



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral:**

***Propiedades magnéticas de óxidos modificados por implantación de iones livianos de baja energía***

---

**Tesista: M. C. Odin Vázquez Robaina**

**Directora: Dra. Claudia Elena Rodríguez Torres**

**Codirector: Dr. Abel Fundora Cruz**

**Año: 2021**

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Física



## «Propiedades magnéticas de óxidos modificados por implantación de iones livianos de baja energía».

Tesis Doctoral presentada por

**M. C. Odin Vázquez Robaina**

como parte de los requisitos necesarios para obtener el título de

**Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas (Área Física)**

Jurado Calificador:

Dra. Mayra Paulina Hernández Sánchez

Dra. Elin Liliana Winkler

Dr. Pedro Mendoza Zélis.

La Plata, febrero de 2021.

Tesis Doctoral defendida por

Odin Vázquez Robaina

como parte de los requisitos necesarios para obtener el título de

Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas (Área Física).

Aceptada por el Departamento de Física

---

Dra. Mayra Paulina Hernández Sánchez

Jurado

---

Dra. Claudia Elena Rodríguez Torres

Directora

---

Dra. Eilin Lilian Winkler

Jurado

---

Dr. Abel Fundora Cruz

Codirector

---

Dr. Pedro Mendoza Zélis

Jurado



**Dedicatoria**

*“A Jimena, mi compañera de vida y lucha”*

## **Agradecimientos**

Esta tesis es la culminación de un período formativo que ha durado treinta años. Se dice fácil, pero representa toda una vida en la que he ido adquiriendo conocimientos y herramientas que conforman el cuerpo de saberes aquí presentados.

Quisiera comenzar por expresar mi profundo amor y gratitud hacia el pueblo cubano que tanta sangre ha derramado durante su historia construyendo una Revolución de humildes por los humildes y para los humildes; pueblo profundamente solidario, latinoamericanista, antiimperialista e internacionalista que jamás se ha puesto de rodillas. Sea este mi pequeño tributo a todas las personas que con su sacrificio allanaron el camino que me permitió llegar hasta aquí.

Enorme agradecimiento siento por el pueblo argentino que me acogió como un hijo y me ha hecho crecer durante todos estos años en el Cono Sur. En mi fuero interno siempre supe que las historias de nuestros países estaban indisolublemente ligadas y que un loco con boina, soñador del hombre nuevo, era su máxima expresión. Mis palabras de agradecimiento llevan las signaturas de mi Alma Máter, Universidad de La Habana y de la Universidad Nacional de La Plata; universidades públicas, libres y gratuitas que luchan por la integración latinoamericana y acogen a los hijos de esta tierra nacida de indio, negro, blanco.

Agradezco al CONICET en representación del Estado Argentino y su programa de becas con países latinoamericanos sostenido a lo largo de tantos años, no exento de vicisitudes. A los proyectos PIP 0039, PIP 11220110100908, CONICET-DAAD 2018 y PUE-22920170100066CO. De igual manera agradezco a la UNLP y a la Facultad de Ciencias Exactas por admitirme en su programa de doctorado de excelencia y financiar mi investigación a través de los subsidios 11/X845 y 678.

Agradezco encarecidamente a los doctores Mayra Paulina Hernández Sánchez en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, (IMRE), Universidad de La Habana; Elin Lilian Winkler

del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, Nodo Bariloche y Pedro Mendoza Zélis del Instituto de Física de La Plata quienes amablemente accedieron a evaluar esta tesis.

Por vueltas de la vida un día conocí a Gimena Aguerre quien es mi compañera de vida y lucha. Ella me presentó en 2015 a Pedro Mendoza, una de las mejores personas que he conocido en el plano personal y ámbito académico; a partir de ese momento todo fue una sucesión de hechos favorables. Pedro me abrió las puertas del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP y del IFLP. Después de haberme llevado a tomar un café y presentado a los grupos experimentales representados por Luis Mendoza y Quique Sánchez me dijo: "...te presentaré a una persona por la cual pongo mis manos en el fuego..." ahí conocí a Claudia Elena Rodríguez Torres. Quienes la conocen no necesitan presentación y para los que no la conocen solo les basta saber que es una excelente madre, persona, excepcional investigadora y trabajadora incansable a la cual ¡todavía no le sigo el ritmo! Sin muchos miramientos Claudia me presentó una idea de la cual me enamoré al instante, construir una Cámara de Implantación de Iones a Baja Energía. Yo no sabía qué era aquello, pero me sonó a desafío; dije: ¡Si me acepta como alumno la construimos! Hoy es un sueño hermoso y tangible del cual me siento orgulloso. A Claudia le debo haber aprendido a manejar un SQUID, equipos de calorimetría, VSM y realizar mediciones en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotrón en Campinas, Brasil. Agradezco además a mi codirector Abel Fundora Cruz que me apoyó en todos mis años desde estudiante universitario hasta doctoral y me inició en el mundo de la investigación científica. Además, en Abel conocí a un auténtico revolucionario comprometido con los ideales de justicia e independencia patria. A Fabiana Cabrera quien me ha enseñado a la par de Claudia desde que comencé mi doctorado y con las cuales formo el Equipo Bomba. A Silvana Stewart y Gustavo Pasquevich quienes supieron trasmitirme conocimientos de los que carecía.

Mis sinceros agradecimientos al Dr. Alberto Pasquevich y al técnico del Instituto Argentino de Radioastronomía Abel Reinaldo Santoro compañeros de sueño, diseño y construcción de la cámara de implantación. A los compañeros Ingenieros Electrónicos Jorge Runco, Christian

Grunfeld, Gustavo Sieben y los técnicos Mauro Bernava y Cacho Ghisolfi por su apoyo en el desarrollo electrónico de la cámara de implantación y de cuanta cosa loca se me ocurría. Agradezco enormemente las enseñanzas de Flavio Sives, compañero sindicalista comprometido con el mejoramiento de las condiciones de vida y trabajo del personal vinculado a la ciencia, técnico responsable del manejo del VSM y mentor en el uso de esta técnica. A las doctoras Vero Ferraresi Curotto, Luciana Juncal, Marcela Taylor y Laura Damonte por su apoyo en las mediciones de DRX y UV-Vis-NIR y las fructíferas charlas que me brindaron para comprender mis resultados. A los colegas del INIFTA Dres. Fernanda Santandreu, Guillermo Benítez y Aldo Rubert por las mediciones de XPS y charlas para interpretar mis resultados. Agradezco de igual manera al Dr. Diego Muraca en el Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, por las fructíferas conversaciones sobre magnetismo y la iniciativa ALMA. Al profesor Quique Sánchez, eterno formador de generaciones de físicos del magnetismo y profundo latinoamericanista, gracias. No faltan mis agradecimientos al Dr. Marcos Meyer por su apoyo con las experiencias de hidrogenación a alta presión, tratamientos térmicos y almuerzos patrios. Con los Dres. Leo Errico y Arles V. Gil Rebaza estoy en deuda por todo el conocimiento teórico que vertieron en mí. Arles fue el responsable de los cálculos teóricos y modelaciones referentes al efecto del hidrógeno en la generación de magnetismo en ZnO. A la profesora Rosana M. Romano del CEQUINOR agradezco su colaboración con las mediciones de Raman y a Eduardo Lede por las mediciones y ayuda en el procesamiento de las imágenes de AFM. A les Dres. Marcela Fernández Van Raap, Oscar Piro, Gustavo Echevarría, Ana Bianchi y al Mg. Luis Daniel Junciel les agradezco las fructíferas conversaciones referentes a AFM, DRX y Electrónica que complementan esta tesis. Agradezco al personal del LEF de Exactas y a Alejandro Chiquino y Ceci Cafiero en la secretaría de Física. Por último, quiero agradecer a les compañeres Virginia Damonte, Dra. Virginia Manías y Dr. Marcelo Ceolín por su incondicional apoyo para que todos los procesos y trámites de esta tesis tuvieran felices términos. De igual manera extendiendo mis palabras al Dr. Germán Bridoux del INFNOA,

Tucumán, por haber colaborado en la síntesis de microhilos de ZnO por método carbotérmico y que fueron irradiados y estudiados en esta tesis.

En el ámbito internacional quisiera agradecer profundamente al profesor Pablo Esquinazi quien nos conminó a construir la cámara de implantación y nos compartió el diseño de la que poseía en su laboratorio de la División de Superconductividad y Magnetismo del Instituto Felix-Bloch para la Física del Estado Sólido de la Universidad de Leipzig. El proyecto de construcción de la cámara de implantación permitió que se aprobara el Programa de Cooperación Bilateral CONICET-DAAD2018; «Nanotubos de TiO<sub>2</sub>: manipulación de propiedades magnéticas por irradiación con iones livianos» cuyo director por la parte alemana es el profesor Wolfram Hergert de la Universidad Martin Lutero en Halle-Wittenberg. Dicho programa ha permitido que participantes de ambos países hayan podido realizar estancias investigativas en la Universidad de Halle y el IFLP respectivamente. Por ello, agradezco a Markus Stiller de la División de Superconductividad y Magnetismo del Instituto Felix-Bloch para la Física del Estado Sólido de la Universidad de Leipzig que pudo trabajar con nosotros en el IFLP y con quien irradié las muestras de TiO<sub>2</sub> analizadas en esta tesis. De Markus aprendí muchísimo sobre implantación iónica y a él le debo las medidas de magnetometría SQUID de las capas de TiO<sub>2</sub>. Además, agradezco al Dr. Eduardo G. Pérez Tijerina del Laboratorio de Nanociencias y Nanotecnologías de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la Universidad Autónoma de Nuevo León quien, a la cabeza de un estelar grupo de investigación formado por los Dres. Francisco Solís-Pomar y Claudio Davet Gutiérrez Lazos colaboró en el crecimiento por erosión iónica y síntesis hidrotermal de las capas delgadas de ZnO y nanoestructuras de ZnO irradiadas y analizadas en esta tesis.

Ahora, en el plano personal quiero agradecer a mis compañeros de doctorado Jhon Jhaite Melo, Daniel Actis, Juan Manuel Orozco Henao, Diana Arrieta Gamarra, Karen Lizeth Salcedo, Nico Mele y Demian Biasetti por regalarme tanto amor, conocimientos que contribuyeron al desarrollo de esta tesis y conformar un crisol de nacionalidades de las cuales he bebido lo mejor.

A mis hermanos de vida: Aliexer Ramírez Rosabal, Andrés Tobías Biasetti, Ricardo Milián Pila y Guillermo Muñoz Medina; solo puedo darle gracias a la vida por regalarme estos cuatro puntales. Hay lazos atados desde antes de nacer y en mi vida ustedes son ellos.

A mis amigos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, (IMRE) y Facultad de Química, Noeldris López López, Karell Valdiviés Cruz, Fresnel Forcade Zamora, Oscar Nápoles Rivas, Reinier Arabolla, Yanela Méndez; a mis compañeros del IMRE y Facultad de Física, Ernesto Estévez Rams, Beatriz Concepción Rosabal, Arbelio Pentón Madrigal, Francisco de Paula Carderón Piñar (Chuby), maestro y educador en el arte de la ciencia y la vida; Osmany García Zaldívar, Julio Duque, Javier Martínez Pons, Gema Navarro Marín, Osvaldo Estévez Hernández, Carlos Lariot Sánchez, Nicolás Sirgado, Eduardo Pérez Cappe, Ana Rosa Lazo Fraga, Alicia Díaz, Augusto Iribarren, Serleides de Roux, Elsa Hernández, Odalys, Sheila, Juanito, Berta, Pedro y compañeros cercanos de la División de Láser del IMRE con quienes he compartido algunos de los mejores días de mi vida; Bradies Lambert Navarrete, Osmel Cruzata Montero, Alejandro Durán Carrillo de Albornoz, Ivette Ravelo Cabrera, Xiomara Bencomo y mi queridísima profe Esperanza Purón Sopeña. También en el IMRE quiero agradecer a Nancy Martínez Alfonso directora del IMRE y a su estelar grupo de trabajo formado por Anabel Lam Barandela, Yodalgis Mosqueda Lafitta Karell Valdiviés, Fresnel Forcade Zamora y José Isidró que tanto me ha apoyado durante mis años como joven investigador. A las compañeras de la Dirección de Relaciones Internacionales de la Universidad de La Habana Vivian Carbonero y Yolanda que tantas carreras han dado con mis viajes desde Cuba hacia la Argentina. A mi compañero de la Universidad de Oriente en Cuba, Alexey Cruz y su especial talento para la Física y la vida.

Guardo las siguientes líneas para agradecer a personas indispensables en mi vida: Jorge Luis Rodríguez Hierrezuelo, hombre sensible, agudo conocedor de la naturaleza humana y a quien considero un padre de los que no necesitan tu sangre para serlo; goza el mérito de haberme iniciado en el camino de la investigación postgraduada. A José Antonio Rodríguez, estimado amigo, profesor, físico cacharrero, revolucionario confeso y microscopista agudo. A Lázaro

Silega Schueg quien asumió mi guía como padre y que sigue estando presente en todos mis momentos de alegrías y tristezas. A mis amigos Andrés Dick, Carolina Pamparana, Martín Zamorano, Paula D’biassi, Martín Malaret, Leticia Muñiz Terra, Ernesto Vetere, Osvaldo Romero, Solange Dubois, Florencia Latuf y Adrián Bordachar quienes junto a mi han compartido trascendentales momentos de mi vida. A Guillermo Días, el Indio, que es una enciclopedia humana, ávido lector y amigo; persona con la palabra justa y medida y con quien he compartido algunas de las charlas más interesantes de mi vida.

*Mi amor está compartido entre mis familias; la cubana y la argentina.*

A mi hermana Dareinys Vázquez Robaina, Nanita, con la cual he reído, llorado y vivido los momentos más dulces y amargos de mi vida. A mi sobrino Fabio Ariel Amor Vázquez, Pichi-Pichi, quien me dice: “¿...tío, cuándo vienes...? ¡te amooooo!” A mi abuelita María Robaina Villasuso, Mima, que me da tanto amor desde la distancia y quien siempre me regala una sonrisa, ¡a veces con dientes y otras no, jajaja! A mi tío Pedro Luis Robaina Villasuso, Papín, que me enseñó a amar y sembrar la tierra que te da de comer; que me enseñó todo lo que se de animales, plantas, béisbol y con quien he vivido los mejores días de mi vida en Pinar del Río.

A mis abuelos Bache, Pipo y Josefita, que ya no están; mis tíos Tote y Félix que sé que me cuidan desde donde estén.

A mi papá Ponciano Adolfo Vázquez Milián que sé que me quiere de una extraña manera, pero a quien admiro en silencio, aunque nunca se lo he dicho.

A mi mami Ana María García y mi papi Eduardo Rodolfo Aguerre que más que suegros son los padres que me acompañan día a día y de quienes me siento orgullósísimo. No los cambiaría por nada del mundo; gracias por llorar y reír mis logros humanos y profesionales. A mi cuñada Maru Aguerre, siempre llena de amor y alegría, madre ejemplar y hermana incondicional. A mi conuñado Octavio Fontana a quien admiro y quiero profundamente. A mis sobrinos Álvaro

Fontana y Alfonsina Fontana que llenan mis días de amor desde el momento en que llegué a esta tierra. A la gran familia Aguerre formada por Gabi, Nati, Juli, la tía Ana Formentini, Lula, Jose, el Chino, Bauti, el Tano Fioravanti, el Bicho Marineli y Alberto Rivaya; todes ustedes me acogieron como uno más, me abrieron las puertas de sus casas y corazones. Gracias por defender la unidad de la familia.

Por último, tengo la dicha de tener a mi madre María Luisa Robaina Villasuso a quien le debo el hombre que soy. Ella es madre, padre y amiga confidente; no necesito hablarle para transmitirle mis pensamientos. Solo deseo que la vida me dé muchísimos años a su lado para poder seguir recibiendo su amor, apoyo y comprensión. Gracias por haber luchado a brazo partido ante tantas adversidades y vicisitudes, por hacernos crecer a Nanita y a mí; gracias por darnos un hogar y enseñarnos a ser felices con lo que tenemos. Gracias por tantas sonrisas, chistes con la pata subida en el muro del balcón y por enorgullecerte con todos nuestros logros.

A mi compañera de vida y lucha Gimena Aguerre sin la cual no hubiese vivido los momentos más valiosos de mi vida. Ella ha sabido acompañarme durante todos estos años; me ha ayudado a construir el mejor hombre que soy y nos ha regalado la dicha de que juntos podamos crear un hogar y una familia con nuestras hijitas Rafaela y Gina. Orgulloso me siento que caminemos por los planos de esta tierra compartiendo ideas, visiones y sueños de un mundo mejor para todes.

## RESUMEN

En las últimas dos décadas, el descubrimiento de sólidos nominalmente no magnéticos que muestran orden magnético inducido por algún tipo de defectos ha aumentado continuamente. La influencia de defectos en la activación del orden magnético ha atraído el interés de científicos experimentales y teóricos desde la observación de magnetismo tanto en materiales monoelementos como el grafito u óxidos binarios como ZnO, TiO<sub>2</sub> y otros óxidos puros o dopados. En la presente tesis y con base en sólidos resultados experimentales sustentados por estudios teóricos se discuten las evidencias que respaldan la existencia de magnetismo superficial inducido por defectos (DIM, por sus siglas en inglés) generados por hidrogenación o implantación de H<sup>+</sup> en ZnO y TiO<sub>2</sub>.

Se examina la relación entre las propiedades estructurales y electrónicas de óxidos de metales de transición con las propiedades magnéticas derivadas de la existencia de defectos simples (vacancias, intersticiales), complejos e incorporación de hidrógeno. Para ello, la tesis presenta dos partes principales que responden al tipo de técnica empleada para generar defectos; hidrogenación de polvos de ZnO y TiO<sub>2</sub> a altas presiones y temperatura e implantación a baja energía de iones livianos H<sup>+</sup> o Ar<sup>+</sup> en capas delgadas, nanovarillas y microhilos de ZnO y capas delgadas de TiO<sub>2</sub>. La hidrogenación se realizó en un aparato tipo Sievert a 773 K, variando el tiempo y la presión de hidrógeno de la cámara. Para la implantación iónica a baja energía se diseñó y construyó una cámara *ad hoc*. *La misma constituye un aporte importante de esta Tesis, dado que es la única en Argentina con estas características y presenta otras aplicaciones potenciales que trascienden el marco del presente trabajo.*

Sobre las muestras hidrogenadas e implantadas se realizaron medidas morfológicas, estructurales, espectroscópicas y magnéticas para determinar cómo los defectos inducidos por hidrogenación e implantación de iones livianos afectan la estructura, microestructura, estructura electrónica y propiedades magnéticas de estos sistemas. En particular, herramientas muy útiles fueron la caracterización por absorción de rayos X y por dicroísmo circular magnético las cuales permitieron individualizar el ión magnético. La relación entre la

respuesta magnética y los cambios en las propiedades electrónicas y estructurales en función del tipo y concentración de defectos es un tema en debate al que pretende aportar la presente tesis. Mediante la comparación con cálculos de primeros principios se elaboraron modelos que permitieron interpretar los resultados magnéticos y predecir comportamientos de los sistemas variando los defectos inducidos. A largo plazo y con base en estos resultados, se pretende que los materiales semiconductores y ferromagnéticos a temperatura ambiente obtenidos en el presente trabajo, puedan integrarse óptimamente en dispositivos magnetoelectrónicos como junturas túnel y filtros de espín, aptos para aplicaciones espintrónicas.

En resumen, las muestras hidrogenadas exhibieron magnetismo a temperatura ambiente con curvas de magnetización prácticamente anhisteréticas. Tanto el ZnO como el TiO<sub>2</sub> hidrogenado presentan una magnetización local importante a pesar de que la fracción magnética estimada representa aproximadamente 10<sup>-3</sup> % del volumen total de las muestras. Los resultados anteriores son coherentes con los modelos de magnetismo superficial. Respecto al ZnO se observó que el hidrógeno se incorporó a la estructura del ZnO actuando como un donante superficial que transfiere prácticamente toda su carga al orbital *Zn4s* de la banda de conducción. Los cálculos *ab-initio* mostraron que el hidrógeno en superficie se polariza y porta un momento magnético aproximado de 0.3 μ<sub>B</sub>/H; de igual manera se observó polarización del Zn, aunque en menor medida. Haciendo referencia a la hidrogenación del TiO<sub>2</sub> se observó que el hidrógeno transfiere carga al Ti, lo reduce e induce su polarización. El comportamiento magnético de los sistemas hidrogenados puede ser satisfactoriamente descrito en términos de “*magnetismo d<sup>0</sup>*”. Por último, la irradiación con iones livianos a baja energía resultó ser un poderoso método para modificar ostensiblemente la densidad de estados en nanoestructuras y microestructuras de ZnO y TiO<sub>2</sub> e inducir ferromagnetismo, aunque en varios casos las muestras sin irradiar son magnéticas.

**PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas (Área Física), de la Universidad Nacional de La Plata y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito de los Institutos de Física de La Plata (IFLP), CCT-CONICET-La Plata, Argentina e Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Cuba durante el período comprendido entre el 01-04-2016 y 29-12-2020 y bajo la dirección de la Dra. Claudia Elena Rodríguez Torres por la parte argentina y la codirección del Dr. Abel Fundora Cruz por parte cubana.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>20</b>
<b>I. JUSTIFICACIÓN Y ORIGEN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>20</b>
<b>II. OBJETIVOS DEL ESTUDIO .....</b>	<b>29</b>
<b>III. ESTRUCTURACIÓN DE LA TESIS .....</b>	<b>30</b>
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	31
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>41</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>41</b>
1.1. EL ROL DE LOS DEFECTOS EN UNA RED DE ÓXIDO A PRIORI NO MAGNÉTICO.....	41
1.2. MAGNETISMO INDUCIDO POR DEFECTOS EN ZnO Y APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA. ....	46
1.2.1. ESTRUCTURA DEL ZnO .....	48
1.2.2. DEFECTOS EN ZnO.....	49
1.3. DIM EN TiO <sub>2</sub> Y APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA.....	53
1.3.1. ESTRUCTURA DEL TiO <sub>2</sub> . ....	53
1.3.2. DEFECTOS y MAGNETISMO EN TiO <sub>2</sub> .....	54
1.4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA IRRADIACIÓN CON IONES LIVIANOS A BAJA ENERGÍA.....	58
1.4.1 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE LA FORMACIÓN DE UN PLASMA .....	59
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>80</b>
<b>2. MÉTODOS EXPERIMENTALES, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y CÁLCULOS TEÓRICOS. ....</b>	<b>80</b>
2.1. HIDROGENACIÓN A ALTA PRESIÓN DE POLVOS DE ZnO y TiO <sub>2</sub> . ....	80
2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	84
2.3. MICROSCOPIA .....	84
2.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	84
2.3.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA.....	84
2.4. ESPECTROSCOPIA .....	85
2.4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	85
2.4.2. ESPECTROMETRÍA UV-VISIBLE-NIR .....	85
2.4.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X.....	86
2.5. MAGNETOMETRÍA.....	87
2.5.1. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE.....	87

2.5.2. MAGNETOMETRÍA MEDIANTE DISPOSITIVO SUPERCONDUCTOR DE INTERFERENCIA CUÁNTICA. ....	87
2.6. USO DE TÉCNICAS DE LUZ SINCROTRÓN. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS). ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X CERCANA AL BORDE DE ABSORCIÓN (XANES) Y DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO (XMCD).....	88
2.7 DETALLES DE LOS CÁLCULOS TEÓRICOS .....	91
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>96</b>
<b>3. CÁMARA DE IMPLANTACIÓN IÓNICA A BAJA ENERGÍA .....</b>	<b>96</b>
3.1 CÁMARA DE IMPLANTACIÓN IÓNICA A BAJA ENERGÍA .....	96
3.1.1. DIAGRAMA GENERAL. ....	100
3.2 OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS Y MICROESTRUCTURAS DE ZnO.....	109
3.2.1 OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS DE ZnO MEDIANTE EROSIÓN CATÓDICA EN MAGNETRÓN ASISTIDO POR RADIOFRECUENCIA. ....	109
3.2.2 OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS DE NANOVARILLAS DE ZnO POR MÉTODO HIDROTERMAL. ....	111
3.2.3 OBTENCIÓN DE MICROHILOS DE ZnO POR MÉTODO CARBOTÉRMICO. ....	112
3.2.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA IRRADIACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO.....	114
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>119</b>
<b>4. FERROMAGNETISMO A TEMPERATURA AMBIENTE INDUCIDO EN ZNO POR HIDROGENACIÓN A ALTA PRESIÓN.....</b>	<b>119</b>
4.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES. ....	120
4.2.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ....	120
4.2.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO. MICROSCOPIA SEM. ....	124
4.2.3. ANÁLISIS MAGNÉTICO.....	127
4.2.3.1. Magnetometría de muestra vibrante, VSM.....	127
4.2.3.2. Magnetometría SQUID.....	130
4.2.4. ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS. ....	135
4.2.4.1. Caracterizaciones XANES. ....	135
4.2.4.2. Caracterizaciones XPS. ....	138
4.2.4.3. Caracterizaciones Raman.....	143
4.2.4.4. Análisis de espectros UV-Vis-NIR. ....	148
4.2.5. CÁLCULOS TEÓRICOS Y ESPECTROS DE BANDA DE VALENCIA .....	150
4.2.6. DISCUSIÓN .....	154
4.3. CONCLUSIONES. ....	158
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	161
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>170</b>

<b>5. FERROMAGNETISMO A TEMPERATURA AMBIENTE INDUCIDO POR HIDROGENACIÓN A ALTA PRESIÓN EN TiO<sub>2</sub>-FASE ANATASA.....</b>	<b>170</b>
5.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	171
5.1.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. ....	171
5.1.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO. MICROSCOPIA SEM. ....	173
5.1.3. ANÁLISIS MAGNÉTICO.....	176
5.1.3.1. Magnetometría de muestra vibrante, VSM.....	176
5.1.3.2. Magnetometría SQUID.....	177
5.1.4. ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS. ....	181
5.1.4.1. Espectroscopía RAMAN .....	181
5.1.4.2. Espectroscopía UV-VIS-NIR.....	185
5.1.4.3. Espectroscopía XPS .....	186
5.1.4.4. Espectroscopía XANES .....	190
5.1.5. DISCUSIÓN .....	194
5.2. CONCLUSIONES .....	199
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	200
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	<b>209</b>
<b>6. FERROMAGNETISMO INDUCIDO POR IMPLANTACIÓN DE IONES A BAJA ENERGÍA .....</b>	<b>209</b>
6.1 RESULTADOS .....	209
6.1.1. IMPLANTACIÓN IÓNICA DE CAPAS DE ZnO VARIANDO EL TIEMPO DE IRRADIACIÓN.....	209
6.1.1.1. Mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica.....	209
6.1.1.2. Magnetometría VSM.....	212
6.1.1.3. Espectroscopía XANES y XMCD.....	213
6.1.2. IMPLANTACIÓN IÓNICA DE CAPAS DE ZnO VARIANDO LA POTENCIA DE IRRADIACIÓN.....	218
6.1.2.1. Magnetometría VSM.....	218
6.1.2.2. Espectroscopía XANES y XMCD.....	219
6.1.3. IMPLANTACIÓN IÓNICA EN NANOVARILLAS DE ZnO.....	222
6.1.3.1. Caracterización estructural empleando DRX.....	222
6.1.3.2. Caracterización morfológica. ....	224
6.1.3.3. Espectroscopía XANES y XMCD.....	227
6.1.4. IMPLANTACIÓN IÓNICA EN MICROHILOS DE ZnO. ....	231
6.1.4.1. Espectroscopía XANES y XMCD.....	231
6.2. CONCLUSIONES .....	235
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	237
<b>CAPÍTULO 7.....</b>	<b>239</b>
<b>7. CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>239</b>

<b>APÉNDICES .....</b>	<b>242</b>
APÉNDICE A.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	242
APÉNDICE A.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	244
APÉNDICE A.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	245
APÉNDICE A.4 ESPECTROMETRÍA UV-VIS-NIR .....	246
APÉNDICE A.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X.....	248
APÉNDICE A.6 MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM) .....	249
APÉNDICE A.7 MAGNETOMETRÍA MEDIANTE DISPOSITIVO SUPERCONDUCTOR DE INTERFERENCIA CUÁNTICA. ....	250
APÉNDICE A.8 USO DE TÉCNICAS DE LUZ SINCROTRÓN. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS). ....	252
A.8.1 GRANDES MICROSCOPIOS, MÁQUINAS SINCROTRONES. ....	253
A.8.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS-X (XAS).....	255
A.8.2.1 Borde de absorción. Región XANES. ....	257
A.8.2.2 Región EXAFS. ....	258
A.8.3 DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO. ....	259
A.9 METODOLOGÍA PARA LA REALIZACIÓN DE UN EXPERIMENTO DE IMPLANTACIÓN IÓNICA A BAJA ENERGÍA. ....	261
A.10 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA HIDROCINCITA Y TRANSFORMACIÓN DE FASE A ZNO WURTZITA. ....	263
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	271

## INTRODUCCIÓN

### I. JUSTIFICACIÓN Y ORIGEN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Hoy en día, las propiedades magnéticas de los sólidos juegan un papel primordial en diferentes tipos de aplicaciones científicas y tecnológicas. Es casi imposible haber desarrollado la mayoría de los dispositivos electrónicos sin los componentes magnéticos. En particular, el orden magnético, sea el ferromagnetismo (FM), ferrimagnetismo (FiM) o el antiferromagnetismo (AFM), es un fenómeno de especial interés en una gran parte de la comunidad científica. En lo concerniente a la investigación de materiales, sigue siendo imperativo desarrollar nuevos materiales con ordenamiento magnético por encima de la temperatura ambiente (TA). Aunque existen una gran cantidad de compuestos magnéticos que incluyen óxidos con temperaturas de orden superiores a TA (especialmente con metales de transición como Fe, Co, Ni, etc.), es llamativo que su porcentaje con respecto al número total de materiales ordenados magnéticamente sigue siendo bastante pequeño. Desde el punto de vista teórico, el orden magnético todavía pertenece a uno de los fenómenos más complejos en la física del estado sólido. Su origen está dado por la interacción de intercambio, un mecanismo mecano-cuántico que determina la probabilidad de alineación (o antialineación) entre los espines de electrones de los vecinos más cercanos en la red atómica. La interacción de intercambio, cuya fuerza suele estar dada por la constante de intercambio  $J$ , es básicamente una interacción coulombiana dependiente del espín entre pares de electrones que residen en diferentes orbitales (Coey y Chambers, 2008). El signo de  $J$  determina si es más favorable energéticamente una alineación paralela (ferromagnética) o antiparalela (antiferromagnética); ello es conocido como principio de exclusión de Pauli. El concepto de interacción de intercambio fue introducido por Heisenberg en un revolucionario trabajo titulado: “Zur Theorie des Ferromagnetismus” (Heisenberg, 1928). El nuevo concepto de acoplamiento entre los momentos magnéticos de los vecinos más cercanos provocó un gran

número de investigaciones y abrió las puertas a importantes desarrollos en la física del estado sólido, particularmente en el magnetismo.

En sus observaciones finales del artículo de 1928, Heisenberg escribió explícitamente que una condición necesaria para activar el orden magnético en los sólidos es que el número cuántico principal  $n$  de los iones involucrados debe ser  $n \geq 3$ , descartando átomos que solo forman cristales con bandas electrónicas  $s$  y  $p$ . Además, no se esperaba que iones de la red atómica con capas cerradas  $d$  o  $f$  contribuyeran directamente al orden magnético. El éxito de este concepto agregado a las reglas de Hund para estimar los momentos magnéticos de los iones en los sólidos estableció el pilar fundamental del magnetismo en sólidos (Esquinazi et al, 2019).

Debido a su éxito, pero también debido a algunas restricciones técnicas, la visión de Heisenberg no dejó espacio para aceptar que el orden magnético a TA puede ocurrir en sólidos sin iones magnéticos o con iones con electrones  $s$  y  $p$  solamente. Pasó mucho tiempo hasta que se publicaron trabajos que mostraron sistemáticamente señales ferromagnéticas a temperatura ambiente en materiales basados en carbono (véase, por ejemplo, la revisión de Esquinazi, 2003, trabajos de Cervenka, 2009 y referencias incluidas allí). Poco a poco, los investigadores comenzaron a reconocer la naturaleza intrínseca del fenómeno llamado hoy en día magnetismo inducido por defectos (DIM). Este hecho no solo se observa en el carbono (Kopelevich et al., 2000; Esquinazi et al., 2002) sino también en una gran cantidad de materiales, incluidos los óxidos y en esta categoría, el ZnO y TiO<sub>2</sub>, materiales que se estudian en esta tesis. Al respecto, en la última década se han publicado varias revisiones sobre este tema (Volnianska y Boguslawski 2010; Ogale, 2010; Stoneham, 2010; Esquinazi et al., 2013; Esquinazi, Ed: 2016).

Se debe señalar que el desarrollo de DIM en óxidos está correlacionado con el de los llamados “semiconductores magnéticos diluidos” (DMS, por sus siglas en inglés). En la década de 1960, las primeras investigaciones en este campo se centraron en semiconductores magnéticos naturales como los calcogenuros tipo sal de roca a base de Eu y Mn, pero sus bajas

temperaturas de Curie y conductividades limitaron su aplicación práctica (Dietl, T. 2002). No obstante, el descubrimiento de ferromagnetismo en semiconductores compuestos II-VI (CdTe) y III-V (GaAs) dopados con impurezas magnéticas (Mn) convirtió a los DMS en un campo de vanguardia (Ning et al., 2015). Con la predicción teórica de Dietl et al. (2000) sobre ferromagnetismo a temperatura ambiente (FMTA) en GaN (estructura diamante) y ZnO dopados al 5 % at. con Mn, se produjo un gran avance que centró la atención en los semiconductores de banda ancha por ser los más prometedores para lograr temperaturas prácticas de ordenamiento magnético. De esta manera fue abierta una puerta a otros sistemas como los óxidos magnéticos diluidos (DMOs, por sus siglas en inglés).

Los estudios teóricos fueron el primer paso para explicar el comportamiento de los DMOs y luego muchos grupos comenzaron a trabajar en esta área. Posteriormente, la observación de FMTA en películas de TiO<sub>2</sub> dopadas con Co ha fomentado los estudios experimentales (Matsumoto, 2001). Desde entonces, se han realizado intensas investigaciones para obtener un persistente FMTA en óxidos dopados y óxidos de banda ancha, como ZnO (Bhardwaj et al. 2018; Gao et al. 2009), TiO<sub>2</sub> (Matsumoto 2001; Saadaoui et al. 2016; Das et al. 2016), SnO<sub>2</sub> (Coey et al. 2004; Alanko et al. 2012), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hong et al. 2006; Bérardan et al. 2008; Xing et al. 2009 y Gupta et al. 2020), SrTiO<sub>3</sub> (Pei et al. 2019; He et al. 2015; Choudhury et al. 2013) y otros. De los resultados obtenidos comenzó a emerger la idea de que el FMTA en DMOs resultaba de la interacción entre los momentos de los dopantes con los portadores de espines y se consideró que el dopaje desempeñaba un papel clave en el fenómeno observado (Ogale, 2010). Todo lo anterior fue entendido empleando diferentes modelos teóricos como RKKY (Kim, 2014; Priour y Das Sarma, 2006), teoría de campo medio (Meilikhov, 2007; Priour, Hwang y Das Sarma, 2004), o doble intercambio (Fleurov et al. 2004; Coey et al. 2004).

Se pensaba que el magnetismo en óxidos y otros compuestos iónicos estaba bien entendido en términos del paradigma  $m - J$  (Coey y Chambers, 2008). En este paradigma, hay momentos magnéticos  $m$  bien definidos y localizados en iones o átomos magnéticos en un sólido que se acoplan a través de interacciones descritas por la integral de intercambio  $J$ . La principal

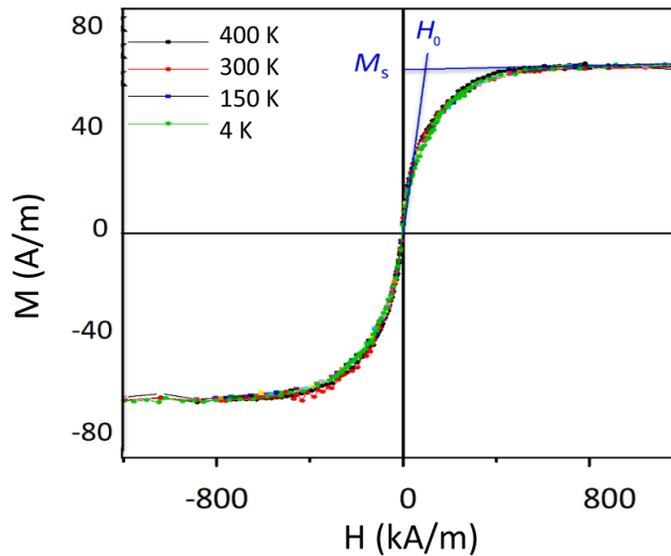
interacción en los óxidos es el superintercambio, en el que los espines de valencia de los átomos del metal interactúan a través de enlaces con un átomo de oxígeno intermedio. La interacción de superintercambio es indirecta, de corto alcance y normalmente favorece el acoplamiento antiferromagnético de los momentos de espín. El superintercambio se ha descrito y categorizado en numerosos óxidos (Goodenough, 1963).

Sin embargo, el FMTA observado en películas delgadas de  $\text{HfO}_2$  sin dopar hizo que fuese más controvertida la comprensión del FMTA exhibido por los DMOs porque ni el  $\text{Hf}^{4+}$  ni el  $\text{O}^{2-}$  son iones magnéticos (Venkatesan, Fitzgerald y Coey, 2004; Coey et al. 2005). Las capas  $d$  y  $f$  de los iones  $\text{Hf}^{4+}$  están vacías o llenas, lo que desafía nuestra comprensión básica de que el orden magnético en un aislante requería que las capas  $d$  o  $f$  del catión se llenaran parcialmente. Este fenómeno fue denominado “*ferromagnetismo  $d^0$* ” (Coey, 2005).

El término “*ferromagnetismo  $d^0$* ” se aplica a una amplia gama de materiales donde, en presencia de un campo magnético externo, las curvas de magnetización exhiben las siguientes características después de restar el diamagnetismo del portamuestras y la susceptibilidad de la muestra a campos altos (Sen, Prendeville y Coey, 2020):

- La señal es independiente de la temperatura, desde las temperaturas criogénicas hasta la temperatura ambiente o por encima de esta.
- Hay poca o ninguna histéresis a cualquier temperatura.
- El valor de la magnetización de saturación  $M_s$  es de uno a cuatro órdenes de magnitud menor que el campo de saturación  $H_0 \approx 100$  kA/m extrapolado a partir de la susceptibilidad inicial. Para mayor claridad, en la **figura I.1** se representa  $M(H)$  con ambas magnitudes en A/m.

El último punto será tratado con mayor detenimiento en el Capítulo 1 donde se presenta un nuevo modelo para explicar el comportamiento magnético en estos sistemas.



**Figura I.1:** Datos representativos que muestran curvas de magnetización reversibles medidas para un sistema de óxido (una membrana de alúmina amorfa nanoporosa) que no contiene electrones  $3d$ . Figura tomada de Sen, Prendeville y Coey (2020).

La observación de magnetismo en estos sistemas carentes de electrones  $d$  o  $f$  normalmente asociados con el orden magnético incluyen materiales como nanopartículas de óxido de zinc (Sundaresan et al. 2006; Peng et al. 2012; Chaboy et al. 2010; Qi, Ólafsson y Gíslason, 2017), nanopartículas de dióxido de cerio (Ackland et al. 2011; Coey et al. 2016; Ackland et al. 2018; Singhal et al. 2011),  $\text{HfO}_2$  (Venkatesan, Fitzgerald y Coey, 2004; Coey et al. 2005), membranas nanoporosas de alúmina amorfa (Esmaily et al. 2018) y una amplia variedad de óxidos magnéticos diluidos (Coey et al. 2010).

Se cree que los defectos en estos materiales son críticos para el magnetismo manifiesto, porque el material volumétrico, libre de defectos y bien cristalizado nunca es magnético. Sin embargo, su función, ya sea estabilizar momentos de espín localizados (Keating, Scanlon y Watson, 2009), crear una banda de impurezas basada en defectos o mediar interacciones de intercambio (Coey, Venkatesan y Fitzgerald 2005) sigue siendo un tema de debate.

Se han propuesto dos enfoques distintos para explicar el magnetismo a temperatura ambiente en sistemas  $d^0$ . Uno es el ferromagnetismo mediado por transferencia de carga (CTF, por sus siglas en inglés), donde los electrones de defectos, impurezas dopantes o moléculas adsorbidas pueblan la banda extendida del defecto (Coey et al. 2010a). Este fenómeno puede estar asociado a las fronteras de grano en una película delgada o superficies en nanopartículas o películas nanoporosas. El criterio para la aparición de ferromagnetismo es que exista una densidad de estados suficientemente grande en el nivel de Fermi  $D(E_f)$  para que se satisfaga el criterio de Stoner  $D(E_f)I > 1$ , donde  $I$  es la integral de intercambio de Stoner (Ackland et al. 2011).

El otro enfoque, totalmente disruptivo con los modelos tradicionales de magnetismo, es el *paramagnetismo orbital gigante*, GOP, por sus siglas en inglés, (Hernando et al. 2006, Hernando et al. 2011; Coey et al. 2016). Este modelo propone que la magnetización de saturación no está relacionada con un ordenamiento colectivo de espines a alta temperatura, sino con el paramagnetismo orbital gigante. El momento es completamente inducido por el campo, no se alinea con él y tiene origen en corrientes electrónicas orbitales coherentes que circulan en dominios mesoscópicos (Coey et al. 2016). Este marco se ha aplicado previamente en el contexto de películas delgadas y nanopartículas de Au (Hernando et al. 2011; Garitaonandia et al. 2008), nanopartículas de ZnO y CeO<sub>2</sub> (Coey et al. 2016), películas delgadas de SrTiO<sub>3</sub> (Coey, Venkatesan y Stamenov, 2016) y membranas porosas de alúmina (Esmaeily et al. 2018). Se ha desarrollado una teoría de estos estados de electrones coherentes, y se ha encontrado que son potencialmente estables en sistemas cuasi bidimensionales (Sen et al. 2015); al respecto, puede revisarse el trabajo de Sen, Prendeville y Coey (2020). El dopaje, que es esencial para este efecto, es electrónico, no magnético y todo lo que se requiere es una escasa continuidad eléctrica (en lugar de magnética) entre las nanopartículas (Hernando et al. 2011). Aquí, la correlación de Coulomb entre electrones en el gas de electrones 2-D en la superficie de una nanopartícula puede conducir a la formación de un momento orbital gigante  $m$ , del orden de  $10^3 \mu_B$  o más, que satura fácilmente en campos moderados a temperatura

ambiente. Según este modelo no hay orden magnético a campo cero y las curvas pueden ajustarse con la expresión (I.1) que deriva directamente de la teoría desarrollada por Coey et al. (2016):

$$M = M_S \left( \frac{x}{\sqrt{1 + x^2}} \right) \quad (I.1)$$

donde  $x = C\mu_0 H$  y  $C$  es la pendiente inicial de la curva de magnetización.

Distinto a los materiales convencionales ordenados magnéticamente, los momentos magnéticos localizados e inducidos por defectos pueden tener diferentes orígenes debido a la gran variedad de defectos de la red atómica y estructuras de red. Además, *todavía no se cuenta con herramientas equivalentes a las “reglas de Hund” para predecir la magnitud del momento magnético para un defecto de la red atómica* (Esquinazi et al, 2019). De ahora en adelante será empleado el término genérico “defecto” para referirnos al conjunto que representan.

Amén del problema teórico recién enunciado, siempre existe una incertidumbre asociada a la determinación de la densidad de defectos magnéticos producidos mediante cualquier procedimiento experimental. Después de generar defectos mediante irradiación iónica o tratamiento térmico a altas presiones, temperatura o vacío, métodos como la aniquilación de positrones (PAS), la espectroscopía de absorción de rayos X de alta resolución (XAS), la absorción infrarroja, la espectroscopía Raman, las simulaciones de Monte-Carlo (MC) y los cálculos por primeros principios, por solo citar algunos, pueden ayudar en cierta medida a reducir esta incertidumbre. Aunque los métodos de caracterización de defectos en semiconductores, (sean de naturaleza intrínseca o inducida) están mejorando continuamente (Brillson et al. 2019); aún persiste el problema de determinar qué defecto puede producir un momento magnético finito y su magnitud.

Si bien hay pocas dudas sobre la determinación de la densidad de un ion magnético en un compuesto magnético habitual, en general no se puede afirmar lo mismo para la densidad de defectos magnéticos. Lo cierto es que dicha falencia dificulta cualquier comparación entre los valores predichos y experimentales. Sin embargo, en esta tesis se presentan dos casos experimentales, *hidrogenación a altas presiones y temperatura e irradiación de iones livianos ( $H^+$ ,  $Ar^+$ ) a baja energía* donde esta incertidumbre puede reducirse creando sistemáticamente compuestos con una cierta densidad de defectos, que suponemos distribuida principalmente en superficie. Se establecerá una comparación entre ambos experimentos, su influencia directa sobre las propiedades magnéticas inducidas y se discutirá el magnetismo observado en nuestros compuestos sobre la hipótesis de estar principalmente localizado en la superficie.

