350°C se observa el patrón de ZrO_2 cúbica o tetragonal, y una pequeña contribución de monoclinica. Las fases cúbicas y tetragonales son muy similares y sólo se diferencian por algunas reflexiones de baja intensidad. Dado que el bajo espesor del film no permitió obtener señales muy intensas como para poder discernir entre las dos fases, se optó por refinarlo como si fuera tetragonal ya que es conocido que esta fase se pueda estabilizar a temperatura ambiente al reducir del tamaño de grano cristalográfico. En zirconia microcristalina la fase tetragonal se obtiene a más de 1000 °C. Sin embargo, el agregado de un surfactante permite que la fase tetragonal nanocristalina sea estable a temperatura ambiente sin la necesidad de dopantes trivalentes. A 500 °C se observa que la fase monoclinica se hace más presente. Esta mayor proporción de monoclinica respecto de tetragonal se corrobora en la imagen de TEM correspondiente (figura 1c).

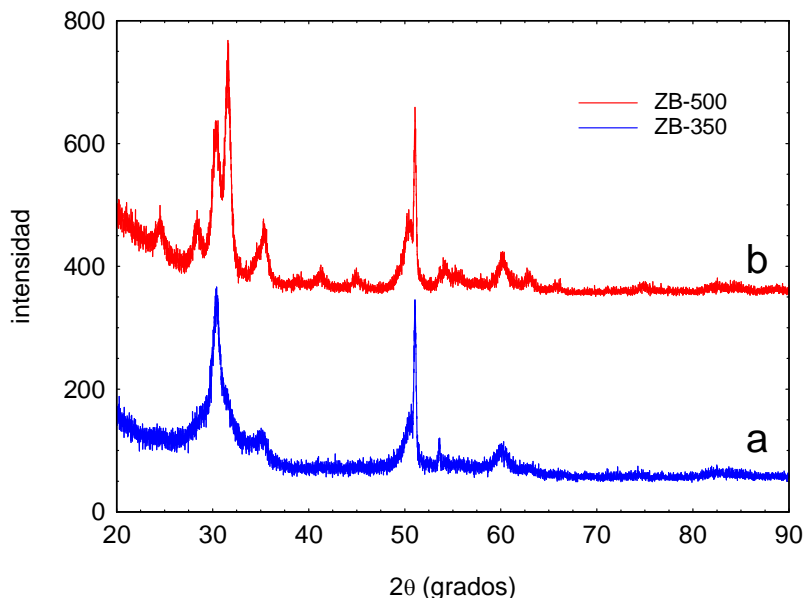


Figura 2. Difractogramas de rayos x con incidencia rasante de films calcinados a **(a)** 350 °C y a **(b)** 500 °C.

De las mediciones de reflectometría (figura 3) se puede obtener el espesor, densidad y rugosidad de los films. Éstos fueron modelados en base a un sistema de 3 capas: una capa superior fina de ZrO_2 , una intermedia más ancha de ZrO_2 y una capa fina nativa de SiO_2 sobre el sustrato de Si. Al aumentar la temperatura de calentamiento se obtiene que el espesor total del film disminuye de 78 a 63 nm, coincidiendo con la disminución de las dimensiones de la estructura porosa.