Se han reportado resultados sobre la aparición de ferromagnetismo en polvos y películas de  $TiO_2$  dopados con iones no magnéticos como N (Draera et al. 2010; Cruz et al. 2009) o C (Ye et al. 2009). En particular, en uno de los primeros trabajos del Grupo de Magnetismo y Materiales Magnéticos (G3M) del IFLP (Duhalde et al. 2005) se reportó ferromagnetismo a temperatura ambiente en películas delgadas de  $TiO_2$  dopado con Cu. Mediante cálculos de primeros principios Duhalde et al. demostraron que las vacancias de oxígeno eran responsables del comportamiento magnético observado y también que era posible desencadenar ferromagnetismo en el óxido puro si se generaba un número considerable de vacancias. Esta investigación, que fue uno de los trabajos primigenios en la temática, mostró ferromagnetismo en óxidos dopados con impurezas no magnéticas; poniendo de manifiesto el rol de las vacancias. La evidencia acumulada apunta a que el ferromagnetismo en óxidos (sin iones con capa 3d incompleta) es un fenómeno complejo que involucra la interacción entre vacancias de oxígeno, impurezas dopantes y sus efectos sobre la densidad y localización de los portadores de carga (Osorio-Guillén et al. 2007). Desde poco menos de un decenio ha sido reportado que el dopaje o codopaje con nitrógeno (Coe y et al. 2010, Li et al. 2008) o hidrógeno (Wang et al. 2012; Godoy et al. 2013) puede generar o incrementar el orden ferromagnético en estos sistemas. En un estudio de microhilos de ZnO dopados con Li a los

cuales se les incorporó hidrógeno mediante implantación de  $H^+$  a baja energía, se observó que el dopaje con Li generaba vacancias de zinc, ( $V_{Zn}$ ). A la par, la incorporación de H estabilizaba las  $V_{Zn}$  y se promovía ferromagnetismo porque las vacancias de zinc provocaban polarización en los oxígenos del ZnO. Este último resultado se demostró experimental y teóricamente mediante medidas de XMCD y cálculos *ab-initio* (Khalid y Esquinazi, 2012; Lorite et al. 2015).

Este nuevo enfoque basado en el magnetismo inducido por defectos despliega innumerables posibilidades en la búsqueda de sistemas que presenten características óptimas para ser usados como materiales en la tecnología de la espintrónica. Dado que es una alternativa hasta ahora poco explotada, sumado a que los resultados reportados son muy recientes, se abren numerosas posibilidades de investigación dentro de esta temática. Por esto, en la presente tesis se presentan los resultados derivados de un ambicioso plan de trabajo que proponía:

1. El estudio de las propiedades magnéticas y su relación con los defectos inducidos en óxidos semiconductores (ZnO y  $TiO_2$ ) en forma de polvos tratados térmicamente a alta temperatura, elevadas presiones de  $H_2$  y atmósfera de vacío.
2. El estudio de las propiedades magnéticas y su relación con los defectos inducidos en óxidos semiconductores (ZnO y  $TiO_2$ ) en forma de capas delgadas dopadas con iones livianos  $H^+$  y  $Ar^+$  mediante implantación iónica de baja energía.

Por todo lo anterior, el **problema científico** que aborda la presente tesis está relacionado con la *necesidad de explicar la influencia de los defectos superficiales sobre las propiedades magnéticas de óxidos de metales de transición a priori no magnéticos y su relación con las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos.*

Para explicar dicho problema se parte de la **hipótesis** de que el ferromagnetismo en estos óxidos, *a priori* no magnéticos, es un fenómeno principalmente de superficie promovido por la generación de defectos distribuidos inhomogéneamente a lo largo del material y en una cantidad lo suficientemente elevada como para desencadenar acoplamiento ferromagnético.

## II. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

El cumplimiento del plan de trabajo en el que se enmarcó esta tesis doctoral implicó plantearse una serie de objetivos que fueron materializándose por etapas como fue mencionado al principio de la introducción.

### Objetivo general

- Estudiar cómo se modifican las propiedades electrónicas de óxidos de metales de transición por la presencia de defectos (vacancias, intersticiales) inducidos en óxidos semiconductores (ZnO y TiO<sub>2</sub>) y su relación con las propiedades magnéticas.

### Objetivos específicos

- Realizar tratamientos térmicos a alta temperatura, en atmósferas de vacío y H<sub>2</sub> a altas presiones a ZnO y TiO<sub>2</sub> en forma de polvos.
- Desarrollar una cámara para la implantación de iones livianos a baja energía.
- Implantar iones livianos (H<sup>+</sup> y Ar<sup>+</sup>) en óxidos de ZnO y TiO<sub>2</sub> en forma de capas delgadas.
- Realizar medidas para determinar cómo los defectos inducidos por hidrogenación e implantación de iones livianos afectan la estructura, microestructura y las propiedades magnéticas de estos sistemas.
- Elaborar modelos teóricos que permitan interpretar los resultados experimentales y predecir comportamientos de los sistemas variando los defectos inducidos.
- Obtener materiales semiconductores y ferromagnéticos a temperatura ambiente o ferromagnéticos y semimetálicos que puedan integrarse a dispositivos magnetoelectrónicos tales como junturas túnel y filtros de espín.

### III. ESTRUCTURACIÓN DE LA TESIS

La tesis ha sido elaborada de tal manera que comienza con una **Introducción** al tema de investigación para situar al lector en contexto.

En el **Capítulo 1** se presenta el marco teórico y respectivo cuerpo de conocimientos sobre los sistemas estudiados, el magnetismo inducido por defectos, la relación entre defectos y magnetismo y dinámica de formación de plasmas a bajas presiones.

En el **Capítulo 2** se describen las técnicas de caracterización empleadas a lo largo de la investigación, se presentan los fundamentos básicos del aparato tipo Sievert utilizado para los tratamientos térmicos a alta temperatura en atmósferas de vacío o hidrógeno a altas presiones y se describe la metodología seguida durante los experimentos realizados en el Sievert.

Uno de los objetivos de esta tesis fue el diseño y construcción de una cámara para la implantación de iones livianos a baja energía. Por ello, el **Capítulo 3** es dedicado a describir pormenorizadamente la cámara de implantación de iones livianos a baja energía desarrollada y exponer los métodos de síntesis de las capas delgadas y microestructuras obtenidas para su posterior irradiación.

En el **Capítulo 4** se presentan los resultados concernientes al ferromagnetismo a temperatura ambiente inducido en ZnO por hidrogenación a alta presión; mientras que en el **Capítulo 5** se exponen los resultados del ferromagnetismo a temperatura ambiente en TiO<sub>2</sub> fase anatasa inducido por hidrogenación a alta presión.

En el **Capítulo 6** se presentan los resultados obtenidos en muestras de ZnO y TiO<sub>2</sub> implantadas con H<sup>+</sup>. Por último, la tesis finaliza con el **Capítulo 7** de conclusiones generales y perspectivas para futuros trabajos. Algunos aspectos que forman parte de la tesis y que por su naturaleza no fueron incluidos en los capítulos experimentales son recogidos en apéndices al final del manuscrito.

**Referencias Bibliográficas**

Ackland, K., & Coey, J. M. D. (2018). Room temperature magnetism in CeO<sub>2</sub> —A review. *Physics Reports*, 746, 1–39. doi:10.1016/j.physrep.2018.04.002

Ackland, K., Monzon, L. M. A., Venkatesan, M., & Coey, J. M. D. (2011). Magnetism of Nanostructured CeO<sub>2</sub>. *IEEE Transactions on Magnetism*, 47(10), 3509–3512. doi:10.1109/tmag.2011.2150743;

Alanko, G. A., Thurber, A., Hanna, C. B., & Punnoose, A. (2012). Size, surface structure, and doping effects on ferromagnetism in SnO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 111(7), 07C321. doi:10.1063/1.3679455

Bérardan, D., Guilmeau, E., & Pelloquin, D. (2008). Intrinsic magnetic properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and transition metal-doped-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(6), 983–989. doi:10.1016/j.jmmm.2007.10.002

Bhardwaj, R., Bharti, A., Singh, J. P., Chae, K. H., Goyal, N., & Gautam, S. (2018). Structural and electronic investigation of ZnO nanostructures synthesized under different environments. *Heliyon*, 4(4), e00594. doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00594

Bozorth, R. (1969). Basic research and applications in magnetism. *IEEE Transactions on Magnetism*, 5(4), 692–700. doi:10.1109/tmag.1969.1066653.

Brillson, L., Cox, J., Gao, H., Foster, G., Ruane, W., Jarjour, A., ... Grundmann, M. (2019). Native Point Defect Measurement and Manipulation in ZnO Nanostructures. *Materials*, 12(14), 2242. doi:10.3390/ma12142242.

Červenka, J., Katsnelson, M. I., & Flipse, C. F. J. (2009). Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects. *Nature Physics*, 5(11), 840–844. doi:10.1038/nphys1399

Chaboy, J., Boada, R., Piquer, C., Laguna-Marco, M. A., García-Hernández, M., Carmona, N., ... García, M. A. (2010). Evidence of intrinsic magnetism in capped ZnO nanoparticles. *Physical Review B*, 82(6). doi:10.1103/physrevb.82.064411

Choudhury, D., Pal, B., Sharma, A., Bhat, S. V., & Sarma, D. D. (2013). Magnetization in electron- and Mn- doped SrTiO<sub>3</sub>. *Scientific Reports*, 3(1). doi:10.1038/srep01433

Coey, J. M. D. (2005). ferromagnetism. *Solid State Sciences*, 7(6), 660–667. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.012

Coey, J. M. D., & Chambers, S. A. (2008). Oxide Dilute Magnetic Semiconductors—Fact or Fiction? *MRS Bulletin*, 33(11), 1053–1058. doi:10.1557/mrs2008.225

Coey, J. M. D., Douvalis, A. P., Fitzgerald, C. B., & Venkatesan, M. (2004). Ferromagnetism in Fe-doped SnO<sub>2</sub> thin films. *Applied Physics Letters*, 84(8), 1332–1334. doi:10.1063/1.1650041

Coey, J. M. D., Mlack, J. T., Venkatesan, M., & Stamenov, P. (2010). Magnetization Process in Dilute Magnetic Oxides. *IEEE Transactions on Magnetics*, 46(6), 2501–2503. doi:10.1109/tmag.2010.2041910

Coey, J. M. D., Stamenov, P., Gunning, R. D., Venkatesan, M., & Paul, K. (2010a). Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials. *New Journal of Physics*, 12(5), 053025. doi:10.1088/1367-2630/12/5/053025

Coey, J. M. D., Venkatesan, M., & Fitzgerald, C. B. (2005). Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials*, 4(2), 173–179. doi:10.1038/nmat1310.

Coey, J. M. D., Venkatesan, M., & Stamenov, P. (2016). Surface magnetism of strontium titanate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(48), 485001. doi:10.1088/0953-8984/28/48/485001

Coey, J. M. D., Venkatesan, M., Stamenov, P., Fitzgerald, C. B., & Dorneles, L. S. (2005). Magnetism in hafnium dioxide. *Physical Review B*, 72(2). doi:10.1103/physrevb.72.024450

Coey, M., Ackland, K., Venkatesan, M., & Sen, S. (2016). Collective magnetic response of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nature Physics*, 12(7), 694–699. doi:10.1038/nphys3676

Cruz, M. M., da Silva, R. C., Franco, N., & Godinho, M. (2009). Ferromagnetism induced in rutile single crystals by argon and nitrogen implantation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(20), 206002. doi:10.1088/0953-8984/21/20/206002.

Das, A. K., & Srinivasan, A. (2016). Evidence of oxygen defect induced ferromagnetism in heat treated electrospun ZnO nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 404, 190–196. doi:10.1016/j.jmmm.2015.12.032

De Godoy, M. P. F., Mesquita, A., Avansi, W., Neves, P. P., Chitta, V. A., Ferraz, W. B., ... de Carvalho, H. B. (2013). Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 555, 315–319. doi:10.1016/j.jallcom.2012.11.105 .

Dietl, T. (2000). Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, 287(5455), 1019–1022. doi:10.1126/science.287.5455.1019.

Dietl, T. (2002). Ferromagnetic semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 17(4), 377–392. doi:10.1088/0268-1242/17/4/310

Dietl, T., & Ohno, H. (2014). Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. *Reviews of Modern Physics*, 86(1), 187–251. doi:10.1103/revmodphys.86.187.

Drera, G., Mozzati, M. C., Galinetto, P., Diaz-Fernandez, Y., Malavasi, L., Bondino, F., ... Sangaletti, L. (2010). Enhancement of room temperature ferromagnetism in N-doped TiO<sub>2</sub>-x rutile: Correlation with the local electronic properties. *Applied Physics Letters*, 97(1), 012506. doi:10.1063/1.3458699 .

Duhalde, S., Vignolo, M. F., Golmar, F., Chilotte, C., Torres, C. E. R., Errico, L. A., ... Weissmann, M. (2005). Appearance of room-temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO<sub>2</sub>- $\delta$  films. *Physical Review B*, 72(16). doi:10.1103/physrevb.72.161313

Dyck, J. S., Drašar, Č., Lošt'ák, P., & Uher, C. (2005). Low-temperature ferromagnetic properties of the diluted magnetic semiconductor  $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ . *Physical Review B*, 71(11). doi:10.1103/physrevb.71.115214.

Esmaily, Amir Sajad, Venkatesan, M. Sen, S. Coey, J. M. D. (2018). d-zero Magnetism in Nanoporous Amorphous Alumina Membranes. *Physical Review Materials*, 2(5), 054405. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.2.054405.

Esquinazi, P. (2007) *Magnetic Carbon, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (Eds: H. Kronmüller, S. Parkin), John Wiley & Sohn Ltd, Chichester, UK, pp. 2256–2281.

Esquinazi, P. (2016) Ed. *Basic Physics of Functionalized Graphite*, Springer Series in Materials Science, Vol. 244, Springer International Publishing AG, Switzerland.

Esquinazi, P. D., Hergert, W., Stiller, M., Botsch, L., Ohldag, H., Spemann, D., ... Ben Hamed, H. (2019). Defect Induced Magnetism in Non-Magnetic Oxides: Basic Principles, Experimental Evidence and Possible Devices with ZnO and  $\text{TiO}_2$ . *Physica Status Solidi (b)*. doi:10.1002/pssb.201900623]

Esquinazi, P., Hergert, W., Spemann, D., Setzer, A., & Ernst, A. (2013). Defect-Induced Magnetism in Solids. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(8), 4668–4674. doi:10.1109/tmag.2013.2255867.

Esquinazi, P., Setzer, A., Höhne, R., Semmelhack, C., Kopelevich, Y., Spemann, D., ... Lösche, M. (2002). Ferromagnetism in oriented graphite samples. *Physical Review B*, 66(2). doi:10.1103/physrevb.66.024429.

Esquinazi, P., Spemann, D., Höhne, R., Setzer, A., Han, K.-H., & Butz, T. (2003). Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite. *Physical Review Letters*, 91(22). doi:10.1103/physrevlett.91.227201

Fleurov, V., Kikoin, K., Ivanov, V. A., Krstajić, P. M., & Peeters, F. M. (2004). Mechanisms of double magnetic exchange in dilute magnetic semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276, 1967–1968. doi:10.1016/j.jmmm.2003.12.1067;

Fukumura, T., Toyosaki, H., & Yamada, Y. (2005). Magnetic oxide semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 20(4), S103–S111. doi:10.1088/0268-1242/20/4/012

Gacic, M., Jakob, G., Herbort, C., Adrian, H., Tietze, T., Brück, S., & Goering, E. (2007). Magnetism of Co-doped ZnO thin films. *Physical Review B*, 75(20). doi:10.1103/physrevb.75.205206.

Gao, D.; Zhang, Z.; Fu, J.; Xu, Y.; Qi, J.; Xue, D. (2009). Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 105, 119.

Garitaonandia, J. S., Insausti, M., Goikolea, E., Suzuki, M., Cashion, J. D., Kawamura, N., ... Rojo, T. (2008). Chemically Induced Permanent Magnetism in Au, Ag, and Cu Nanoparticles: Localization of the Magnetism by Element Selective Techniques. *Nano Letters*, 8(2), 661–667. doi:10.1021/nl073129g

Goodenough, J. B. *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York, 1963)

Gupta, A., Zhang, R., Kumar, P., Kumar, V., & Kumar, A. (2020). Nano-Structured Dilute Magnetic Semiconductors for Efficient Spintronics at Room Temperature. *Magnetochemistry*, 6(1), 15. doi:10.3390/magnetochemistry6010015

He, J., Lu, X., Zhu, W., Hou, Y., Ti, R., Huang, F., ... Zhu, J. (2015). Induction and control of room-temperature ferromagnetism in dilute Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics. *Applied Physics Letters*, 107(1), 012409. doi:10.1063/1.4926613;

Heisenberg, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Z. Physik* 49, 619–636 (1928). <https://doi.org/10.1007/BF01328601>.

Hernando, A., Crespo, P., & García, M. A. (2006). Origin of Orbital Ferromagnetism and Giant Magnetic Anisotropy at the Nanoscale. *Physical Review Letters*, 96(5). doi:10.1103/physrevlett.96.057206

Hernando, A., Crespo, P., García, M. A., Coey, M., Ayuela, A., & Echenique, P. M. (2011). Revisiting magnetism of capped Au and ZnO nanoparticles: Surface band structure and atomic orbital with giant magnetic moment. *Physica Status Solidi (b)*, 248(10), 2352–2360. doi:10.1002/pssb.201147227

Hong, N. H., Poirot, N., & Sakai, J. (2006). Evidence for magnetism due to oxygen vacancies in Fe-doped HfO<sub>2</sub> thin films. *Applied Physics Letters*, 89(4), 042503. doi:10.1063/1.2236105.

Hong, N. H., Sakai, J., Poirot, N., & Brizé, V. (2006). Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. *Physical Review B*, 73(13). doi:10.1103/physrevb.73.132404;

Keating, P. R. L., Scanlon, D. O., & Watson, G. W. (2009). Intrinsic ferromagnetism in CeO<sub>2</sub>: dispelling the myth of vacancy site localization mediated superexchange. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(40), 405502. doi:10.1088/0953-8984/21/40/405502

Khalid, M., & Esquinazi, P. (2012). Hydrogen-induced ferromagnetism in ZnO single crystals investigated by magnetotransport. *Physical Review B*, 85(13). doi:10.1103/physrevb.85.134424.

Kim, Y., Cheng, M., Bauer, B., Lutchyn, R. M., & Das Sarma, S. (2014). Helical order in one-dimensional magnetic atom chains and possible emergence of Majorana bound states. *Physical Review B*, 90(6). doi:10.1103/physrevb.90.060401

Kopelevich, Y., Esquinazi, P., Torres, J.H.S. et al. (2000) Ferromagnetic- and Superconducting-Like Behavior of Graphite. *Journal of Low Temperature Physics* **119**, 691–702. <https://doi.org/10.1023/A:1004637814008>.

- Li, X. Y., Wu, S. X., Xu, L. M., Liu, Y. J., Xing, X. J., & Li, S. W. (2008). Room-temperature ferromagnetism in (Mn, N)-codoped TiO<sub>2</sub> films grown by plasma assisted molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 104(9), 093914. doi:10.1063/1.3006135.
- Lorite, I., Straube, B., Ohldag, H., Kumar, P., Villafuerte, M., Esquinazi, P., ... Hergert, W. (2015). Advances in methods to obtain and characterise room temperature magnetic ZnO. *Applied Physics Letters*, 106(8), 082406. doi:10.1063/1.4913763
- Matsumoto, Y. (2001). Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide. *Science*, 291(5505), 854–856. doi:10.1126/science.1056186
- Matthias, B. T., Bozorth, R. M., & Van Vleck, J. H. (1961). Ferromagnetic Interaction in EuO. *Physical Review Letters*, 7(5), 160–161. doi:10.1103/physrevlett.7.160.
- Meilikhov, E. Z. (2007). Diluted magnetic semiconductors with correlated impurities: Mean-field theory with RKKY interaction. *Physical Review B*, 75(4). doi:10.1103/physrevb.75.045204;
- Neal, J. R., Behan, A. J., Ibrahim, R. M., Blythe, H. J., Ziese, M., Fox, A. M., & Gehring, G. A. (2006). Room-Temperature Magneto-Optics of Ferromagnetic Transition-Metal-Doped ZnO Thin Films. *Physical Review Letters*, 96(19). doi:10.1103/physrevlett.96.197208.
- Ning, S., Zhan, P., Xie, Q., Wang, W., & Zhang, Z. (2015). Defects-Driven Ferromagnetism in Undoped Dilute Magnetic Oxides: A Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(10), 969–978. doi:10.1016/j.jmst.2015.08.011
- Ogale, S. B. (2010). Dilute Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems. *Advanced Materials*, 22(29), 3125–3155. doi:10.1002/adma.200903891.
- Osorio-Guillén, J., Lany, S., Barabash, S. V., & Zunger, A. (2007). Nonstoichiometry as a source of magnetism in otherwise nonmagnetic oxides: Magnetically interacting cation vacancies and their percolation. *Physical Review B*, 75(18). doi:10.1103/physrevb.75.184421
- Pei, Y., Zhang, R., Song, Y., Bi, J., Xu, W., Zhou, C., ... Cao, Y. (2019). Emergent magnetic phase transitions in Fe-doped SrTiO<sub>3</sub>- $\delta$ . *AIP Advances*, 9(12), 125302. doi:10.1063/1.5116671

Peng, C., Liang, Y., Wang, K., Zhang, Y., Zhao, G., & Wang, Y. (2012). Possible Origin of Ferromagnetism in an Undoped ZnO d0 Semiconductor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(17), 9709–9715. doi:10.1021/jp2103148

Priour, D. J., & Das Sarma, S. (2006). Phase Diagram of the Disordered RKKY Model in Dilute Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 97(12). doi:10.1103/physrevlett.97.127201

Priour, D. J., Hwang, E. H., & Das Sarma, S. (2004). Disordered RKKY Lattice Mean Field Theory for Ferromagnetism in Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review Letters*, 92(11). doi:10.1103/physrevlett.92.117201

Qi, B., Ólafsson, S., & Gíslason, H. P. (2017). Vacancy defect-induced d0 ferromagnetism in undoped ZnO nanostructures: Controversial origin and challenges. *Progress in Materials Science*, 90, 45-74. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.002

Rodríguez Torres, C. E., Golmar, F., Ziese, M., Esquinazi, P., & Heluani, S. P. (2011). Evidence of defect-induced ferromagnetism in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films. *Physical Review B*, 84(6). doi:10.1103/physrevb.84.064404

Rodríguez Torres, C. E., Pasquevich, G. A., Zélis, P. M., Golmar, F., Heluani, S. P., Nayak, S. K., ... Stewart, S. J. (2014). Oxygen-vacancy-induced local ferromagnetism as a driving mechanism in enhancing the magnetic response of ferrites. *Physical Review B*, 89(10). doi:10.1103/physrevb.89.104411

Saadaoui, H., Luo, X., Salman, Z., Cui, X. Y., Bao, N. N., Bao, P., ... Yi, J. B. (2016). Intrinsic Ferromagnetism in the Diluted Magnetic Semiconductor Co:TiO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 117(22). doi:10.1103/physrevlett.117.227202.

Sato, K., Bergqvist, L., Kudrnovský, J., Dederichs, P. H., Eriksson, O., Turek, I., ... Zeller, R. (2010). First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, 82(2), 1633–1690. doi:10.1103/revmodphys.82.1633.

Sen, S., Gupta, K. S., & Coey, J. M. D. (2015). Mesoscopic structure formation in condensed matter due to vacuum fluctuations. *Physical Review B*, 92(15). doi:10.1103/physrevb.92.155115

Sen, S., Prendeville, L., & Coey, J. M. D. (2020). Mesoscopic Orbital Paramagnetism; The Role of Zero-point Energy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167366. doi:10.1016/j.jmmm.2020.167366

Singhal, R. K., Kumari, P., Kumar, S., Dolia, S. N., Xing, Y. T., Alzamora, M., ... Saitovitch, E. (2011). Room temperature ferromagnetism in pure and Co- and Fe-doped CeO<sub>2</sub>dilute magnetic oxide: effect of oxygen vacancies and cation valence. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(16), 165002. doi:10.1088/0022-3727/44/16/165002

Stoneham, M. (2010). The strange magnetism of oxides and carbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(7), 074211. doi:10.1088/0953-8984/22/7/074211.

Sundaresan, A., Bhargavi, R., Rangarajan, N., Siddesh, U., & Rao, C. N. R. (2006). Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Physical Review B*, 74(16). doi:10.1103/physrevb.74.161306

Torrance, J. B., Shafer, M. W., & McGuire, T. R. (1972). Bound Magnetic Polarons and the Insulator-Metal Transition in EuO. *Physical Review Letters*, 29(17), 1168–1171. doi:10.1103/physrevlett.29.1168.

Venkatesan, M., Fitzgerald, C. B., & Coey, J. M. D. (2004). Unexpected magnetism in a dielectric oxide. *Nature*, 430(7000), 630–630. doi:10.1038/430630a.

Volnianska, O., & Boguslawski, P. (2010). Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(7), 073202. doi:10.1088/0953-8984/22/7/073202.

Wang, H., Wei, J., Xiong, R., & Shi, J. (2012). Enhanced ferromagnetic properties of Fe+N codoped TiO<sub>2</sub> anatase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(13), 2057–2061. doi:10.1016/j.jmmm.2012.02.015

Xing, G. Z., Yi, J. B., Wang, D. D., Liao, L., Yu, T., Shen, Z. X., ... Wu, T. (2009). Strong correlation between ferromagnetism and oxygen deficiency in Cr-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\delta$  nanostructures. *Physical Review B*, 79(17). doi:10.1103/physrevb.79.174406

Xu, Q., Schmidt, H., Hartmann, L., Hochmuth, H., Lorenz, M., Setzer, A., ... Grundmann, M. (2007). Room temperature ferromagnetism in Mn-doped ZnO films mediated by acceptor defects. *Applied Physics Letters*, 91(9), 092503. doi:10.1063/1.2778470.

Xu, Q., Schmidt, H., Zhou, S., Potzger, K., Helm, M., Hochmuth, H., ... Grundmann, M. (2008). Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects. *Applied Physics Letters*, 92(8), 082508. doi:10.1063/1.2885730.

Ye, X. J., Zhong, W., Xu, M. H., Qi, X. S., Au, C. T., & Du, Y. W. (2009). The magnetic property of carbon-doped TiO<sub>2</sub>. *Physics Letters A*, 373(40), 3684–3687. doi:10.1016/j.physleta.2009.08.007.

Yoon, S. D., Chen, Y., Yang, A., Goodrich, T. L., Zuo, X., Arena, D. A., ... Harris, V. G. (2006). Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase TiO<sub>2</sub>- $\delta$  films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(27), L355–L361. doi:10.1088/0953-8984/18/27/L01.

## CAPÍTULO 1

En este capítulo se realiza un análisis del fenómeno magnetismo inducido por defecto en ZnO y TiO<sub>2</sub> partiendo de las características propias de cada sistema. Se presentan las ecuaciones para estimar la fracción de volumen magnético en los sistemas estudiados que a su vez son extensibles a otros materiales que exhiben magnetismo  $d^0$ . Por último, se hace un análisis de la dinámica de formación de un plasma y su importancia para generar defectos estructurales que inducen magnetismo.

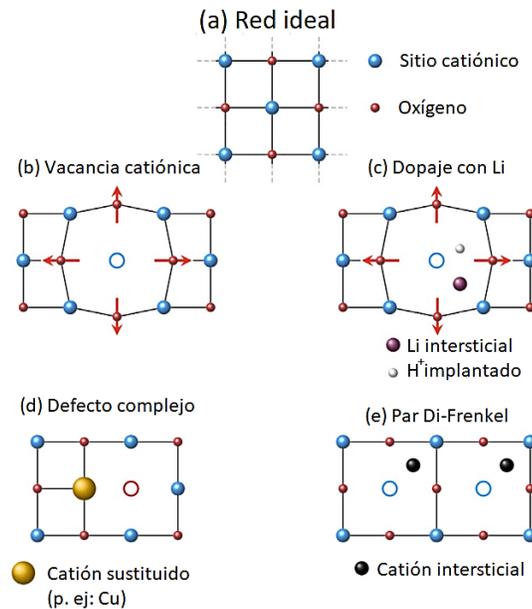
### 1. MARCO TEÓRICO

#### 1.1. EL ROL DE LOS DEFECTOS EN UNA RED DE ÓXIDO A PRIORI NO MAGNÉTICO.

Antes de analizar los compuestos de ZnO y TiO<sub>2</sub>, debemos mostrar algunos ejemplos simples de defectos en una red de óxido nominalmente no magnético (NM). Una revisión sobre defectos en ZnO puede encontrarse en los trabajos de McCluskey y Jokela (2009) y Han, Mantas y Senos (2002). Dado que el DIM es un fenómeno complejo existen varias preguntas básicas que necesitan respuestas experimental y teóricamente. A saber:

- 1) ¿Podría una vacancia catiónica o aniónica originar un momento magnético significativo (del orden de  $m \gtrsim 0.1 \mu B$ )?;  $\mu B$  es el magneton de Bohr.

La **figura 1.1a** muestra una red bidimensional simple de un óxido del tipo MO, donde M es el catión y O el átomo de oxígeno. Se puede especular que los enlaces incompletos de los átomos de oxígeno vecinos a la vacancia pueden terminar con un momento magnético finito. De hecho, la mayoría de los trabajos experimentales y teóricos indican la existencia de un momento magnético significativo cuando el lugar del catión está vacío (Elfimov, Yunoki y Sawatzky, 2002).



**Figura 1.1:** Bosquejo de posibles defectos que puede producir momentos magnéticos localizados dentro de una red de óxido que, de otro modo, sería no magnética. Por simplicidad se emplea una red cuadrada (cationes como Zn, Mg, Ti, etc., esferas azules, rojo: oxígeno). **a)** Estructura sin defectos, **b)** vacancia catiónica, **c)** dopado con Li y H<sup>+</sup> intersticial (las flechas rojas representan relajaciones alrededor de la vacancia), **d)** defecto complejo que consiste en catione sustituido y una  $V_O$  (círculo rojo), **e)** dipares de Frenkel. Para mayor claridad los casos (**d**, **e**) se dibujan sin relaciones reticulares. Esta imagen, tomada de: Esquinazi et al. (2019), conserva su integridad salvo los textos que han sido traducidos al español para guardar la uniformidad del documento.

En lo concerniente a DIM en ZnO, varios resultados indican que el orden magnético puede atribuirse a los orbitales O 2p que surgen de vacancias de zinc. Ahora, estas observaciones no se aplican para DIM en TiO<sub>2</sub> con vacancias de Ti ( $V_{Ti}$ ), donde el fenómeno parece estar ligado a la formación de defectos complejos como pares de Frenkel (Esquinazi et al. 2019).

Por otra parte, existe el consenso de que una vacancia de titanio ( $V_O$ ) en ZnO no dopado no desencadena un momento magnético significativo (Qi, Ólafsson y Gíslason, 2017). Sin embargo, en el caso de ZnO dopado con elementos NM, existen otros defectos o estructuras de defectos donde las  $V_O$  pueden mediar el acoplamiento entre los momentos magnéticos localizados en el dopante (Zhu et al. 2017). Teóricamente, la estimación del momento magnético no es sencilla porque los átomos de oxígeno vecinos se desplazan hacia afuera en ausencia del catión (como lo indican las flechas rojas en la **figura 1.1 b**) apareciendo una nueva simetría local con distorsiones que no siempre son conocidas. La mayoría de los estudios publicados realizados en ZnO indican la existencia de un momento magnético finito originado por la vacancia de Zn. Como resultado de los cálculos empleando la teoría funcional de densidad (DFT), las vacancias catiónicas en ZnO inducen un momento magnético de  $2.0 \mu B$  (Adeagbo et al. 2010) pero la interacción magnética de tales defectos se rompe si se consideran las correcciones de localización (Zunger, Lany y Raebiger, 2010). Curiosamente, la mayoría de los trabajos publicados no respaldan la existencia de un estado AFM en este caso. Los efectos de las vacancias en la superficie de los óxidos son más difíciles de predecir debido a la evidente asimetría del problema y las diferentes terminaciones posibles. Por ejemplo, en el caso de la superficie  $(000\bar{1})$  terminada en oxígeno en el ZnO, se espera ferromagnetismo a temperatura ambiente inducido en dicha superficie (Fischer et al. 2011).

## 2) ¿Cuál es el papel del hidrógeno en el magnetismo observado en el ZnO y $TiO_2$ ?

Algunos trabajos realizados demuestran que en ZnO, por ejemplo, el hidrógeno induce la metalización de la superficie  $(0001)$  terminada en Zn del ZnO y genera magnetismo (Sanchez et al. 2010). Experimentalmente se ha estudiado la influencia del hidrógeno en el magnetismo a TA observado en ciertas muestras de ZnO tratadas con  $H_2$  o irradiadas con  $H^+$  (Li et al. 2012). Vale señalar que, incluso cuando el FM inducido por hidrogenación en ZnO puede activarse y desactivarse mediante tratamientos particulares, no significa necesariamente que el H por sí

solo participa dinámicamente en la activación de los momentos magnéticos o en un acoplamiento entre ellos. Por ejemplo, mediante análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X y de espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS), Xue et al. (2014) demostraron que las  $V_{Zn}$  y un defecto complejo ( $V_{Zn} + OH$ ) eran la fuente del orden magnético observado a TA en nanopartículas de ZnO. Anteriormente, los complejos OH en la superficie de las películas delgadas de ZnO también se propusieron como una de las causas del orden magnético a TA observado en las películas de ZnO tratadas con  $H_2$  (Li et al. 2011).

- 3) ¿Después de generar una determinada densidad de defectos cómo mantenerla constante?

Al respecto, en la literatura se encuentran varios trabajos donde se observó que, por ejemplo, al dopar ZnO con Li e irradiar con  $H^+$  a baja energía, la concentración de  $V_{Zn}$  era del orden de la concentración del Li dopante y la red del óxido no se perturbaba demasiado producto a la irradiación. Con la irradiación se solucionaba el problema de mantener los defectos estables a TA, pues el hidrógeno estabilizaba el Li mediante la formación de defectos complejos  $V_{Zn} - Li - H^+$  con las vacancias de zinc (Lorite et al. 2015). Se observó que dicho complejo generaba un momento magnético del orden de  $2.0 \mu B$  (Lorite et al. 2015a).

- 4) ¿Puede un átomo no magnético (C, N, Cu; etc.) externo a una red de óxido nominalmente no magnética inducir un momento magnético y eventualmente un posible ordenamiento magnético de largo alcance?

La respuesta a esta pregunta pudiera ser afirmativa pues en el trabajo de Duhalde et al. (Duhalde et al. 2005) referente a  $TiO_2$  dopado con Cu se observó la formación de complejos de defectos  $Cu - V_O$  obteniéndose un momento magnético  $\cong 1.5 \mu B$  por átomo de Cu. Empleando cálculos teóricos los autores observaron que el momento magnético aparecía solo si se generaba una  $V_O$  en la capa vecina inmediata al átomo de Cu. Incluso, Heng et al. (2010)

mostraron que con una elevada concentración de Cu y  $V_O$  se puede obtener un estado FM estable a TA, cuya temperatura de Curie es extremadamente alta,  $T_C \approx 750$  K.

Por último y aunque no sea la última interrogante que puede surgir al respecto del DIM:

5) ¿Es el DIM un fenómeno magnético débil o todo lo contrario?

Generalmente, cuando se examina el fenómeno se tiende a caracterizarlo como débil simplemente porque las señales ferromagnéticas medidas a menudo son pequeñas. En vista de la presencia de defectos cristalográficos en la superficie o en el volumen surge una interrogante clave y estrechamente ligada a la pregunta anterior, ¿qué proporción del volumen de estas muestras es realmente ferromagnética? Si se asume que sólo una fracción  $f$  del volumen de las muestras es espontáneamente ferromagnética y que la histéresis es insignificante, entonces se puede acudir a la teoría desarrollada por Coey et al. (2010) en aras de dar una respuesta aproximada a la pregunta. Las curvas de histéresis de este tipo de sistemas pueden ajustarse con la expresión empírica:

$$M = M_S * \tanh\left(\frac{H}{H_0}\right) \quad (1.1)$$

donde  $M_S$  es la magnetización de saturación y  $H_0$  es un campo de saturación efectivo (Coey et al. 2010). Los autores citados argumentan que en estos materiales donde la coercitividad no depende de la temperatura, el proceso de magnetización no se relaciona con la anisotropía magnetocristalina, sino que está controlado por campos dipolares que escalan con la magnetización espontánea local de las regiones ferromagnéticas. Según Coey, Venkatesan y Hu (2013)  $H_0$  representa la magnitud promedio del campo desmagnetizante,  $H_d$  y se relaciona con la magnetización de la región magnética como:  $H_0 = -NM_{loc}$ . Considerando que la magnetización está gobernada por campos dipolares porque la histéresis es despreciable, la fracción de volumen magnético asociada con la señal magnética de saturación se puede obtener de:

$$f = M_s/M_{loc} = NM_s/H_0 \quad (1.2)$$

donde  $M_{loc} = H_0/N$  es la magnetización de la región magnética y  $N$  es el factor desmagnetizante, ver trabajo de Ackland y Coey (2018).

Gráficamente,  $H_0$  se obtiene de extrapolar la pendiente de la curva de magnetización en el origen a la saturación (Coey et al. 2010). Debe hacerse la salvedad que en la presente tesis  $H_0$  se obtuvo del ajuste de las curvas de magnetización empleando la expresión (1.1). Dado que el campo dipolar puede escribirse como  $H_0 = -NM_{loc}$ ,  $1/N$  es la pendiente de la curva de magnetización a bajo campo.  $N$  toma valores de  $\sim 1/3$  para partículas aisladas de forma esférica o muestras aproximadamente isométricas,  $\sim 1/6$  para muestras policristalinas donde solo los límites de grano son ferromagnéticos (Ackland y Coey, 2018) y 1 para películas delgadas con magnetización fuera del plano. Un relevamiento realizado en óxidos puros como  $\text{CeO}_2$  (Coey et al. 2016, Ackland y Coey, 2018),  $\text{TiO}_2$  (Coey et al. 2010a),  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$  (Venkatesan et al. 2014) que exhiben rasgos característicos de magnetismo  $d^0$  mostró que  $f \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ ,  $M_s \sim 10 - 10^3 \text{ A/m}$ ,  $M_{loc} \sim 10^6 - 10^7 \text{ A/m}$ . Por lo tanto, es engañoso caracterizar el DIM como un fenómeno débil sin conocer realmente la masa magnética de la muestra.

## 1.2. MAGNETISMO INDUCIDO POR DEFECTOS EN ZnO Y APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor de banda prohibida directa con un ancho de banda de  $\sim 3.4 \text{ eV}$ , que emite luz en la parte del espectro cercana al ultravioleta. Es un material ampliamente estudiado (los informes de caracterización se remontan al menos a 1935, Ozgür et al. 2005), pero ha ganado un renovado interés durante las últimas dos décadas. Una de las razones es que ZnO es uno de los pocos conductores transparentes conocidos y fácilmente disponibles. Otra propiedad particularmente interesante es la alta energía de unión excitónica de  $60 \text{ meV}$ , que resulta en una alta eficiencia de emisión a temperatura ambiente. ZnO

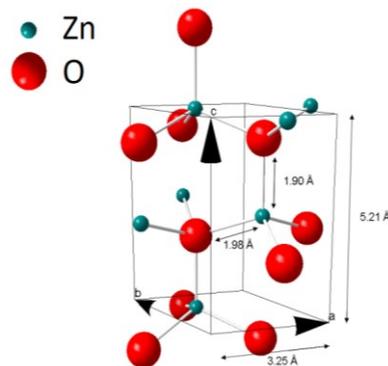
también tiene algunas ventajas sobre otros semiconductores de banda ancha como GaN en su bajo costo, disponibilidad y atoxicidad.

El gran interés en el ZnO radica en el hecho de que dicho material encuentra terreno fértil en el campo de los dispositivos optomagnéticos, magnetoeléctricos y de magnetotransporte que sintonizan simultáneamente carga y espín. Para obtener las propiedades mixtas magnéticas y semiconductoras que se necesitan para tales aplicaciones, un material semiconductor puede ser dopado con elementos magnéticos distribuidos aleatoriamente dando lugar a los llamados semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Numerosos informes de ferromagnetismo en ZnO dopado con elementos magnéticos como Co y Ni han suscitado gran interés en la investigación del material (Liu, Yun y Morkoç, 2005), y se ha informado que incluso las películas de ZnO dopadas con Co exhiben ferromagnetismo a 300 K (Young et al. 2002). Sin embargo, estos informes dan lugar a controversias, ya que el ferromagnetismo surge con frecuencia de fases secundarias como ZnCo. Por lo tanto, la identificación correcta de las fases involucradas y las investigaciones adicionales sobre el papel de los defectos de TM en ZnO son de gran importancia para el desarrollo adicional de un DMS basado en ZnO (Pearton et al. 2005). No obstante, tomando en consideración los comentarios referentes a los DMS enunciados en la introducción, el objeto de estudio de esta tesis es el fenómeno de magnetismo inducido por impurezas no magnéticas.

Un punto de suma importancia para aplicaciones tecnológicas es que la temperatura de Curie supere los 300 K (Khalid et al. 2011). El ferromagnetismo de alta temperatura (FM-AT), predicho de manera teórica (Mounkachi et al. 2009) y reportado experimentalmente en capas delgadas (Kittilstved, Norberg y Gamelin, 2005), nanoestructuras (Radovanovic y Gamelin, 2003) y nanopartículas (Wang et al. 2006) de ZnO lo convierten en el prototipo potencial de semiconductor ferromagnético de alta temperatura.

### 1.2.1. ESTRUCTURA DEL ZnO

Como muchos otros semiconductores binarios, el ZnO cristaliza en una estructura de cúbica tipo blenda de zinc o wurtzita hexagonal, donde cada átomo está coordinado tetraédricamente con cuatro átomos del tipo opuesto. A presiones y temperaturas normales, la estructura de wurtzita es termodinámicamente favorable. La estructura de wurtzita, ilustrada en la **figura 1.2**, pertenece al grupo espacial  $C_{6v}^4$  o  $P6_3mc$  y tiene una celda unitaria hexagonal descrita por los parámetros de red  $a$  y  $c$ , con  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.63$ . Los cristales de ZnO reales tienen una estructura de wurtzita distorsionada, porque la relación  $\frac{c}{a} \approx 1.60$  se desvía del caso ideal. Como se ve en la **figura 1.2**, los átomos todavía están coordinados tetraédricamente, pero la longitud del enlace a lo largo del eje  $c$  es menor que la longitud de los otros tres enlaces. Hay dos fórmulas unidad (cuatro átomos) en cada celda unitaria, de tal manera que los iones de zinc y oxígeno forman cada uno una subred hexagonal compacta. Dado que la estructura de wurtzita carece de simetría de inversión a lo largo del eje  $c$ , la disposición atómica depende de en cuál dirección se define como positivo el eje  $c$ . La convención es que los enlaces a lo largo del eje  $c$  (en la dirección  $[0001]$ ) van del catión al anión, de modo que el lado del cristal terminado en Zn es el plano  $(0001)$  y el lado terminado en O es el plano  $(000\bar{1})$ .



**Figura 1.2:** Estructura wurtzita en el ZnO. Se indican las longitudes de enlace y los parámetros de la red. Imagen tomada de: (Haug, 2010).

Las interacciones entre el  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$  presentan cierto carácter de covalencia, por lo que existe parcialmente un enlace covalente Zn-O (ambos átomos con hibridación  $sp^3$ ), y debido a la distorsión de los tetraedros, estos manifiestan un momento dipolar que se suma a las atracciones iónicas de los cristales de ZnO.

Los parámetros reticulares  $a$  y  $c$  de ZnO han sido estudiados por varios grupos, utilizando difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD), difracción de electrones de reflexión de alta energía (RHEED), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y diferentes métodos computacionales. Las constantes de la red a temperatura ambiente varían de 3.2475 Å a 3.2501 Å y 5.2042 Å a 5.2075 Å para los parámetros  $a$  y  $c$ , respectivamente.

### 1.2.2. DEFECTOS EN ZnO

El ferromagnetismo en las nanoestructuras de ZnO sin dopar ocurre en regiones superficiales o de borde donde dominan los defectos estructurales, la composición química subestequiométrica o los enlaces incompletos (Qi et al. 2017). Ahora, el tipo de defecto presente en las muestras depende de las condiciones de síntesis y el tipo de nanoestructuras. Tomando como base los resultados experimentales (Singh et al. 2014; Lorite et al. 2015a; Wang et al. 2010) y teóricos (Kim et al. 2009; Peng et al. 2012), parece que la mejor estrategia para promover ferromagnetismo a temperatura ambiente en ZnO no dopado es estabilizar suficientes vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ ) en ZnO sin deteriorar considerablemente su estructura cristalina (ver: Qi et al. 2017 y referencias en la misma). Sin embargo, los resultados experimentales también demuestran que defectos como  $V_O$ , (Xu et al. 2013), la presencia de átomos no magnéticos (H, N, C) (Xue et al. 2014; Wu et al. 2010; Wang et al. 2018), zinc intersticial,  $Zn_i$ , (Zhang et al. 2014), así como los oxígenos intersticiales,  $I_O$ , (Hong et al. 2007; You et al. 2012), puede activar un ordenamiento magnético en estos sistemas o incluso mejorarlo en los magnéticos. De estos resultados surgen un par de preguntas: ¿Qué defectos

pueden contribuir al momento magnético observado? ¿Cómo se puede establecer el acoplamiento de largo alcance entre los momentos magnéticos en el óxido hospedante? Por tanto, resulta de vital importancia examinar el papel de los defectos intrínsecos para comprender la naturaleza del magnetismo en este sistema.

Por naturaleza el ZnO es un óxido semiconductor de tipo-n debido a la alta presencia dentro de la estructura de defectos puntuales donores, principalmente  $Zn_i$  y  $V_O$ . Sin embargo, el hidrógeno también ha sido identificado como fuente donora de electrones, confiriéndole al ZnO carácter tipo-n (Mickovic, 2010). Los defectos puntuales de tipo aceptor incluyen a los O intersticiales ( $O_i$ ) y las vacancias de Zn ( $V_{Zn}$ ). La ( $V_{Zn}$ ) es un defecto puntual dominante, cargado negativamente y producido en ambientes ricos en oxígeno. Una lista completa de las reacciones químicas de defectos en ZnO puede encontrarse en el trabajo de Han et al. (2002); en tal sentido pueden consultarse los trabajos de Hagemark (1976), Sukker y Tuller (1983) y Kröger, 1974.

En adición a los defectos naturales en el ZnO, ponemos especial énfasis en el rol que desempeña el hidrógeno en el DIM. El hidrógeno es una de las impurezas más comunes en el ZnO y prácticamente inevitable en cualquier proceso de crecimiento de ZnO (Janotti y Van de Walle, 2009; Jokela y McCluskey, 2010). Tal y como se mencionó con anterioridad, es una posible fuente natural que le confiere al ZnO carácter de semiconductor tipo-n (Janotti y Van De Walle, 2009; Oba et al. 2011).

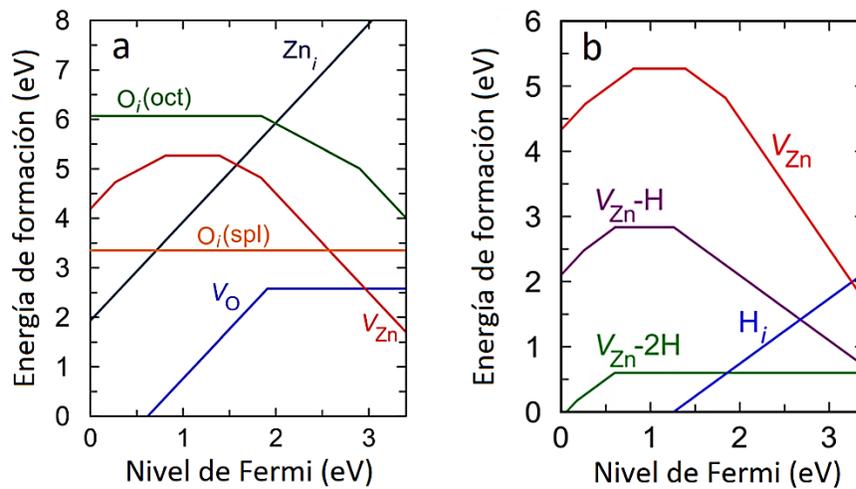
A partir de los trabajos teóricos de van de Walle (2000), se sugiere que las impurezas de hidrógeno en ZnO presentan dos tipos de estados donores: (i) hidrógeno intersticial ( $H_i$ ) en un sitio enlazante ( $H_{BC+}$ ) o antienlazante ( $H_{AB+}$ ) (Shi et al. 2005; Jokela y McCluskey, 2005) y (ii) H sustitucional en un sitio de O ( $H_O$ ) (Janotti y Van De Walle, 2007; Nahm, Park y Kim, 2014).

A través del tratamiento térmico el  $H_i$  puede eliminarse fácilmente debido a su alta movilidad (Wardle, Goss y Briddon, 2006), por lo que se sugiere que el  $H_O$  es una fuente sólida para la

conductividad de tipo-n (Janotti y Van De Walle, 2007). Sin embargo, la hidrogenación parece tener una influencia directa en el ferromagnetismo exhibido por nanopartículas (Yan et al. 2016), monocristales (Khalid y Esquinazi, 2012), películas delgadas (Li et al. 2011) y nanoestructuras de ZnO (Park et al. 2016). Los estudios teóricos han demostrado la posibilidad de desencadenar ordenamiento magnético debido a la adsorción de hidrógeno en la superficie de ZnO puro (Sanchez et al. 2010, Liu et al. 2009). En tal sentido, se han desarrollado experimentos que respaldan los resultados teóricos, demostrando la relación entre hidrogenación y respuesta magnética superficial en películas delgadas de ZnO y nanopartículas puras (Yan et al. 2016). Las nanopartículas de ZnO hidrogenadas muestran FM-TA y su ferromagnetismo se puede activar y desactivar respectivamente por recocido térmico en hidrógeno u oxígeno (Xue et al. 2014). Otros experimentos evidencian que para generar magnetismo es importante que existan superficies ricas en grupos OH (Li et al. 2011). Debido a la baja energía de formación el proceso de hidrogenación favorece la formación de  $V_{Zn}$  y enlaces OH, produciendo a un momento magnético de  $0.57 \mu B$  (Esquinazi et al. 2013), mientras que las  $V_O$  no inducen ferromagnetismo. Esquinazi et al. informaron que el valor absoluto de la magnetización para películas delgadas ferromagnéticas ( $\sim 10^{-2}$  emu/g) sugiere que la cantidad de masa ferromagnética en las películas es menor al 1%. El resultado previo constituye una indicación de la inhomogeneidad de la distribución de defectos superficiales. Si el ferromagnetismo observado en el ZnO hidrogenado se manifiesta principalmente en la superficie entonces, tal y como se evidencia en el **capítulo 3**, nuestros resultados constituyen una prueba que respalda la hipótesis anterior.

En el trabajo teórico de Lyons et al. (2017) referente a los defectos intrínsecos del ZnO e hidrógeno se calculó la energía de formación,  $E^f$  de cada defecto, incluyendo defectos complejos  $V_{Zn} - H$ , modelando una situación intermedia entre una atmósfera rica en oxígeno o rica en zinc, **figura 1.3**. Los resultados arrojaron que las  $V_{Zn}$  y  $V_O$  eran los defectos de menor  $E^f$ . Observaron que la energía de formación de la  $V_{Zn}$  era menor que la de  $V_O$ , pero que se reducía aún más en complejos con hidrógeno,  $V_{Zn} - H$  y que la energía de formación de  $V_{Zn}$

se volvía aún más baja en una atmósfera rica en oxígeno. Cuando el hidrógeno se une a defectos intrínsecos como  $V_{Zn}$ , la vacancia de zinc se comporta como un aceptor doble. Los cálculos de primeros principios predicen que los niveles de transición  $V'_{Zn}$  a  $V^x_{Zn}$  y  $V''_{Zn}$  a  $V^x_{Zn}$  con cargas -1 y 0; -2 y 0 respectivamente se sitúan cerca del mínimo de la banda de valencia (Janotti y Van de Walle, 2007; Wardle, Goss y Briddon, 2005; Kohan et al. 2000). Estudios más recientes encontraron que la primera y segunda energía de ionización del aceptor varían de 0.7 a 1.5 eV y 1.2 a 2.3 eV, respectivamente (Oba et al. 2011; Clark, Robertson y Zunger, 2010).



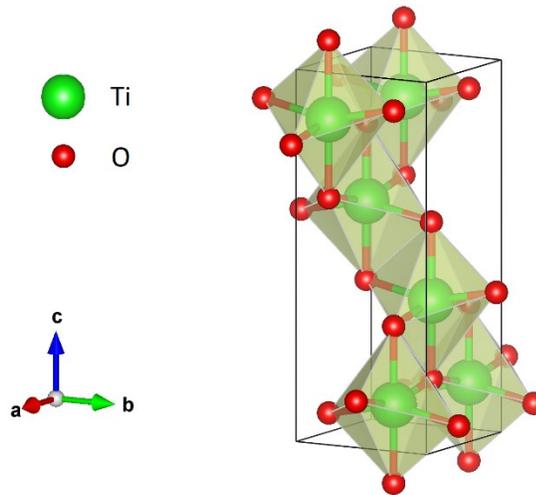
**Figura 1.3:** (a) Energía de formación de defectos intrínsecos en ZnO y (b) formación de defectos complejos  $V_{Zn} - H$  (tomada de: Lyons et al. 2017).

De la **figura 1.3** se observa que el hidrógeno disminuye aún más la energía de formación de las vacantes de Zn y que al ocupar la vacancia de Zn forma un enlace con uno de los átomos de O vecinos, produciendo un momento magnético de  $\approx 1 \mu B$  (Adeagbo et al. 2010).

### 1.3. DIM EN $\text{TiO}_2$ Y APLICACIONES EN ESPINTRÓNICA.

#### 1.3.1. ESTRUCTURA DEL $\text{TiO}_2$ .

El  $\text{TiO}_2$  se caracteriza por tener tres estructuras polimórficas, anatasa, rutilo y brookita. La anatasa (A), a pesar de ser la fase más activa, es termodinámicamente menos estable que el rutilo (R) y se transforma en éste a temperaturas mayores de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (Morgade, 2015). Tanto el rutilo (grupo espacial  $P\frac{4_2}{m}nm$ ) como la anatasa ( $I\frac{4_1}{a}md$ ) presentan estructura tetragonal, cuyos parámetros de celda experimentales son  $a = b = 4.587\text{ \AA}$ ,  $c = 2.954\text{ \AA}$  y  $a = b = 3.782\text{ \AA}$  y  $c = 9.502\text{ \AA}$ , respectivamente (Moreno et al. 2009; Diebold, 2003). La estequiometría de la celda unitaria de la anatasa es  $\text{Ti}_4\text{O}_8$ . En ésta, cada átomo de Ti está coordinado a seis O mediante dos enlaces axiales ( $1.966\text{ \AA}$ ) y cuatro enlaces ecuatoriales ( $1.937\text{ \AA}$ ) formando aproximadamente un octaedro (Diebold, 2003). A su vez, cada O está enlazado a tres Ti mediante un enlace axial y dos ecuatoriales (**figura 1.4**).



**Figura 1.4:** Estructura anatasa en el  $\text{TiO}_2$ . Note que los octaedros se encuentran ligeramente rotados y que los oxígenos ecuatoriales no se encuentran en el mismo plano basal.

Las estructuras del rutilo y anatasa presentan algunas diferencias. Primero, la anatasa es menos densa que el rutilo por lo que las distancias Ti-O son mayores y el solapamiento entre los orbitales  $d$  de los cationes es menor; produciendo una mayor localización de los orbitales  $3d$ , un estrechamiento de la banda de conducción y un mayor carácter  $2p$  O y  $3d$  Ti de la banda de valencia (Morgade, 2015). Estas diferencias hacen que las propiedades electrónicas y estructura de banda cambien entre polimorfos aun dopando con el mismo elemento.

### **1.3.2. DEFECTOS y MAGNETISMO EN TiO<sub>2</sub>**

Probablemente, el TiO<sub>2</sub> es el semiconductor de banda ancha más estudiado, conocido y explotado. La estabilidad y versatilidad de este óxido hacen posible que se aplique exitosamente en una amplia gama de campos científicos y tecnológicos; que van desde la industria electrónica hasta técnicas de energía verde (Mo et al. 2015). En este sentido, los científicos emplean tecnologías convencionales y emergentes para investigar los semiconductores tradicionales buscando desarrollar dispositivos con mayores velocidades de transmisión de información y capacidad de almacenamiento (Yoon et al. 2006). Para introducir o generar defectos se emplean varios métodos; entre ellos podemos citar: la irradiación UV (Bityurin, Kuznetsov y Kanaev, 2005; Howe y Gratzel, 1987; Berger et al. 2005), recocido al vacío (Diebold et al. 1998), recocido a alta temperatura (Lu, Linsebigler y Yates, 1994), condiciones reductoras (Li et al. 2005), tratamiento con plasma (Nakamura et al. 2000), láser (Le Mercier et al. 1995) y bombardeo de partículas altamente energéticas (Zheng et al. 2007; Bromiley y Shiryaev, 2006; Stiller et al. 2020; Jun et al. 2006; Dohshi et al. 2005). Ahora, especial interés científico goza la hidrogenación de diferentes compuestos debido a los notables cambios provocados sobre las propiedades físicas y químicas de los materiales (Mo et al. 2014; Liu et al. 2003). Particularmente, el TiO<sub>2</sub> hidrogenado exhibe drásticas variaciones en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas que han sido atribuidas a la naturaleza altamente reactiva del hidrógeno y su pequeño tamaño atómico que facilita la interacción con diferentes sitios reticulares del material hospedante (Liang-Bin et al. 2012).

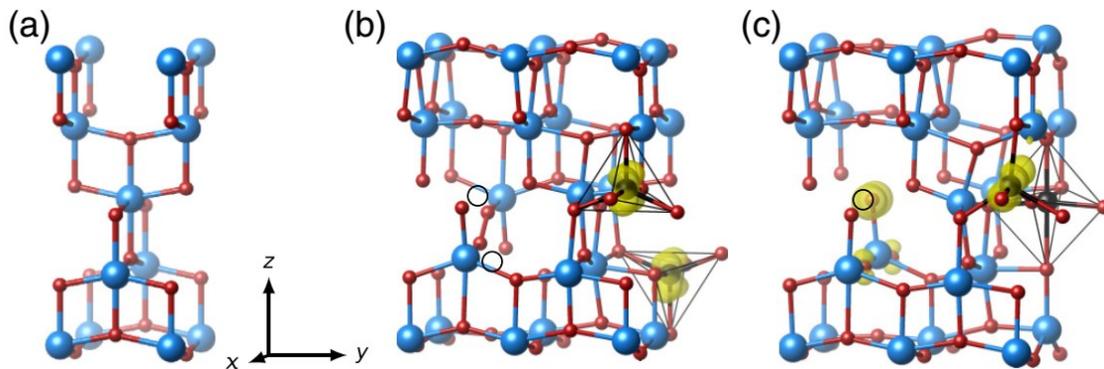
En el caso de  $\text{TiO}_2$ , un conocido fotocatalizador, la hidrogenación induce la formación de capas de  $\text{TiO}_{2-x}$  superficiales, desordenadas y ricas en defectos, denominadas "titania reducida" o " $\text{TiO}_2$  negro". La presencia en el  $\text{TiO}_{2-x}$  de vacancias de oxígeno,  $V_O$  y especies reducidas como el  $\text{Ti}^{3+}$  facilitan la conductividad eléctrica y el transporte de carga. Estas especies suprimen la recombinación de electrones y huecos fotoinducidos que son esenciales para la actividad y estabilidad fotocatalítica (Coey, 2006; Coey et al. 2008). Además, la introducción de defectos y abundante desorden reticular extiende la fotorrespuesta hacia la región de luz visible. El aumento de la fotorrespuesta deriva del estrechamiento de la banda prohibida y la aparición por debajo de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  de un nivel de energía de defecto, incrementando así la eficiencia cuántica del sistema (Coey et al. 2005; Xiaohui et al. 2009).

Aunque el magnetismo observado en el polimorfo  $\text{TiO}_2$  se ha debatido ampliamente sobre la base de los momentos magnéticos en defectos de oxígeno,  $\text{Ti}^{3+}$  intersticial o  $\text{Ti}^{2+}$ , ubicación espacial del momento magnético (superficie o volumen) (Yong et al. 2014; Salari et al. 2011) y dirección preferencial de magnetización (Ting et al. 2013), en la literatura encontramos que la  $V_O$  juega un papel preponderante en el magnetismo observado en estos sistemas (Naldoni et al. 2012).

Varios artículos se han publicado sobre estudios teóricos y experimentales referentes a los defectos nativos en  $\text{TiO}_2$  rutilo (Shi y Wang, 2016; Han et al. 2015; Malashevich et al. 2014; Zarhri et al. 2016) y anatasa (Boonchun et al. 2016; Shao et al. 2014; Nechiyil et al. 2017; Hou et al. 2018). En ellos se observa la misma línea de análisis seguida para el caso del  $\text{ZnO}$ . Los cálculos para los defectos nativos  $V_{Ti}$ ,  $V_O$ ,  $Ti_i$  y  $O_i$  (Morgan y Watson, 2010; Morgan et al. 2009) demuestran nuevamente la importancia de la descripción de los efectos de correlación.

Las energías de formación calculadas para defectos en  $\text{TiO}_2$  anatasa describen a una muestra en equilibrio termodinámico. Para una comparación de la teoría y los experimentos la situación cambia si se crean defectos por irradiación iónica de baja energía (Esquinazi et al. 2019). En tal escenario, las simulaciones de formación de defectos mediante métodos de dinámica molecular (Robinson et al. 2012; Robinson et al. 2014) señalan que los "*pares de di-*

*Frenkel*'' (di-FP) son los defectos más importantes en la anatasa  $\text{TiO}_2$ . Según el trabajo de Stiller et al. (2020), empleando cálculos *ab-initio* mediante *Aproximación de Gradiente Generalizado con corrección de energía* (GGA + U), se observó que, si se introduce un par de Frenkel en anatasa  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{Ti}_i$  migra de regreso a la posición de la  $\text{V}_{\text{Ti}}$  terminando en la estructura prístina. Llamativamente, los autores observaron que dos pares de Frenkel vecinos (un di-FP) pueden ser metaestables a TA. La **figura 1.5** muestra dos configuraciones de defectos di-FP que dan lugar a un momento magnético de  $2 \mu_B$  por supercelda. Tal y como se observa en la **figura 1.5b**, en la configuración di-FP1, los  $\text{Ti}_i$  son pentacoordinados. La densidad magnética se encuentra principalmente en los átomos intersticiales. Sin embargo, solo un intersticial de Ti es pentacoordinado en di-FP2, como se muestra en la **figura 1.5c**. La densidad de espín se encuentra localizada alrededor del  $\text{Ti}_i$  pentacoordinado y los átomos de oxígeno en la vecindad de las vacancias de titanio.



**Figura 1.5:** (a) Celda unitaria anatasa libre de defectos, con átomos de Ti y O en azul y rojo, respectivamente. En (b) se muestran dos celdas unitarias exhibiendo la configuración tipo di-FP1, donde los intersticiales de Ti son esferas negras y las vacancias de Ti son círculos negros. La densidad de momento magnético es de color amarillo (transparente). La imagen (c) es similar a (b) pero para anatasa con defecto tipo di-FP2. Tomada de: (Stiller et al. 2020).

Como colofón podemos argüir que el ferromagnetismo observado en los óxidos con defectos, (Coey et al. 2005; Yoon et al. 2006; Hong et al. 2006; Zhou et al. 2009; Koohpayeh et al. 2010), desafía la comprensión convencional del ferromagnetismo, que se debe más bien a los estados de desdoblamiento de espín. Intensos esfuerzos teóricos para comprender el ferromagnetismo en estos óxidos (Osorio-Guillén et al. 2006; Chanier et al. 2008) afirman que los estados de tripletes de electrones  $p$ , ubicados en vacancias de cationes u oxígeno, generan momentos locales que inducen ordenamiento ferromagnético sin involucrar electrones  $3d$ . Experimentalmente, se ha establecido que el ferromagnetismo en  $\text{TiO}_2$  se vincula estrechamente con las vacancias de oxígeno  $V_O$  (Yoon et al. 2006; Hong et al. 2006); sin embargo, el mecanismo exacto de intercambio FM sigue sin aclararse totalmente. Por lo tanto, consideramos que se necesita la combinación sistemática de trabajo experimental y teórico para dilucidar las preguntas fundamentales: ¿Dónde se localizan los momentos magnéticos y qué otros factores, si los hay, podrían ser la clave de este mecanismo?

Tal y como hemos mencionado antes, se han realizado cuantiosas investigaciones sobre semiconductores  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , etc., dopados con metales de transición (TM), sin embargo, los informes sobre sistemas prístinos aún son raros. Se ha afirmado que un mecanismo de doble intercambio tipo Zener generaba el orden ferromagnético observado en películas de  $\text{TiO}_2$  crecidas por Ablación por Láser Pulsado y en ausencia de iones TM (Yoon et al. 2006; Hong et al. 2006). Se afirmó que el ferromagnetismo en las películas de  $\text{TiO}_2$  recocidas al vacío y crecidas por pulverización catódica estaba mediado por defectos superficiales o efectos interfaciales (Zhou et al. 2009). Por el contrario, siguen siendo exiguos los informes de ferromagnetismo en especímenes prístinos de  $\text{TiO}_2$  en volumen. Si bien el ferromagnetismo en óxidos dopados con TM se sospecha en términos de formación de clústeres y evolución de fases secundarias, los sistemas prístinos, en cierta medida, quedan libres de tales dudas (Singhal et al. 2011).

#### **1.4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA IRRADIACIÓN CON IONES LIVIANOS A BAJA ENERGÍA.**

La irradiación de un material es un método efectivo y reproducible para generar defectos dentro del sólido. Dichos defectos pueden servir como una herramienta eficaz que permite controlar las propiedades del material (Verma et al. 2016). En el proceso de colisión con los átomos del material a implantar, los iones de baja energía (hasta unos pocos keV) sufren un proceso de “*frenado*” nuclear denominado pérdida de energía nuclear ( $S_n$ ). La energía transferida es suficiente para desplazar un átomo de su sitio en la red cristalina, lo que a su vez puede hacer que otros átomos retrocedan provocando una cascada de colisiones (Prakash et al. 2011). Este proceso continúa hasta que el ión primario y todos los átomos de retroceso se han ralentizado a energías cinéticas más pequeñas que  $S_n$  y finalmente se detienen (Esquinazi et al. 2020). El uso de irradiación a baja energía implica que los defectos son generados a nivel superficial en el rango de unos pocos nanómetros. Ello permite conservar la integridad volumétrica y características del material implantado. En términos prácticos de aplicabilidad, la irradiación de baja energía es más accesible para los países en desarrollo debido a ventajas como el bajo costo y las facilidades de uso, operación y mantenimiento. Esta tecnología evita la complicación de producir iones con energías de MeV y el uso de dispositivos costosos, prohibitivos para una gran parte de los laboratorios del mundo (Watt et al. 2005; Prakash et al. 2012).

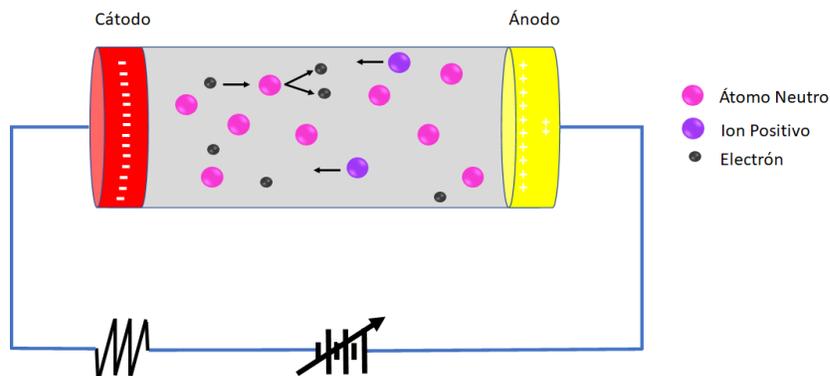
Referente a la efectividad del método para producir magnetismo, Khalid y Esquinazi (2012) demostraron que la implantación de  $H^+$  a concentraciones de  $\sim 3\%$  at. y energía de 300 eV influye sustancialmente en las propiedades magnéticas y eléctricas de monocristales de ZnO. En un trabajo previo, Khalid et al. (2011) observaron que el comportamiento ferromagnético está presente en los primeros 20 nm de la superficie de ZnO tratada con H; se obtuvieron una magnetización de saturación de 6 emu/g a 300K y una temperatura de Curie de 400 K. Por otra parte, Lorite et al. (2015a) demostraron que en microhilos de ZnO dopados con Li sólo

fue posible promover ferromagnetismo a TA luego de ser irradiados a baja energía con  $H^+$ . Los autores citados demostraron que la irradiación permitía resolver simultáneamente dos problemas. Por un lado, se generaba una concentración de  $V_{Zn}$  del orden de la concentración del Li dopante sin modificar demasiado la red de ZnO. Por otra parte, el  $H^+$  implantado producía defectos complejos que estabilizaban la concentración de  $V_{Zn}$ .

#### 1.4.1 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE LA FORMACIÓN DE UN PLASMA

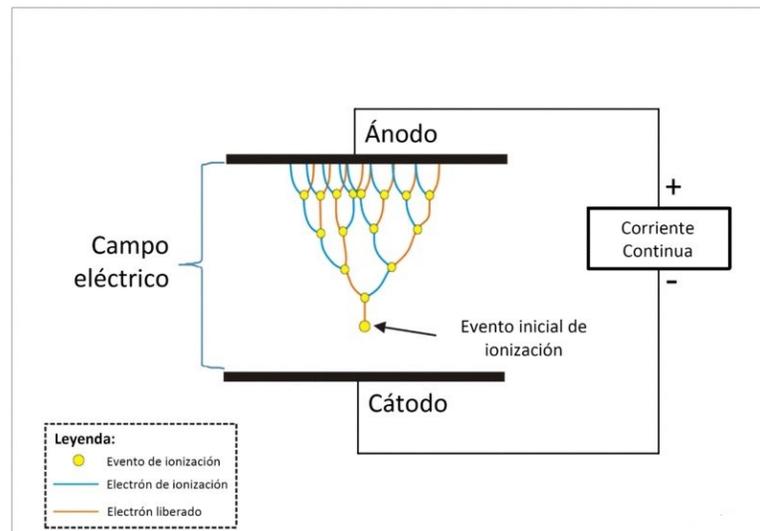
Una visión integral del fenómeno de irradiación pasa por analizar la naturaleza del plasma generado. En la introducción de esta tesis fue mencionado que los experimentos de irradiación a baja energía fueron realizados empleando un plasma generado a partir de electrodos en configuración de placas paralelas, ver **Capítulo 3**.

A medida que se aplica la diferencia de voltaje entre los electrodos, el campo eléctrico acelerará las cargas libres que existen al interior de la cámara, **figura 1.6**. Los electrones libres pueden ser generados a partir de una serie de eventos aleatorios entre los que se incluyen efectos triboeléctricos o por medio de partículas astronómicas que atraviesan la cámara ionizando partículas neutras. Si un electrón alcanza una energía superior a la energía de ionización del gas,  $U_i$ , el electrón puede ionizar un átomo neutro y crear un nuevo electrón y un ion libres. El nuevo electrón puede repetir el proceso y crear una reacción en cadena llamada avalancha Townsend.



**Figura 1.6:** Configuración estándar de descarga DC donde se muestra un electrón ionizando una partícula neutra. Cuando el proceso se vuelve autosuficiente, se inicia la avalancha de Townsend y se forma un plasma.

El campo eléctrico acelera al ión hacia el cátodo. En este proceso existe la posibilidad de que se libere un electrón producto del impacto del ión con el cátodo. Este proceso denominado *emisión secundaria* es el responsable de la producción de electrones que pueden sostener el plasma. Una vez que se alcanza la condición de umbral, los electrones secundarios son suficientes para comenzar la avalancha de Townsend y provocar la ruptura dieléctrica del gas, **figura 1.7.**



**Figura 1.7:** Efecto de descarga en cascada en un gas sometido a radiación ionizante entre dos electrodos planos.

El voltaje al cual ocurre la ruptura dieléctrica,  $V_{BD}$ , depende de la presión  $P$  en el interior de la cámara y de la distancia  $d$  que separa los electrodos. Este fenómeno es descrito por la Ley de Paschen (Fridman, 2008):

$$V_{BD} = A p d \frac{1}{\ln(p d B) - \ln(\ln(1 + \frac{1}{\gamma}))} \quad (1.3)$$

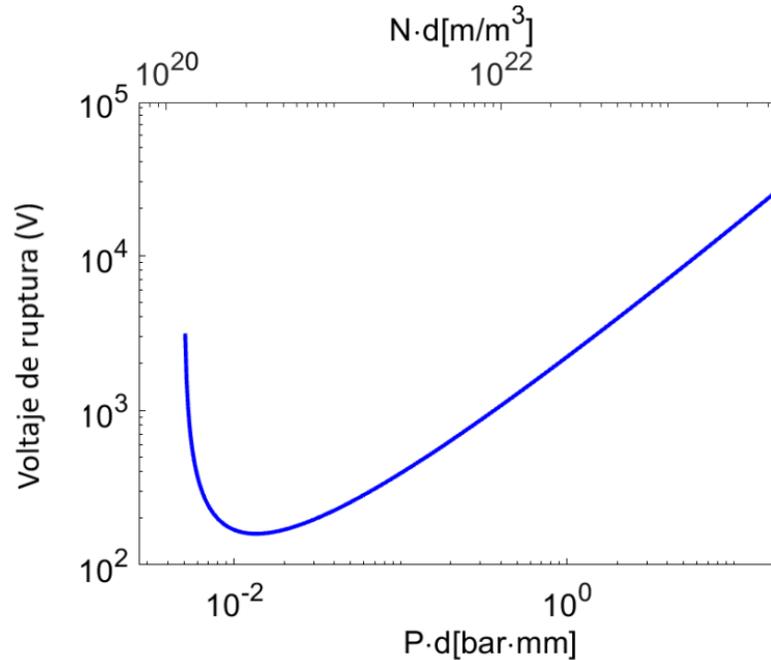
$$A = \frac{U_i \sigma}{k_b T} \quad (1.4)$$

$$B = \frac{\sigma}{k_b T} \quad (1.5)$$

$$N = \frac{P}{k_b T} \quad (1.6)$$

Donde  $\gamma$  es el coeficiente de emisión de electrones secundarios (que normalmente es del orden de  $10^{-4}$ - $10^{-2}$ ),  $U_i$  es el potencial de ionización,  $\sigma$  es la sección transversal de ionización y  $T$  la temperatura del gas en kelvin.

La **figura 1.8** muestra la curva de Paschen para el argón considerando  $U_i = 2.524 \cdot 10^{-18}$  J,  $\sigma = 3 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>,  $T = 298$  K y  $\gamma = 2.5 \cdot 10^{-2}$  (Galli et al. 2019). Las abscisas inferiores representan el producto de la presión del gas por la distancia entre electrodos mientras que las superiores se expresan en función de la densidad del gas, ecuación **(1.6)**; en las ordenadas el voltaje de inicio de descarga o de ruptura. La tensión de descarga pasa por un valor mínimo del orden de unos pocos cientos de voltios, según el tipo de gas. La ley de Paschen deriva del hecho de considerar a los electrodos planos como infinitos; en otras palabras, para el caso de un campo eléctrico homogéneo.



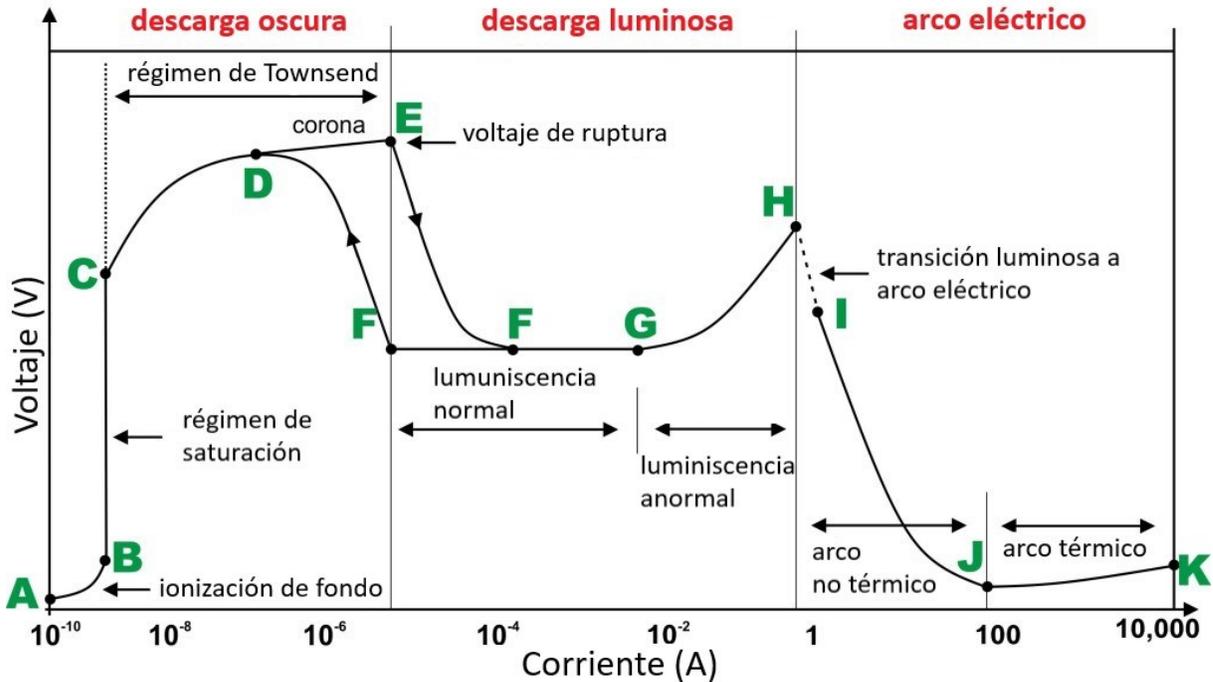
**Figura 1.8:** Curva de Paschen para el Ar calculada empleando las ecuaciones (1.3 - 1.6).

#### 1.4.1.1 Estructura básica de una descarga luminescente

La curva I-V de una descarga luminescente es altamente no lineal, al igual que muchos fenómenos del plasma; por ello, la física lineal ordinaria no se puede aplicar para explicar su estructura. Para una descarga luminosa de corriente directa se pueden distinguir tres regiones principales; descarga oscura, descarga luminosa y descarga de arco, **figura 1.9**. Las principales características de la descarga, como la tensión de ruptura, la característica de corriente de tensión y la estructura de la descarga, dependen de la geometría de los electrodos, el gas utilizado, la presión y el material del electrodo.

La región **A-D** se denomina de descarga oscura; hay alguna ionización, pero la corriente está por debajo de 10 microamperios y no se produce una cantidad significativa de radiación. La región **F-H** se denomina de descarga luminescente; el plasma emite un débil fulgor que ocupa casi todo el volumen de la cámara; la mayoría de la luz es emitida por átomos neutros

excitados. La región I-K presenta un arco de descarga; el plasma está concentrado en un canal estrecho a lo largo del centro del tubo; se produce una gran cantidad de radiación.



**Figura 1.9:** Gráfico I-V de una descarga luminiscente.

Referente a los experimentos realizados en esta tesis, una vez generado el plasma se pueden identificar 10 especies diferentes:  $e^-$ ; iones  $Ar^+$ ,  $ArH^+$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ; átomos de H neutros; Ar rápido; Ar metaestable y moléculas de  $H_2$  (Bogaerts y Gijbels, 2002). Para fines prácticos, sólo son significativas las especies que se aceleran hacia la muestra. Los átomos y moléculas neutros no son acelerados por el campo eléctrico, pero exhiben un movimiento difusivo a través de la cámara.

La generación de un plasma reactivo produce erosión sobre los electrodos que lo generan, pero las especies creadas en este proceso no alcanzan la energía cinética necesaria para viajar hasta la superficie a implantar y por tanto no producen defectos. Siendo así, para estimar la

producción de defectos correspondientes, sólo se toma en cuenta las especies iónicas producidas en el plasma y su energía.

Producir un defecto estructural (vacancia, par di-Frenkel y otros), depende de la energía transferida desde el ion incidente al átomo primario de activación “*primary knock – on atom*” (PKA, por sus siglas en inglés) de la siguiente manera:

$$E_{PKA}(d) = E_i \frac{m_1}{m_2} \left[ \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \sqrt{1 - \left(\frac{d}{r_1 + r_2}\right)^2} \right]^2, \quad (1.7)$$

donde  $E_i$  es la energía del ión,  $m_j$  y  $r_j$  son las masas y los radios de la partícula  $j$  ( $j = 1, 2$ ) y  $d$  es el parámetro de impacto (Husinsky, 2013). Empleando la ecuación (1.7) Stiller et al. (2016) demostraron que en películas delgadas de TiO<sub>2</sub> anatasa irradiadas a 300 eV en un plasma de Ar/H<sub>2</sub>, los iones H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup> no podían causar defectos de Ti y la producción de defectos de oxígeno era ineficaz. El principal proceso de producción de iones Ar<sup>+</sup> se debe a la ionización de Ar por impacto de electrones, sin embargo, la cantidad de electrones disminuye ostensiblemente a lo largo de la cámara (Meulenbroeks et al. 1995). Por tanto, las especies restantes son los iones ArH<sup>+</sup>, (Bogaerts y Gijbels 2002; Mason, Miller y Mortimer, 1997) los cuales son capaces de producir efectivamente vacancias catiónicas y aniónicas.

Para estimar la energía de los iones incidentes, se debe calcular el recorrido libre medio ( $\lambda_1$ ) del ArH<sup>+</sup> en una mezcla de gases compuesta de Ar/H/H<sub>2</sub> (*neutro*) (Chapman y Cowling, 1970), a saber:

$$\lambda_1 = \frac{1}{n_1 \pi \sigma_{11}^2 \sqrt{2} + \sum_i n_i \pi \sigma_{1i}^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_i}}}, \quad (1.8)$$

$$n_i = \frac{N_A P_i}{RT}, \quad (1.9)$$

donde  $\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$  (radio promedio),  $m_i$  es la masa molecular de la especie  $i$ ,  $P_i$  es la presión parcial,  $N_A$  es la constante de Avogadro y  $R$  denota la constante de gas universal. El primer término corresponde a la interacción  $ArH^+ - ArH^+$  y puede omitirse, porque la sección transversal de dispersión de iones es muy baja (repulsión de Coulomb) por lo que no causa procesos de pérdida (Bogaerts y Gijbels, 2002).

Por lo tanto, puede usarse una distribución de energía normal para calcular la probabilidad de tener energía  $E_i$  ( $\lambda_1$ ), donde la fracción de iones sin sufrir una colisión es  $\alpha e^{(-\frac{x}{\lambda_1})}$  (Roy, 2001). Con esto, y usando la ecuación **(1.3)** se puede calcular la probabilidad de tener una energía  $E_{PKA}(d)$ . La probabilidad de formación de defectos ( $DFP$ ) se puede estimar entonces (Robinson, Marks y Lumpkin, 2012):

$$DFP(E_{PKA}) = \begin{cases} 0 & \text{si } E_{PKA} \leq E_d; \\ \frac{1}{\gamma(E_{PKA}^\alpha - E_d^\alpha)} & \text{si } E_{PKA} > E_d, \end{cases} \quad (1.10)$$

donde  $\alpha$  y  $\gamma$  son parámetros libres y  $E_d$  relaciona la energía cinética de una partícula incidente o un átomo  $PKA$  con el número de defectos creados a partir de las colisiones resultantes. La profundidad de penetración de los iones de argón se puede estimar utilizando un programa de simulación Monte-Carlo (SRIM) (Siegler, 2013); mientras que la cantidad y el tipo de vacantes producidas se estiman con la aplicación de estudios de dinámica molecular. Para películas delgadas de  $TiO_2$  anatasa irradiadas con  $ArH^+$  y utilizando simulaciones de Monte-Carlo, Stiller et al. (2016) estimaron para el ión  $ArH^+$  un valor de  $E_d$  de 60.2 eV y un recorrido libre medio  $\lambda_1$  de 2.41 cm antes de que ocurra el proceso de recombinación. Por otra parte,  $E_d$  en el ZnO ha sido estimado alrededor de 57 eV (Meese y Locker, 1972).

**Referencias Bibliográficas**

Ackland, K., & Coey, J. M. D. (2018). Room temperature magnetism in CeO<sub>2</sub> —A review. *Physics Reports*, 746, 1–39. doi:10.1016/j.physrep.2018.04.002

Adeagbo, W. A., Fischer, G., Ernst, A., & Hergert, W. (2010). *Magnetic effects of defect pair formation in ZnO*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(43), 436002. doi:10.1088/0953-8984/22/43/436002.

Berger, T., M. Sterrer, O. Diwald et al., “Light-induced charge separation in anatase TiO<sub>2</sub> particles,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 13, pp. 6061–6068, 2005.

Bogaerts, A., & Gijbels, R. (2002). Hybrid Monte Carlo—fluid modeling network for an argon/hydrogen direct current glow discharge. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(6), 1071–1099. doi:10.1016/s0584-8547(02)00047-2.

Boonchun, A., Reunchan, P., & Umezawa, N. (2016). Energetics of native defects in anatase TiO<sub>2</sub>: a hybrid density functional study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(43), 30040–30046. doi:10.1039/c6cp05798e.

Bromiley, G. D., & Shiryayev, A. A. (2006). Neutron irradiation and post-irradiation annealing of rutile (TiO<sub>2</sub>-x): effect on hydrogen incorporation and optical absorption. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(6), 426–434. doi:10.1007/s00269-006-0087-9.

C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 16(9):555–597, 2005.

Chanier, T., Opahle, I., Sargolzaei, M., Hayn, R., & Lannoo, M. (2008). Magnetic State around Cation Vacancies in II–VI Semiconductors. *Physical Review Letters*, 100(2). doi:10.1103/physrevlett.100.026405.

Clark, S. J., Robertson, J., Lany, S., & Zunger, A. (2010). *Intrinsic defects in ZnO calculated by screened exchange and hybrid density functionals*. *Physical Review B*, 81(11). doi:10.1103/physrevb.81.115311.

Coey, J. (2006). Dilute magnetic oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10(2), 83–92. doi:10.1016/j.cossms.2006.12.002.

Coey, M., Ackland, K., Venkatesan, M., & Sen, S. (2016). Collective magnetic response of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nature Physics*, 12(7), 694–699. doi:10.1038/nphys3676

Coey, J. M. D., Mlack, J. T., Venkatesan, M., & Stamenov, P. (2010). Magnetization Process in Dilute Magnetic Oxides. *IEEE Transactions on Magnetics*, 46(6), 2501–2503. doi:10.1109/tmag.2010.2041910

Coey, J. M. D., Venkatesan, M., Fitzgerald, C. B., Dorneles, L. S., Stamenov, P., & Lunney, J. G. (2005). Anisotropy of the magnetization of a dilute magnetic oxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290-291, 1405–1407. doi:10.1016/j.jmmm.2004.11.450.

Coey, J. M. D., Venkatesan, M., & Xu, H. (2013). Introduction to Magnetic Oxides. *Functional Metal Oxides*, 1–49. doi:10.1002/9783527654864.ch1

Coey, J. M. D., Wongsaprom, K., Alaria, J., & Venkatesan, M. (2008). Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(13), 134012. doi:10.1088/0022-3727/41/13/134012.

David Esquinazi, P., Hergert, W., Stiller, M., Botsch, L., Ohldag, H., Spemann, D., ... Ben Hamed, H. (2019). *Defect Induced Magnetism in Non-Magnetic Oxides: Basic Principles, Experimental Evidence and Possible Devices with ZnO and TiO<sub>2</sub>*. *Physica Status Solidi (b)*. doi:10.1002/pssb.201900623.

Diebold, U. (2003). *The surface science of titanium dioxide*. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 53–229. doi:10.1016/s0167-5729(02)00100-0.

Dohshi, S., Anpo, M., Okuda, S., & Kojima, T. (2005). Effect of  $\gamma$ -ray Irradiation on the Wettability of TiO<sub>2</sub> Single Crystals. *Topics in Catalysis*, 35(3-4), 327–330. doi:10.1007/s11244-005-3841-1.

Duhalde, S.; Vignolo, M. F.; Golmar, F.; Chilotte, C.; Torres, C. E.; Errico, L. A.; Cabrera, A. F.; Rentería, M.; Sánchez, F. H.; Weissmann, M. Appearance of room-temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO<sub>2-δ</sub> films. *Phys. Rev. B*. 2005, 72, No. 161313.

Elfimov, I. S., Yunoki, S., G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, 216403.

Esquinazi, P.; Hergert, W.; Spemann, D.; Setzer, A.; Ernst, A. Defect-induced magnetism in solids. *IEEE Trans. Magn.* 2013, 49, 4668-4674.

Fischer, G., Sanchez, N., Adeagbo, W., Lüders, M., Szotek, Z., Temmerman, W. M., ... Muñoz, M. C. (2011). *Room-temperature p-induced surface ferromagnetism: First-principles study. Physical Review B, 84(20)*. doi:10.1103/physrevb.84.205306.