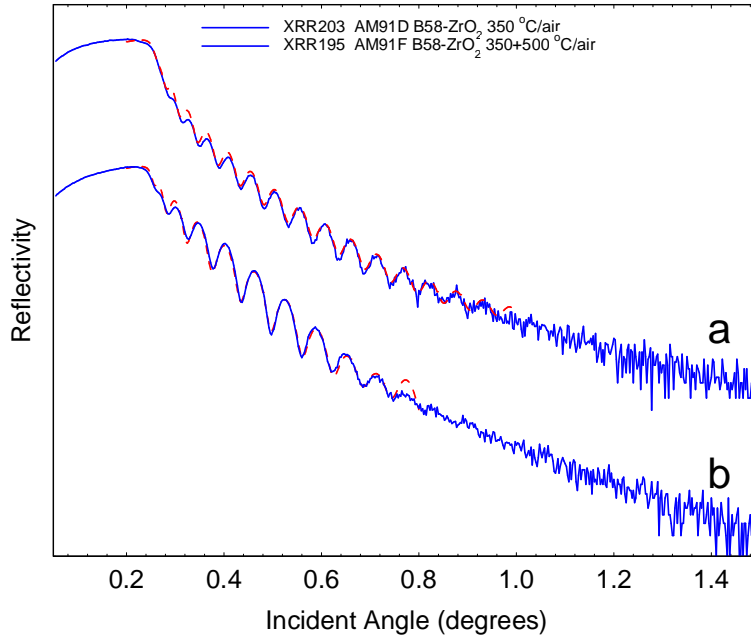


Figura 3. Mediciones de XRR de **(a)** ZB-350 y **(b)** ZB-500

3.2 Caracterización post irradiación

Las irradiaciones en el acelerador se realizaron con energías tal que todo el film fuera penetrado por los iones de iodo. Mediante simulaciones por SRIM se sabe que los de menor energía (132 - 180 keV) quedan implantados a 60 nm aproximadamente, mientras que la mayoría de los iones con 70 MeV de energía lo atraviesan. Las técnicas de GIXRD y XRR utilizadas para monitorear los cambios provocados por la irradiación se realizaron a ángulos de penetración muy bajos para así, de esta manera, poder medir sólo el film sin que haya mayor interferencia del sustrato.

Se puede observar en las mediciones de los films calcinados a 500 °C, tanto en los que no fueron irradiados como en los irradiados con I^- a 132 keV y 70 MeV a una fluencia de 10^{14} cm^{-2} (figura 4), que en ambos casos el cambio luego de las irradiaciones es mínimo (4a y 4b), detectándose sólo una disminución de la fase monoclinica. Un análisis de refinamiento por Análisis Rietveld indica que la relación de fases monoclinica:tetragonal pasó de 67:33 a 42:58 luego de ser irradiado con iodo de 70 MeV. Como la variación en intensidad y ancho de pico de las reflexiones fueron sutiles se deduce que no hubo gran desorden cristalino, cosa que se corrobora en el cálculo de los parámetros de celda que no difieren significativamente. Cambios similares se pueden observar para el caso de irradiación con iodo de 132 keV (4c y 4d). En este caso, la implantación de iodo debería provocar mayor daño en la cristalinidad, como lo

indica la simulación con SRIM. Sin embargo, los parámetros de celda tampoco difieren significativamente pero sí se observa una variación en la relación monoclinica:tetragonal que va de 40:60 a 47:53.

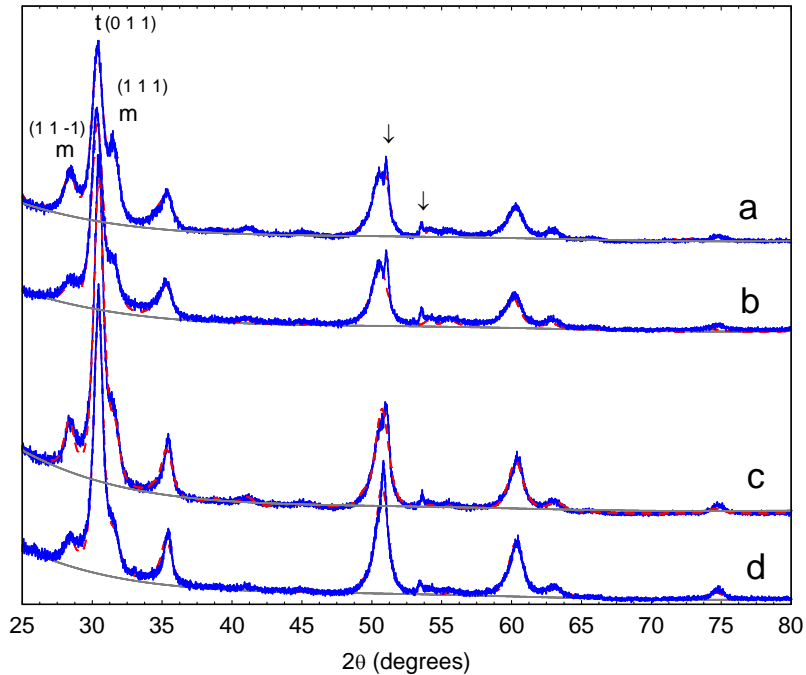


Figura 4. Difractograma de films de ZB-500 **a)** no irradiado e **b)** irradiado utilizando iones de I^+ de 70 MeV y una fluencia de 10^{14} cm^{-2} , y de otro film de ZB-500 **c)** no irradiado e **d)** irradiado utilizando iones de I^+ de 132 keV y una fluencia de 10^{14} cm^{-2} . Las flechas indican las reflexiones del sustrato de silicio. Los picos m y t corresponden a las reflexiones más importantes de las fases monoclinica y tetragonal respectivamente.