Fridman, Alexander A. *Plasma chemistry*. Cambridge: Cambridge UP, (2008).

G. Lu, A. Linsebigler, and J. T. Yates, "Ti<sup>3+</sup> defect sites on TiO<sub>2</sub>(110): production and chemical detection of active sites," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 45, pp. 11733–11738, 1994.

Galli, G., Hamrita, H., Jammes, C., Kirkpatrick, M. J., Odic, E., Dessante, P., & Molinie, P. (2019). Paschen's Law in Extreme Pressure and Temperature Conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1–7. doi:10.1109/tps.2019.2896352.

Hagemark, K. I., Defect structure of Zn-doped ZnO. *J. Solid State Chem.*, 1976, 16, 293–299.

Han, J., Mantas, P. Q., & Senos, A. M. R. (2002). *Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO. Journal of the European Ceramic Society, 22(1)*, 49–59. doi:10.1016/s0955-2219(01)00241-2.

Han, R., Yang, H., Wang, D., Du, X., & Yan, Y. (2015). First-principles study of magnetic properties of stoichiometric and O deficient low-index surfaces of rutile SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 197–204 doi:10.1016/j.jmmm.2014.08.046.

Haug, H. (2010) Hydrogen-related defects in hydrothermally grown ZnO studied by Fourier transform infrared spectroscopy. Master Thesis, Masteroppgave, University of Oslo. <https://www.duo.uio.no/bitstream/handle/10852/10962/1/Masteroppgave-Halvard-Haug.pdf>.

Herng, T. S., Qi, D.-C., Berlijn, T., Yi, J. B., Yang, K. S., Dai, Y., ... Rusydi, A. (2010). *Room-Temperature Ferromagnetism of Cu-Doped ZnO Films Probed by Soft X-Ray Magnetic Circular Dichroism*. *Physical Review Letters*, *105*(20). doi:10.1103/physrevlett.105.207201.

Hong, N. H., Sakai, J., Poirot, N., & Brizé, V. (2006). Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. *Physical Review B*, *73*(13). doi:10.1103/physrevb.73.132404.

Hong, N. H.; Sakai, J.; Brize, V. (2007). Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films. *J. Phys. Condens. Matter*, *19*, 036219.

Hou, Q., Li, W., Li, C., Jia, X., & Zhao, C. (2018). Effects of carbon doping and vacancy defect on the magnetism of anatase TiO<sub>2</sub>. *Physics Letters A*. doi:10.1016/j.physleta.2018.10.028.

Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2007). *Native point defects in ZnO*. *Physical Review B*, *76*(16). doi:10.1103/physrevb.76.165202, 132, 149.

Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2009). *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. *Reports on Progress in Physics*, *72*(12), 126501. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501.

Janotti, A.; Van De Walle, C. G. Hydrogen multicentre bonds. *Nat. Mater.* 2007, *6*, 44-47.

Jokela, S. J., & McCluskey, M. D. (2010). *Structure and stability of N-H complexes in single-crystal ZnO*. *Journal of Applied Physics*, *107*(11), 113536. doi:10.1063/1.3443457.

Jokela, S. J.; McCluskey, M. D. Structure and stability of O-H donors in ZnO from high-pressure and infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B*. 2005, *72*, No. 113201.

Jun, J., Dhayal, M., Shin, J.-H., Kim, J.-C., & Getoff, N. (2006). Surface properties and photoactivity of TiO<sub>2</sub> treated with electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(5), 583–589. doi:10.1016/j.radphyschem.2005.10.015.

Khalid, M., & Esquinazi, P. (2012). *Hydrogen-induced ferromagnetism in ZnO single crystals investigated by magnetotransport*. *Physical Review B*, 85(13). doi:10.1103/physrevb.85.134424.

Khalid, M., & Esquinazi, P. (2012). Hydrogen-induced ferromagnetism in ZnO single crystals investigated by magnetotransport. *Physical Review B*, 85(13). doi:10.1103/physrevb.85.134424.

Khalid, M., Esquinazi, P., Spemann, D., Anwand, W., & Brauer, G. (2011). Hydrogen-mediated ferromagnetism in ZnO single crystals. *New Journal of Physics*, 13(6), 063017. doi:10.1088/1367-2630/13/6/063017.

Khalid, M.; Esquinazi, P.; Spemann, D.; Anwand, W.; Brauer, G. Hydrogen-mediated ferromagnetism in ZnO single crystals. *New J. Phys.* 2011, 13, No. 063017.

Kim, D.; Yang, J. H.; Hong, J. Ferromagnetism induced by Zn vacancy defect and lattice distortion in ZnO. *J. Appl. Phys.* 2009, 106, No. 013908.

Kittilstved, K. R.; Norberg, N. S.; Gamelin, D. R. Chemical manipulation of high-TC ferromagnetism in ZnO diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 1-4.

Kohan, A.; Ceder, G.; Morgan, D.; Van De Walle, C. G. First principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* 2000, 61, 15019-15027.

Koohpayeh, S. M., Williams, A. J., Abell, J. S., Lim, J., & Blackburn, E. (2010). Cr-doped TiO<sub>2</sub> (rutile): Ferromagnetism in bulk form? *Journal of Applied Physics*, 108(7), 073919. doi:10.1063/1.3490997.

Kröger, F. A., *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Vol. 2. North-Holland, Amsterdam, 1974 pp. 743–752.

Le Mercier, T., J.-M. Mariot, P. Parent, M.-F. Fontaine, C. F. Hague, and M. Quarton, "Formation of Ti<sup>3+</sup> ions at the surface of laser-irradiated rutile," *Applied Surface Science*, vol. 86, no. 1–4, pp. 382–386, 1995.

Li, T., Ong, C. S., Heng, T. S., Yi, J. B., Bao, N. N., Xue, J. M., ... Ding, J. (2011). *Surface ferromagnetism in hydrogenated-ZnO film*. *Applied Physics Letters*, 98(15), 152505. doi:10.1063/1.3581046.

Li, Y., X. Li, J. Li, and J. Yin, "TiO<sub>2</sub>-coated active carbon composites with increased photocatalytic activity prepared by a properly controlled sol-gel method," *Materials Letters*, vol. 59, no. 21, pp. 2659–2663, 2005.

Liang-Bin Xiong, Jia-Lin Li, Bo Yang, and Ying Yu *Journal of Nanomaterials*, Ti<sup>3+</sup> in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application, Volume 2012, Article ID 831524, 13 pages doi:10.1155/2012/831524.

Liu, E. Z.; Jiang, J. Z. Magnetism of O-terminated ZnO(0001) with adsorbates. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 16116-16120.

Liu, H., Ma, H. ., Li, X. ., Li, W. ., Wu, M., & Bao, X. . (2003). The enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment. *Chemosphere*, 50(1), 39–46. doi:10.1016/s0045-6535(02)00486-1.

Lorite, I., Straube, B., Ohldag, H., Kumar, P., Villafuerte, M., Esquinazi, P., ... Hergert, W. (2015a). *Advances in methods to obtain and characterise room temperature magnetic ZnO*. *Applied Physics Letters*, 106(8), 082406. doi:10.1063/1.4913763.

Lorite, I., Zandalazini, C., Esquinazi, P., Spemann, D., Friedländer, S., Pöpl, A., ... Hoffmann, M. (2015). *Study of the negative magneto-resistance of single proton-implanted lithium-doped ZnO microwires*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(25), 256002. doi:10.1088/0953-8984/27/25/256002.

Lyons, J. L., Varley, J. B., Steiauf, D., Janotti, A., & Van de Walle, C. G. (2017). *First-principles characterization of native-defect-related optical transitions in ZnO*. *Journal of Applied Physics*, *122*(3), 035704. doi:10.1063/1.4992128.

Malashevich, A., Jain, M., & Louie, S. G. (2014). First-principles DFT+GW study of oxygen vacancies in rutileTiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, *89*(7). doi:10.1103/physrevb.89.075205.

Markus Stiller et al. "Titanium 3d ferromagnetism with perpendicular anisotropy in defective anatase", *PHYSICAL REVIEW B* 101, 014412 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.014412.

McCluskey, M. D., & Jokela, S. J. (2009). *Defects in ZnO*. *Journal of Applied Physics*, *106*(7), 071101. doi:10.1063/1.3216464.

Meese, J., & Locker, D. . (1972). Oxygen displacement energy in ZnO. *Solid State Communications*, *11*(11), 1547–1550. doi:10.1016/0038-1098(72)90517-0.

Meulenbroeks, R. F. G., Engeln, R. A. H., Beurskens, M. N. A., Paffen, R. M. J., Sanden, M. C. M. van de, Mullen, J. A. M. van der, & Schram, D. C. (1995). The argon-hydrogen expanding plasma: model and experiments. *Plasma Sources Science and Technology*, *4*(1), 74–85. doi:10.1088/0963-0252/4/1/008.

Mickovic, Z. (2010) Study of Diluted Magnetic Semiconductors the Case of Transition Metal Doped ZnO, THÈSE PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, SUISSE. DOI: [10.5075/epfl-thesis-4728](https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4728).

Mo, L. Bin; Bai, Y.; Xiang, Q. Y.; Li, Q.; Wang, J. O.; Ibrahim, K.; Cao, J. L. (2019). Band Gap Engineering of TiO<sub>2</sub> through Hydrogenation. *Appl. Phys. Lett.* 2014, *105*, 1–5. *J. Phys. Chem. C*, *123*, 19851-19861.

Mo, L.-B., Wang, Y., Bai, Y., Xiang, Q.-Y., Li, Q., Yao, W.-Q., ... Cao, J.-L. (2015). Hydrogen impurity Defects in Rutile TiO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*, *5*(1). doi: 10.1038/srep17634.

Moreno, B., Carballo, M., Jurado, J. R., and E. Chinarro, (2009) *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, *48*, 321–328.

Morgade, C. I. N. (2015). Estudio de las propiedades del TiO<sub>2</sub> modificado como soporte de reacciones catalíticas. Tesis de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Morgan, B. J., & Watson, G. W. (2009). Polaronic trapping of electrons and holes by native defects in anataseTiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 80(23). doi:10.1103/physrevb.80.233102.

Morgan, B. J., & Watson, G. W. (2010). Intrinsic n-type Defect Formation in TiO<sub>2</sub>: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(5), 2321–2328. doi:10.1021/jp9088047.

Moukachi, O.; Benyoussef, A.; Kenz, A. E.; Saidi, E. H.; Hlil, E. K. (2009). High- Tc ferromagnetism in p-type ZnO diluted magnetic semiconductors. *Phys. A*. 388, 3433-3441.

N. Bityurin, A. I. Kuznetsov, and A. Kanaev, "Kinetics of UVinduceddarkening of titanium-oxide gels," *Applied Surface Science*, vol. 248, no. 1–4, pp. 86–90, 2005.

Nahm, H. H.; Park, C. H.; Kim, Y. S. (2014). Bistability of hydrogen in ZnO: Origin of doping limit and persistent photoconductivity. *Sci. Rep.*, 4, No. 4124.

Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, and K. Takeuchi, (2000). "Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal," *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 161, no. 1-2, pp. 205–212.

Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C. L. Bianchi, R. Psaro, V. Dal Santo. (2012). *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 7600 dx.doi.org/10.1021/ja3012676.

Nechiyil, D., Muruganathan, M., Mizuta, H., & Ramaprabhu, S. (2017). Theoretical Insights into the Experimental Observation of Stable p-Type Conductivity and Ferromagnetic Ordering in Vacuum-Hydrogenated TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(26), 14359–14366. doi:10.1021/acs.jpcc.7b04397.

Oba, F.; Choi, M.; Togo, A.; Tanaka, I. (2011). Point defects in ZnO: an approach from first principles. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12, No. 034302.

Osorio-Guillén, J., Lany, S., Barabash, S. V., & Zunger, A. (2006). Magnetism without Magnetic Ions: Percolation, Exchange, and Formation Energies of Magnetism-Promoting Intrinsic Defects in CaO. *Physical Review Letters*, 96(10). doi:10.1103/physrevlett.96.107203

Park, J. K.; Kwon, H. J.; Lee, C. E. (2016). NMR Observation of Mobile Protons in Proton-Implanted ZnO Nanorods. *Sci. Rep.* 6, No. 1298.

Peng, C.; Liang, Y.; Wang, K.; Zhang, Y.; Zhao, G.; Wang, Y. (2012). Possible origin of ferromagnetism in an undoped ZnO  $d^0$  semiconductor. *J. Phys. Chem. C*, 116, 9709-9715.

Prakash, J., Tripathi, A., Pivin, J. C., Tripathi, J., Chawla, A. K., Chandra, R., ... Avasthi, D. K. (2012). Study on synthesis of magnetic nanocomposite (Ni-Teflon) by swift heavy ion beam mixing. *Adv. Mater. Lett.*, 2(1), 71-75. doi:10.5185/amlett.2010.12187

Prakash, J., Tripathi, A., Rigato, V., Pivin, J. C., Tripathi, J., Chae, K. H., ... Avasthi, D. K. (2011). Synthesis of Au nanoparticles at the surface and embedded in carbonaceous matrix by 150 keV Ar ion irradiation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(12), 125302. doi:10.1088/0022-3727/44/12/125302

Qi, B., Ólafsson, S., & Gíslason, H. P. (2017). *Vacancy defect-induced  $d^0$  ferromagnetism in undoped ZnO nanostructures: Controversial origin and challenges*. *Progress in Materials Science*, 90, 45–74. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.002.

R. F. Howe and M. Gratzel, "EPR study of hydrated anatase under UV irradiation," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 14, pp. 3906–3909, 1987.

Radovanovic, P. V.; Gamelin, D. R. (2003). High-temperature ferromagnetism in  $Ni^{2+}$ -doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 91, No. 157202.

Robinson, M., Marks, N. A., & Lumpkin, G. R. (2014). Structural dependence of threshold displacement energies in rutile, anatase and brookite  $TiO_2$ . *Materials Chemistry and Physics*, 147(1-2), 311–318. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.05.006.

Robinson, M., Marks, N. A., Whittle, K. R., & Lumpkin, G. R. (2012). Systematic calculation of threshold displacement energies: Case study in rutile. *Physical Review B*, 85(10). doi:10.1103/physrevb.85.104105

S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner. Recent progress in processing and properties of zno. *Progress in Materials Science*, 50(3):293–340, 2005.

Salari, M., Kostantinov, K., and Liu, H. K. (2011). Enhancement of the capacitance in TiO<sub>2</sub> nanotubes through controlled introduction of oxygen vacancies. *Journal of Materials Chemistry*, 21(13), 5128. Doi: 10.1039/c0jm04085a.

Sanchez, N.; Gallego, S.; Cerdá, J.; Muñoz, M. C. (2010). Tuning surface metallicity and ferromagnetism by hydrogen adsorption at the polar ZnO(0001) surface. *Phys. Rev. B.*, 81, No. 115301.

Shao, B., He, Y., Feng, M., Lu, Y., & Zuo, X. (2014). Unexpected magnetic anisotropy induced by oxygen vacancy in anatase TiO<sub>2</sub>: A first-principles study. *Journal of Applied Physics*, 115(17), 17A915. doi:10.1063/1.4864142.

Shi, G. A.; Stavola, M.; Pearton, S. J.; Thieme, M.; Lavrov, E. V.; Weber, J. (2005). Hydrogen local modes and shallow donors in ZnO. *Phys. Rev. B*, 72, No. 195211.

Shi, L.-B., & Wang, Y. P. (2016). A study on native defects and magnetic properties in undoped rutile TiO<sub>2</sub> using LDA and LDA+U O p + U Ti d methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 405, 1–8. doi:10.1016/j.jmmm.2015.12.045.

Singh, S. B.; Wang, Y.-F.; Shao, Y.-C.; Lai, H.-Y.; Hsieh, S.-H.; Limaye, M. V.; Chuang, C.-H.; Hsueh, H.-C.; Wang, H.; Chiou, J.-W.; et al. (2014). Observation of the origin of d<sup>0</sup> magnetism in ZnO nanostructures using X-ray-based microscopic and spectroscopic techniques. *Nanoscale*, 6, 9166.

Singhal, R. K., Kumar, S., Kumari, P., Xing, Y. T., & Saitovitch, E. (2011). Evidence of defect-induced ferromagnetism and its “switch” action in pristine bulk TiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 98(9), 092510. doi:10.1063/1.3562328.

Soack Dae Yoon, Yajie Chen, Aria Yang, Trevor L Goodrich, Xu Zuo, Dario A Arena, Katherine Ziemer, Carmine Vittoria and Vincent G Harris, (2008). “Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase TiO<sub>2</sub>- $\delta$  films”, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) L355–L361 doi:10.1088/0953-8984/18/27/L01

Sukker, M. H. and Tuller, H. L., Defect equilibria in ZnO varistor materials. In *Advances in Ceramics, Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics*, ed. M. F. Yan and A. H. Heuer, American Ceramic Society, OH, 1983, pp. 71–90. 13.

Ting Xia, Chi Zhang, Nathan A. Oyler, and Xiaobo Chen, “Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanocrystals: A Novel Microwave Absorbing Material”, *Adv. Mater.* 2013, 25, 6905–6910, DOI: 10.1002/adma.201303088a.

U. Diebold, J. Lehman, T. Mahmoud et al., “Intrinsic defects on a TiO<sub>2</sub>(110) (1 × 1) surface and their reaction with oxygen: a scanning tunneling microscopy study,” *Surface Science*, vol. 411, no. 1-2, pp. 137–153, 1998.

U. Ozgür, Ya I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):041301–103, 2005.

Van de Walle, C. G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 1012-1015.

Verma, A., Srivastav, A., Sharma, D., Banerjee, A., Sharma, S., Satsangi, V. R., ... Dass, S. (2016). A study on the effect of low energy ion beam irradiation on Au/TiO<sub>2</sub> system for its application in photoelectrochemical splitting of water. *Nuclear Instruments and Methods in*

Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 379, 255–261. doi:10.1016/j.nimb.2016.04.006

Wang, D.; Chen, Z. Q.; Wang, D. D.; Qi, N.; Gong, J.; Cao, C. Y.; Tang, Z. Positron annihilation study of the interfacial defects in ZnO nanocrystals: Correlation with ferromagnetism. *J. Appl. Phys.* 2010, 107, No. 023524.

Wang, J. B.; Huang, G. J.; Zhong, X. L.; Sun, L. Z.; Zhou, Y. C.; Liu, E. H. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, No. 252502.

Wang, Y. F.; Shao, Y. C.; Hsieh, S. H.; Chang, Y. K.; Yeh, P. H.; Hsueh, H. C.; Chiou, J. W.; Wang, H. T.; Ray, S. C.; Tsai, H. M.; et al. Origin of magnetic properties in carbon implanted ZnO nanowires. *Sci. Rep.* 2018, 8, No. 7758.

Wardle, M. G., Goss, J. P., & Briddon, P. R. (2005). *Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO. Physical Review B*, 72(15). doi:10.1103/physrevb.72.155108.

Wardle, M. G.; Goss, J. P.; Briddon, P. R. First-principles study of the diffusion of hydrogen in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, No. 205504.

Watt, F., Bettioli, A. A., Van Kan, J. A., Teo, E. J., & Breese, M. B. H. (2005). Ion Beam Lithography and Nanofabrication: A Review. *International Journal of Nanoscience*, 04(03), 269–286. doi:10.1142/s0219581x05003139

Wu, K. Y.; Fang, Q. Q.; Wang, W. N.; Zhou, C.; Huang, W. J.; Li, J. G.; Lv, Q. R.; Liu, Y. M.; Zhang, Q. P.; Zhang, H. M. Influence of nitrogen on the defects and magnetism of ZnO:N thin films. *J. Appl. Phys.* 2010, 108, No. 063530.

Xiaohui Wei, Ralph Skomski, B. Balamurugan, Z. G. Sun, Stephen Ducharme, and D. J. Sellmyer, "Magnetism of TiO and TiO<sub>2</sub> nanoclusters", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 105, 07C517 (2009), 10.1063/1.3074509.

Xu, X.; Xu, C.; Lin, Y.; Li, J.; Hu, J. Comparison on photoluminescence and magnetism between two kinds of undoped ZnO nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 24549-24553.

Xue, X.; Liu, L.; Wang, Z.; Wu, Y. Room-temperature ferromagnetism in hydrogenated ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2014, 115, No. 033902.

Yan, X.; Tian, L.; Tan, X.; Zhou, M.; Liu, L.; Chen, X. Modifying oxide nanomaterials properties by hydrogenation. *MRS Commun.* 2016, 6, 192-203.

Yong Yan, Moyan Han, Alexander Konkin, Tristan Koppe, Dong Wang, Teresa Andreu, Ge Chen, Ulrich Vetter, Joan Ramon Morante and Peter Schaaf "Slightly hydrogenated TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic performance", *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 12708–12716.

Yoon, S. D., Chen, Y., Yang, A., Goodrich, T. L., Zuo, X., Arena, D. A., ... Harris, V. G. (2006). Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase TiO<sub>2</sub>- $\delta$  films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(27), L355–L361. doi:10.1088/0953-8984/18/27/101

You, H.; Yang, J.; Zhu, J. Y.; Xu, W. F.; Tang, X. D. Oxygen interstitials enhanced room temperature ferromagnetism in undoped zinc oxide. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 4455-4459.

Young Mok Cho, Woong Kil Choo, Hyojin Kim, Dojin Kim, and YoungEon Ihm. Effects of rapid thermal annealing on the ferromagnetic properties of sputtered Zn<sub>(1-x)</sub>(Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>x</sub>O thin films. *Applied Physics Letters*, 80(18):3358–3360, 2002.

Zarhri, Z., Houmad, M., Ziat, Y., El Rhazouani, O., Slassi, A., Benyoussef, A., & El Kenz, A. (2016). Ab-initio study of magnetism behavior in TiO<sub>2</sub> semiconductor with structural defects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406, 212–216. doi:10.1016/j.jmmm.2016.01.029.

Zhang, X.; Zhang, W.; Zhang, X.; Xu, X.; Meng, F.; Tang, C. C. Defects Induced Room Temperature Ferromagnetism in ZnO Thin Films. *Adv. Condens. Matter Phys.* 2014, 2014, 1-6.

Zheng, Y., X. X. Wu, L. He, and W. C. Zheng, "EPR parameters and defect structures of the off-center  $Ti^{3+}$  ion on the  $Sr^{2+}$  site in neutron-irradiated  $SrTiO_3$  crystal," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, no. 9, pp. 1652–1655, 2007.

Zhou, S., Čížmár, E., Potzger, K., Krause, M., Talut, G., Helm, M., ... Schmidt, H. (2009). Origin of magnetic moments in defective  $TiO_2$  single crystals. *Physical Review B*, 79(11). doi:10.1103/physrevb.79.113201.

Zhu, M., Zhang, Z., Zhong, M., Tariq, M., Li, Y., Li, W., ... Li, Y. (2017). Oxygen vacancy induced ferromagnetism in Cu-doped ZnO. *Ceramics International*, 43(3), 3166–3170. doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.137

Zunger, A., Lany, S., & Raebiger, H. (2010). *The quest for dilute ferromagnetism in semiconductors: Guides and misguides by theory. Physics*, 3. doi:10.1103/physics.3.53.

## CAPÍTULO 2

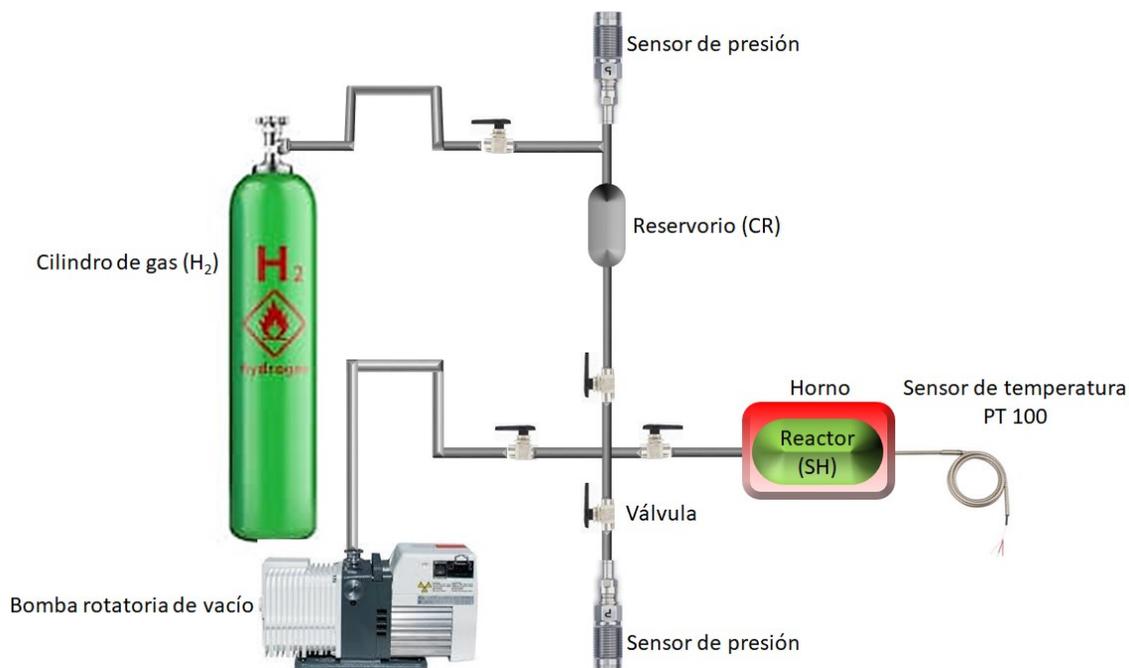
### 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES, TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y CÁLCULOS TEÓRICOS.

En este capítulo se describe el método experimental de hidrogenación a alta presión empleado para la obtención de las muestras estudiadas y se exponen sucintamente los fundamentos básicos de cada técnica de caracterización utilizada. Por la relevancia en esta tesis, el **Capítulo 3** se dedica íntegramente a describir el desarrollo de la Cámara de Implantación de Iones livianos a Baja Energía, las condiciones experimentales para dichos experimentos y la metodología de obtención de los sistemas irradiados.

#### 2.1. HIDROGENACIÓN A ALTA PRESIÓN DE POLVOS DE ZnO y TiO<sub>2</sub>.

En la introducción mencionamos algunas de las técnicas experimentales empleadas para generar defectos estructurales. En este apartado nos referiremos explícitamente a la hidrogenación a alta presión utilizando un aparato tipo Sievert.

Un aparato de sorción volumétrica de gas (también conocido como aparato de Sievert) consiste en un colector de gas con una serie de tuberías y válvulas que unen el volumen del portamuestra (SH) con el volumen calibrado de un depósito de gas (CR) (Policicchio, A. et al., 2013). El aparato es monitoreado por transductores de presión y temperatura. En la técnica Sievert, **figura 2.1**, un volumen de referencia se llena de gas a una presión medida y luego se abre a la cámara de muestra, la absorción de gas por la muestra se calcula a partir del cambio en la presión de gas en el sistema.



**Figura 2. 1:** Esquema del equipo Sievert empleado para la hidrogenación a alta presión.

Los reactivos empleados fueron polvos submicrométricos de ZnO (CERAC 99.999 %) y TiO<sub>2</sub> (AlfaAesar 99.998 %). Para los procesos de hidrogenación y con fines de dopaje se utilizó hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) de alta pureza (99,99%, Praxair).

Los polvos se pesaron y se usaron sin tratamientos de deshidratación. Para los tratamientos de polvos de ZnO/TiO<sub>2</sub> en vacío o H<sub>2</sub> se tomaron muestras de 100 mg de material. Posteriormente, el polvo fue colocado dentro de un cilindro de acero inoxidable (portamuestra) con capacidad aproximada de 0.6 cm<sup>3</sup>. Sendos tapones de lana de cuarzo fueron colocados en los extremos del cilindro para evitar el derrame del polvo, servir de filtro y permitir el paso del hidrógeno gaseoso. El cilindro portamuestra fue insertado en un reactor que a su vez se colocó dentro de un horno cilíndrico para garantizar la homogeneidad de la temperatura durante los experimentos. La temperatura fue medida empleando una termocupla PT100 puesta en contacto con uno de los bordes del reactor cercano al cilindro

contenedor de la muestra. La presión dentro del reactor fue registrada mediante un sensor diferencial (Biasetti, A., 2018).

Previo a las hidrogenaciones o tratamientos en vacío, la instalación experimental se evacuó hasta 0.353 atm durante 30 minutos para garantizar la limpieza del sistema. En el caso de los tratamientos en H<sub>2</sub> se realizaron purgas del sistema conocidos como ciclos de lavado. El objetivo era garantizar una atmósfera remanente de H<sub>2</sub>. Cada ciclo contaba con dos etapas: en la primera se abrían todas las válvulas para hacer vacío y extraer el aire; en la segunda, se cerraba la válvula de evacuación hacia la bomba de vacío, se abría la válvula de ingreso de gas hasta llenar todo el sistema experimental. La presión de gas era monitoreada por sensores de alta presión. Posteriormente se cerraba la válvula de acceso de gas, se evacuaba el sistema y comenzaba un nuevo ciclo. Como norma fueron empleados 10 ciclos de lavado en cada experiencia.

Fijadas las atmósferas de tratamiento (vacío o H<sub>2</sub>) se aumentó la temperatura desde ambiente hasta alcanzar 773 K a razón de 10 K/min. Posteriormente, los experimentos fueron realizados isotérmicamente (e isobáricamente, según experimento) a 773 K durante tiempos diferentes. Finalizado el proceso de tratamiento las muestras se enfriaron *in situ* hasta temperatura ambiente (TA). Los polvos tratados fueron almacenados en contenedores Eppendorf y se sellaron para evitar la contaminación ambiental.

En esta tesis se estudiaron once muestras divididas en dos conjuntos según el óxido tratado. En la **tabla 2.1.** se presenta la denominación de cada muestra y se resumen las condiciones de cada experimento. Los nomencladores U (sin tratar); H2/H10 (hidrogenación por 2 o 10 horas); P20/P40 (presión 20 o 40 atmósferas); TV2/TV10 (tratamiento en vacío por 2 o 10 horas) y A2 (tratamiento en aire) hacen alusión a las condiciones experimentales de cada muestra.

Las muestras tratadas en vacío sirvieron como punto de partida para comprobar las hipótesis sobre el origen de las propiedades magnéticas inducidas en nuestros materiales. Tomando en consideración nuestro objetivo principal, aclaramos que empleamos las espectroscopías EDAX

y XPS para detectar impurezas magnéticas que generasen falsos positivos en la respuesta de nuestros materiales. No se detectaron impurezas magnéticas dentro de los límites de detección de estas técnicas.

**Tabla 2.1.** Condiciones experimentales para los procesos de hidrogenación, tratamientos térmicos en vacío y aire<sup>1</sup>.

	MUESTRA	TEMPERATURA (K)	PRESIÓN (atm)	TIEMPO (h)
	<b>HIDROGENACIÓN</b>			
Ó	U-ZnO	-	-	-
X	ZnO-H2-P20	773	20	2
I	ZnO-H10-P20	773	20	10
D	<b>TRATAMIENTO TÉRMICO EN VACÍO</b>			
O	ZnO-TV2	773	0.353	2
D	ZnO-TV10	773	0.353	10
E	<b>TRATAMIENTO TÉRMICO EN AIRE</b>			
Z	ZnO-H10-P20-A2	773	1	2
I	ZnO-TV10-A2	773	1	2
N				
C				
	<b>HIDROGENACIÓN</b>			
Ó	U-TiO <sub>2</sub>	-	-	-
X	TiO <sub>2</sub> -H2-P20	773	20	2
I	TiO <sub>2</sub> -H2-P40	773	40	2
D	TiO <sub>2</sub> -H10-P20	773	20	10
O	<b>TRATAMIENTO TÉRMICO EN VACÍO</b>			
D				
E				
T				
I				
T	TiO <sub>2</sub> -TV2	773	0.358	2
A				
N				
I				
O				

<sup>1</sup> Aplica solamente para muestra de ZnO.

## 2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las muestras estudiadas fueron medidas en configuración de Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO perteneciente al LANADI<sup>2</sup> y equipado con una fuente de cobre (Cu) para generar rayos X. La radiación empleada correspondió al doblete  $Cu_{K_{\alpha_1, \alpha_2}}$  con longitudes de onda  $\lambda_1 = 1.540598 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2 = 1.5444260 \text{ \AA}$ , respectivamente. Los datos experimentales fueron procesados empleando el Método de Rietveld (Rietveld, 1967) integrado en el Paquete FullProf (Rodríguez-Carvajal, 2001).

## 2.3. MICROSCOPIA

### 2.3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para la caracterización morfológica en nuestros experimentos empleamos un Microscopio Ambiental de Barrido por Electrones<sup>3</sup> equipado con una sonda con capacidad analítica para rayos X (ESEM y EDAX, por sus siglas en inglés). El detector EDAX permite obtener imágenes de rayos X y además espectros de composición química elemental. Estos análisis proveen en forma simultánea información cualitativa y semicuantitativa de la zona en que se encuentran determinados elementos (Kang, Echarri y Llorente, 2013).

### 2.3.2 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Las mediciones de AFM<sup>4</sup> se realizaron en modo de semicontacto empleando un equipo AFM-NT-MDT-SMENA solver pro con electroimán de 0.35 T. Para el análisis de las medidas se usó el software intrínseco del equipo: *NT-MDT Image Analysis*. La sustracción de fondos se realizó

---

<sup>2</sup> LANADI, Laboratorio Nacional de Difracción perteneciente al Instituto de Física de La Plata (IFLP).

<sup>3</sup> Microscopio Ambiental de Barrido por Electrones (ESEM), FEI Quanta 200 equipado con una sonda EDAX SDD Apollo 40 e instalado en el Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física "Ing. Gregorio Cusminsky (LIMF), Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, UNLP.

<sup>4</sup> Laboratorio de Fuerza Atómica y Magnética del IFLP.

según el tipo de imagen. En las imágenes que no contenían escalones se realizó un ajuste plano unidimensional y se sustrajo una polinomial ajustada de segundo orden cuando la amplitud de barrido fue de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ . En las imágenes con escalones se seleccionó el área del escalón más bajo, se ajustó una superficie de segundo orden y se sustrajo al área completa de la imagen.

## 2.4. ESPECTROSCOPIA

### 2.4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman fueron medidos a temperatura ambiente empleando un espectrómetro Horiba-Jobin-Yvon T64000<sup>5</sup> provisto de un detector CCD (Charge Coupled Device) criogénico y un microscopio confocal. Como fuente de excitación se empleó un láser de argón multilínea de 514.5 nm de longitud de onda y 500 mW de potencia. Los números de ondas se calibraron empleando la banda de 521  $\text{cm}^{-1}$  del silicio cristalino.

### 2.4.2. ESPECTROMETRÍA UV-VISIBLE-NIR

Las mediciones de reflectancia difusa fueron realizadas en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600<sup>6</sup> que tiene acoplada una esfera integradora IRS 2600 Plus. Durante las mediciones de DRS y se empleó Sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) como estándar de referencia y soporte de las muestras.

La determinación del gap óptico de un material,  $E_g$ , a partir de un espectro de reflectancia difusa es muy sensible del método de determinación usado. El modo más común es realizar una extrapolación hasta cero de la parte lineal de la curva  $(F(R) * h\nu)^2$  vs  $h\nu$ . Debido a la

---

<sup>5</sup> Espectrómetro Raman Horiba-Jobin-Yvon T64000 perteneciente al Centro de Química Inorgánica Dr. Pedro J. Aymonino, CEQUINOR (UNLP-CONICET).

<sup>6</sup> Equipo perteneciente al Laboratorio 135 de Espectroscopía UV-Vis del Instituto de Física de La Plata (IFLP)-CONICET.

gran dispersión en los valores de  $E_g$  que se pueden obtener de la literatura citada para ZnO y TiO<sub>2</sub> decidimos seguir la metodología propuesta por Nowak, Kauch y Szperlich (2009) donde  $E_g$  se obtiene a partir del máximo de la derivada numérica de  $(F(R) * h\nu)^2$  vs  $h\nu$ . Hacemos la salvedad de que  $E_g$  se obtuvo después de ajustar el máximo de la primera derivada mediante una función gaussiana. De esta manera consideramos que se reduce el error cometido en la determinación de  $E_g$ .

#### 2.4.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

Las mediciones de XPS fueron realizadas en un espectrómetro modelo SPECS<sup>7</sup> que cuenta con un detector de cinco canales, un analizador PHOIBOS 100. Como fuente de excitación se empleó la radiación de una fuente de rayos x del aluminio, Al<sub>K $\alpha$</sub> ,  $h\nu = 1486.6$  eV y 300 W de potencia). Debido al efecto de carga los espectros fueron corregidos empleando la señal del C (1s) proveniente del carbón adventicio y localizada en 285 eV.

Los espectros de alta resolución se obtuvieron utilizando una energía de paso de 10 eV y un paso de 30 meV. Empleando espectros panorámicos a 40 eV de energía de paso fueron identificadas las especies presentes en las muestras. Señalamos que no se identificaron elementos magnéticos contaminantes; al menos, dentro del límite de resolución de la técnica. Los espectros de alta resolución (energía de paso, 10 eV) fueron analizados utilizando el software CasaXPS (Fairley, 2005). Para deconvolucionar la señal O (1s) de las muestras de TiO<sub>2</sub> se utilizó un perfil de pico simétrico que es una función producto con el 40 % de gaussiana y el 60 % de lorentziana, definida en CasaXPS como GL (60); mientras que la misma señal en el ZnO fue tratada con una función GL (30). Hemos utilizado formas de línea tipo Voigt para modelar el doblete Zn 2p y Ti 2p debido a la asimetría observada hacia alta energía de ligadura. En el caso del Ti estos picos son amplios y exhiben una estructura tipo lorentziana con un corrimiento del fondo (tipo Shirley) debido a la banda prohibida en Ti<sup>4+</sup>. Por tanto, de

---

<sup>7</sup> Equipo instalado en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET, UNLP.

usar perfiles simétricos GL, es necesario agregar picos sin significado físico para conseguir el ajuste correcto de los datos (Fairley, 2005; Fairley, 2020 comunicación personal). La asimetría del pico principal del  $Zn\ 2p$  y  $Ti\ 2p$  se definió con perfiles lorentzianos asimétricos  $LA(\alpha, \beta, m)$  donde  $\alpha$  y  $\beta$  definen la extensión de la cola a cada lado de la componente lorentziana (Biesinger et al. 2010). El parámetro  $m$  especifica el ancho gaussiano utilizado para convolucionar la curva lorentziana (Major et al., 2020). Si se utilizan valores de  $\alpha$  y  $\beta$  mayores que la unidad, esta forma de línea corrige un problema detectado con otras formas de línea asimétricas que tienden a estimar incorrectamente el área del pico al incorporar bajo la curva área de regiones con energía de ligadura muy por encima del perfil del pico (Biesinger et al. 2009). En nuestro modelo, utilizamos la forma de línea  $LA(1.3, 1.9, 49)$  para los espectros  $Ti\ 2p$ . Para el doblete  $Ti\ 2p$ , incluimos un prefijo  $SB$ , que genera un fondo tipo Shirley basado en componentes específicos, es decir  $SB(0) LA(1.3, 1.9, 49)$ ; mientras que el  $Zn\ 2p$  fue modelado con una  $LA(1.2, 0.97, 400)$ . Se utilizó un fondo Shirley estándar para los espectros de oxígeno en ambos sistemas.

## **2.5. MAGNETOMETRÍA**

### **2.5.1. MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE**

Las propiedades magnéticas se midieron a temperatura ambiente (300 K) usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lake Shore 7404, aplicando campos magnéticos entre  $\pm 1516\text{ kA/m}$  ( $\pm 1.9\text{ T}$ ). Para evitar la contaminación durante los procesos de medición las muestras fueron manipuladas empleando guantes de acrilonitrilo libres de polvo, pinzas y espátulas de Teflón.

### **2.5.2. MAGNETOMETRÍA MEDIANTE DISPOSITIVO SUPERCONDUCTOR DE INTERFERENCIA CUÁNTICA.**

Las medidas de magnetización vs campo a bajas temperaturas y magnetización en función de la temperatura fueron realizadas empleando un magnetómetro SQUID modelo Quantum design MPMS-XL. Dicho equipo permite variar el campo magnético entre 7 T y -7 T, y un rango

de temperatura entre 2 y 400 K. Las curvas de magnetización en función de la temperatura, protocolos ZFC-FC y FC fueron medidas respectivamente a 0.02 T y 0.5 T; en el rango de temperatura de 5-300 K. Además, se midieron ciclos de histéresis magnética a temperaturas de 5, 80 y 300 K.

## **2.6. USO DE TÉCNICAS DE LUZ SINCROTRÓN. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS). ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X CERCANA AL BORDE DE ABSORCIÓN (XANES) y DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO (XMCD)**

Este apartado es detallado ampliamente en los apéndices.

Los experimentos de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) fueron realizados a temperatura ambiente en la línea de luz U11A-PGM del LNL para Espectroscopía de Rayos X Blandos (Cezar et al. 2013) usando luz circularmente polarizada. Particularmente, la diferencia entre los espectros de absorción de rayos X cercanos al borde de absorción (XANES) tomados con haces de luz levógiros o dextrógiros permiten obtener los espectros de XMCD. Al respecto, más adelante se discutirá la metodología de obtención de espectros XMCD.

El borde K del oxígeno fue medido en el rango de energía entre 520 eV y 600 eV. Los bordes  $L_{3,2}$  del zinc y titanio fueron medidos respectivamente entre 980 eV y 1100 eV y entre 455 eV y 470 eV. Los datos de absorción se recopilaron en el modo de *rendimiento total de electrones* (TEY, por sus siglas en inglés). En el caso del ZnO y sus tratamientos térmicos, tanto el haz de fotones como el campo magnético formaban un ángulo de 90° respecto al plano de las muestras. Para el conjunto del TiO<sub>2</sub> y muestras irradiadas el ángulo fue de 110°. La presión base del sistema fue 10<sup>-10</sup> mbar. La absorción se normalizó a la intensidad del haz de fotones entrante midiendo simultáneamente la fotocorriente en una rejilla de oro. La fuerza del campo magnético  $\mu_0 H$  ( $\pm 1$  T) fue generada por un imán

superconductor. Los polvos de ZnO y TiO<sub>2</sub> fueron soportados sobre cinta de carbono conductora de doble cara.

La sección transversal de absorción de los rayos X polarizados circulares se etiqueta  $\mu^{\alpha\beta}$ , donde  $\alpha$  denota la helicidad del fotón [ $\alpha = \uparrow(\downarrow)$  cuando el fotón está polarizado a la derecha (a la izquierda)] y  $\beta$  denota la dirección del campo magnético [ $\beta = \uparrow(\downarrow)$  cuando el campo magnético es paralelo (antiparalelo) al vector de propagación]. En la aproximación de dipolo eléctrico, invertir el campo magnético es equivalente a cambiar la helicidad del haz, por lo tanto  $\mu^{\uparrow\uparrow} = \mu^{\downarrow\downarrow}$  y  $\mu^{\uparrow\downarrow} = \mu^{\downarrow\uparrow}$ . La señal XANES se obtiene al promediar todos los espectros,  $[(\mu^{\uparrow\uparrow} + \mu^{\downarrow\downarrow})/2 + (\mu^{\uparrow\downarrow} + \mu^{\downarrow\uparrow})/2]/2$ .

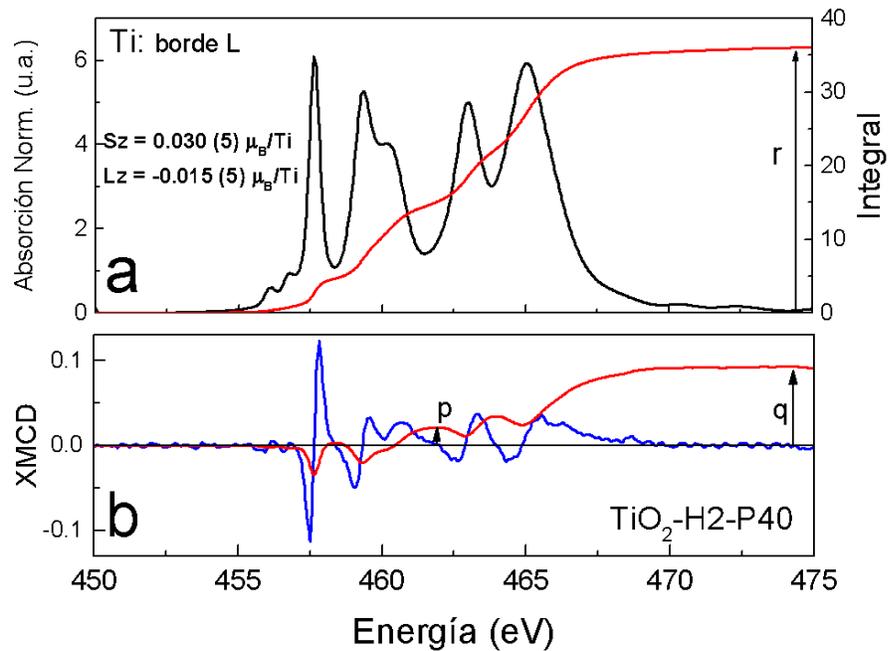
La señal XMCD es la diferencia  $\mu^{\uparrow\uparrow} - \mu^{\downarrow\downarrow}$ . Para compensar las incertidumbres sistemáticas inherentes al proceso de medición de la sección transversal de absorción, la señal XMCD se obtuvo promediando las señales, a saber:  $\mu_{XMCD} = (\mu^{\uparrow\uparrow} + \mu^{\downarrow\downarrow} - \mu^{\uparrow\downarrow} - \mu^{\downarrow\uparrow})/2$  (Mendoza Zélis et al. 2016).

Los momentos magnéticos de espín y orbital pueden obtenerse a partir de los espectros XMCD utilizando reglas de suma (Chen et al. 1995). Sin embargo, es bien conocido que el desdoblamiento espín-orbital  $2p$  de los iones de metales de transición ligeros no es lo suficientemente grande como para obtener valores precisos de  $S_Z$  a partir de las reglas de suma (en realidad, suelen estar subestimados). No obstante, hemos utilizado la metodología de García-Barriocanal (García-Barriocanal et al. 2010) para determinar aproximadamente el orden de magnitud y la orientación relativa de los momentos de espín ( $S_Z$ ) y orbital ( $L_Z$ ) del Ti. Por otra parte, el valor de  $L_Z$  se obtiene del valor de la integral de XMCD después del borde  $L_{2,3}$ ; como esta parte del espectro no se ve afectada por el pequeño desdoblamiento espín-orbital  $2p$ , el momento orbital determinado por las reglas de suma es más preciso. Los momentos magnéticos de espín y orbital se obtuvieron de la siguiente manera:

$$S_Z = -\frac{(3p - 2q)}{r} n_h \quad (2.1)$$

$$L_z = -\frac{2q}{3r}n_h \quad (2.2)$$

donde  $n_h$  es el número de huecos en la capa  $d$  (9 para el Ti) y  $r$  es el área integrada de los espectros XAS promedio de los espectros obtenidos con helicidades positivas y negativas.  $q$  y  $p$  son los valores de las áreas integradas de la señal XMCD después del borde  $L_{2,3}$  y entre los bordes  $L_3$  y  $L_2$  respectivamente. La **figura 2.2** es un ejemplo del procedimiento descrito y debe mencionarse que es la **figura 4.18** de la presente tesis.



**Figura 2.2:** Espectros XANES **(a)** y XMCD **(b)** en los bordes  $L_{2,3}$  del titanio para la muestra  $\text{TiO}_2\text{-H2-P40}$ . Las curvas rojas representan el área integrada de cada señal. Los valores de  $S_z$  y  $L_z$  obtenidos de las reglas de suma se muestran en la parte superior de la figura.

## 2.7 DETALLES DE LOS CÁLCULOS TEÓRICOS

Esta parte de la tesis correspondiente a la simulación del ZnO hidrogenado corresponde a una colaboración a una colaboración del Dr. Arles V. Gil Rebaza del IFLP. Los detalles, a continuación:

Los cálculos *ab-initio* fueron realizados en el contexto de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) (Martin, 2008), donde las ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham fueron solucionadas usando el método de pseudopotenciales y ondas planas, usando el código Quantum Espresso (Giannozzi et al. 2017). Los pseudopotenciales usados fueron de tipo UltraSoft obtenidos del Standard Solid-State Pseudopotential Library (SSSP) (Prandini et al. 2018), donde la energía y densidad de carga de corte fueron de 70 Ry y 600 Ry, respectivamente. La parte de intercambio-correlación (XC), inicialmente ha sido descrita por medio de la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew, Burke y Ernzerhof 1996). Para una mejor descripción de la estructura electrónica de los sistemas estudiados se acudió a aproximaciones de XC tales como la funcional híbrida HSE06 (Heyd, Scuseria y Ernzerhof 2003) y el método GGA+U. Ello permitió una mejoría en el cálculo del ancho de banda prohibida de los compuestos. Referente a la aproximación GGA+U, el valor de U para los átomos de Zn fue de  $U = 11.7$  eV, obtenido empleando el método de respuesta lineal o teoría de perturbaciones (Cococcioni y De Gironcoli 2005).

Con la finalidad de explorar la respuesta magnética de los sistemas estudiados se ha considerado polarización de espín en todos los cálculos. El espacio recíproco ha sido discretizado por una grilla de  $11 \times 11 \times 11$  *k-points* para el volumen, mientras que para las superficies la grilla ha sido de  $6 \times 6 \times 1$  *k-points*.

En todos los casos se ha realizado optimización de las posiciones atómicas por medio de la minimización de las fuerzas interatómicas usando el algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (Fletcher 1970), con el criterio de convergencia de 1.0 eV/Å. La relajación

estructural conlleva a una estructura cristalina estable, siendo uno de los requisitos necesarios para el cálculo de los modos vibracionales, IR y Raman, evitando así la aparición de modos imaginarios. El cálculo de la dinámica cristalina y fonones se realizó usando la Teoría de Perturbaciones de la Funcional Densidad (Baroni et al. 2001).

**Referencias Bibliográficas**

Baroni, S., S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515. doi: 10.1103/RevModPhys.73.515.

Biasetti, A. (2018) "Síntesis y caracterización de nanodispersiones Mg/Ti como potenciales reservorios de hidrógeno" Tesis Doctoral <https://doi.org/10.35537/10915/67955>

Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2010). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3), 887–898. doi:10.1016/j.apsusc.2010.07.086.

Biesinger, M. C., Payne, B. P., Lau, L. W. M., Gerson, A., & Smart, R. S. C. (2009). X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surface and Interface Analysis*, 41(4), 324–332. doi:10.1002/sia.3026.

Cezar, J. C., Fonseca, P. T., Rodrigues, G. L. M. P., Castro, A. R. B. de, Neuenschwander, R. T., Rodrigues, F., ... Brito, A. N. de. (2013). The U11 PGM beam line at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory. *Journal of Physics: Conference Series*, 425(7), 072015. doi:10.1088/1742-6596/425/7/072015

Chen, C. T., Idzerda, Y. U., Lin, H.-J., Smith, N. V., Meigs, G., Chaban, E., ... Sette, F. (1995). Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt. *Physical Review Letters*, 75(1), 152–155. doi:10.1103/physrevlett.75.152

Cococcioni, M., S. De Gironcoli, Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 71 (2005) 035105. doi: 10.1103/PhysRevB.71.035105.

Fairley, N. (2005), <http://www.casaxps.com>, Casa software Ltd., versión 2.3.23.

Fairley, N. (2020), comunicación personal.

Fletcher, R., A new approach to variable metric algorithms, *The Computer Journal* 13 (1970) 317. doi: 10.1093/comjnl/13.3.317.

Garcia-Barriocanal, J., Cezar, J. C., Bruno, F. Y., Thakur, P., Brookes, N. B., Utfeld, C., ... Santamaria, J. (2010). Spin and orbital Ti magnetism at LaMnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces. *Nature Communications*, 1(6), 1–7. doi:10.1038/ncomms1080.

Giannozzi, P., O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M.B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. D Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Kkbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. Nguyen, H.-V. Nguyen, A.O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Ponc, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, Advanced capabilities for materials modeling with QUANTUM ESPRESSO, *J. Phys. Condens. Matter* 29 (2017). doi: 10.1088/1361-648X/aa8f79.

Heyd, J., G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207. doi: 10.1063/1.1564060.

Kang, Kyung W.; Echarri, Juan M.; Llorente, Carlos L. (2013). "Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del LIMF - Facultad de Ingeniería - UNLP", en Segundas Jornadas de Investigación y Transferencia, pp. 660-665. La Plata: Universidad Nacional de La Plata.

Major, G. H., Shah, D., Fernandez, V., Fairley, N., & Linford, M. R. (2020). Advanced Line Shapes in X-Ray Photoelectron Spectroscopy I. The Asymmetric Lorentzian (LA) Line Shape. *Vacuum Technology & Coating*, March, 43-46. <https://digital.vtcmag.com/12727/28101/index.html>.

Martin, R. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, USA, 2008.

Mendoza Zélis, P., Pasquevich, G. A., Salcedo Rodríguez, K. L., Sánchez, F. H., & Rodríguez Torres, C. E. (2016). Surface magnetic contribution in zinc ferrite thin films studied by element- and site-specific XMCD hysteresis-loops. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 419, 98–104. doi:10.1016/j.jmmm.2016.05.105

Nowak, M.; Kauch, B.; Szperlich, P. (2009) Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 80, No. 046107.

Perdew, J., K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1996) 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

Policicchio, A., Maccallini, E., Kalantzopoulos, G. N., Cataldi, U., Abate, S., Desiderio, G., & Agostino, R. G. (2013). Volumetric apparatus for hydrogen adsorption and diffusion measurements: Sources of systematic error and impact of their experimental resolutions. *Review of Scientific Instruments*, 84(10), 103907. doi:10.1063/1.4824485.

Prandini, G., A. Marrazzo, I. Castelli, N. Mounet, N. Marzari, Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations, *Computat. Mater.* 4 (2018) 1. doi: 10.1038/s41524-018-0127-2.

Rietveld H. M. (1967), "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement". *Acta Cryst.* 22: 151-152. Rietveld H. M. (1969), "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *J. Appl. Cryst.* 2: 65-71. *The Rietveld Method.* (n. d.) (2006) En: *Powder Diffraction*, 41-72. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: [https://doi.org/10.1007/3-540-27986-5\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-27986-5_2).

Rodríguez-Carvajal, J. (2001) <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>. "Recent Developments of the Program FullProf", in Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter*, 26, 12-19. (<http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters/>)

## CAPÍTULO 3

### 3. CÁMARA DE IMPLANTACIÓN IÓNICA A BAJA ENERGÍA<sup>8</sup>

El presente capítulo se dedica íntegramente a describir pormenorizadamente el desarrollo de la Cámara de Implantación Iónica a Baja Energía. Se detallan los métodos físicos y químicos empleados para el crecimiento de capas delgadas de ZnO, TiO<sub>2</sub> y microestructuras de ZnO. Además, se especifican las condiciones de irradiación empleadas para el tratamiento de cada sistema.

#### 3.1 CÁMARA DE IMPLANTACIÓN IÓNICA A BAJA ENERGÍA

El sistema denominado “Cámara de implantación iónica a baja energía” es un equipo diseñado para el tratamiento superficial mediante implantación de iones livianos (H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, O<sup>+</sup> y Ar<sup>+</sup>) en estructuras 1-Dimensionales, 2-Dimensionales y 3-Dimensionales de interés en sectores tecnológicos, ingenieriles y de ciencias básicas.

La Cámara de Implantación de Iones está ubicada en el Instituto de Física de La Plata (IFLP), sito en Diagonal 113 entre 63 y 64 (s/n), 1<sup>er</sup> Piso, Laboratorio 134. Para más información ver: ([https://censoequipamiento.laplata-conicet.gov.ar/wiki/IFLP/Cámara\\_de\\_implantación](https://censoequipamiento.laplata-conicet.gov.ar/wiki/IFLP/Cámara_de_implantación)).

Dada la necesidad de contar con un equipo que permitiese generar defectos superficiales para la promoción de magnetismo en óxidos que no contienen iones magnéticos *3d*, fue desarrollada una Cámara de implantación iónica a baja energía. Este desarrollo impacta de manera directa en el campo de la investigación experimental en el IFLP porque brinda independencia en materia de diseño de experimentos y uso de instalaciones experimentales.

---

<sup>8</sup> **Los resultados aquí presentados fueron publicados en:**

Vázquez Robaina, O., and Rodríguez Torres, C. E. (2019). “Desarrollo de una Cámara de Implantación Iónica para la Generación de Defectos Estructurales en Sistemas no Magnéticos”, *Investigación Joven*, 6 (Especial), 103. ISSN 2314-3991. Recuperado a partir de <https://revistas.unlp.edu.ar/InvJov/article/view/6926>. <https://www.latindex.org/latindex/ficha?folio=23812>

Con anterioridad, al no contar con una Cámara de implantación iónica se debían enviar las muestras al extranjero, retrasando los tiempos de las investigaciones y haciendo que en ocasiones resultados genuinos debieran compartirse con grupos foráneos. Es notorio mencionar que este desarrollo tecnológico ha permitido vincular grupos dedicados a la investigación teórica con investigación experimental logrando la transversalidad entre diferentes líneas de investigación.

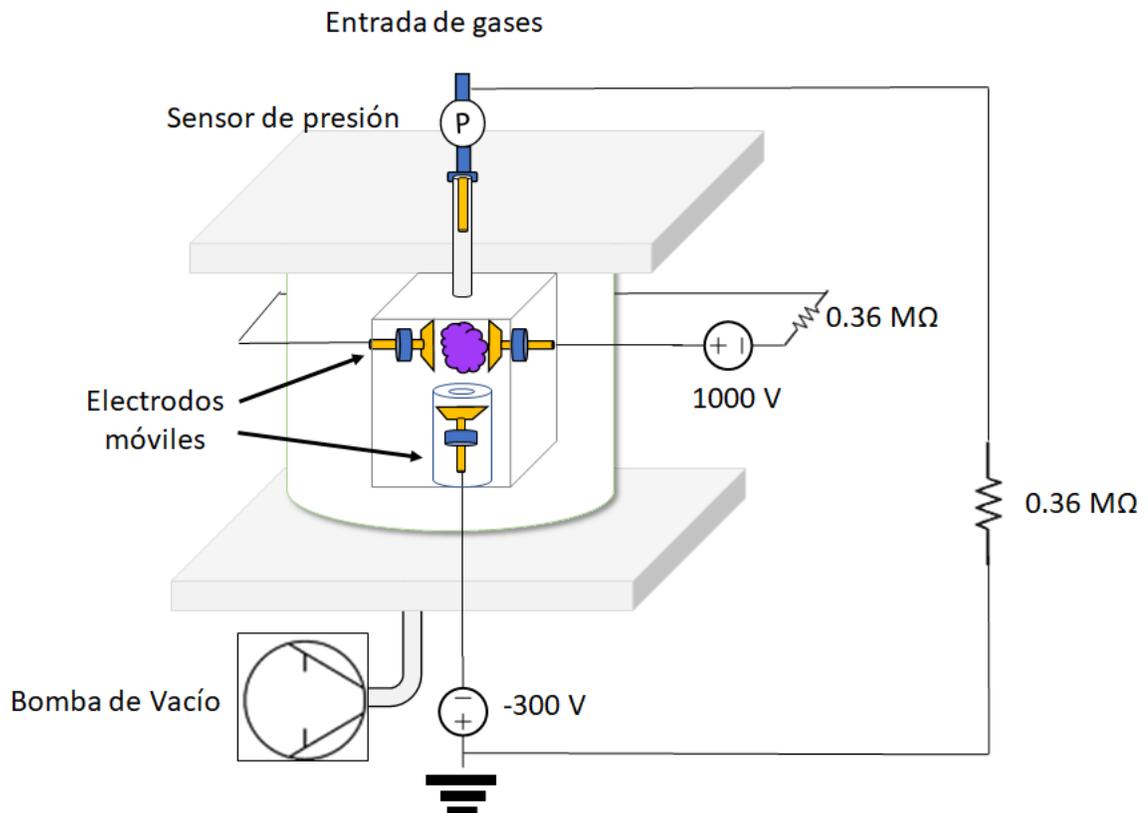
La Cámara de Implantación Iónica a Baja Energía puede considerarse una innovación pues no requiere de grandes prestaciones tecnológicas. Permite el control preciso de parámetros tales como la fluencia o dosis de irradiación ( $\Phi$ ) sobre la muestra para alcanzar las concentraciones de defectos deseadas, ver **anexo A.9**. Brinda gran estabilidad experimental al no alterarse la presión de trabajo. Contar con un sistema para la irradiación de muestras de interés tecnológico dota a la comunidad científica de una poderosa herramienta para generar de manera controlada y reproducible:

1. Defectos que desencadenan magnetismo en sistemas no magnéticos.
2. Modificar la densidad de portadores en semiconductores.

Los experimentos son relativamente cortos (algunos pocos segundos hasta minutos) dependiendo del grado de daño a provocar en la superficie. Para aplicaciones tecnológicas como la espintrónica es altamente deseable producir daño superficial (hasta 3 nm de profundidad) garantizando que la estructura cristalina del material no sea modificada. Por ello, la cámara trabaja con potenciales de aceleración que no exceden 300 eV, distinto al de implantadores comerciales que generalmente utilizan potenciales de decenas, centenas y hasta miles de keV. El dopaje por implantación de iones a baja energía es un proceso que puede realizarse a temperatura ambiente y a presiones moderadas (alrededor de 0.01 Bar) con lo cual no se requiere equipamiento de ultra alto vacío.

La irradiación iónica se realiza en una cámara de plasma de Ar/H<sub>2</sub> generado mediante corriente directa (DC) en configuración de capacitor de placas paralelas y a temperatura

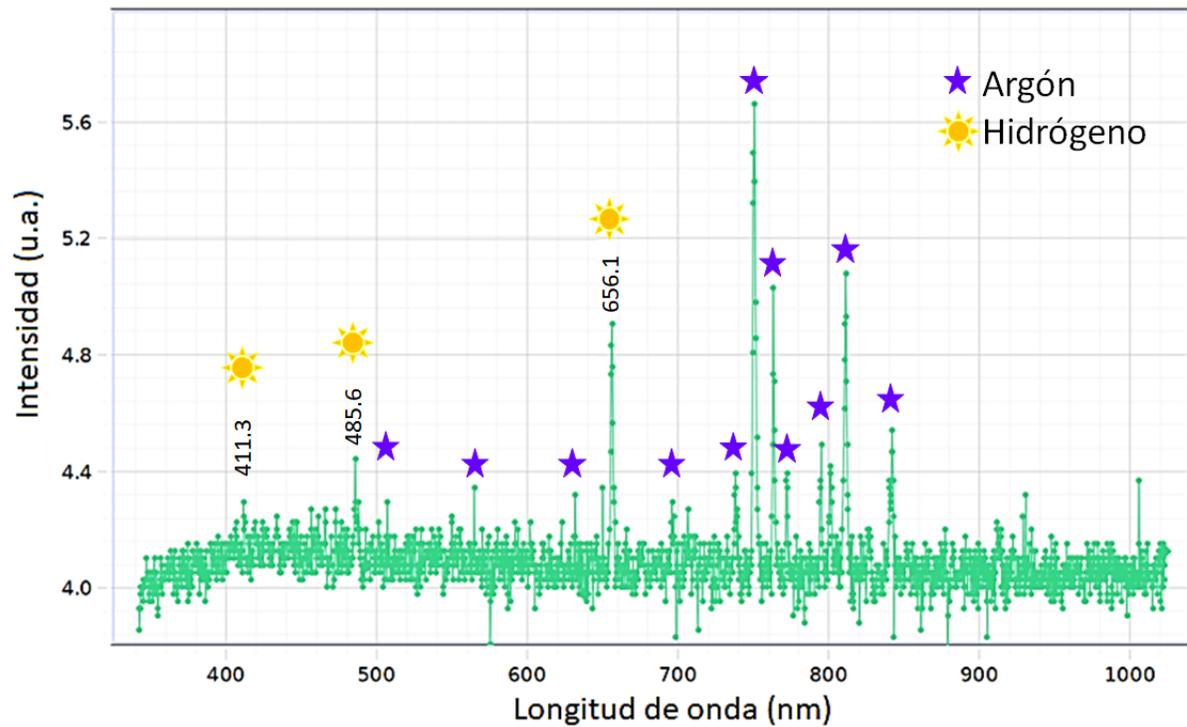
ambiente, (ver **figura 3.1**). La cámara está formada por un cilindro de vidrio de borosilicato (Duran) (diámetro interior 0.3 m, altura 0.3 m y 0.02 m de espesor); cerrado por placas de polimetacrilato de metilo (PMMA) de 0.5 m x 0.4 m x 0.05 m y sellado por anillos de fluoropolímero (Viton). Los electrodos están inmersos en una pecera cúbica de PMMA para evitar los efectos de acumulación de carga en los bordes. Los electrodos fueron confeccionados en bronce y tienen un área de 15 cm<sup>2</sup>. En el caso del electrodo portamuestra el área de superficie efectiva en contacto con el gas puede variar dependiendo del tamaño de la muestra a irradiar. Este electrodo se cubre con una carcasa acrílica con forma de capuchón cilíndrico con un pequeño orificio. El objetivo es dejar expuesta al haz de iones sólo la superficie a irradiar para evitar pérdidas por el metal.



**Figura 3.1:** Esquema general de la cámara de implantación de iones.

Para generar el plasma se aplica una diferencia de potencial de 1000 V entre los electrodos. Para ello se emplea una fuente de alimentación bipolar ORTEC que permite seleccionar tensiones y corrientes hasta  $\pm 3000 \pm 10$  V y  $10 \text{ mA} \pm 10 \mu\text{A}$ , respectivamente. Una vez que se logra el régimen de equilibrio en el plasma se disminuye la diferencia de potencial hasta 500 V. A las fuentes de alimentación, generadora del plasma y aceleradora de iones se le acoplaron sendas resistencias limitadoras de  $0.36 \text{ M}\Omega$  para evitar el riesgo de sobrecorriente generado por el plasma. El sustrato por irradiar se coloca en un soporte para muestra a 10 cm de distancia de la región del campo eléctrico producido por las placas de capacitores donde se ioniza el gas. El soporte es a su vez un electrodo conectado a tierra y dispuesto de manera perpendicular a las placas generadoras del plasma reactivo. Empleando una fuente de corriente continua conectada a un transformador variable se aplica un voltaje de polarización hasta -300 V para acelerar los iones hacia la muestra. El gas de trabajo es una mezcla de Ar/H<sub>2</sub> en relación 90:10. La limpieza de la cámara, previa a los experimentos, se logra practicando varias secuencias de lavados en argón. Por último, debe mencionarse que todos los electrodos son móviles por lo que se pueden variar la distancia de separación para generar el plasma y la altura a la cual se coloca la muestra respecto del plasma.

Como ejemplo representativo, en la **figura 3.2** se presenta el espectro de emisión óptico de un plasma Ar+H<sub>2</sub> generado en nuestra cámara. Las líneas características de ambos elementos fueron identificadas empleando la base de datos NIST (Whaling et al. 2002). La ausencia de las líneas a 777.4 nm, 559.1 nm y 464.7 nm pertenecientes a las especies O, O<sup>+</sup> y O<sup>2+</sup> identificadas por Rezaei et al. (2014) son un indicativo de que la atmósfera de la cámara está compuesta principalmente por los gases de trabajo. De existir oxígeno remanente su concentración debe ser muy baja.



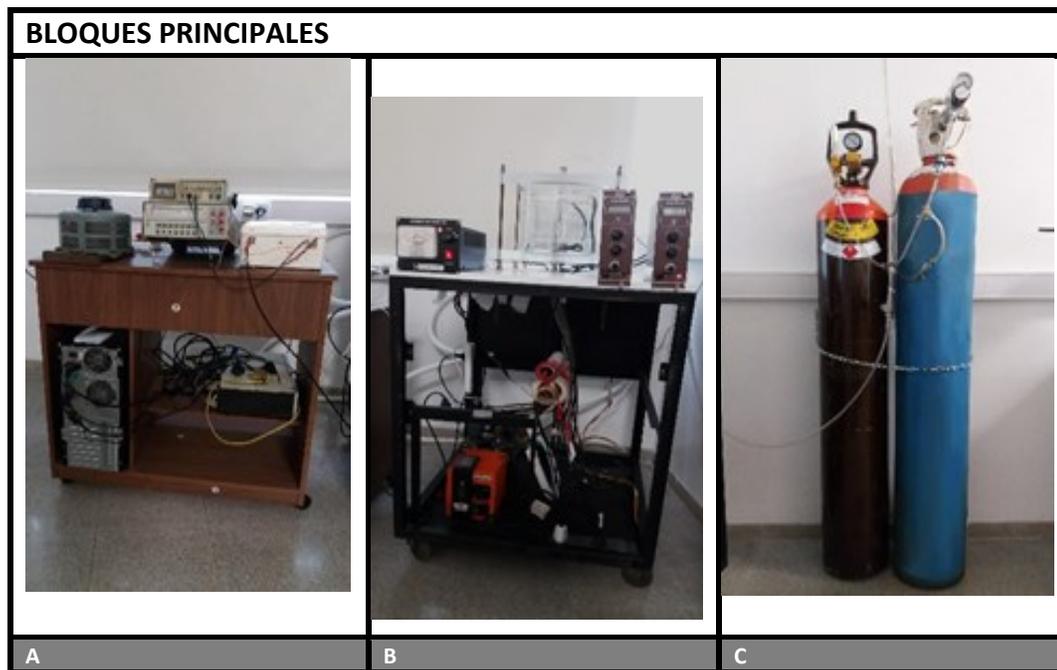
**Figura 3.2:** Espectro de emisión óptica del plasma de Ar+H<sub>2</sub>.

En el siguiente apartado se presentarán los bloques constituyentes de la instalación experimental dado que fue descrito el principio de funcionamiento de la cámara de implantación y caracterizado ópticamente el plasma.

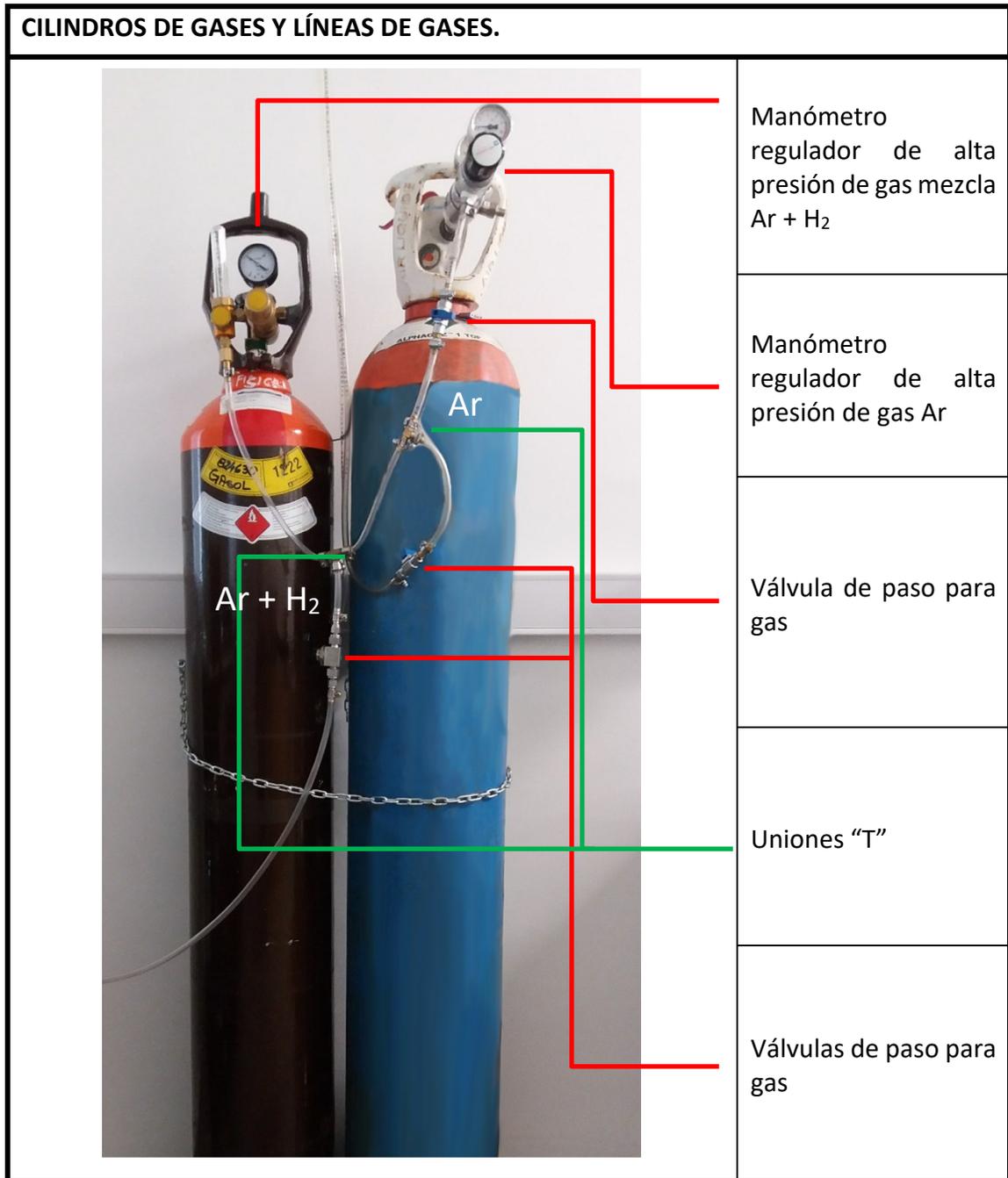
### 3.1.1. DIAGRAMA GENERAL.

La cámara de implantación consta de tres bloques principales que son mostrados en la **figura 3.3**. El bloque **A** corresponde al módulo de control eléctrico. Aquí se selecciona la polarización de la muestra y se fija mediante un variac el potencial de aceleración para la irradiación. Dicho potencial se mide con un multímetro digital y la corriente de iones que llega a la muestra se mide con un multímetro digital HP de alta precisión (seis dígitos) que garantiza medir corrientes hasta 10 nA. Para lograr tal grado de fidelidad en las mediciones de corriente se

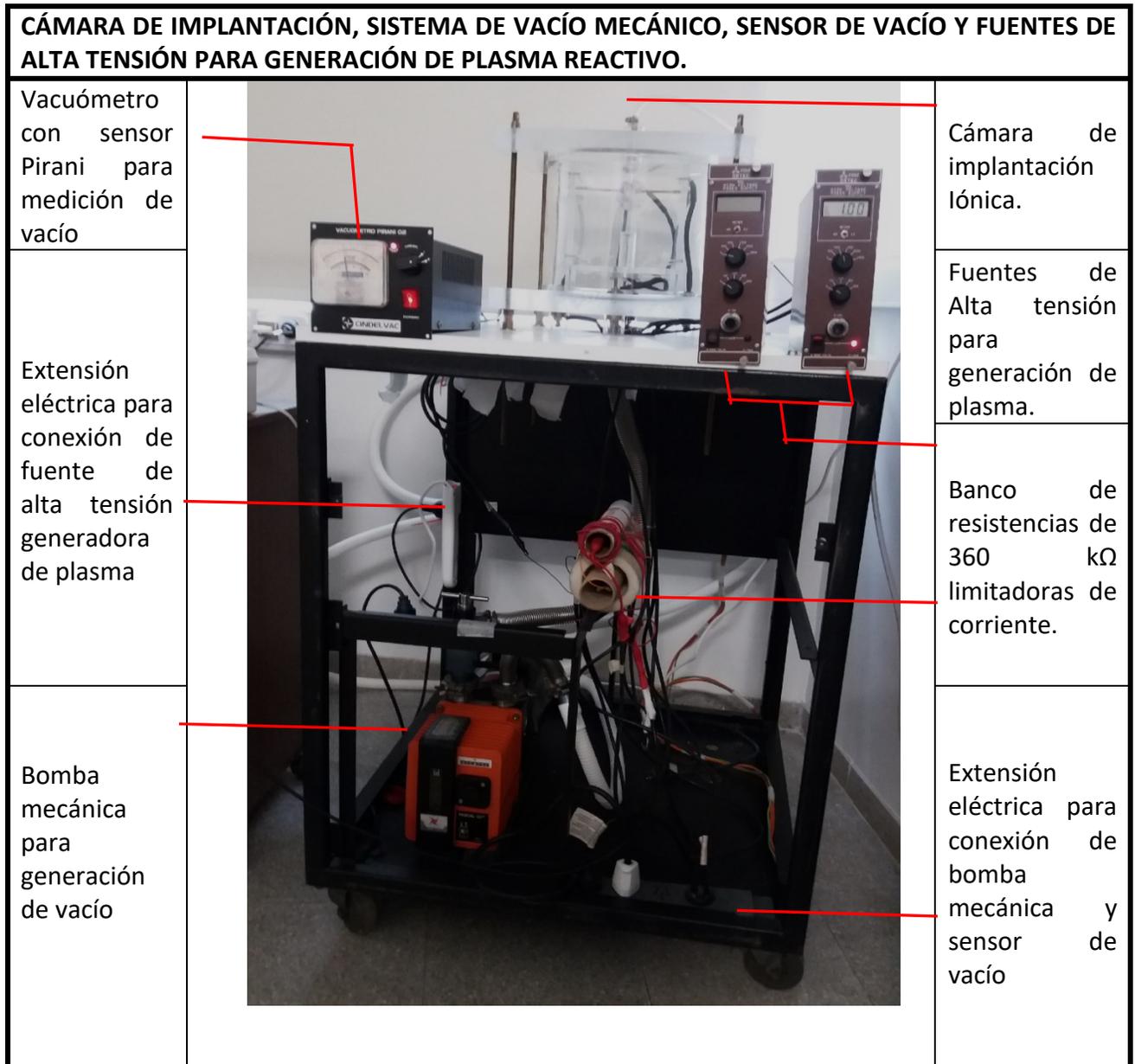
diseñó y construyó una fuente de alta tensión. El bloque **B** corresponde a la cámara de implantación; sistema de vacío que incluye la bomba mecánica rotatoria para vacío y vacuómetro Pirani 02; banco de resistencias de  $0.36\text{ M}\Omega$  y fuente de alta tensión ORTEC para generar el plasma. El último bloque, **C**, comprende las líneas de gases, cilindros de Ar y Ar 90 % +  $\text{H}_2$  10 %, llaves de paso y manómetros. Las **figuras 3.4 a 3.10** son referidas a los detalles de cada componente de la instalación experimental.



**Figura 3.3:** (a) Módulo de control para tensión de polarización y medición de corriente iónica sobre la muestra. (b) Cámara de implantación, fuentes de alta tensión para generación de plasma, medidor de vacío, banco de resistencias limitadoras de corriente y bomba mecánica de vacío. (c) Cilindros de gases y líneas de gases.



**Figura 3.4:** Vista general de cilindros de gases y manómetros reguladores de presión. Línea de gases, válvulas y conectores. Cilindro lateral izquierdo, mezcla controlada Ar 90 % + H<sub>2</sub> 10 %; cilindro lateral derecho, Ar.



**Figura 3.5:** Montaje experimental para la generación de plasma, implantación iónica, control de tensión y generación de vacío.

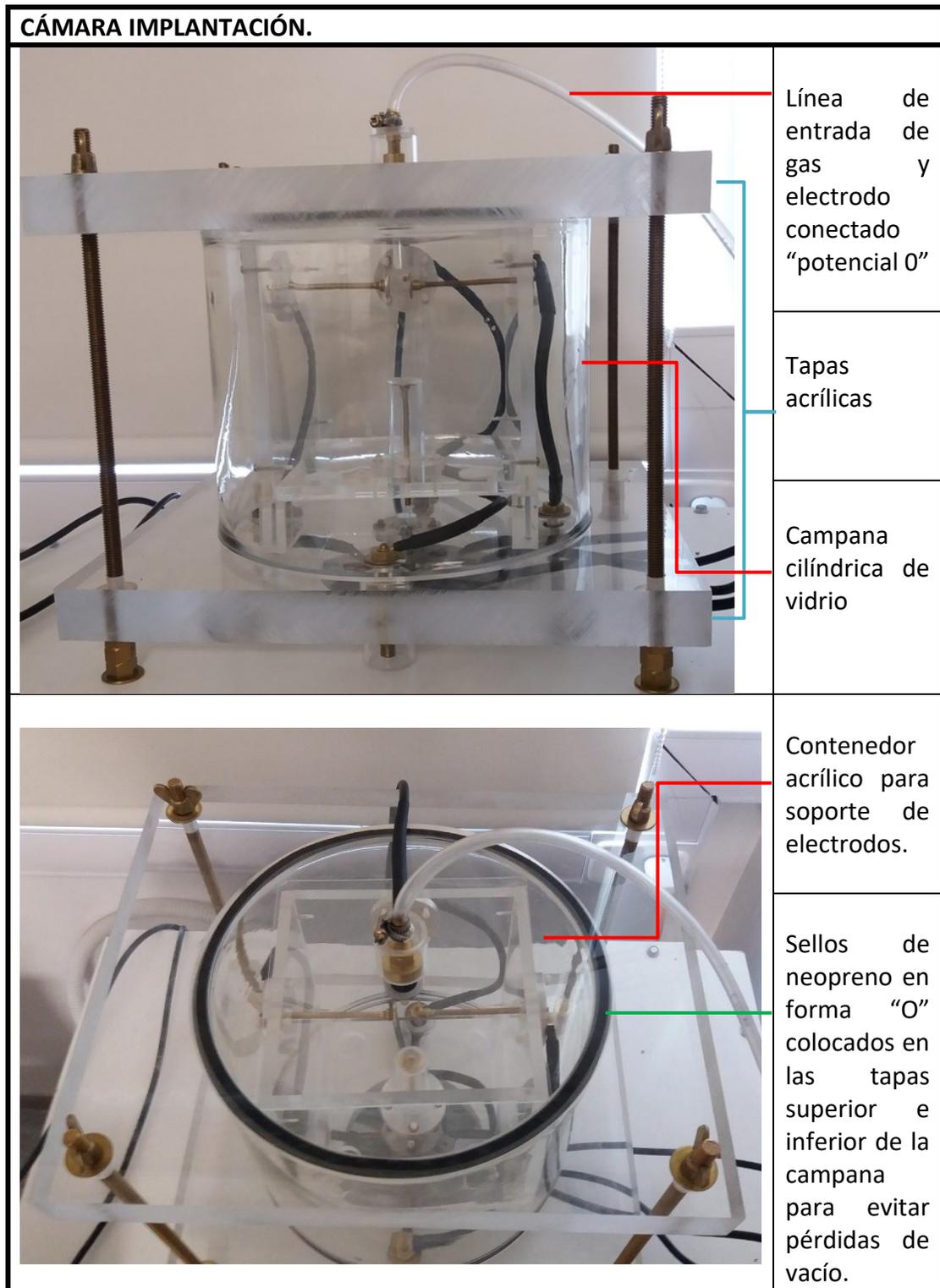
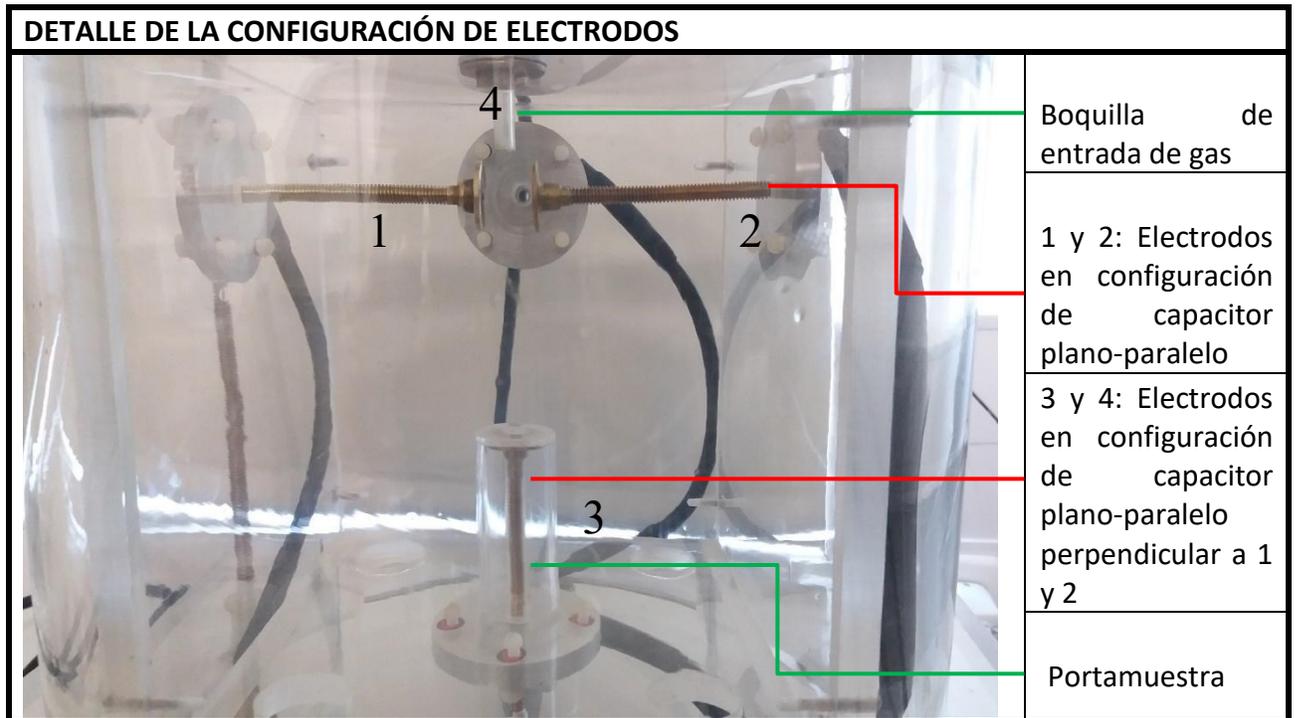
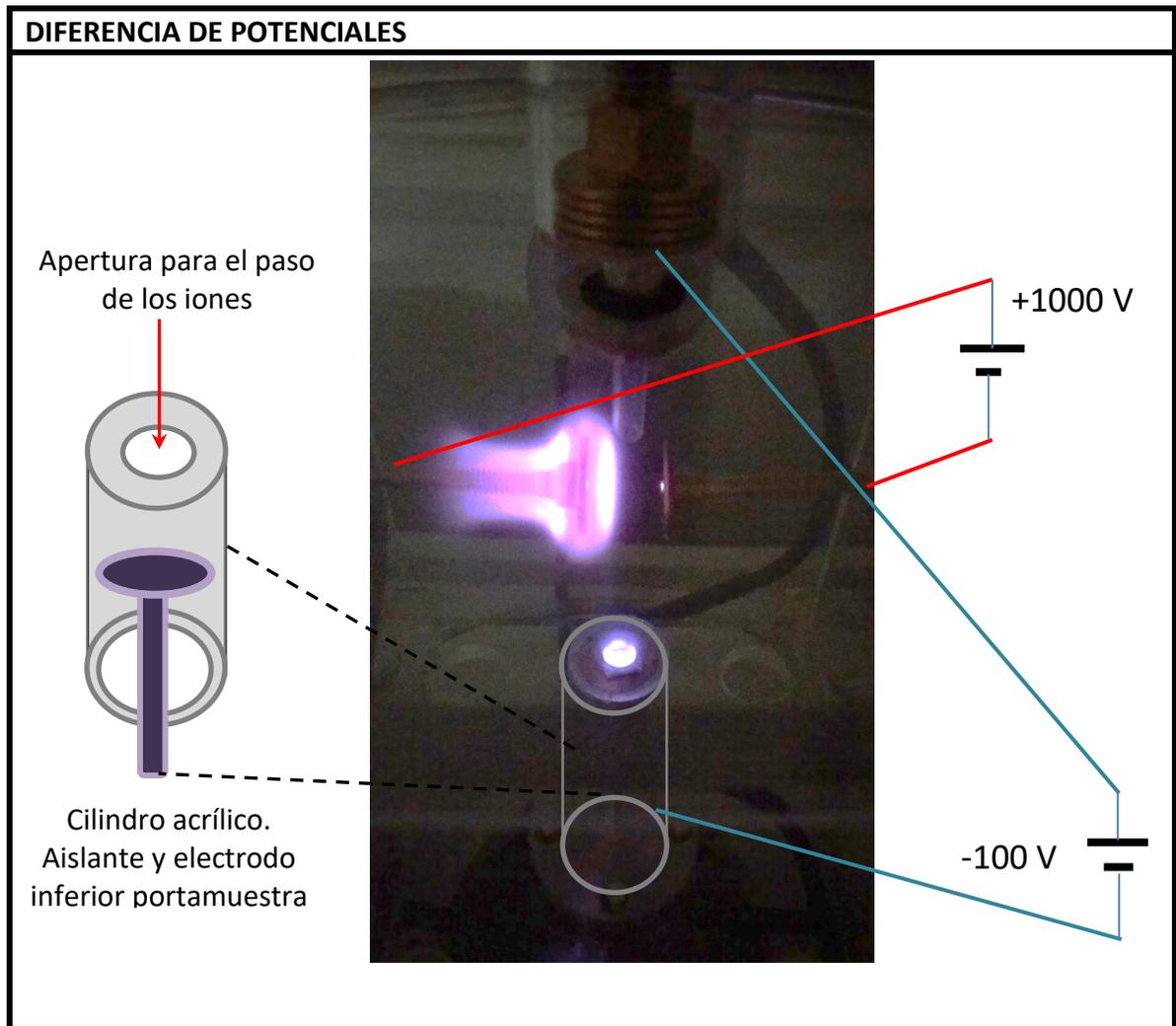


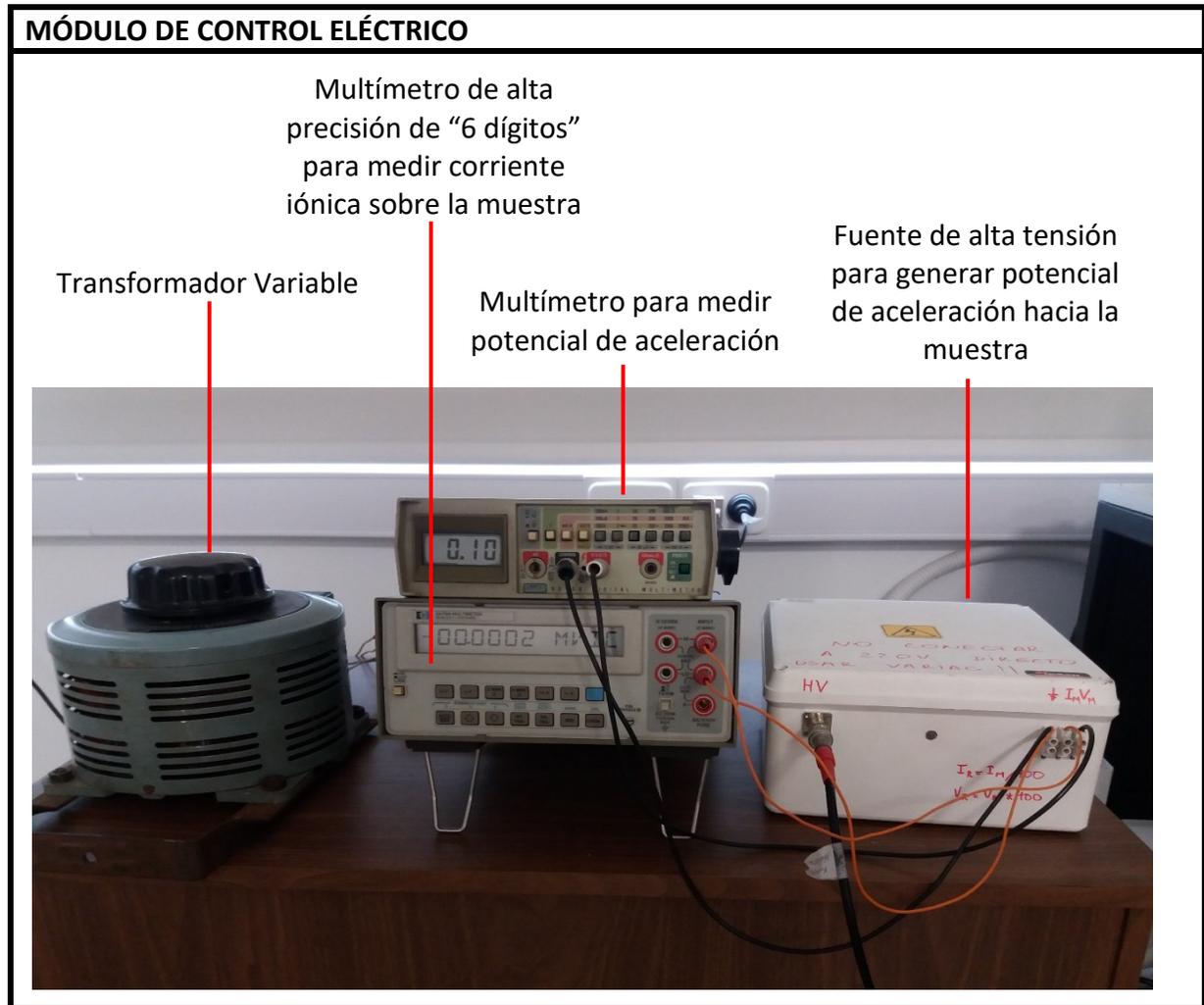
Figura 3.6: Detalle de la Cámara de Implantación. Vista frontal y vista superior.