Del ancho de pico de las principales reflexiones de cada difractograma se puede estimar el tamaño de grano cristalino mediante el método de Scherrer. Se obtuvieron 9 y 14 nm para la fase monoclinica y tetragonal respectivamente antes de ser irradiadas. También se observó que la densidad de la matriz aumenta al ser irradiada. Este aumento de densidad se verificó manualmente al no poder raspar normalmente el film para obtener una muestra para sembrar y observar mediante TEM.

Imágenes de FESEM para films antes y después de irradiar con I^+ de 70 MeV se muestran en la figura 5. Éstas confirman que el impacto sobre la microestructura característica tuvo poco impacto.

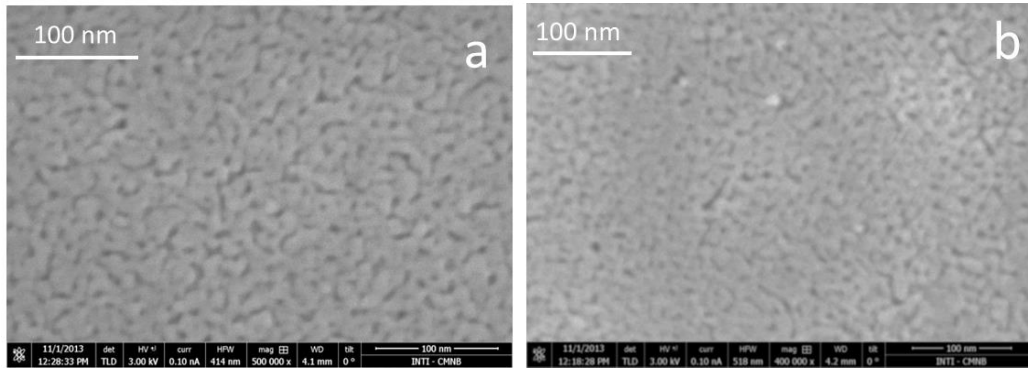


Figura 5. Imágenes de FESEM de films de ZB-350 **(a)** no irradiado e **(b)** irradiado con yodo de 70 MeV de 10^{14} cm^{-2} .

La irradiación con yodo de 180 keV y mayor fluencia (10^{16} cm^{-2}) se pudo realizar en los films calcinados a 350 y 500 °C. Las mediciones mediante GIXRD se muestran en la figura 6 para ambos antes y después de irradiar. Se observa que la irradiación sólo afecta a la fase monoclinica, sustancialmente eliminándola.