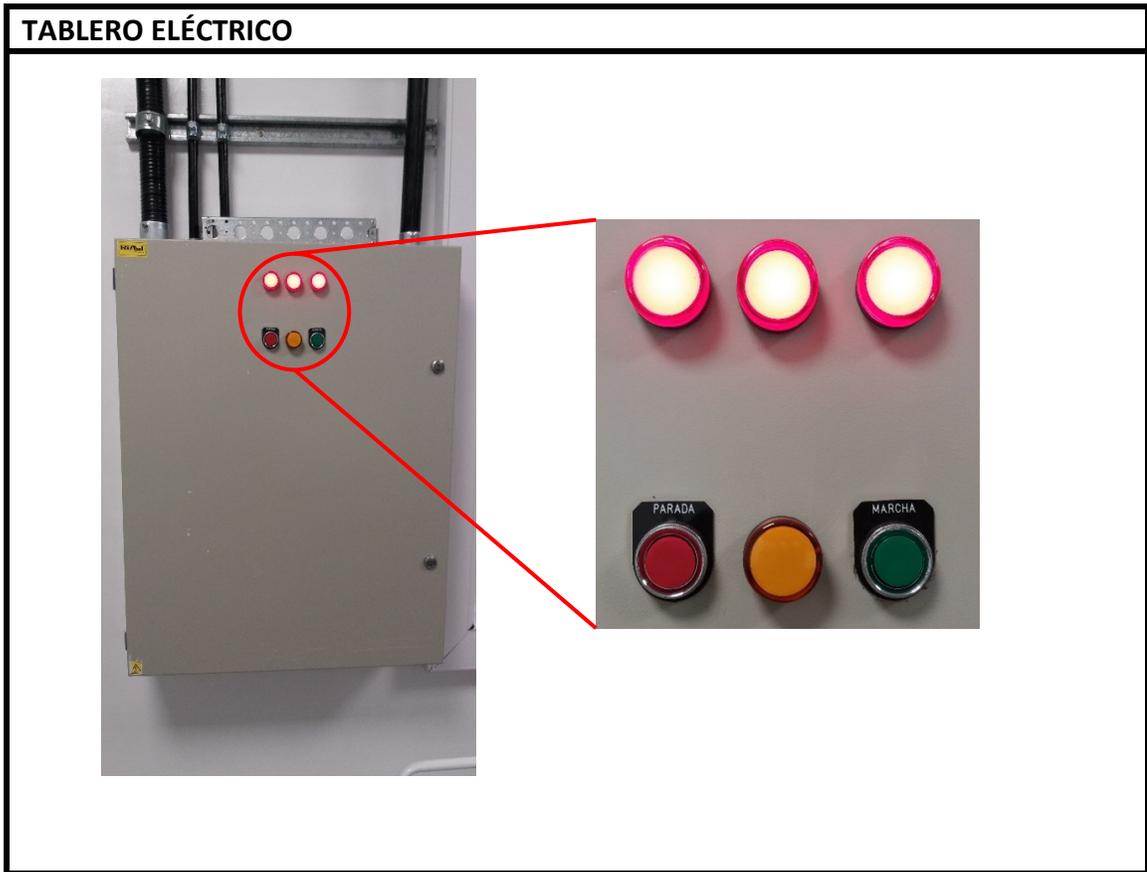
**Figura 3.7:** Detalle de la configuración de electrodos y generación del plasma.



**Figura 3.8:** Condiciones de tensión para generación de plasma.



**Figura 3.9:** Banco de medición de corriente iónica sobre la muestra y fuente de alta tensión para generar potencial de aceleración.



**Figura 3.10:** Tablero eléctrico general para alimentación de líneas eléctricas de trabajo en el laboratorio.

### 3.2 OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS Y MICROESTRUCTURAS DE ZnO.

En esta sección se describen las metodologías seguidas para la fabricación de cada una de las muestras irradiadas y al final se presenta la **tabla 3.1** donde son resumidas las condiciones experimentales de crecimiento de cada sistema y sus respectivos tratamientos por irradiación con  $\text{ArH}^+$ . En todos los casos fueron empleadas las mismas técnicas de caracterización que las utilizadas para estudiar los sistemas hidrogenados a alta presión.

#### 3.2.1 OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS DE ZnO MEDIANTE EROSIÓN CATÓDICA EN MAGNETRÓN ASISTIDO POR RADIOFRECUENCIA.

Las capas de ZnO fueron crecidas por el Dr. Abel Fundora Cruz empleando "*RF-magnetron sputtering*" en el Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología del Centro de Investigación en Ciencias Físico-Matemáticas de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas (FCFM) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), México. Esta instalación experimental cuenta con tres cámaras para crecimiento simultáneo de estructuras multicapas, ver **figura 3.11**.



**Figura 3.11:** Equipo utilizado para el crecimiento de las capas delgadas de ZnO.

La presión base ( $\sim 10^{-8}$ - $10^{-9}$  atm) fue asegurada mediante un sistema de bombas mecánicas y turbomoleculares. Después de 12 min la presión dentro de la cámara alcanza un valor de  $10^{-8}$  atm y el vacío se determina mediante un sensor de presión de cátodo frío. El flujo de los gases fue regulado por dos controladores de flujo másico que trabajan en el rango de 0-200 sccm (standard cubic centimeters per minute, por sus siglas en inglés). Para crear el plasma de ZnO se empleó un magnetrón triple de 1" de diámetro con enfriamiento líquido. El magnetrón está acoplado a una fuente de potencia de radiofrecuencia que opera hasta 230 V de entrada con frecuencia nominales de 50/60 Hz, 2.8 A de corriente, radiofrecuencias de 13.56 Hz y donde la potencia puede regularse hasta los 300 W. Los gases utilizados en el proceso de depósito fueron argón y oxígeno de alta pureza (99.998 %). Las capas de ZnO fueron depositadas sobre sustratos de Si(100) y SiO<sub>2</sub> amorfo (vidrio Corning). Para ello se empleó un blanco de ZnO de 1.00" de diámetro con 0.125" de espesor, una pureza de 99.999 % y densidad teórica de 5.61 g/cm<sup>3</sup>.

Las muestras de partida **ZnO44** y **ZnO45** fueron crecidas sobre Si(100) utilizando las mismas condiciones experimentales. Los depósitos se realizaron a temperatura de 345 K durante 30 min en atmósfera de Ar. Para ello se realizó en la cámara un vacío de  $2 \cdot 10^{-8}$  atm previo al crecimiento. Las condiciones de, presión de trabajo, flujo de Ar y distancia de separación blanco-sustrato fueron  $6 \cdot 10^{-6}$  atm, 100 sccm y 6 cm, respectivamente. La potencia del magnetrón asistido por RF fue fijada en 100 W.

Las muestras **ZnO44** y **ZnO45** fueron cortadas en fragmentos de 1 cm x 1 cm con el objetivo de promover DIM producto de la irradiación con ArH<sup>+</sup>. Para ello fueron ensayadas varias condiciones de tratamiento. Las porciones derivadas de **ZnO44** fueron irradiadas durante 30 min, 1h y 1h 30 min manteniendo la corriente de irradiación fija en -60  $\mu$ A. Las muestras tratadas fueron denominadas respectivamente, **ZnO44\_30min**, **ZnO44\_1h** y **ZnO44\_1h30min**.

Por otra parte, fueron irradiados tres fragmentos de la muestra **ZnO45**. En estos casos, el tiempo de tratamiento se mantuvo fijo en 1 h y se varió la potencia de irradiación modificando los potenciales de aceleración del haz de iones; a saber -35 V, -75 V y -150 V. Las muestras fueron denominadas **ZnO45\_-35V**, **ZnO45\_-75V** y **ZnO45\_-150V**.

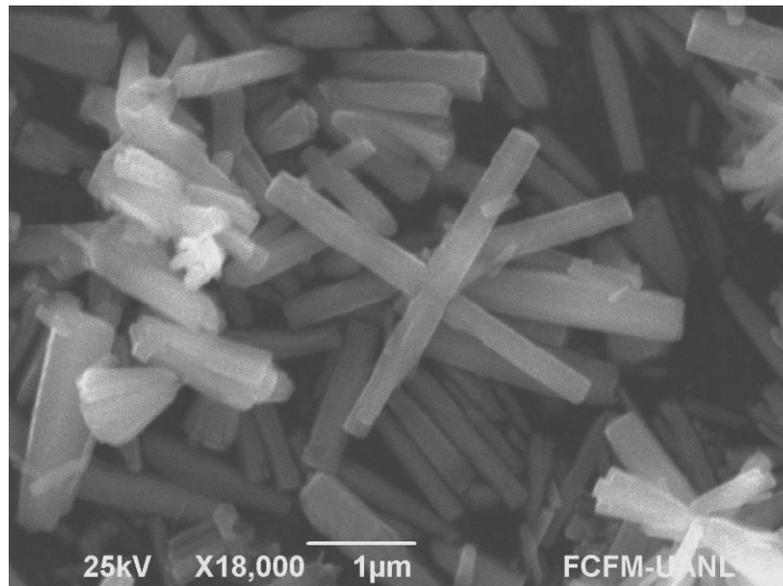
Las propiedades magnéticas para los sistemas **ZnO44** y **ZnO45** se midieron a temperatura ambiente (300 K) usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lake Shore 7404, aplicando campos magnéticos entre  $\pm 1516$  kA/m ( $\pm 1.9$  T).

### **3.2.2 OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS DE NANOVARILLAS DE ZnO POR MÉTODO HIDROTERMAL.**

Las capas delgadas de nanovarillas de ZnO fueron sintetizadas por el Dr. Claudio Davet Gutiérrez-Lazos en el Laboratorio de Nanociencia y Nanotecnología del Centro de Investigación en Ciencias Físico-Matemáticas de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas (FCFM) de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Para el crecimiento de las nanovarillas de ZnO por método hidrotermal primeramente fueron depositadas sobre SiO<sub>2</sub> amorfo y durante 1 h capas semillas de ZnO. Dichas capas se obtuvieron empleando las mismas condiciones de presión, potencia y temperatura que en el caso de **ZnO44** y **ZnO45**. El flujo de Ar empleado fue de 60 sccm y las muestras se denominaron **ZnO27**, **ZnO28** y **ZnO29** según los flujos de O<sub>2</sub> de 5, 10 y 15 sccm, respectivamente.

Los reactivos empleados en esta instancia fueron nitrato de zinc hexahidrato (Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, grado reactivo, 98 %) y hexametilentetramina (hexamina, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·N<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, reactivo ACS,  $\geq 99.0$  %). Las nanovarillas de ZnO se sintetizaron mediante el método hidrotermal basado en una reacción equimolar de Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.01 M y (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>·N<sub>4</sub>, en medio acuoso y a 363 K durante 4 h. La fase sólida se separó por centrifugación y se secó en un horno (353 K) siguiendo el procedimiento empleado por Gutiérrez-Lazos et al. (2019) para el crecimiento de películas delgadas y nanovarillas de ZnO. Las muestras fueron denominadas **ZnO27nanorods**, **ZnO28nanorods**, y **ZnO29nanorods** dependiendo de los sustratos empleados. La **figura 3.12** es un ejemplo de las nanoestructuras tipo varillas obtenidas. Los pares hidrogenados de dichas muestras fueron denominados respectivamente **ZnO27nanorodsH**, **ZnO28nanorodsH** y **ZnO29nanorodsH**.

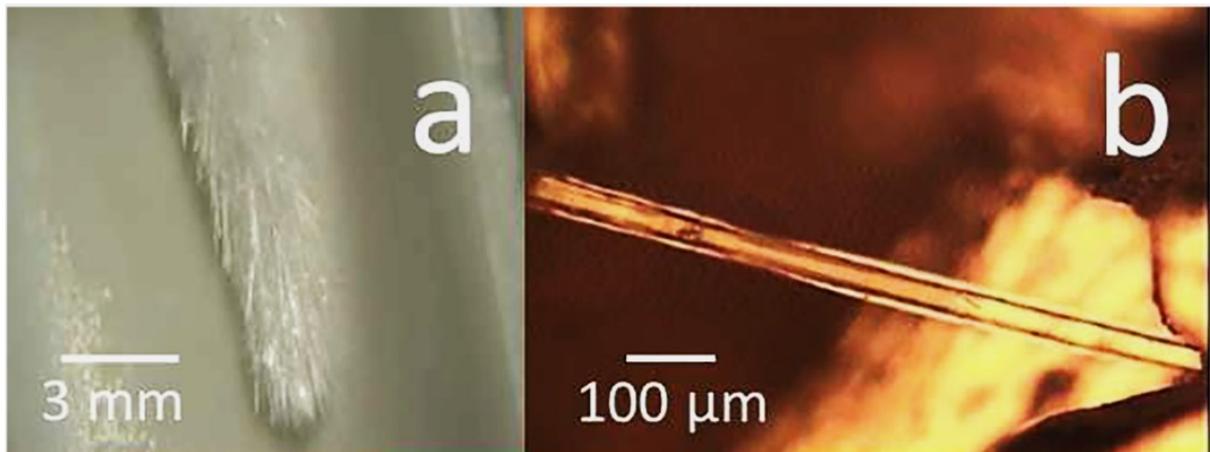


**Figura 3.12:** Micrografía SEM de nanovarillas de ZnO crecidas por método hidrotérmico.

### **3.2.3 OBTENCIÓN DE MICROHILOS DE ZnO POR MÉTODO CARBOTÉRMICO.**

Los microhilos de ZnO fueron sintetizados por el Dr. Germán Bridoux en el Laboratorio de Física del Sólido del Dpto. de Física, FCEyT, Universidad Nacional de Tucumán.

Los microhilos de ZnO se prepararon mediante el proceso carbotérmico consistente en la descomposición térmica de ZnO de alto punto de fusión (2248 K) en Zn o subóxidos de Zn de bajo punto de fusión (692 K). Para la evaporación carbotérmica (Villafuerte et al. 2017) se colocó un blanco de ZnO/grafito prensado (relación de masa de 1: 1) en un soporte de cerámico y se emplazó dentro de un tubo de cuarzo. Cuando la temperatura de un horno tubular programable alcanzó los 1423 K, se insertó el tubo de cuarzo. Ambas salidas del tubo se mantuvieron expuestas al aire ambiente, no se utilizó gas de arrastre y el tiempo de reacción fue de 45 min. Los microhilos, cuyos diámetros oscilan entre 10 µm y 40 µm y longitudes de algunos milímetros crecieron directamente sobre los blancos, ver **figura 3.13a**. Como puede verse en la **figura 3.13b**, los microhilos obtenidos tienen forma hexagonal con superficies planas.



**Figura 3.13:** (a) Imagen de un grupo de microhilos fabricados por evaporación carbotérmica. (b) Imagen que muestra la superficie hexagonal facetada de uno de los microhilos irradiados en esta tesis (Villafuerte et al. 2017).

El microhilo sin tratar fue denominado **MHpuro** y los irradiados fueron etiquetados como **MH30min**, **MH1h** y **MH1h30min**, pues fue variado el tiempo de tratamiento manteniendo fija la corriente de irradiación.

### 3.2.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA IRRADIACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ZnO.

**Tabla 3.1:** Denominación de las nanoestructuras de ZnO y condiciones de irradiación.

MUESTRA	Condiciones de crecimiento por erosión iónica asistida por RF			Irradiación 90 % Ar + 10 % H <sub>2</sub>			
	Potencia	Flujo Ar Flujo O <sub>2</sub>	Tiempo	Tiempo	Presión *10 <sup>-3</sup> (atm)	V <sub>Plasma</sub> I <sub>plasma</sub>	V <sub>Muestra</sub> I <sub>Muestra</sub>
<b>IRRADIACIÓN A DIFERENTES TIEMPOS</b>							
ZnO44/Si(100)	100 W	100 sccm	30 min				
<b>ZnO44</b>		-					
ZnO44/Si(100)	100 W	100 sccm	30 min	30 min	1.71	500 V 0.66 mA	-51 V -60 μA
<b>ZnO44_30min</b>		-					
ZnO44/Si(100)	100 W	100 sccm	30 min	1 h	1.42	500 V 0.64 mA	-40 V -60 μA
<b>ZnO44_1h</b>		-					
ZnO44/Si(100)	100 W	100 sccm	30 min	1h 30min	1.89	500 V 0.66 mA	-60.3 V -60 μA
<b>ZnO44_1h30min</b>		-					
<b>IRRADIACIÓN A DIFERENTES POTENCIAS</b>							
ZnO45/Si(100)	100 W	100 sccm	30 min				
<b>ZnO45</b>		-					
ZnO45/Si(100)	100 W	100 sccm	30 min	1 h	1.34	1 kV 1.74 mA	-35 V -40 μA
<b>ZnO45_-35 V</b>		-					
ZnO45/Si(100)	100 W	100 sccm	30 min	1 h	1.46	1 kV 1.74 mA	-75 V -80 μA
<b>ZnO45_-75 V</b>		-					
ZnO45/Si(100)	100 W	100 sccm	30 min	1 h	2.27	1 kV 1.63 mA	-150 V -190 μA
<b>ZnO45_-150 V</b>		-					

## IRRADIACIÓN DE NANOVARILLAS DE ZnO

ZnO27 0.01 % molar 4 (h)/Corning <b>ZnO27</b>	100 W	60 sccm 5 sccm	1 h				
ZnO27 0.01 % molar 4 (h)/Corning+irr adiación <b>ZnO27H</b>	100 W	60 sccm 5 sccm	1 h	1 h	1.23	1 kV 1.76 mA	-80 V -50 $\mu$ A
ZnO28 0.01 % molar 4 (h)/Corning <b>ZnO28</b>	100 W	60 sccm 10 sccm	1 h				
ZnO28 0.01 % molar 4 (h)/Corning+irr adiación <b>ZnO28H</b>	100 W	60 sccm 10 sccm	1 h	1 h	1.38	1 kV 1.78 mA	-80 V -50 $\mu$ A
ZnO29 0.01 % molar 4 (h)/Corning <b>ZnO29</b>	100 W	60 sccm 15 sccm	1 h				
ZnO29 0.01 % molar 4 (h)/Corning+irr adiación <b>ZnO29H</b>	100 W	60 sccm 15 sccm	1 h	1 h	1.27	1 kV 1.77 mA	-60 V -50 $\mu$ A

## IRRADIACIÓN DE MICROHILOS DE ZnO

Microhilos de ZnO puro <b>(MHPuro)</b>							
Microhilos ZnO <b>(MH30min)</b>				30 min	1.39	595 V 0.66 mA	-40 V -60 $\mu$ A
Microhilos ZnO <b>(MH1h)</b>				1 h	1.36	595 V 0.66 mA	-47 V -60 $\mu$ A
Microhilos ZnO <b>(MH1h30 min)</b>				1h 30min	1.45	593 V 0.66 mA	-35 V -60 $\mu$ A

### 3.3 OBTENCIÓN DE CAPAS DELGADAS DE $\text{TiO}_2$ Y CONDICIONES DE IRRADIACIÓN.

En este apartado debe mencionarse que el crecimiento de las capas delgadas y mediciones magnéticas fueron realizadas gracias a la colaboración de Markus Stiller de la División de Superconductividad y Magnetismo del Instituto Felix Bloch para la Física del Estado Sólido de la Universidad de Leipzig, Alemania. A continuación, serán descritos los experimentos de obtención de las capas de  $\text{TiO}_2$  y posteriores irradiaciones.

Las muestras se prepararon en tres pasos: (i) crecimiento de películas de  $\text{TiO}_2$  amorfo por pulverización catódica por haz de iones (IBSD, por sus siglas en inglés), (ii) cristalización por recocido posterior al crecimiento y (iii) generación de defectos por irradiación de iones de baja energía.

La IBSD utiliza un haz de iones de baja energía para bombardear un blanco (Bundesmann y Newmann, 2018). Las partículas pulverizadas se condensan sobre un sustrato y comienza a crecer una película. En el caso de materiales compuestos, por ejemplo, óxidos y nitruros, se proporciona gas de fondo adicional ( $\text{O}_2$  o nitrógeno) para generar películas delgadas estequiométricas. Las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  amorfo se crecieron sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  (100) (tamaño  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) utilizando un blanco de Ti, iones Xe con una energía de 1000 eV y  $\text{O}_2$  a una presión parcial de aproximadamente  $1,5 \cdot 10^5 \text{ mbar}$  (148 atm). Se eligió la geometría de pulverización catódica con un ángulo de dispersión de  $110^\circ$  para obtener una fracción baja de partículas Xe dentro de la película de  $\text{TiO}_2$  (menos del 0.1 %). El espesor de la película fue de aproximadamente 40 nm. Más detalles pueden consultarse en Bundesmann et al. (2017). El recocido posterior al crecimiento se realizó a  $T = 1000 \text{ K}$  durante 1 hora en condiciones ambientales. Como resultado, se obtuvieron muestras policristalinas y epitaxiales. Aunque las capas prístinas fueron crecidas empleando las mismas condiciones fueron denominadas  $\text{TiO}_2\text{-TF13}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TF15}$  para su posterior irradiación.

Las películas de anatasa se irradiaron con iones  $\text{Ar}^+$  empleando las siguientes condiciones:

- TiO<sub>2</sub>-TF13 Irr.; incidencia normal, energía del haz 300 eV, fluencia ( $\Phi$ ) de  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , tiempo de irradiación 10 s. La profundidad de penetración es de unos 10 nm.
- TiO<sub>2</sub>-TF15 Irr.; incidencia normal, energía del haz 300 eV, fluencia ( $\Phi$ ) de  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , tiempo de irradiación 20 s.

En ambos casos la profundidad de penetración fue de 10 nm.

La caracterización magnética se realizó en un magnetómetro SQUID modelo QUANTUM DESIGN MPMS®3.

**Referencias bibliográficas.**

Bundesmann, C. and H. Neumann, (2018). Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. *J. Appl. Phys.* 124, 231102. doi: 10.1063/1.5054046.

Bundesmann, C., Lautenschläger, T., Spemann, D., Finzel, A., Thelander, E., Mensing, M., & Frost, F. (2017). Systematic investigation of the properties of TiO<sub>2</sub> films grown by reactive ion beam sputter deposition. *Applied Surface Science*, 421, 331–340. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.056

Gutiérrez-Lazos, C. D., Fundora-Cruz, A., Solís-Pomar, F., & Pérez-Tijerina, E. (2019). Study of Structural Properties of BiOI on ZnO Thin Films and ZnO Nanorods. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 1–8. doi:10.1155/2019/9465730.

Rezaei, F., Abbasi-Firouzjah, M., & Shokri, B. (2014). Investigation of antibacterial and wettability behaviours of plasma-modified PMMA films for application in ophthalmology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(8), 085401. doi:10.1088/0022-3727/47/8/085401

Villafuerte, M., Zamora, D. J., Bridoux, G., Ferreyra, J. M., Meyer, M., & Heluani, S. P. (2017). Role of defects and their complexes on the dependence of photoconductivity on dark resistivity of single ZnO microwires. *Journal of Applied Physics*, 121(6), 064501. doi:10.1063/1.4975197

Whaling, W., Anderson, W. H. C., Carle, M. T., Brault, J. W., & Zurem, H. A. (2002). Argon I lines produced in a hollow cathode source, 332 nm to 5865 nm. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107(2), 149. doi:10.6028/jres.10714

## CAPÍTULO 4

### 4. FERROMAGNETISMO A TEMPERATURA AMBIENTE INDUCIDO EN ZnO POR HIDROGENACIÓN A ALTA PRESIÓN<sup>9</sup>.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para polvos submicrométricos de ZnO hidrogenados en el reactor descrito en el **capítulo 2**. Se observó que la respuesta ferromagnética a temperatura ambiente puede activarse y desactivarse respectivamente mediante recocido térmico en atmósferas de H<sub>2</sub> y aire. A partir del análisis de espectros XANES y de XMCD se observó que el hidrógeno se incorporó a la estructura ZnO actuando como un donante poco profundo que transfiere electrones a la banda de conducción (Zn 4s). Las mediciones Raman evidenciaron distorsiones claras en los entornos químicos de los átomos Zn asociadas con la formación de defectos. Los cálculos teóricos mostraron que el hidrógeno adsorbido en la superficie polar Zn-ZnO(0001) se polarizaba, transfería casi totalmente su carga al Zn y portaba un momento magnético que dependía del grado de cubrimiento superficial con hidrógeno; el mismo comportamiento fue observado para el Zn. Estos resultados sugieren que el magnetismo observado es un fenómeno superficial probablemente relacionado con la formación de enlaces H-Zn (u O) sobre las superficies polares (0001) del ZnO. En la sección de discusión se debate el origen del ferromagnetismo observado y se explica a través de un modelo de hidrogenación de superficies polares de ZnO.

---

<sup>9</sup> **Parte de los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en:**

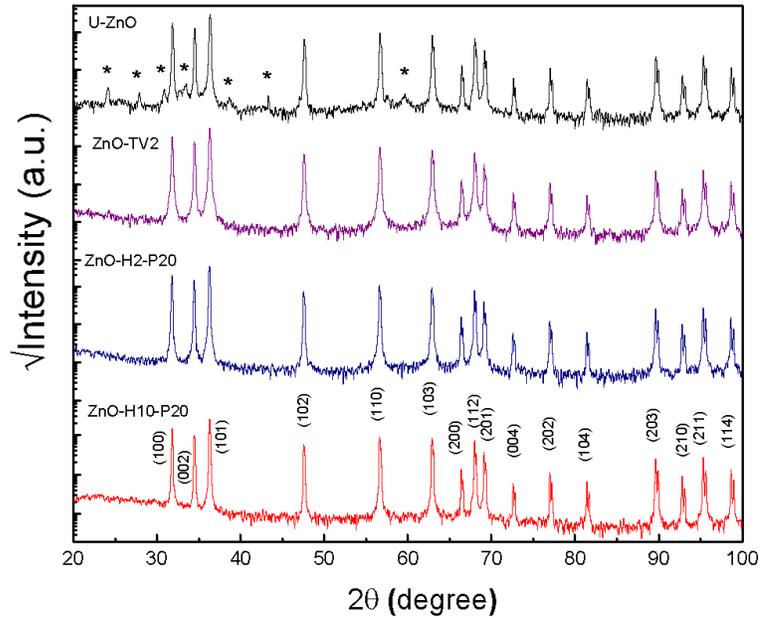
Vázquez Robaina, O., Cabrera, A. F., Meyer, M., Romano, R. M., Fundora Cruz, A., & Rodríguez Torres, C. E. (2019). *Room-Temperature Ferromagnetism Induced by High-Pressure Hydrogenation of ZnO*. *The Journal of Physical Chemistry C*. doi:10.1021/acs.jpcc.9b04902

## 4.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Las muestras de ZnO estudiadas fueron obtenidas siguiendo la metodología descrita en el **Capítulo 2**.

### 4.2.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los patrones de DRX-TA registrados para todas las muestras se muestran en la **figura 4.1**. Los patrones se indexaron utilizando los archivos de datos de referencia de la base de datos libres COD (*Crystallography Open Database*), número COD: 2300450. Para identificar fases secundarias o espurias se definió el eje de intensidad en escala logarítmica. Para la muestra U-ZnO se observaron dos juegos de reflexiones. Los picos principales correspondieron al ZnO policristalino fase wurtzita y grupo espacial  $P6_3mc$ , mientras que la fase minoritaria marcada con un asterisco (\*) correspondiente al hidroxicarbonato de zinc, conocido como hidrocincita,  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ , número COD: 9007481. La fase secundaria también se detectó en las mediciones de DSC, DTA y TG (**apéndice A.10**), pues se observó una reacción endotérmica alrededor de 523 K, consistente con la descomposición térmica de la hidrocincita (Nistor et al, 2011, Alhawi, Rehan y York, 2015). La hidrocincita se forma en la superficie del ZnO por reacción directa de ZnO con  $CO_2$  y humedad ambiental. La inspección de los patrones de DRX de las muestras tratadas térmicamente en vacío e hidrógeno reveló que no se formaron fases secundarias y prevaleció la estructura wurtzita.



**Figura 4.1:** Patrones de DRX de ZnO sin tratar y muestras hidrogenadas y recocidas al vacío. Marcadas con un asterisco (\*) las reflexiones de baja intensidad pertenecientes a una fase remanente de  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ .

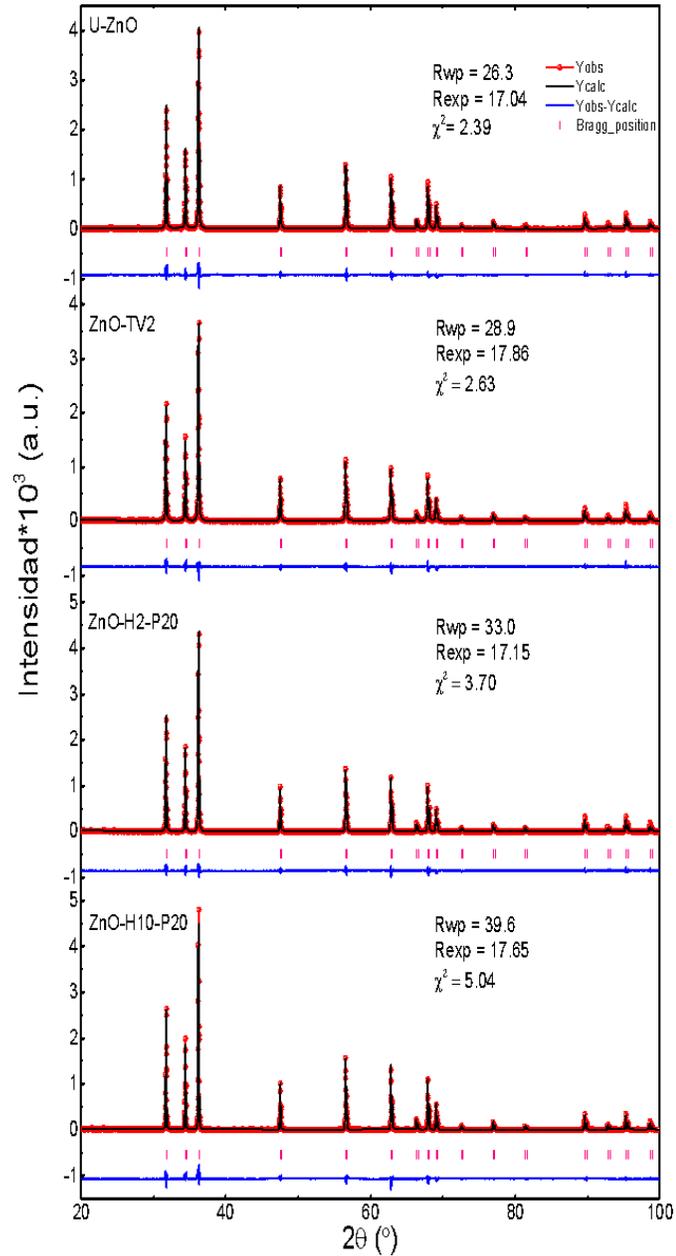
Para la determinación de los parámetros estructurales e información microestructural empleamos el Método de Rietveld implementado en el programa WinPlotr-2006 (Roisnel y Rodríguez-Carvajal 2000) perteneciente al paquete de programas Fullprof (Rodríguez-Carvajal y Roisnel, 1998). En la **figura 4.2** se observa que los patrones de DRX calculados para las estructuras refinadas exhiben una excelente correspondencia con los difractogramas experimentales. En cada gráfico aparecen embebidos los valores de las figuras de mérito de los ajustes.

Posterior a los tratamientos térmicos se observó un aumento de los parámetros de celda (**a** y **c**), **figura 4.3a** y volumen; consistentes con una expansión de la red unitaria **figura 4.3b**. La expansión reticular puede atribuirse a la presencia de  $\text{Zn}_i$  (Zhao et al., 2012) o  $\text{V}_o$  (Kohan et al. 2000; Liu et al. 2007). Además, se puede observar que los parámetros de red de las muestras hidrogenadas son más pequeños que los de la tratada al vacío, posiblemente producto de la

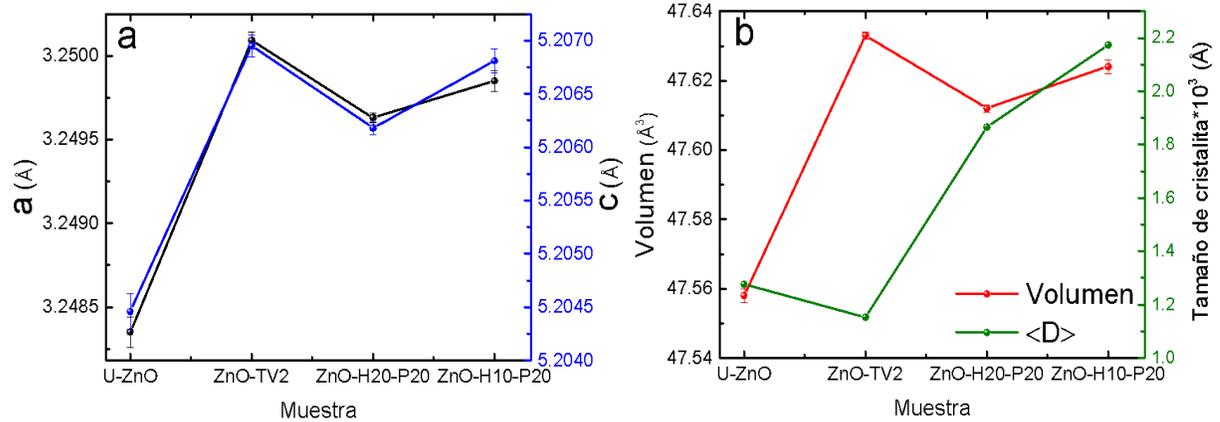
incorporación de hidrógeno como elemento sustitucional del oxígeno en la red. En la **figura 4.3b** se presenta la evolución del tamaño promedio de cristalita<sup>10</sup> o dominio coherente ( $\langle D \rangle$ ) en función de los tratamientos térmicos realizados. Podemos observar que  $\langle D \rangle$  aumenta para las muestras ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20 conforme se incrementa el tiempo de tratamiento. Este resultado implica que probablemente el hidrógeno induce el aumento de las cristalitas mediante procesos de nucleación y crecimiento.

---

<sup>10</sup> La cristalita caracteriza las dimensiones de la región que produce la dispersión coherente de rayos X. Para obtener los tamaños de cristalita fue necesario proveer al archivo de control de refinamiento de cada muestra (\*. \*.pcr) los datos contenidos en un archivo de resolución instrumental LaB6.irf. Con este procedimiento se garantiza la correcta estimación del parámetro  $\langle D \rangle$  pues, mediante un algoritmo interno el programa WinPlotr-2006 descuenta la contribución instrumental al semiancho característico (FWHM) de cada reflexión.



**Figura 4.2:** Patrones de DRX con refinamiento de Rietveld para las muestras estudiadas. De arriba hacia abajo: muestras U-ZnO, ZnO-TV2, ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20. La intensidad observada se representa mediante círculos rojos y la línea negra continua es la intensidad calculada; las líneas verticales corresponden a las reflexiones de Bragg y la curva inferior azul es la diferencia entre las intensidades observadas y calculadas.



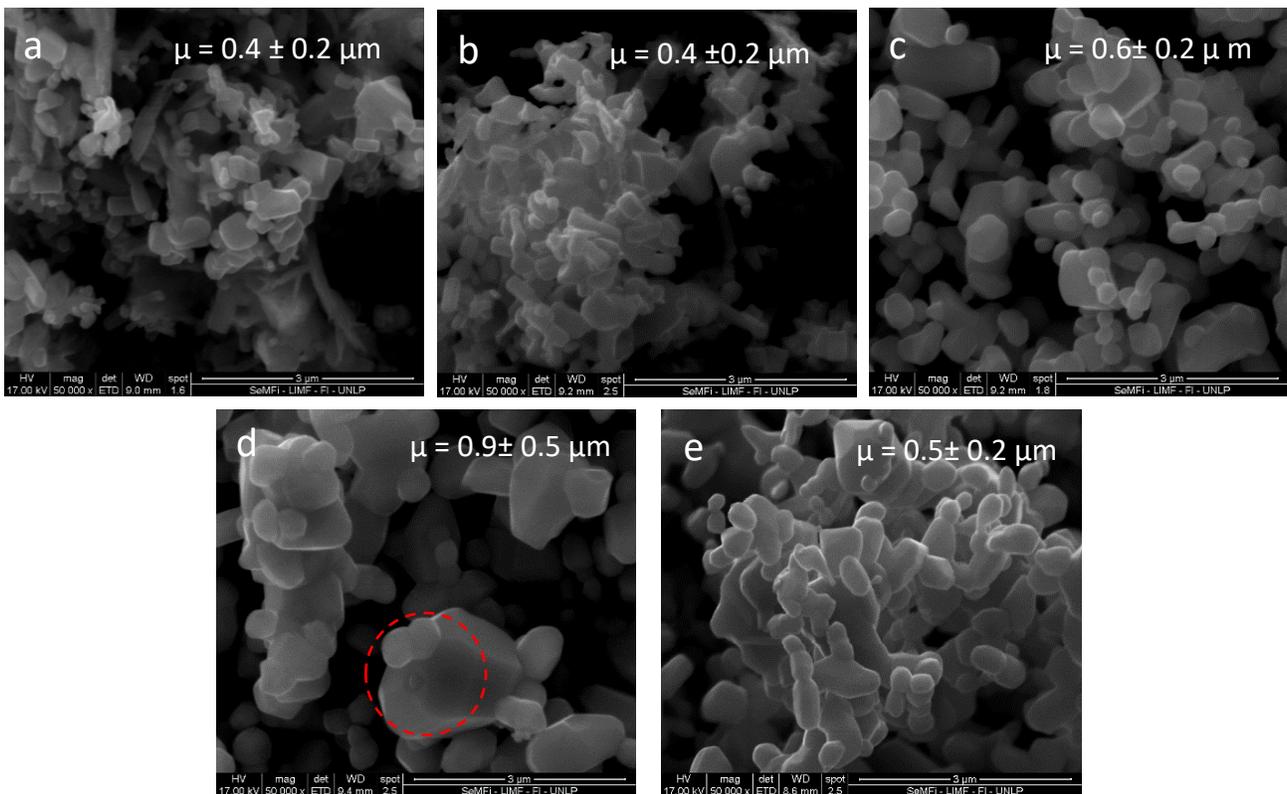
**Figura 4.3:** Variaciones de los parámetros de red según condiciones de tratamiento.

#### 4.2.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO. MICROSCOPIA SEM.

El análisis detallado de las imágenes SEM nos permite afirmar que los tratamientos en hidrógeno y vacío influyen de manera diferente en la morfología de los granos, **figura 4.4**. U-ZnO y ZnO-TV2 exhiben similares morfologías, **figuras 4.4a** y **4.4b**: granos poliédricos alargados y bien definidos con un tamaño promedio aproximado ( $\mu$ ) de 0.4  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, el tratamiento térmico en hidrógeno induce cambios distintos a los generados por el tratamiento en vacío. En primer lugar, se observó un leve incremento del tamaño de grano promedio a dos horas de hidrogenación, (**figura 4.4c**) y mucho más notable para diez horas de hidrogenación, **figura 4.4d**. En segundo lugar, las formas del grano cambian a poliedros más regulares con elevado número de caras. Como ejemplo, en la **figura 4.4d** se aprecia que la forma de grano asemeja a un tetradecaedro (poliedro de 14 caras).