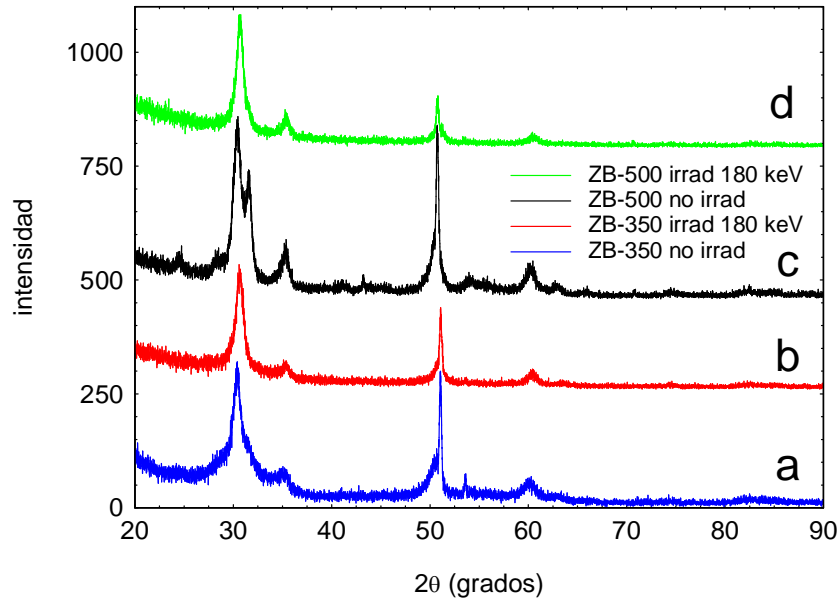


Figura 6. GIXRD de films de ZB-350 **(a)** no irradiado e **(b)** irradiado con yodo de 180 keV de 10^{16} cm^{-2} , y de ZB-500 **(c)** no irradiado e **(d)** irradiado con yodo de 180 keV de 10^{16} cm^{-2} . El pico agudo alrededor de 45 °2θ en (c) pertenece al sustrato de Si.

En la imagen de TEM de la figura 7 se muestra el film de ZB-350 irradiado. Si bien a partir de los difractogramas se ve que sólo sobrevive la fase tetragonal luego de la irradiación, en la imagen de TEM se observa un cambio de textura respecto del mismo film no irradiado (ver figura 1b), obteniéndose una textura más parecida a la de zirconia calcinada a 500 °C (ver figura 1c) en la cual la fase monoclinica tenia mayor intensidad. El cambio de textura probablemente esté más relacionado con un cambio de orden mesoscópico que con un cambio en la proporción de las dos fases.

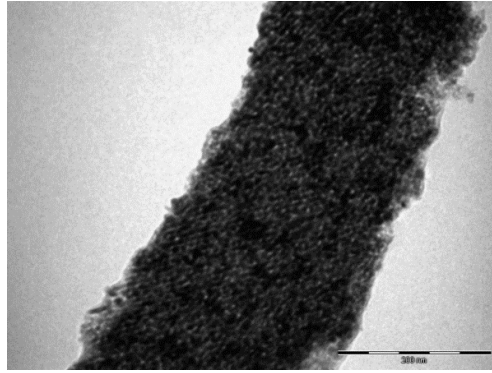


Figura 7. Imagen de TEM de film de ZB-350 irradiado con iodo de 180keV y fluencia de 10^{16} cm^{-2} .

Es sabido que la incorporación de un ion trivalente en la matriz de zirconia permite estabilizar las fases de mayor simetría.⁸ En el presente trabajo, se decidió incorporar Ce en un 10%. Se obtuvo una sola fase cristalina estable a temperatura ambiente (figura 8a y c), la tetragonal. Esto se aprecia especialmente en el caso de figura 10c, que anteriormente al calentar a 500 °C sin cerio se obtenían dos fases bien diferenciadas, y con cerio sólo una fase. Como dicho anterior, dado que es difícil distinguir entre la fase cúbica y la tetragonal, se opta por utilizar la última para los refinamientos por Rietveld.

La irradiación con iodo de 180 keV y una fluencia de 10^{16} cm^{-2} de los films con cerio calcinados a 350 y 500 °C provocó una disminución en la intensidad de las reflexiones características de la fase tetragonal, particularmente marcado en el caso del film preparado a 350 °C. Esto implicaría un desordenamiento y/o amorfización y reducción del tamaño de grano cristalino. Esto se opone al caso de crecimiento de grano inducido por radiación con Kr^+ y una dosis de 129 dpa en muestras de 25nm de zirconia cúbica estabilizada con Y.⁹ En contraste, el film preparado a 500 °C no sufrió un cambio tan dramático. También se puede apreciar la pérdida de ordenamiento mesoporoso en las imágenes de la figura 9.

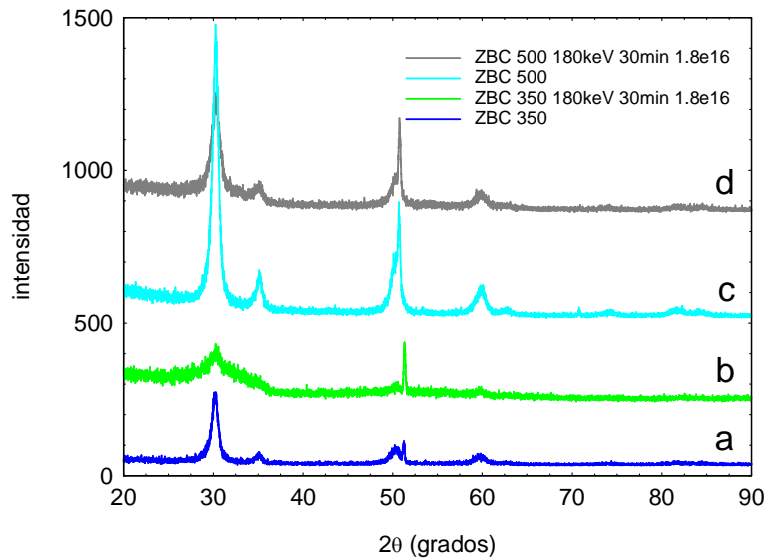


Figura 8. GIXRD de films de ZBC-350 (a) antes y (b) después de irradiar con iodo de 180 keV y fluencia of 10^{16} cm^{-2} , y para films de ZBC-500, también (c) antes y (d) después de irradiar.

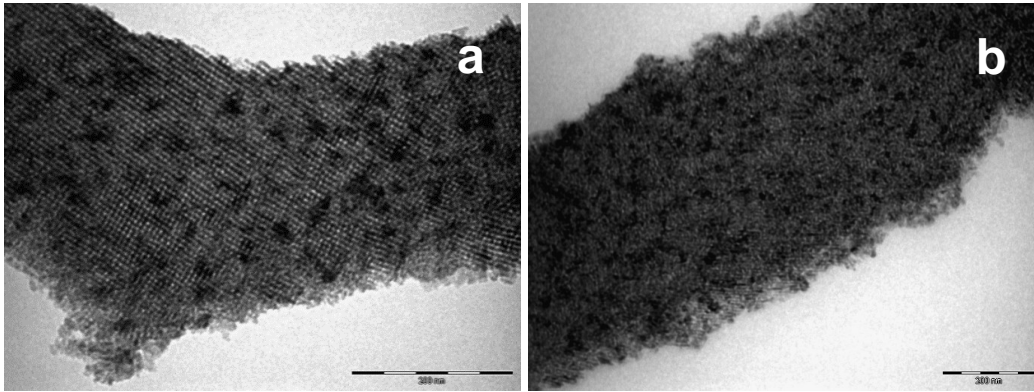


Figura 9. Imágenes representativas de TEM de films de ZBC-350 **(a)** antes y **(b)** después de irradiar.

Mediciones de reflectometría de los films con cerio no irradiados e irradiados con iodo de 180 keV y alta fluencia de 10^{16} cm^{-2} (figura 10) muestran un efecto similar al de los films sin cerio: disminución del espaciado entre los poros en el sentido normal al sustrato y un aumento en la densidad.