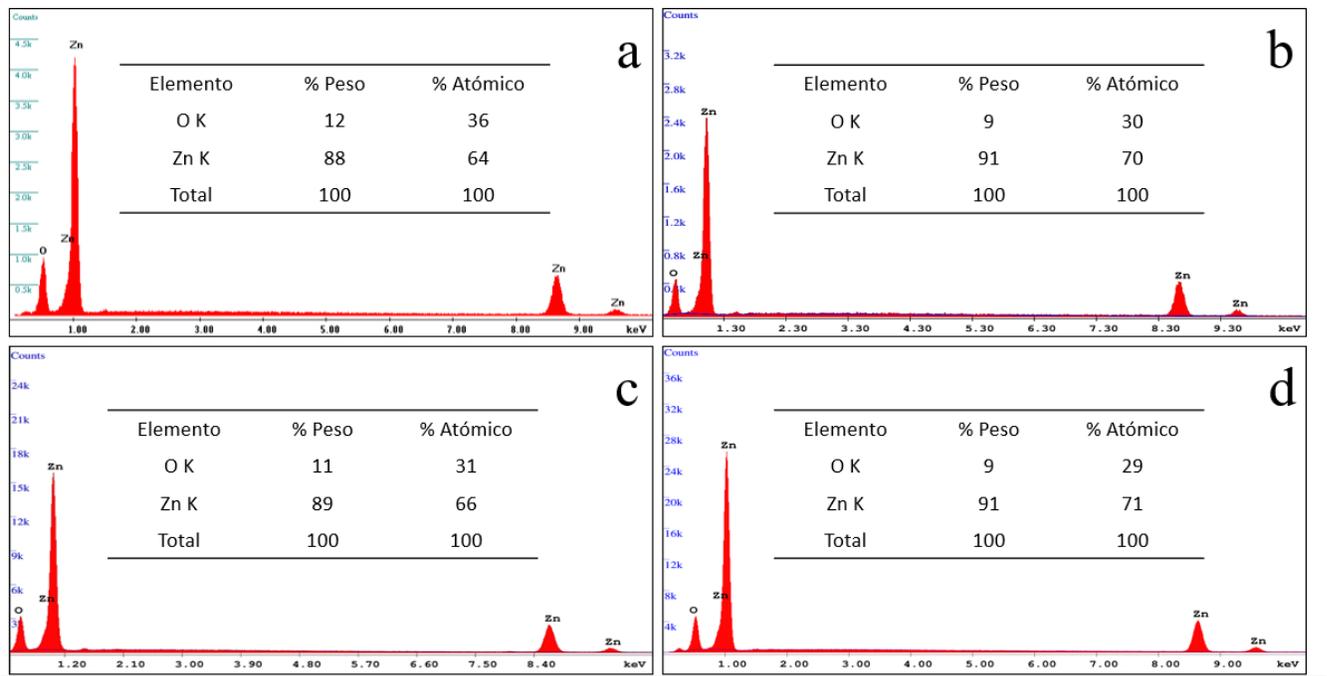
De las observaciones previas surge una pregunta: ¿qué factores provocan el aumento del tamaño de grano en las muestras hidrogenadas? Dicho fenómeno podría explicarse considerando la fusión de los granos pequeños (Hang et al. 2014) por difusión a través de la frontera de grano

(Sengupta et al., 2012). Como ejemplo, en la **figura 4.4d** puede apreciarse el fenómeno de coalescencia (Zulkifli et al. 2015), círculo rojo discontinuo. El tamaño final del grano depende de las condiciones específicas de tratamiento. Mayores potenciales químicos o presiones de hidrógeno dan como resultado un incremento de la tasa de crecimiento de grano (Martin, Pundt y Kirchheim, 2018). Finalmente, se realizó un tratamiento en vacío durante 10 horas para discernir si el crecimiento del tamaño de grano en ZnO-H10-P20 es consecuencia del hidrógeno o del tiempo de tratamiento, **figura 4.4e**. Nuevamente se observó coalescencia de los granos, pero no hubo un aumento marcado del tamaño respecto a ZnO-TV2 y prevaleciendo la misma morfología alargada. El resultado anterior sugiere que el aumento en el tamaño de grano y la forma poliédrica característica son resultado del tratamiento en hidrógeno y no del tiempo de tratamiento.



**Figura 4.4:** Micrografías SEM. (a) U-ZnO, (b) ZnO-TV2, (c) ZnO-H2-P20, (d) ZnO-H10-P20 y (e) ZnO-TV10.

La espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDAX), **figura 4.5**, se llevó a cabo para determinar la composición elemental y verificar la presencia de cualquier impureza magnética. El análisis elemental confirma la presencia de Zn y O y no se detectan elementos magnéticos dentro del límite de detección instrumental del 1%. De las tablas insertadas en los perfiles de composición elemental puede observarse en todas las muestras una disminución de la relación Zn/O (alejándose de la estequiometría ideal Zn:O 1:1). Obsérvese que en las muestras tratadas en vacío e hidrógeno disminuye más la concentración de oxígeno. Este resultado podría indicar que los tratamientos térmicos favorecen la formación de vacancias de oxígeno.



**Figura 4.5:** Espectros EDAX para las muestras estudiadas. **(a)** U-ZnO, **(b)** ZnO-TV2, **(c)** ZnO-H2-P20, **(d)** ZnO-H10-P20. Note que no se detectaron trazas de elementos magnéticos.

### 4.2.3. ANÁLISIS MAGNÉTICO.

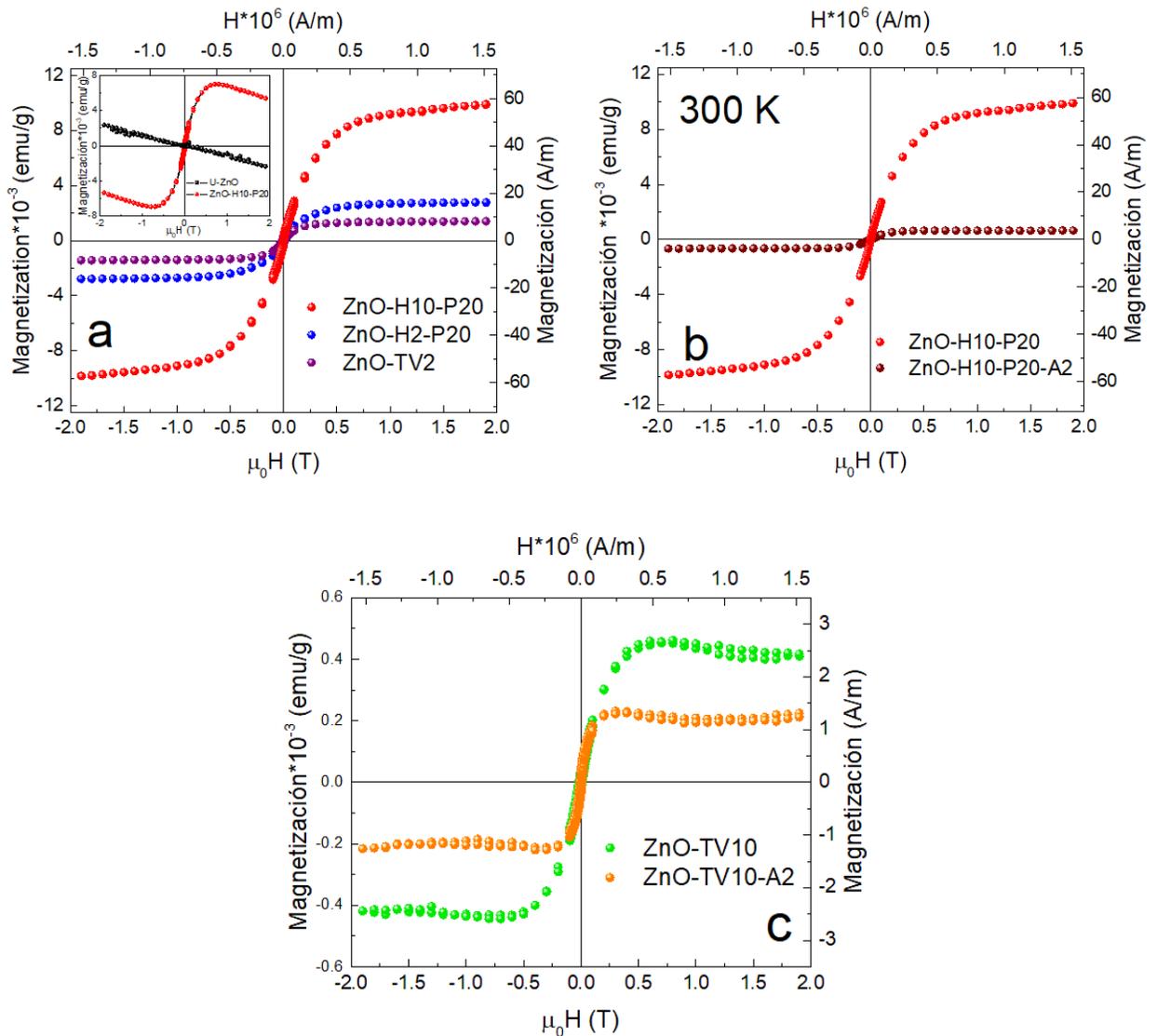
#### 4.2.3.1. Magnetometría de muestra vibrante, VSM.

En la **figura 4.6a** se presentan las curvas de magnetización después de la sustracción de la componente diamagnética correspondiente al ZnO puro y portamuestra. Las mediciones fueron realizadas a TA. En el recuadro insertado se presenta la señal original de las muestras U-ZnO y ZnO-H10-P20, donde U-ZnO sólo manifiesta una respuesta diamagnética. Todos los especímenes tratados térmicamente en hidrógeno o vacío exhiben lazos de histéresis ferromagnética. La cuantificación de los parámetros magnéticos, dígame magnetización saturación  $M_s$ , coercitividad intrínseca  $H_c$  y magnetización remanente  $M_r$  fue realizada empleando la función empírica utilizada por Duhalde et al. (2005) para ajustar curvas de magnetización:

$$M = \frac{2M_s}{\pi} \tan^{-1} \left[ \frac{(H \pm H_c)}{H_c} * \tan \left( \frac{\pi S}{2} \right) \right] + xH + C \quad (3.1)$$

El primer término es la función habitual utilizada para representar una curva de histéresis ferromagnética (Stearns y Cheng, 1994), el segundo es una componente lineal que representa una posible contribución paramagnética,  $C$  es una constante de corrección de desplazamiento de la curva y donde  $S = M_r / M_s$ . La muestra ZnO-H10-P20 exhibe la magnetización de saturación más alta donde el orden de  $M_s$  observado es ZnO-H10-P20 > ZnO-H2-P20 > ZnO-TV2. Nótese de la **tabla 4.1** que, para todas las muestras tratadas, los valores de  $S$  son cero dentro del error, siendo indicativo de una baja remanencia en estos sistemas.

Considerando la posibilidad de contaminación de las muestras con hierro en alguna etapa previa o posterior a los tratamientos o durante la preparación de las mediciones magnéticas, se estimó la concentración de hierro metálico ( $\alpha$ -Fe) o magnetita ( $Fe_3O_4$ ) necesaria para producir los mismos valores de magnetización, ver **tabla 4.1**. Aunque en esta tesis se ha trabajado con unidades del S. I., para fines prácticos de comparación se emplean las unidades CGS. Además, en la **tabla 4.1** se presentan los valores derivados de los ajustes de las curvas ferromagnéticas empleando la ecuación (3.1).



**Figura 4.6:** (a) Respuesta ferromagnética para muestras de ZnO tratadas en diferentes atmósferas después de restar la contribución diamagnética. En el recuadro de la figura se presenta la respuesta diamagnética y superposición ferromagnética-diamagnética para U-ZnO y ZnO-H10-P20. Efecto del tratamiento al aire en: (b) ZnO-H10-P20 y (c) ZnO-TV10.

La concentración estimada de hierro metálico y magnetita está por debajo del límite de detección de las técnicas de caracterización elemental que se utilizaron (EDAX, XPS) pero no descartamos

la posibilidad de existencia de estas impurezas, principalmente magnetita. Considerando que las hidrogenaciones y el tratamiento en vacío se hicieron en la misma cámara, se espera que, de existir contaminación con Fe, sea la misma en todas las muestras. Como puede verse de la **figura 4.6a**, la contribución magnética de ZnO-TV2 es mucho menor que la exhibida por ZnO-H10-P20 y ZnO-H2-P20. Esta observación permite inferir que la respuesta magnética de las muestras hidrogenadas se debe mayoritariamente a la interacción con el H<sub>2</sub> y no a la contaminación con hierro. Además, cuando las muestras hidrogenadas son tratadas en aire, la señal magnética disminuye un orden de magnitud, siendo comparable a la magnetización de las tratadas en vacío. En la **figura 4.6b** y **figura 4.6c** se muestra el efecto de tratar en aire a ZnO-H10-P20 y ZnO-TV10; proceso realizado en la misma cámara y tiempo. Dentro del límite de detección instrumental, EDAX y XPS, (**secciones 4.3.2** y **4.3.4.2**), no arrojaron evidencias de la presencia de impurezas magnéticas. Una conclusión deriva de los resultados previos. De existir contaminación por magnetita, la respuesta magnética esperada es del mismo orden que ZnO-TV2, imponiéndose así una cota superior a la contribución por contaminante.

**Tabla 4.1:** Valores máximos de magnetización de saturación y coercitividad magnética según las condiciones de tratamiento térmico.

MUESTRA	$M_s * 10^{-3}$ (emu/g) a 300 K	$\mu_0 H_c * 10^{-4}$ (T)	$S * 10^{-4}$	$\alpha$ -Fe ( $\mu\text{g/g}$ de muestra) <sup>m</sup>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ( $\mu\text{g/g}$ de muestra) <sup>m</sup>
U-ZnO	-	-	-	-	-
ZnO-TV2	1.146 ± 0.003	110.5 ± 0.2	8.4 ± 0.4	5	14
ZnO-H2-P20	2.960 ± 0.008	132.8 ± 0.4	5.5 ± 0.2	14	35
ZnO-H10-P20	10.67 ± 0.02	93.6 ± 0.3	2.2 ± 7.5	50	127
ZnO-H10-P20-A2	0.691 ± 0.005	53.2 ± 0.5	6.4 ± 0.1	3	8

<sup>m</sup> Concentraciones estimadas de hierro metálico ( $\alpha$ -Fe) y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) para producir los valores de magnetización obtenidos.

El tratamiento térmico al aire sirvió además para explorar la reversibilidad del ferromagnetismo observado. La disminución en un orden de magnitud de la respuesta ferromagnética de ZnO-H10-P20 después del tratamiento térmico, **figura 4.6 b**, es una clara evidencia de que el ferromagnetismo a temperatura ambiente (FM-TA) se puede activar o desactivar respectivamente mediante procesos de recocido térmico en hidrógeno y aire. Esto concuerda con las observaciones de (Gao et al. 2009; Singhal et al. 2010) para nanopartículas de ZnO hidrogenadas y posteriormente recocidas en aire.

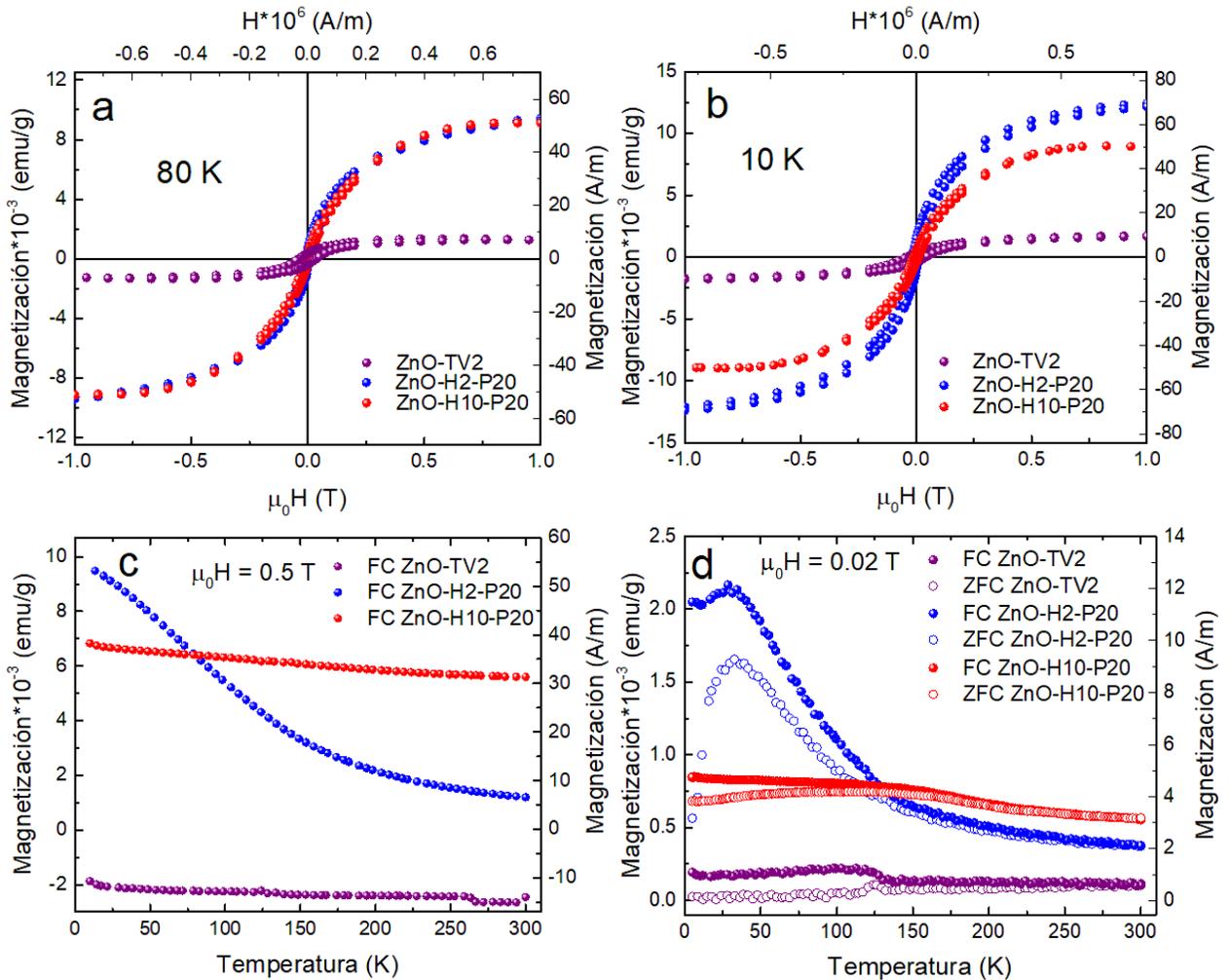
#### **4.2.3.2. Magnetometría SQUID.**

En las **figuras 4.7 (a y b)** se representan los lazos de histéresis magnética de las muestras ZnO-H10-P20, ZnO-H2-P20 y ZnO-TV2 tomados a 80 y 10 K. Las curvas de magnetización a 80 K muestran un comportamiento similar para las muestras de ZnO-H10-P20 y ZnO-H2-P20. Curiosamente, mientras que las magnetizaciones a 10 K y a TA son similares para ZnO-H10-P20, en el caso de ZnO-H2-P20, la magnetización presenta un notable aumento a baja temperatura. Este fenómeno también se evidencia en las curvas FC tomadas a 0.5 T (ver **figura 4.7 c**). Mientras que la curva FC correspondiente a ZnO-H10-P20 casi no cambia con la temperatura, indicativo de que la temperatura de Curie es mucho más alta que la temperatura ambiente, la correspondiente a ZnO-H2-P20 aumenta a medida que disminuye la temperatura. Respecto a ZnO-TV2, la magnetización es muy baja y permanece casi constante en todo el rango de temperatura.

Con respecto a las curvas ZFC-FC tomadas a 0.02 T, ver **figura 4.7 d**; en ZnO-TV2 la señal FC-ZFC es mucho más baja que la observada en las muestras hidrogenadas. Particularmente, a aproximadamente 125 K, la temperatura de irreversibilidad en ZnO-TV2 coincide con un salto en la magnetización. Esta temperatura es característica de la transición de Verwey de la magnetita. Este hecho indica cierto grado de contaminación de ZnO-TV2 durante el tratamiento o la preparación para mediciones de SQUID, pero en cualquier sentido, la magnetización observada

es muy inferior a la exhibida por las muestras hidrogenadas. En ZnO-H2-P20, la magnetización de ZFC aumenta en función de la temperatura para  $T > 10$  K, lo que indica que hay momentos bloqueados que comienzan a contribuir a la magnetización cuando aumenta la temperatura. La magnetización FC disminuye a medida que aumenta la temperatura, ya que los momentos “congelados” comienzan a orientarse de manera aleatoria debido a la energía térmica (Banerjee et al., 2007).

Una bifurcación de las curvas FC-ZFC por debajo de cierta temperatura es indicativo de una irreversibilidad inducida magnéticamente, por ejemplo, histéresis ferromagnética (Zhou et al., 2008). A pesar de que ZnO-H2-P20 presenta la irreversibilidad típica observada en los sistemas superparamagnéticos, que la diferencia entre las curvas FC y ZFC asemeja la existencia de una distribución de temperaturas de bloqueo consistente con una distribución de tamaños de clústeres ferromagnéticos y que la reducción de la magnetización por debajo de 40 K en la curva FC para  $\mu_0 H$  de 0.02 T es característica de la presencia de interacciones dipolares entre monodominios magnéticos; el superparamagnetismo no es origen del magnetismo en ZnO-H2-P20. Esta conclusión será argumentada más adelante.



**Figura 4.7 :** (a) Curvas de histéresis magnética para las muestras ZnO-TV2, ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20 a 80 K y (b) 10 K. (c) Dependencia de la magnetización en función de la temperatura bajo régimen FC en el rango de 5–300 K ( $\mu_0 H = 0.5$  T). (d) Dependencia de la magnetización en función de la temperatura bajo condiciones FC y ZFC en el rango de 5–300 K ( $\mu_0 H = 0.02$  T).

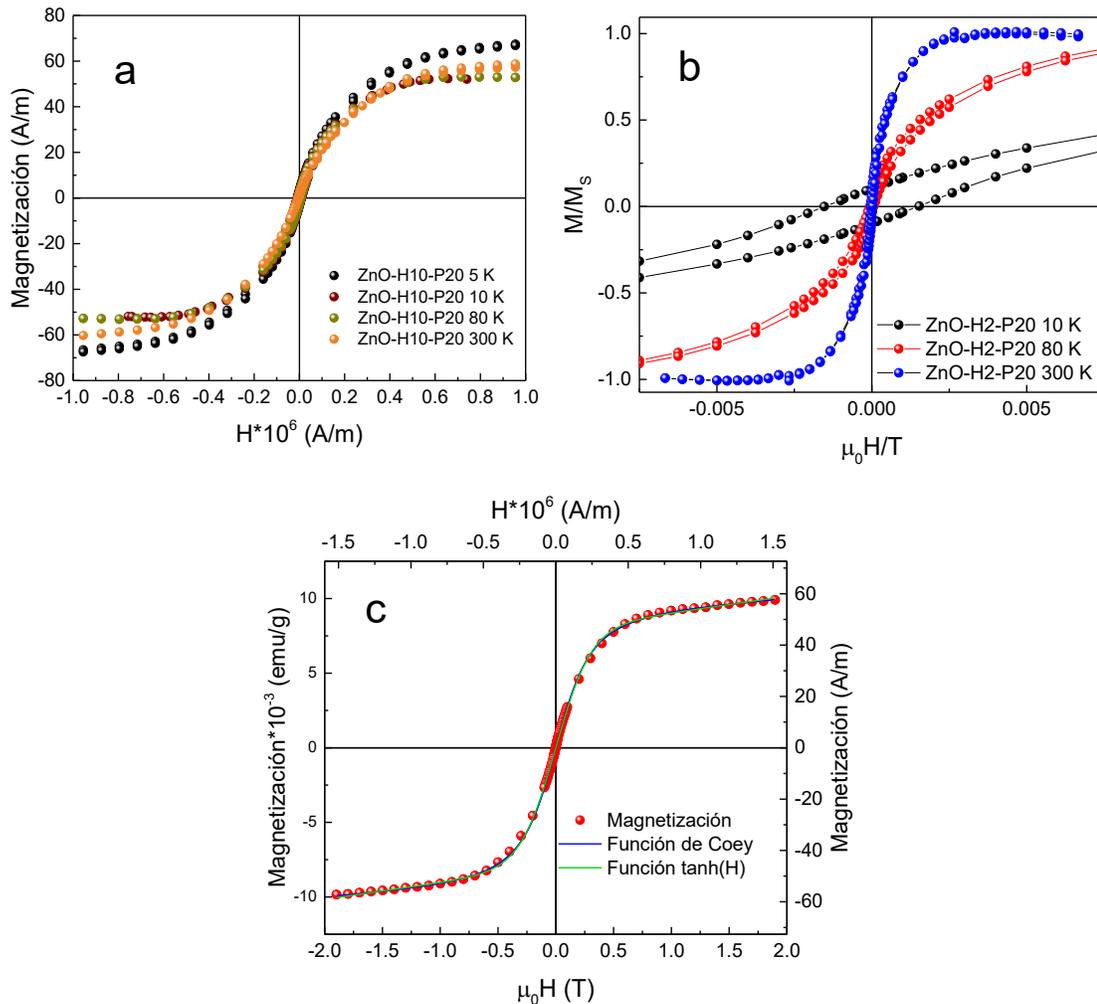
Los resultados de la magnetometría SQUID evidencian que las muestras tratadas exhiben poca dependencia de la magnetización con la temperatura, la coercitividad de los ciclos de histéresis es prácticamente nula y los valores de  $M_S$  son consistentes con un fenómeno de magnetización superficial. Estas características son consistentes con las observadas en sistemas con magnetismo

$d^0$ . Ello queda evidenciado además en la **figura 4.8 a** donde se observa la superposición de los ciclos de histéresis tomados a varias temperaturas para la muestra ZnO-H10-P20. Como se mencionó con anterioridad el superparamagnetismo no es el origen de la magnetización en ZnO-H2-P20. Un superparamagneto está compuesto de nanopartículas ferromagnéticas que interactúan débilmente, cada una con un momento  $m_p$ , que sufren fluctuaciones térmicas espontáneas entre la temperatura de bloqueo  $T_b$  y la temperatura de Curie  $T_C$ . El superparamagneto no presenta histéresis, pero su magnetización sigue una función de Langevin que escala con  $H/T$ , siempre que la susceptibilidad inicial no exceda el límite de desmagnetización  $1/N$  (Ackland y Coey, 2018). Cuando las curvas de magnetización tomadas a diferentes temperaturas se representan en función de  $H/T$ , se superponen y como se ve en la **figura 4.8 b** para ZnO-H2-P20 no es posible que escalen con  $H/T$ .

Considerando los resultados anteriores y empleando las ecuaciones **(1.1)** y **(1.2)** se determinaron  $H_0$ ,  $M_s$ ,  $M_{loc}$  y  $f$ . En la **figura 4.8 c** se presenta el ajuste para ZnO-H10-P20 y en la **tabla 4.2** los resultados derivados. Nótese el gran acuerdo entre la curva experimental y la teórica.

**Tabla 4.2:** Parámetros magnéticos derivados del ajuste de la curva de magnetización a temperatura ambiente para la muestra ZnO-H10-P20 empleando la función  $\tanh$  **(1.1)** y la propuesta por Coey **(1.2)**.

Función $\tanh$ (H)				Función de Coey	
$H_0$ (kA/m)	$M_s$ (A/m)	$M_{loc}$ (kA/m)	$f * 10^{-5}$ *	$M_s$ (A/m)	$C$ ( $T^{-1}$ )
$296 \pm 5$	$54.7 \pm 0.3$	$889 \pm 16$	$6.2 \pm 0.1$	$52 \pm 1$	$3.1 \pm 0.1$
* Calculada usando $N = 1/3$ .					



**Figura 4.8:** (a) Superposición de los ciclos de histéresis a diferentes temperaturas. (b) Resultado de los ajustes de la curva magnética de ZnO-H10-P20 empleando las expresiones 1.1 y modelo *GOP*. (c) La magnetización de ZnO-H2-P20 no escala con  $H/T$ .

De los resultados se observa que la fracción magnética estimada representa aproximadamente el  $6 \cdot 10^{-3}$  % del volumen de la muestra; sin embargo, la magnetización local es importante. Estos resultados son consistentes con un magnetismo localizado principalmente en superficie y coinciden con los trabajos de Ackland (2011), Coey (2016) y Esmaeily (2018) para sistemas  $d^0$ .

Por otra parte, se ajustó dicha curva con la expresión **I.1** y se obtuvieron valores de  $M_s$  y  $C$  del orden de magnitud de los reportados por Coey (2016a) y Esmaily (2018) para el  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivamente. Debe mencionarse que  $C$  es un parámetro importantísimo porque encierra información del momento de dominio coherente  $N\mu_c$  (expresado en  $\mu_B$ ) según la teoría del *GOP*. Aplicando dicha teoría a la ceria y a la alúmina anodizada Coey y Esmaily obtuvieron correspondientemente valores de  $C = 9.4 \pm 0.7 \text{ T}^{-1}$  y  $C = 6.0 \pm 1.1 \text{ T}^{-1}$ ; con los cuales se estimó que  $N\mu_c$  es del orden de  $10^6 \mu_B$ .

#### **4.2.4. ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS.**

El uso combinado de varias técnicas espectroscópicas conduce al discernimiento o comprensión de las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y ópticas de un compuesto. Por ello, en las subsecciones siguientes serán analizados los resultados derivados de las espectroscopías empleadas para caracterizar nuestras muestras.

##### **4.2.4.1. Caracterizaciones XANES.**

La espectroscopía XANES es una poderosa herramienta si se desea recabar información sobre los cambios en el entorno químico de los átomos. Por ello, en la **figura 4.9 a** se presentan los espectros XANES normalizados, tomados en el borde  $K$  del oxígeno para las muestras estudiadas. Se observó que la intensidad de los picos principales (A, B) para las muestras tratadas aumentaba en comparación a U-ZnO. No se encontraron diferencias apreciables entre las muestras tratadas en hidrógeno y la recocida al vacío. Tampoco existen diferencias notables respecto a la duración de los tratamientos. Para energías superiores a 538 eV, los espectros (dentro del error experimental) son similares para todas las muestras tratadas. De acuerdo con las reglas de selección de transición dipolar, los picos A, B y C se atribuyen a la excitación electrónica entre los estados  $O(1s)$  y  $O(2p)$ . Dichas transiciones son proporcionales a la densidad de los estados desocupados  $O(2p)$ . Algunos autores refieren que las señales a 534 y 537 eV corresponden a las

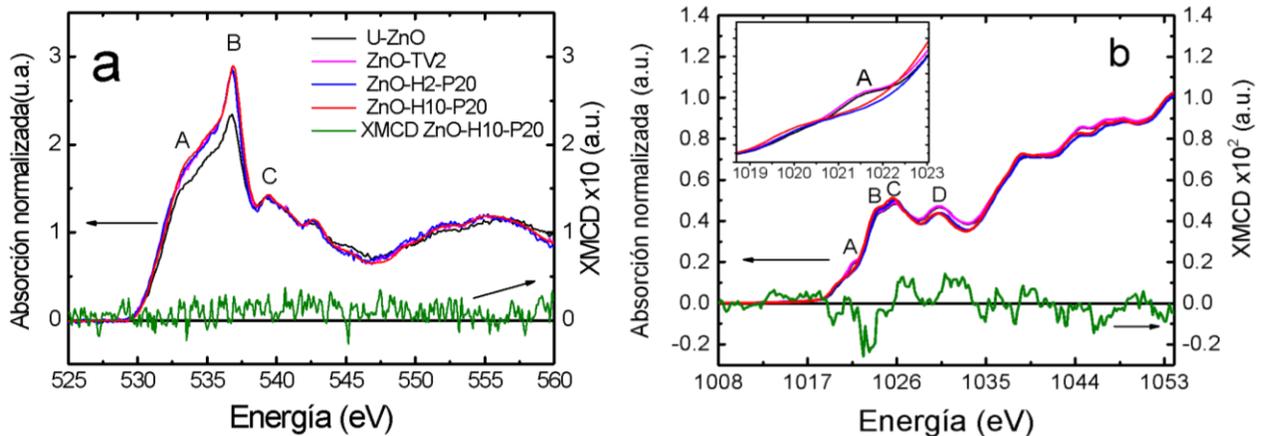
transiciones desde el  $O(1s)$  al  $O(2p)$  y  $Zn(4p)$  en estados hibridados (Zhou et al. 2008; Guglieri et al. 2014; Ozkendir et al. 2016).

Los tratamientos térmicos en vacío e hidrógeno afectan apreciablemente a los picos alrededor de 534 y 537 eV; pudiendo indicar un aumento de los estados desocupados  $O(2p)$  y  $Zn(4p)$ , ver **figura 4.9 a**. El incremento de la señal en las muestras tratadas representa un aumento en la densidad de los estados desocupados debido a defectos o ruptura de enlaces. Esto podría originarse por la pérdida de la capa superficial de hidrocincita durante los tratamientos térmicos.

Los espectros XANES normalizados en el borde  $L_{3,2}$  del Zn para U-ZnO y ZnO tratado en diferentes condiciones, **figura 4.9 b**, muestran las características de absorción típicas de la estructura de wurtzita. De acuerdo con las reglas de selección de transición dipolar, el borde  $L_{3,2}$  sondea los estados desocupados  $s$ ,  $p$  y  $d$  derivados del Zn (picos A – D). El orbital  $Zn(3d)$  está completamente ocupado, por lo que el orbital más bajo desocupado del ion  $Zn$  es el  $4s$ , seguido del  $4p$  y  $4d$  (Qi, Ólafsson y Gíslason, 2017). El pico A ( $\sim 1021$  eV) se llama preborde y se puede atribuir a los estados  $Zn(4s)$ . Se puede ver en la **figura 4.9 b** que tanto la ubicación como la intensidad de la señal A varían entre ZnO hidrogenado y no hidrogenado. Dicho resultado muestra que la densidad de los estados desocupados en la parte inferior de la banda de conducción es sensible a las diferentes condiciones de preparación de la muestra. Los cambios observados en esta región de los espectros se pueden explicar de la siguiente manera. La generación de una  $V_O$  producto de la remoción de un átomo de oxígeno de la estructura wurtzita provoca la ruptura de cuatro enlaces con el Zn (Janotti y Van De Walle, 2007). Por ello, cuando un átomo de hidrógeno ocupa la  $V_O$ , el orbital  $H(1s)$  interactúa fuertemente con los orbitales  $Zn(4s)$ . Los estudios sobre hidrogenación de superficies polares y apolares de ZnO muestran que el orbital  $Zn(4s)$  se ocupa con independencia del sitio de unión del H (encima del Zn u O) (Zapol, Jaffe y Hess, 1999; Silva et al. 2018; Wander y Harrison, 2001). Los trabajos de Zapol et al. (1999) muestran que producto de la adsorción de hidrógeno aparecen estados por encima de la parte superior de la banda de valencia compuestos por orbitales  $1s$  de hidrógenos adsorbidos en Zn, así como de orbitales  $4s$  del Zn en superficie. Deducen que la carga donada por el átomo de

hidrógeno sobre el oxígeno se transfiere a los orbitales  $Zn(4s)$  de la superficie y luego se redistribuye entre zinc e hidrógeno, ocupando así un estado de superficie. Este hecho puede explicar los resultados XANES donde apreciamos que la señal  $Zn(4s)$  (hombro A en el recuadro de la **figura 4.9 b**) disminuye en las muestras ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20 producto del aumento en la ocupación orbital.

Las señales características B ( $\sim 1024$  eV), C ( $\sim 1026$  eV) y D ( $\sim 1030$  eV) se pueden asignar a  $Zn(4p)$  y estados derivados del  $Zn(4d)$  (Ozkendir et al. 2016). Las muestras no tratada y tratada al vacío tienen una mayor densidad de estados desocupados  $4s$  y  $4d$ , mientras que las hidrogenadas lo hacen para estados no ocupados  $4p$ . La similitud entre los espectros de las muestras ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20 y las diferencias con U-ZnO y ZnO-TV2 es una evidencia de la incorporación de hidrógeno en la estructura de la wurtzita.



**Figura 4.9:** (a) Espectros XANES y de XMCD para las muestras U-ZnO, ZnO-TV2, ZnO-H2, ZnO-H10-P20 en el borde K del oxígeno y (b) bordes  $L_{3,2}$  del Zn. Como ejemplo, la señal dicroica pertenece a la muestra ZnO-H10-P20. En el recuadro inserto en (b) se presenta una vista ampliada de la región previa al borde de absorción.

Con el objetivo ahondar sobre el origen de las respuestas ferromagnéticas inducidas por los tratamientos térmicos se realizaron mediciones de XMCD en los bordes  $K$  del O y  $L_{3,2}$  del Zn, **figura 4.9**. Para el borde  $K$  del O no se obtuvo una evidencia directa de señal dicroica hasta el nivel de ruido. Debe hacerse la salvedad de que existen evidencias respecto a la aparición de la señal XMCD en el borde K del oxígeno (Singh et al. 2014; Lorite et al. 2015; Wang et al. 2018; Gu et al. 2014). Incluso, en algunos de estos estudios, la señal XMCD observada es del orden de nuestro ruido. Probablemente, la polarización del oxígeno depende del tipo de defectos inducidos en la estructura y la ubicación de los dopantes en la muestra.

Con respecto a la medición de XMCD de los bordes  $L_{3,2}$  del Zn debe señalarse que la conjunción de valles y picos pudieran ser un indicativo de momento magnético en las capas  $d$  del Zn, cuyo origen podría yacer en la formación de defectos o transferencia de carga del hidrógeno a los Zn vecinos. Esta hipótesis será evaluada posteriormente empleando cálculos teóricos.

#### 4.2.4.2. Caracterizaciones XPS.

Tomando en consideración los resultados previos y que el FM exhibido posterior a los tratamientos térmicos apunta a ser un fenómeno principalmente de superficie, empleamos XPS para sondear los niveles internos de nuestros átomos y su entorno químico. La **figura 4.10** muestra los espectros XPS de alta resolución del O ( $1s$ ) y el doblete Zn ( $2p$ ). Los análisis referentes al átomo de Zn serán basados exclusivamente en la transición Zn  $2p_{3/2}$  pues, debido al desdoblamiento orbital del Zn  $2p$ , las modificaciones observadas en Zn  $2p_{3/2}$  son extrapolables a la transición Zn  $2p_{1/2}$ . El tratamiento de los datos se realizó usando un fondo tipo Shirley y formas de línea lorentziana asimétrica ( $LA$  1.2, 0.97, 400) para la deconvolución de Zn  $2p$  y gaussiana-lorentziana ( $GL$  30) para O ( $1s$ ). La forma de línea de lorentziana asimétrica incluye un parámetro  $m$  que especifica el ancho gaussiano utilizado para convolucionar la curva lorentziana, a saber,  $LA(\alpha, \beta, m)$ , donde  $m$  es un número entero entre 0 y 499.

Para la deconvolución y análisis de la señal  $O(1s)$ , **figura 4.10 a**, se propusieron cuatro contribuciones, (O1), (O2), (O3) y (O4) que emergen de diferentes especies de oxígeno. Según trabajos previos, el O1 corresponde al ion  $O^{2-}$  de la estructura wurtzita rodeado por cuatro iones  $Zn^{2+}$  (Yang et al. 2010; Gu et al. 2014; Morozov et al. 2015). El pico O2 resulta del oxígeno quimisorbido ( $O^-$  u  $O_2^-$ ) (Gu et al. 2014; Morozov et al. 2015), especies  $OH$  (Yang et al. 2010; Schifano et al. 2009) en superficie y carbonatos ( $-CO_3$ ), mientras que O3 pertenece a oxígenos de especies orgánicas contaminantes  $C-O$  y  $C=O$  adsorbidas en la superficie (Neykova et al. 2017; Kumarappan, 2015) y  $H_2O$  (Al-Saadi et al. 2017; Omar et al. 2014; Wang et al. 2014a). Por lo general, solo estos tres picos se pueden extraer del espectro  $O(1s)$ . En nuestro caso, posterior a los tratamientos térmicos se observa la aparición de un cuarto pico O4 a baja energía de ligadura. La señal O4 se atribuye a H unidos a la superficie del ZnO (Sharma, et al., 2011; Yang et al. 2010). Utilizando métodos ab-initio Kotsis y Staemmler (2006) calcularon espectros  $O(1s)$  del ZnO y oxo-compuestos de Zn. Los autores citados calcularon diferentes valores de energía de ligadura  $O(1s)$  correspondientes a diferentes átomos de O. En la superficie polar  $(000\bar{1})$  del ZnO terminada en O estudiaron la adsorción de átomos de H, es decir,  $H-ZnO(000\bar{1})$  con estructura de superficie  $(2 \times 1)$  y  $(1 \times 1)$  También calcularon los espectros  $O(1s)$  de átomos de O en la superficie neutral de ZnO  $(10\bar{1}0)$ . Según los resultados de sus cálculos, la energía de ligadura del espectro  $O(1s)$  es inferior al valor de los átomos de O del volumen del ZnO sólo bajo dos condiciones: adsorción de átomos de H en la superficie  $(2 \times 1)$   $O-ZnO(000\bar{1})$  y adsorción de O a la superficie apolar  $(10\bar{1}0)$ . Según los cálculos de Kotsis y Staemmler, la energía de unión de estos dos picos de oxígeno es de  $-0.7$  eV y  $-0.74$  eV en relación con el oxígeno del pico principal en ZnO. Incluso, para el resultado experimental en la referencia (Girol, 2004), el cambio de energía fue de solo  $-0.90$  eV correspondiente al oxígeno en la superficie neutra ZnO  $(10\bar{1}0)$ . En nuestro caso, las energías de ligadura del pico de O4 se desplazaron  $-1.83$ ,  $-1.5$  y  $-1.34$  eV respecto a O1 para ZnO-TV2, ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20, respectivamente. Comparando nuestros resultados con las referencias (Kotsis y Staemmler, 2006; Yang, et al., 2010) no consideramos que en nuestros sistemas se cumpla la segunda condición porque se observan las características O2

y O3 en la **figura 4.10 a**, que implican que a la superficie ZnO ( $10\bar{1}0$ ) se adhieran grupos H u OH. Tomando en cuenta que la discrepancia entre las posiciones calculadas por Kotsis y Staemmler y nuestros datos posiblemente se deba a la subestimación del valor energético de la función de trabajo empleada en los cálculos *ab-initio*, consideramos como escenario más probable la adhesión de H a la superficie polar ( $000\bar{1}$ ).

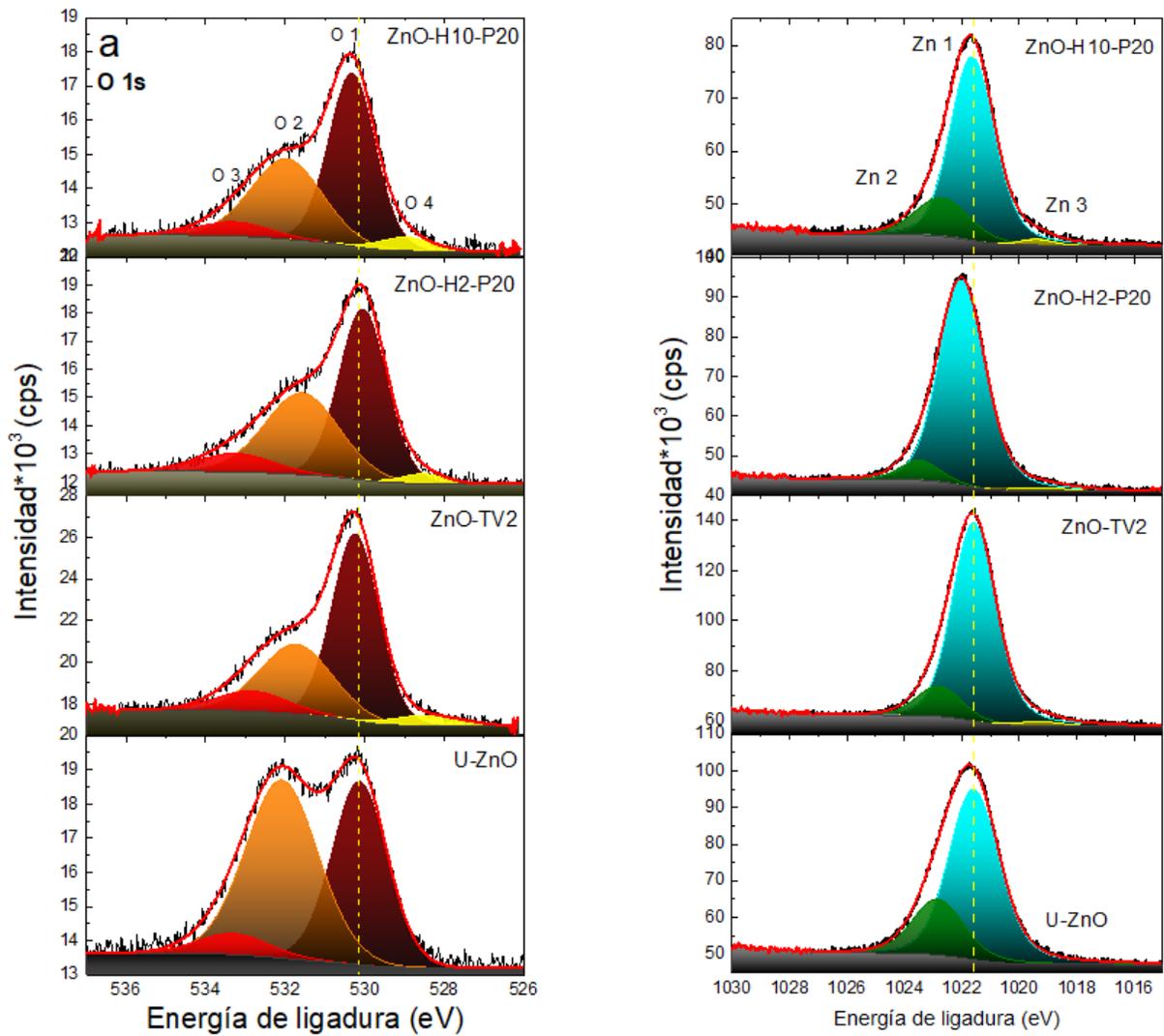
Obsérvese además que posterior a los tratamientos térmicos los espectros se desplazan hacia altas energías de ligadura, excepto ZnO-H2-P20. Como referencia visual se ha trazado una línea amarilla centrada en el máximo de la componente O1 de U-ZnO. Según Yang et al. la presencia de grupos OH en superficie hace que el espectro O ( $1s$ ) se desplace hacia alta energía de ligadura (Yang et al., 2010). Otra característica detectada es que el espectro O ( $1s$ ) de U-ZnO tiene un prominente pico O2 que es consistente con la presencia de hidrocincita que tiene seis grupos OH y dos  $(CO)_3$  en su estructura.