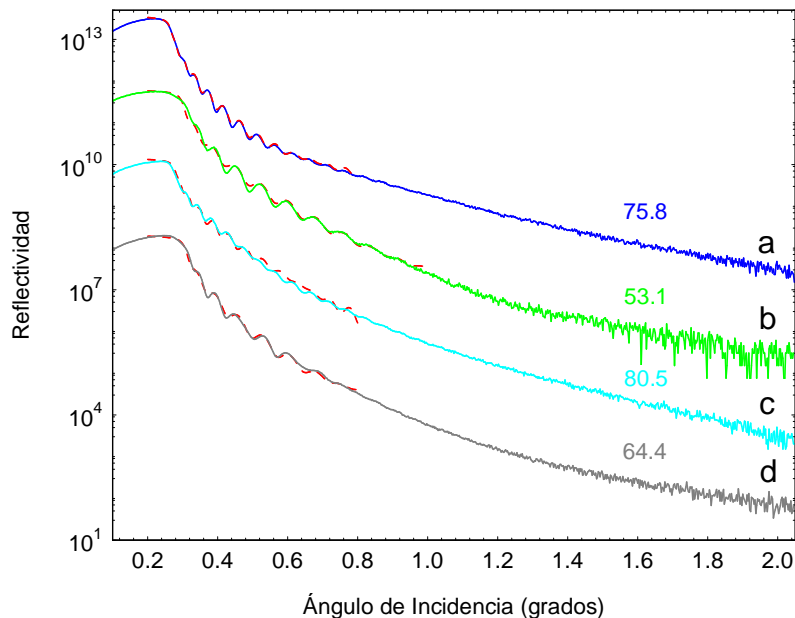


Figura 10. Mediciones de reflectometría de films de ZBC-350 **(a)** antes y **(b)** después de irradiar con iodo de 180 keV durante 30 minutos, y de films de ZBC-500 **(c)** antes y **(d)** después de irradiar en las mismas condiciones que ZBC-350.

4. Conclusiones

Las estructuras mesoporosas obtenidas para zirconia fueron de una simetría cúbica. Ésta es de particular interés por su potencial uso como membranas ya que las hileras de poros son paralelas y normales al sustrato. Se observó que tienen una buena estabilidad térmica, que a pesar de que el ordenamiento disminuye con la temperatura, éste se sigue manteniendo hasta temperaturas de 500 °C. La disminución en el orden poroso es atribuida a una contracción

uniaxial impulsada por la condensación activada térmicamente, siendo un proceso que no finaliza luego de la calcinación sino que continúa bajo condiciones ambientales normales.

En el caso de los films de zirconia mesoporosa mixta (monoclínica y tetragonal), la irradiación con iones pesados a baja fluencia, independiente de la energía del ion, no produce grandes cambios en su cristalinidad salvo un pequeño cambio de la composición de fases. Por el contrario, la irradiación con iones de baja energía y alta fluencia afecta a la fase monoclínica, amorfizándola o convirtiéndola en tetragonal. A su vez, la densidad aumenta y el espesor disminuye, probablemente debido a tensiones provocadas por el cambio de fase, las cuales llevan a una disminución o colapso de los poros.

Meldrum et al. reportaron que nanopartículas de zirconia tetragonal (3 nm) no son estables frente a relativamente bajas dosis de iones pesados, poniéndose amorfas. En contraste, nuestros films mesoporosos de ZrO₂ tetragonal (7 nm) se han mostrado bastantes estables frente a dosis similares. Esta estabilidad se ve perjudicada cuando se incluye Ce en la estructura y se los irradia con iones de baja energía a altas fluencias, provocando mayor desorden y posiblemente amorfización, comparado con los films que sin Ce. Este fenómeno es sorprendente dado que la inclusión de Ce genera un defecto (vacancia de oxígeno) por cada Zr sustituido, donde la mayoría de estos defectos estarán presentes en el superficie de los poros y deberían actuar como sumideros.

5. Bibliografía

1. Shen, T. D.; Feng, S.; Tang, M.; Valdez, J. A.; Wang, Y.; Sickafus, K. E. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 263115, 263115.
2. Shen, T. D. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms* **2008**, *266*, 921.
3. Meldrum, A.; Boatner, L. A.; Ewing, R. C. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 255031.
4. Bringa, E. M.; Monk, J. D.; Caro, A.; Misra, A.; Zepeda-Ruiz, L.; Duchaineau, M.; Abraham, F.; Nastasi, M.; Picraux, S. T.; Wang, Y. Q.; Farkas, D. *Nano Letters: Nano Letters: Nano Lett.* **2011**, *12*, 3351.
5. Dourdain, S.; Deschanel, X.; Toquer, G.; Grygiel, C.; Monnet, I.; Pellet-Rostaing, S.; Grandjean, A. *J. Nucl. Mater.* **2012**, *427*, 411.
6. Zelcer, A.; Soler-Illia, G. J. A. A. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1359.
7. Violi, I. L.; Zelcer, A.; Bruno, M. M.; Luca, V.; Soler-Illia, G. J. A. A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 1114.
8. Arhammar, C.; Moyes Arajo, C.; Ahuja, R. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2009**, *80*.
9. Dey, S.; Drazin, J. W.; Wang, Y.; Valdez, J. A.; Holesinger, T. G.; Uberuaga, B. P.; Castro, R. H. R. *Scientific Reports* **2015**, *5*.