En la **figura 4.10 b** observamos dos características distintivas que emergen de la deconvolución de la señal Zn  $2p_{3/2}$ . Primero, la muestra U-ZnO exhibe dos componentes centradas aproximadamente a 1021.6 eV (Zn1) y 1022.9 eV (Zn2); por último, las muestras tratadas térmicamente al vacío e hidrogenadas presentan una tercera componente de baja energía de ligadura en 1019.5 eV (Zn3) aproximadamente y a la que nos referiremos más adelante.

La componente dominante (Zn1) puede asignarse a los átomos de Zn con estado de oxidación 2+ en los enlaces Zn-O (Wang et al., 2014a; Patil et al., 2011; Lee et al., 2010). Por su parte, (Zn2) puede asignarse a estados ligados Zn – OH (Gottardi et al. 2011), o  $Zn_i$  (Lin et al. 2014; Wang et al. 2014a).

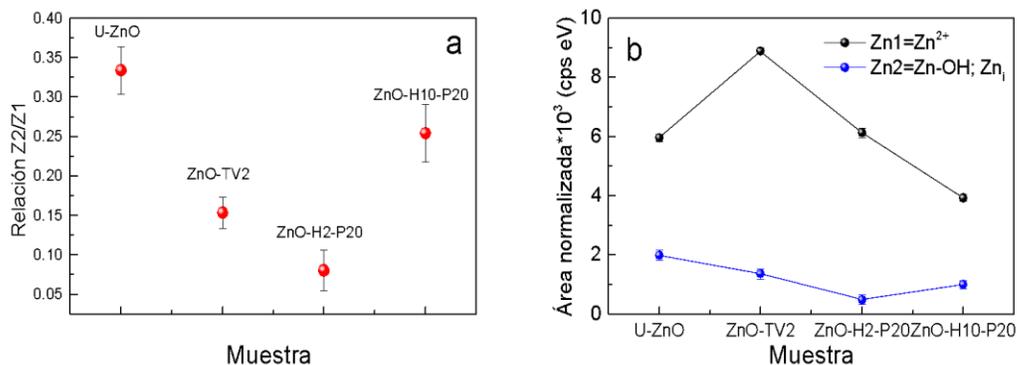
Como se puede ver de la **figura 4.10 b**, después de los tratamientos térmicos (Zn2) disminuye significativamente concordando con la descomposición de la hidrozincita. Si bien la disminución de la señal (Zn2) en ZnO-TV2 pudiera corresponder principalmente a la descomposición de la hidrozincita, dicha observación no excluye la adhesión de grupos OH a la superficie tal y como se deriva del análisis para el O ( $1s$ ).

El aumento en la energía de unión observada para los picos de  $O(1s)$  y  $Zn\ 2p_{3/2}$  posterior a los tratamientos térmicos sugiere el debilitamiento del enlace Zn–O en la red cristalina, lo que puede aumentar la fuerza de atracción nuclear experimentada por el electrón, dando como resultado un aumento de la energía de ligadura tanto para el oxígeno de la red como para el zinc (Al-Saadi et al. 2017).



**Figura 4.10:** (a) Espectros XPS del  $O(1s)$  con cuatro componentes utilizadas para la deconvolución de la señal. (b) Espectros correspondientes a la transición  $Zn\ 2p_{3/2}$ .

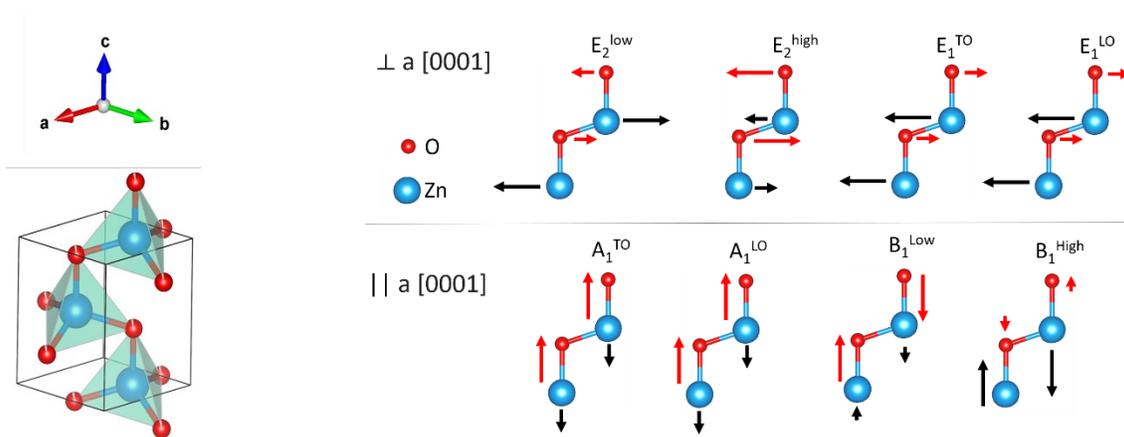
Comparando las muestras hidrogenadas, **figura 4.11 a**, la relación de intensidades entre  $Zn2/Zn1$  disminuye en  $ZnO-H2-P20$  para después aumentar en  $ZnO-H10-P20$ . Producto de la hidrogenación la componente  $Zn2$  aumenta a expensas de  $Zn1$ , **figura 4.11 b**. Podríamos pensar que a medida que aumenta el cubrimiento de la superficie con hidrógeno pueden formarse más enlaces  $Zn - OH$  o  $Zn_i$ . Por último, la componente  $Zn3$  puede asignarse a  $ZnO$  deficiente en  $O$  (Tay et al. 2006). En la estructura wurtzita del  $ZnO$ , los cationes de zinc están coordinados con cuatro iones de oxígeno que forman un tetraedro. Luego, un aumento en el número de enlaces rotos es proporcional al número de  $V_O$ . Un efecto de la formación de vacancias de oxígeno es que las mismas podrían transferir carga al  $Zn$  reduciéndolo y disminuyendo la energía de ligadura en los iones  $Zn$ . Basado en la consideración previa, el pico a  $1019.5\ eV$  ( $Zn3$ ) puede corresponder a iones de zinc con dos o más enlaces rotos, como lo reportaron Tay et al. No obstante, la adsorción de hidrógeno en las superficies polares (0001) provocaría el mismo efecto de reducción superficial del  $ZnO$  producto de la transferencia desde el hidrógeno a los  $Zn$  vecinos.



**Figura 4.11:** (a) Relación de áreas y (b) variación del área para las componentes  $Zn1$  y  $Zn2$ .

#### 4.2.4.3. Caracterizaciones Raman.

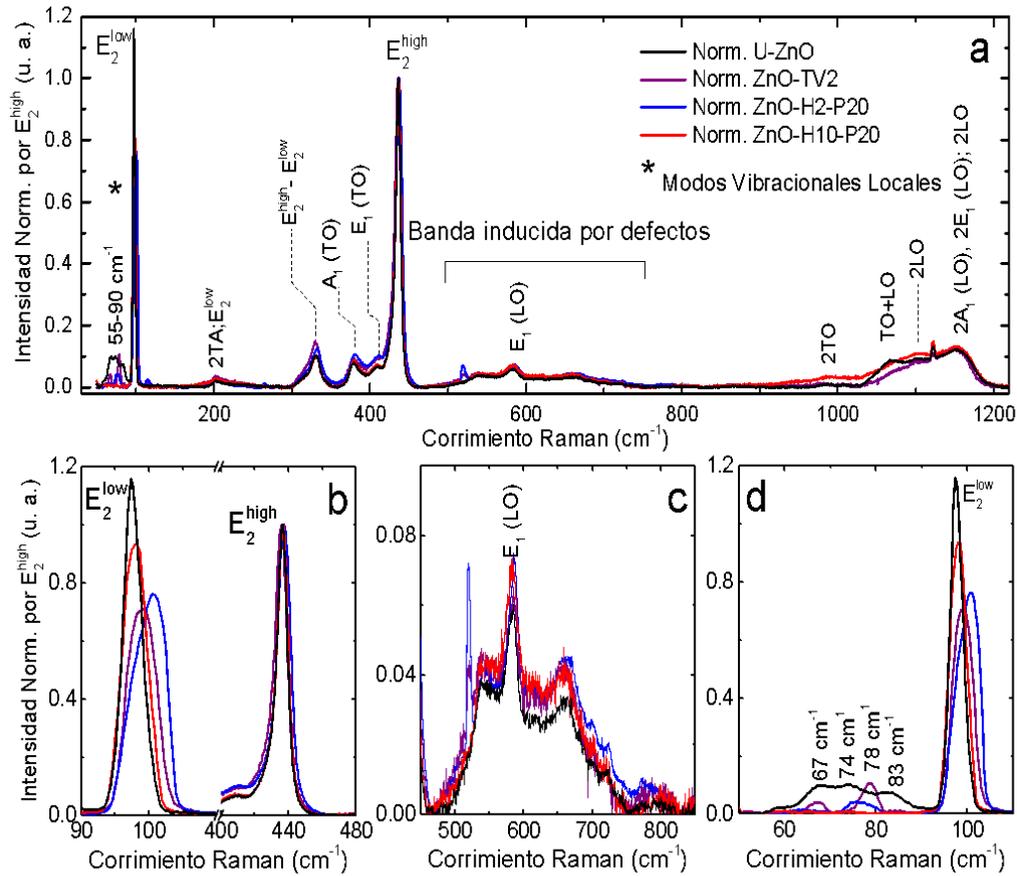
Como se describió en el **Capítulo 1**, el ZnO con estructura wurtzita presenta una celda unitaria hexagonal con dos fórmulas unidades en la celda primitiva y pertenece al grupo espacial ( $P6_3mc$ ) (Cuscó et al., 2007). Cada ion Zn se coordina tetraédricamente con cuatro iones de oxígeno y las subredes de Zn y O tienen estructuras hexagonales compactas. La teoría de grupos predice que cerca del centro de la zona de Brillouin y de acuerdo con las siguientes representaciones irreducibles:  $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ ; donde los modos  $A$  y  $B$  presentan degeneración simple mientras que los modos  $E$  son doblemente degenerados. Los nueve fonones ópticos se dividen en una rama  $A_1$  (Raman e IR activa), una rama  $E_1$  doblemente degenerada (Raman e IR activa), dos ramas  $E_2$  doblemente degeneradas (solamente Raman activas) y dos ramas  $B_1$  silentes, debido a que esta especie de simetría no presenta actividad IR ni Raman (Damen, Porto y Tell, 1966; Calleja y Cardona, 1977). El modo fonónico  $E_2$  de baja frecuencia ( $E_2^{low}$ ) se debe principalmente a las vibraciones del Zn, mientras que el modo  $E_2$  de alta frecuencia ( $E_2^{high}$ ) involucra a los átomos de oxígeno (Alim, Fonoberov y Balandin, 2005). En la **figura 4.12** se representa la estructura wurtzita y los desplazamientos atómicos correspondientes dentro de la celda unitaria.



**Figura 4.12:** Estructura wurtzita del ZnO y sus correspondientes modos de fonones ópticos para los cuatro átomos dentro de la celda unitaria. La longitud de las flechas fue determinada por

(Serrano et al. 2004) mediante cálculos DFT y corresponde a los valores del autovector de cada átomo. Los modos fonónicos polares  $A_1$  y  $E_1$  se dividen en LO y TO. Los modos E con desplazamientos perpendiculares al eje c son doblemente degenerados.

En la **figura 4.12 a** se presentan los espectros Raman de polvos de ZnO previo y posterior a los tratamientos térmicos a 773 K en vacío e hidrógeno. Para establecer comparaciones los espectros fueron normalizados por la máxima intensidad del modo  $E_2^{high}$ , ubicado a  $437\text{ cm}^{-1}$  puesto que es el pico cuya forma y posición no varía entre muestra y muestra. La primera característica observada es el predominio de dos modos  $E_2$  intensos y agudos a  $97$  y  $437\text{ cm}^{-1}$ . Además, los picos ubicados en  $378$ ,  $410$  y  $583\text{ cm}^{-1}$ , corresponden respectivamente a los modos  $A_1(TO)$ ,  $E_1(TO)$  y  $E_1(LO)$  (Singhal et al. 2010; Kalid et al. 2009; Sharma y Varma, 2007; Lavrov, Herklotz y Weber, 2009). Los sobretonos ópticos y sus combinaciones forman una banda ancha ubicada en la región de alta frecuencia ( $970$ - $1230\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 4.12:** (a) Espectros Raman de polvos de ZnO previos y posteriores a los tratamientos térmicos a 773 K en vacío e hidrógeno. (b) Variación de intensidad de los modos  $E_2^{low}$  y  $E_2^{high}$ . (c) Región media correspondiente a la banda de defectos inducidos. (d) Región de baja frecuencia que exhibe modos adicionales y sus variaciones dependiendo de la atmósfera de tratamiento.

La inspección detallada de la **figura 4.12 b** revela que el modo  $E_2^{high}$  presenta una clara asimetría hacia bajas frecuencias. Tal comportamiento es bien conocido en muestras que contienen defectos e impurezas (Singhal et al. 2010). Las características de este modo fueron obtenidas modelando la forma de pico utilizando una línea base recta y la función de Breit-Wigner-Fano (BWF) como forma de línea. El interés de su análisis yace en que este modo depende de las vibraciones del oxígeno. El ancho a mitad de altura (FWHM, por sus siglas en inglés) y que se

representará con la letra  $\Gamma$  puede relacionarse con la concentración de defectos en el sistema (Kim y Seshadri, 2008). De los ajustes se obtuvieron valores de  $\Gamma$  iguales a 3.6(1), 4.2(3), 4.5(5) y 3.9(1)  $\text{cm}^{-1}$  para U-ZnO, ZnO-TV2, ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20 respectivamente. Se observó además que la vibración  $E_2^{high}$  correspondiente a ZnO-H10-P20 presenta una gran similitud con U-ZnO. Sin embargo, el modo más afectado posterior a los tratamientos térmicos fue  $E_2^{low}$ . Mientras que el modo  $E_2^{high}$  es alargado, prácticamente no varía de forma y se mantiene a la misma frecuencia  $\omega_0$ ; el pico  $E_2^{low}$  reduce su intensidad, aumenta su ancho y exhibe un corrimiento al azul. Nótese el gran corrimiento exhibido por la muestra ZnO-H2-P20. Estas características manifiestan la distorsión del entorno de Zn inducida por defectos. La banda ancha en el panel de la **figura 4.12 c** se ha atribuido a defectos y Xue et al. (2014) han declarado que esta banda es originada por vacancias de oxígeno. Según Šćepanović et al. (2010), la frecuencia ubicada alrededor de 540  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a sobretonos multifonónicos inducidos por la ruptura de la simetría traslacional de la red causada por defectos o impurezas. Incluso cuando se considera como un modo adicional, la banda situada a 540  $\text{cm}^{-1}$  ha sido identificada como un pico de segundo orden (Özgür et al. 2005) o como resultado de vacancias de oxígeno (Wang et al. 2004; Bundesmann et al. 2003).

El modo  $E_1(LO)$  a 583  $\text{cm}^{-1}$  emerge del fondo originado por la dispersión Raman de segundo orden (Lavrov et al. 2009). A menudo, la presencia de  $E_1(LO)$  se ha asociado con un exceso de Zn en posiciones intersticiales (Windisch et al. 2007) favorecido o activado por dopaje del compuesto (Bundesmann et al. 2003). Además, la posición del modo  $E_1(LO)$  casi no cambia con la independencia de la condición del tratamiento. Finalmente, los modos ubicados entre 610 y 775  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a combinaciones de fonones ópticos y acústicos. Llegado a este punto, puede considerarse que las características adicionales observadas en el espectro Raman corresponden a modos inducidos por defectos.

Una inspección más profunda de los espectros Raman revela diferencias en las regiones alrededor de 55-90  $\text{cm}^{-1}$  (**figura 4.12 d**), 519  $\text{cm}^{-1}$  y 1122  $\text{cm}^{-1}$ . De la literatura consultada no se pudo recabar evidencia sobre el origen de los modos ubicados entre 55 y 90  $\text{cm}^{-1}$  porque los

espectros estudiados comienzan en el modo  $E_2^{low}$ . Por ello está en curso un trabajo teórico sobre identificación de modos vibratorios Raman según nuestras condiciones experimentales (Vázquez Robaina et al., 2021 artículo en preparación). En el trabajo mencionado exploramos varios tipos de defectos [ $V_O$ ,  $V_{Zn}$ ,  $H_O$ ,  $H_i$ ,  $OH$ ,  $H_{Zn}$ , e  $H$  adsorbido en las superficies (0001) y (000 $\bar{1}$ )] y fueron encontradas varias coincidencias entre los cálculos teóricos y los modos de la banda 55 y 90  $\text{cm}^{-1}$ . Por tanto, puede suponerse que la banda entre 55 y 90  $\text{cm}^{-1}$  es generada por defectos.

Estableciendo una comparación entre experimentales se observa que los modos ubicados a 67 y 78  $\text{cm}^{-1}$  persisten en ZnO-TV2, mientras que en ZnO-H2-P20 casi desaparecen y desaparecen por completo para ZnO-H10-P20. Lo anterior puede ser un indicativo de que el tratamiento prolongado en atmósfera de hidrógeno conduce a una recuperación o reordenamiento de la estructura de wurtzita, provocando la desaparición de las vibraciones en esta región. Por último, los picos ubicados a 519 y 1122  $\text{cm}^{-1}$  corresponden respectivamente a una línea de emisión del láser de argón empleado como fuente de excitación y una señal espuria de una fuente de luz ambiental.

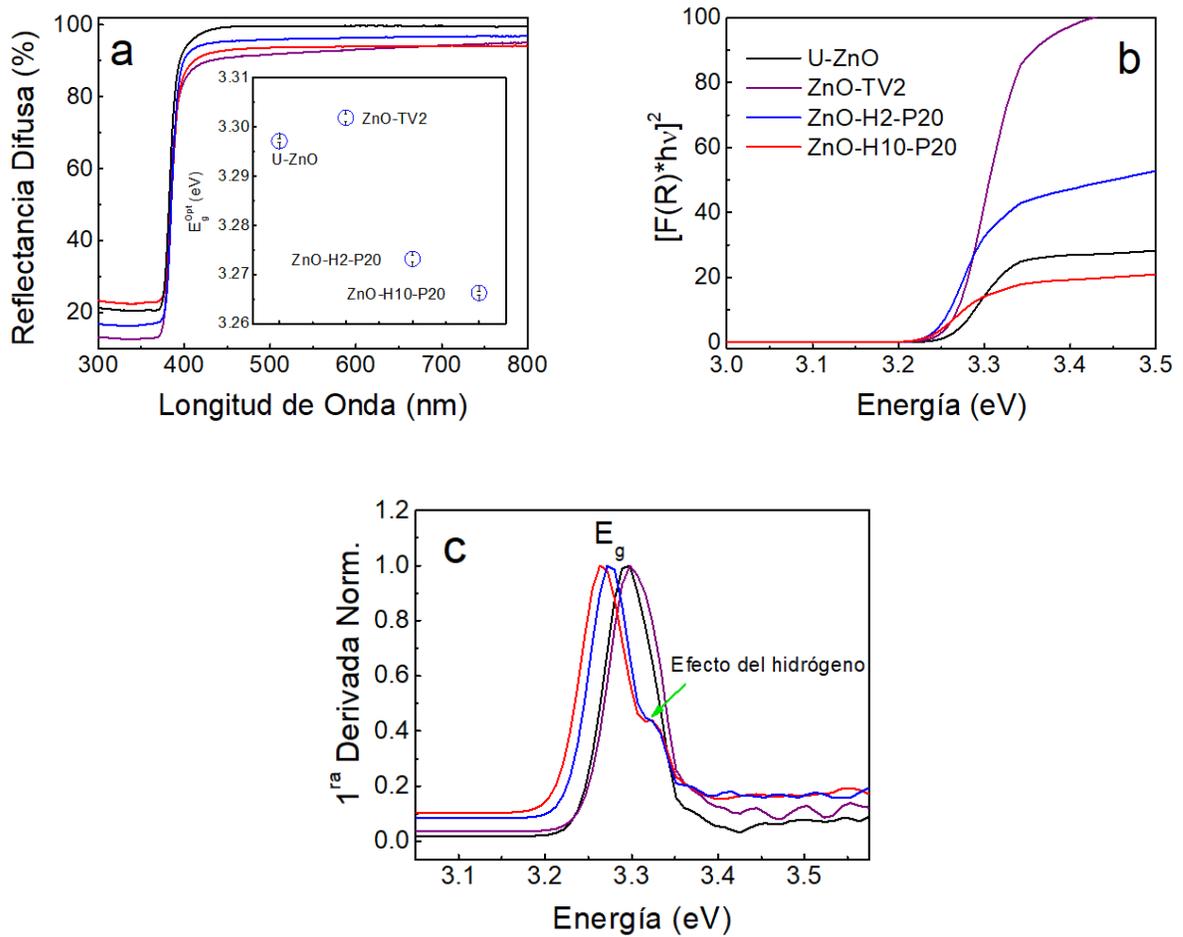
A pesar de todos los trabajos experimentales y teóricos realizados para comprender la dinámica y efectos del hidrógeno en el ZnO, no se ha logrado la comprensión total del sistema. Estudios *ab-initio* de hidrogenación superficial de ZnO (Wander y Harrison, 2001) muestran que el hidrógeno ubicado sobre los iones Zn u O induce un desplazamiento muy grande del átomo de Zn y solo un ligero desplazamiento de los O. Esto concuerda con nuestros resultados Raman donde observamos principalmente cambios en los picos correspondientes a las vibraciones de Zn. Además, se ha informado que debido a la interacción con el adsorbato la geometría de la capa más externa de la superficie cambia pronunciadamente. En una superficie de ZnO libre de interacciones con el adsorbato los átomos de Zn y O relajan hacia adentro. Después de agregar una monocapa de hidrógeno, los átomos de la superficie se desplazan hacia afuera, en comparación con la superficie prístina relajada y recuperan casi la distorsión de la superficie libre de interacciones (Wander y Harrison, 2001). Esto es consistente con la observación de que ZnO-H10-P20 presenta picos Raman más delgados que los de la muestra correspondiente a ZnO-TV2.

Las observaciones y resultados de esta sección permiten decir que: los tratamientos térmicos provocan interrupciones significativas en el orden de largo alcance de la estructura cristalina del ZnO; hecho más notable en el caso de ZnO-H2-P20. Este resultado es avalado por la disminución y ensanchamiento de los picos Raman. Los espectros Raman de las muestras de ZnO tratadas en vacío e hidrógeno indican que se rompe la simetría de los fonones permitidos debido a la introducción de defectos en la red cristalina del ZnO. No obstante, tratamientos térmicos prolongados conducen a un reacomodo de la estructura cristalina como en el caso de la muestra ZnO-H10-P20.

#### 4.2.4.4. Análisis de espectros UV-Vis-NIR.

La caracterización óptica se realizó registrando los espectros de reflectancia difusa como se muestra en la **figura 4.13 a**. La teoría de Kubelka-Munk para la espectroscopía de reflectancia difusa y la elaboración matemática de Tauc, **ecuación A.4**, se usan con frecuencia por su simplicidad y precisión para la determinación del gap óptico del material,  $E_g$ . Para hallar  $E_g$ , el espectro de reflectancia difusa UV-Vis-NIR se convirtió al modo de absorción utilizando la función Kubelka-Munk, **ecuación A.5**.

Dado que la obtención del gap óptico a partir de los espectros de reflectancia difusa es muy sensible al método utilizado (por ejemplo: extrapolación hasta  $[F(R) * hv]^2 = 0$  de la parte lineal de la curva de  $[F(R) * hv]^2$  vs  $hv$ ), decidimos emplear la metodología descrita por Nowak et al. (2009), **figura 4.13 b**, donde  $E_g$  se obtiene del máximo de la derivada numérica de  $[F(R) * hv]^2$  vs  $hv$ . Más detalles de este procedimiento se pueden consultar en el **Anexo A.4**.



**Figura 4.13:** (a) Espectros de reflectancia difusa y variación de  $E_g$  dependiendo de las condiciones del tratamiento. (b) Gráfico de remisión de Kubelka-Munk. (c) Derivada de  $[F(R) \cdot hv]^2$  vs  $hv$ .

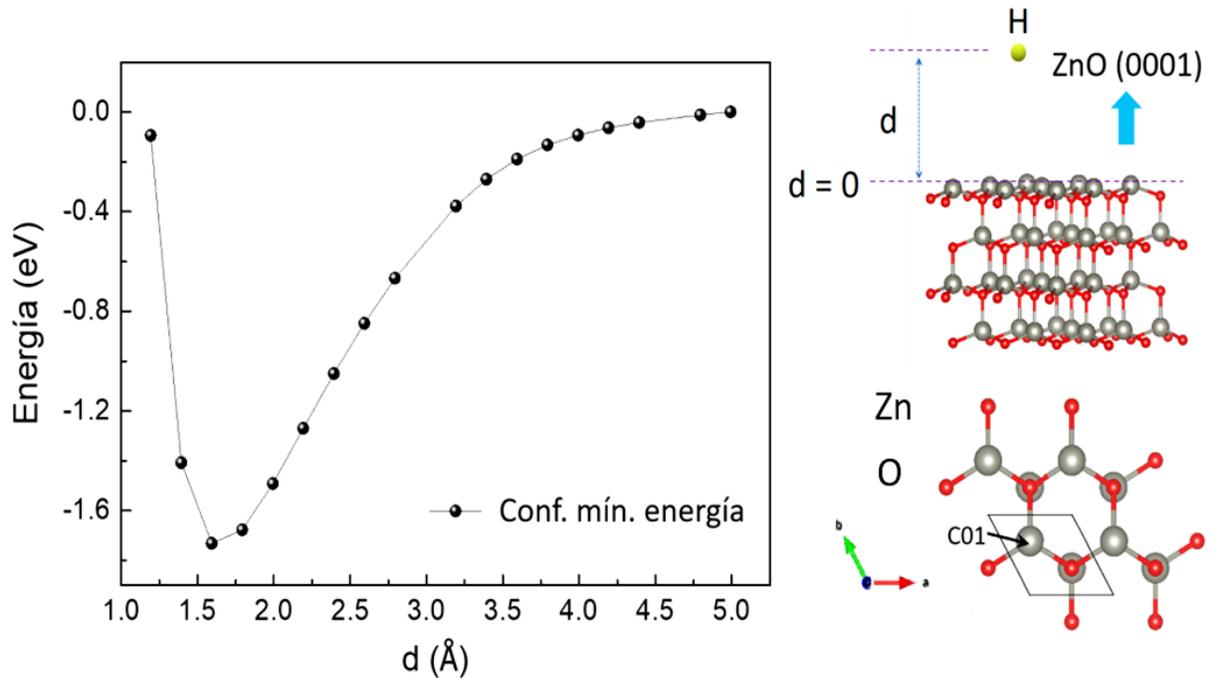
Se advierte que  $E_g$  se obtiene después de ajustar el máximo de la primera derivada mediante una función de pico gaussiano. De esta forma puede reducirse el error cometido en la determinación de  $E_g$ . En la **figura 4.13 a** se distinguen dos comportamientos distintos para los valores de  $E_g$  al comparar con la muestra U-ZnO. Primeramente, el gap óptico exhibe un corrimiento hacia el azul para la muestra recocida al vacío. Atendiendo a que el gap obtenido coincide con los valores ampliamente reportados en la literatura para en ZnO, el ensanchamiento observado puede resultar de la remoción de los grupos hidroxilos y carbonilos de la hidrocincita.

Luego de tratar ZnO en hidrógeno se aprecia una disminución de  $E_g$  y un corrimiento del borde de absorción hacia el rojo. Zhu et al. (2011) también observaron la disminución del gap óptico del ZnO posterior al tratamiento térmico con  $H_2$ . El decremento de  $E_g$  pudiera deberse a la pasivación de las  $V_O$  por  $H^+$  (Zhang et al. 2016) transferencia de carga desde el hidrógeno al Zn. Como elemento distintivo, la primera derivada de  $[F(R) * h\nu]^2$  vs  $h\nu$  para las muestras hidrogenadas exhibe un marcado hombro hacia el lado de alta energía y ubicado en  $3.324 \pm 0.002$  y  $3.328 \pm 0.001$  eV para ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20, respectivamente. Esta característica no fue observada en U-ZnO y ZnO-TV2 (**figura 4.13 c**). Otros autores que dan cuenta de ella (Ilyas et al., 2016) la han asociado a excitones de tipo ( $A^0X$ ) debido a la presencia de  $V_{Zn}$  como aceptores; con emisión cercana al borde de la banda (NBE) y ubicada alrededor de 3.329 eV. Sin embargo, los cálculos teóricos desarrollados en la presente tesis demuestran que esta señal aparece cuando el hidrógeno se adsorbe y cubre totalmente la superficie polar (0001) y genera estados de defectos cercanos al máximo de la banda de valencia, **sección 4.2.5**.

#### 4.2.5. CÁLCULOS TEÓRICOS Y ESPECTROS DE BANDA DE VALENCIA

Con el objetivo de estudiar el origen del magnetismo observado fueron estudiadas diferentes configuraciones para la posición del hidrógeno en la superficie (0001). Los resultados teóricos son fruto de la colaboración con el Dr. Arles V. Gil Rebaza del grupo de Estructura Electrónica en Materia Condensada.

En la **figura 4.14** se presenta la configuración de mínima energía que corresponde a un hidrógeno localizado directamente sobre un átomo de Zn de la monocapa más externa, esquema superior derecho de la figura. Nótese que el mínimo de energía potencial se ubica a una distancia de 1.6 Å. Partiendo de estos resultados se procedió a calcular la densidad total de estados (DOS) empleando la aproximación GGA+U para la superficie pura, **figura 4.15 a** y la superficie cubierta con hidrógeno, **figura 4.15 b**. El parámetro de cubrimiento se denota por  $\Theta_H$ .



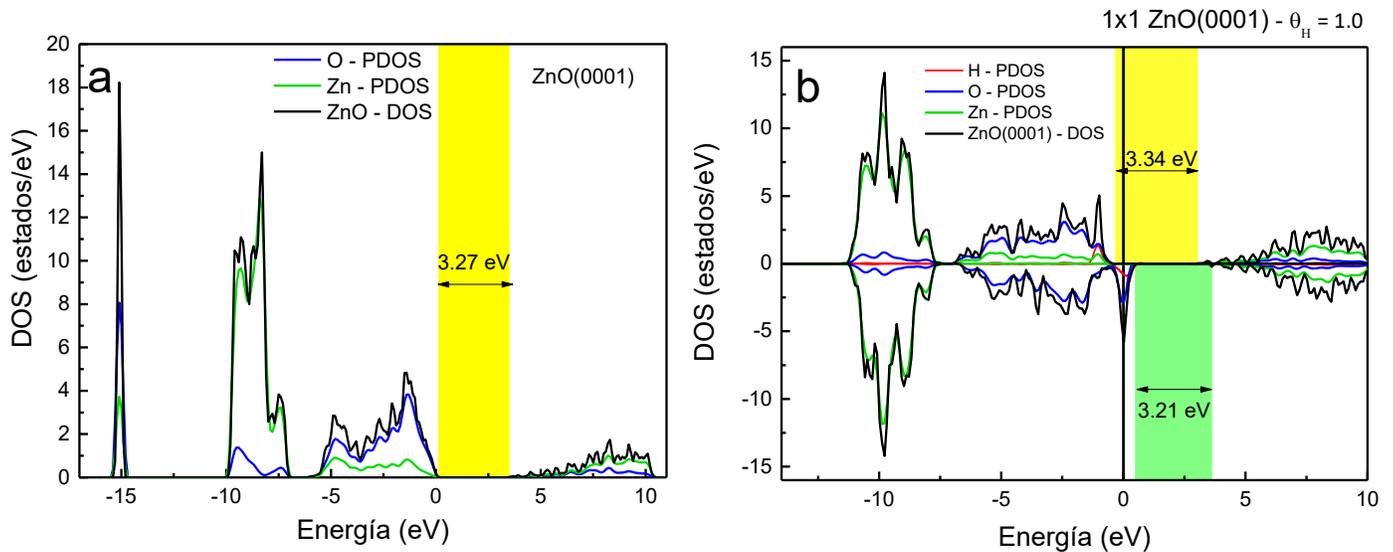
**Figura 4.14:** (izquierda) Gráfico de energía en función de la distancia de separación entre el hidrógeno y el cinc. (derecha) Esquema correspondiente a la superficie (0001) (arriba) y posición de localización del hidrógeno (abajo).

De la **figura 4.15 a** puede observarse que la estructura de bandas que consta de distribuciones de espín-up y espín-down es totalmente simétrica para la superficie pura; ello confirma la naturaleza no magnética del ZnO. Además, el gap de energía obtenido es de 3.27 eV, en consonancia con trabajos teóricos y experimentales previos (Wu, Chen y Zhu, 2016; Ma, et al. 2013 y referencias dentro).

En el caso de la superficie de ZnO cubierta con H (**figura 4.15 b**) se observa una asimetría entre las distribuciones de espín-up y espín-down lo que refleja el carácter magnético del sistema. Cuando un H adsorbido interactúa con un átomo de Zn de la superficie forma un fuerte enlace Zn-H. El estado hibridado se encuentra en el borde de la banda de valencia (VB) y está parcialmente lleno, por lo que el nivel de Fermi se encuentra en los estados derivados del H, la

superficie es metálica y dopada con huecos. Al respecto, puede consultarse el trabajo de Sanchez et al. (2010) referente a la modificación de la metalicidad y el ferromagnetismo superficial producto de la adsorción de hidrógeno en la superficie polar (0001) del ZnO.

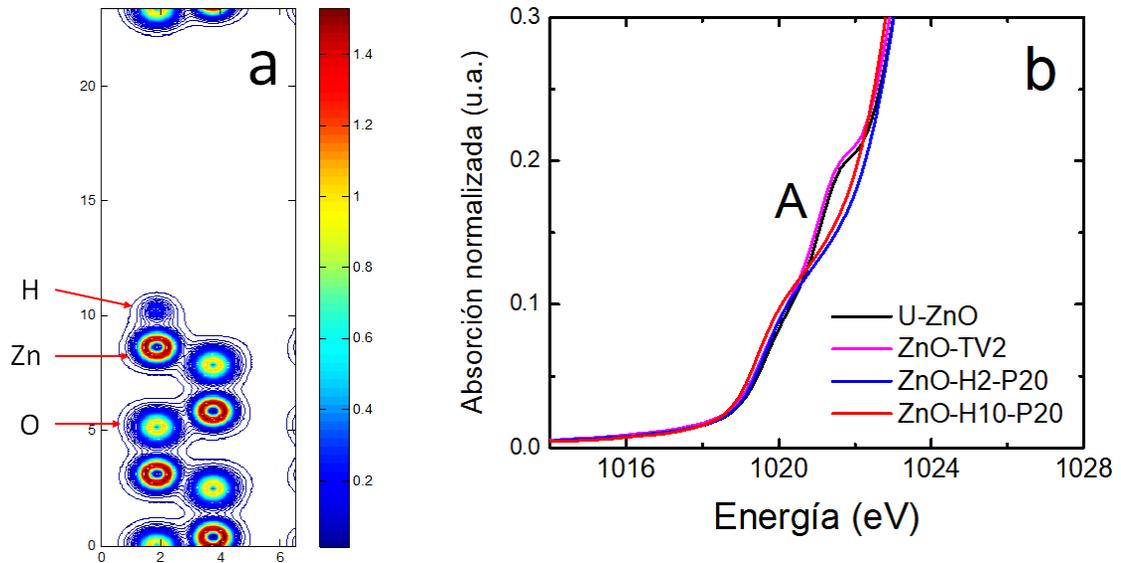
El hidrógeno aporta casi un electrón a la estructura y hace que puedan aparecer dos estados de transición electrónica entre la banda de valencia y la banda de conducción. Un salto electrónico se da en el canal de espín mayoritario donde el gap es de 3.34 eV y otro en el canal de espín minoritario con una disminución de 3.20 eV. Las transiciones electrónicas observadas describen claramente los resultados experimentales de UV-Vis donde se obtuvieron dos valores de  $E_g$  para las muestras hidrogenadas.



**Figura 4.15:** Cálculos de las densidades de estados en superficie. **(a)** ZnO sin defectos y **(b)** cubrimiento total de la superficie con hidrógeno.

Por otra parte, en la **figura 4.16 a** se muestran los gráficos de contorno de la diferencia en la densidad de carga a lo largo del eje  $c$  para la estructura wurtzita del ZnO, donde el valor más alto (rojo) representa ganancia de electrones. De la **figura 4.16 a** se deduce que prácticamente toda la carga del

hidrógeno es transferida al Zn. Este resultado da cuenta de la desaparición del preborde A en los espectros XANES de las muestras hidrogenadas, **figura 4.16 b**.



**Figura 4.16:** (a) Mapa de densidad de carga y curvas de conducción electrónica. (b) Detalle del preborde en los espectros XANES de las muestras estudiadas.

Otro resultado emanado de los cálculos teóricos fue que mientras incrementaba el grado de cubrimiento superficial, **tabla 4.3**, también aumentaba el momento magnético en el hidrógeno y en menor medida en el cinc; no siendo así para el oxígeno. Por tanto, estos resultados podrían explicar la presencia de señal de XMCD en el borde  $L_{3,2}$  del cinc y la ausencia en el borde  $K$  del oxígeno.

**Tabla 4.3:** Momento magnético en función del grado de cubrimiento superficial  $\Theta_H$ .

<b>H en superficie (0001)-ZnO</b>					
$\Theta_H$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
$d_{Zn-H}(\text{\AA})$	-	1.564	1.571	1.864	1.626
$m_H(\mu_B)$	0.000	0.030	0.060	0.245	0.253
$m_{Zn}(\mu_B)$	0.000	0.000	0.000	0.020	0.023
$m_O(\mu_B)$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

#### 4.2.6. DISCUSIÓN

La muestra de partida (U-ZnO) presenta estructura tipo wurtzita. Posee una fase minoritaria (hidrozincita) que se descompone producto de los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 523 K. El tratamiento térmico en vacío induce la formación de vacancias de oxígeno, cuya evidencia yace en el aumento de los parámetros de red y el ensanchamiento del pico Raman  $E_2^{low}$ . El tratamiento térmico en  $H_2$  resulta en la incorporación de hidrógeno a la red, resultado sustentado por la disminución de los parámetros de celda y el crecimiento del tamaño de grano. La reducción de los parámetros de celda es consistente con la incorporación de hidrógeno: (i) ocupando una vacancia de oxígeno ( $H_O$ ), (ii) como defecto intersticial ( $H_i$ ) o (iii) ambos (Bustan et al., 2018). El H actúa como un donante superficial que transfiere un electrón a la banda de conducción  $Zn(4s)$ . Por tanto, la incorporación de hidrógeno afecta más a los estados electrónicos del cinc que del oxígeno. Una clara evidencia de la incorporación de hidrógeno y la transferencia de carga al Zn, en la estructura de ZnO es la supresión casi total en las muestras hidrogenadas del preborde en los espectros XANES correspondientes al borde  $L_{3,2}$  del Zn.

Los resultados Raman muestran que existen algunas diferencias con relación a la localización de los hidrógenos y los defectos inducidos por la hidrogenación en ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20. De la evolución del pico  $E_2^{low}$  se pudo ver que mientras que en ZnO-H2-P20 este pico es incluso más ancho que el de la muestra ZnO-TV2, para ZnO-H10-P20, casi recuperaba el ancho inicial. Dicha

observación es una clara indicación de la gran distorsión estructural de ZnO-H2-P20 la cual se recupera luego de un tratamiento prolongado.

Las muestras tratadas térmicamente en vacío e hidrogenadas presentan una histéresis magnética no observable en U-ZnO. Las señales ferromagnéticas tienen baja coercitividad y remanencia. La respuesta magnética a temperatura ambiente es mayor en la muestra ZnO-H10-P20, significando la importancia de la incorporación de hidrógeno en el magnetismo desarrollado. Sin embargo, los comportamientos de las muestras hidrogenadas en función de la temperatura son diferentes dependiendo del tiempo del tratamiento térmico. Entre 5 y 300 K la muestra ZnO-H10-P20 exhibe un momento magnético casi constante con la temperatura mientras que ZnO-H2-P20 presenta un comportamiento típico de clústeres superparamagnéticos, con una fuerte irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC y una temperatura de bloqueo de aproximadamente 40 K. A la temperatura de 5 K, la magnetización de saturación de ZnO-H2-P20 es mayor que ZnO-H10-P20. Este hecho indica que el efecto de la hidrogenación o incorporación de hidrógeno es diferente en ambas muestras.

Basándonos en estudios teóricos *ab-initio*, existen al menos dos mecanismos que podrían generar ferromagnetismo en ZnO hidrogenado:

- i. Magnetismo superficial debido al enlace del hidrógeno con superficies polares (0001) o (000 $\bar{1}$ ) terminadas respectivamente en Zn, Zn-ZnO (Sanchez et al. 2010 y cálculos teóricos de la **sección 4.2.5** de la presente tesis) u O, O-ZnO (Bustan et al. 2018).
- ii. Magnetismo de volumen debido a la formación de vacancias de zinc ( $V_{Zn}$ ) (Lorite et al. 2015; Alim et al. 2005).

Con respecto al mecanismo (i), los cálculos teóricos presentados en esta tesis mostraron que el H adsorbido en la superficie transfería prácticamente toda su carga al Zn, se polarizaba y generaba un momento magnético que dependía del grado de cubrimiento superficial. Cuando se exploró cubrimiento total,  $\Theta_H = 1$ , el momento magnético en los átomos de H y Zn fue de 0.253 y 0.023  $\mu_B$  respectivamente. Otros estudios citados en la literatura, por ejemplo, Sanchez et al.

(2010) mostraron que la adsorción de H en Zn-ZnO estabiliza la superficie polar (0001) y era energéticamente más favorable que en la superficie expuesta. El hidrógeno transfiere su carga al nivel  $4s$  del Zn, se polariza (también el Zn y O, pero en menor medida) dando un momento magnético de  $0.5 \mu_B/H$  y acoplamiento ferromagnético cuando toda la superficie está cubierta. La adsorción parcial de H da lugar a una superficie más desordenada y altamente irregular que se relaja cuando está completamente cubierta. Para H en O-ZnO se observó que el H también estabiliza la superficie polar ( $000\bar{1}$ ). Se informó que aparece un momento magnético de  $0.3 \mu_B/OH$  debido al momento magnético no apareado de los electrones que ocupan el orbital O  $2p$  y los momentos magnéticos de los OH vecinos exhiben acoplamiento FM (Tang et al. 2010).

Respecto al mecanismo (ii), los cálculos de primeros principios en el sistema ZnO indican que la  $V_{Zn}$  podría generar un momento magnético en el ZnO sin dopar, mientras que la vacante de oxígeno no podría (Kim, Yang y Hong, 2009; Wang et al. 2008). Ahora, la energía de formación de la vacancia de zinc es mucho mayor que la vacancia de oxígeno (Peng et al. 2012). No obstante, cuando el ZnO está dopado con hidrógeno, la energía de formación de un defecto  $V_{Zn} - H$  disminuye bruscamente en comparación con la de  $V_{Zn}$  y, el defecto complejo  $V_{Zn} - H$  puede inducir un momento magnético. Además, se descubrió que la formación de  $V_{Zn}$  y defectos tipo  $V_{Zn} - OH$  eran cruciales para el ferromagnetismo observado en las nanopartículas de ZnO hidrogenadas. Incluso, la energía de formación del complejo  $V_{Zn} - OH$  era menor que la de  $V_{Zn} - H$  (Xue et al. 2014; Li et al. 2011).

Tomando en consideración los resultados experimentales, se propone que el mecanismo para la inducción del ferromagnetismo observado en muestras hidrogenadas está relacionado con el modelo de ferromagnetismo superficial, mecanismo (i), probablemente mediado por enlaces de H a la superficie (0001),  $Zn - ZnO$ .

Esta conclusión se fundamenta en las siguientes evidencias experimentales.

- a) De los espectros XANES en el borde  $L_{3,2}$  del Zn se observa transferencia de carga desde al hidrógeno a niveles  $4s$  del Zn y no hay cambios en la densidad electrónica del oxígeno.

- b) Los espectros XMCD podrían dar cuenta de la polarización Zn; aunque los cálculos teóricos demuestran que es en hidrógeno quien más se polariza.
- c) Las diferencias en las respuestas magnéticas de las muestras de ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20 pueden explicarse teniendo en cuenta el modelo (i) y también considerando el crecimiento del tamaño de partícula observado en la muestra de ZnO-H10-P20. En la muestra ZnO-H2-P20, tanto el tamaño de partícula como el área de los planos expuestos (0001) son más pequeños que en ZnO-H10-P20. Las dimensiones de los clústeres ferromagnéticos originados por la hidrogenación de las superficies (0001) se limitan a estas pequeñas áreas y la muestra presenta un comportamiento que asemeja al superparamagnetismo con una temperatura de bloqueo relativamente baja (alrededor de 40 K). Refiriéndonos a ZnO-H10-P20, las partículas y las regiones ferromagnéticas son mayores y, por consiguiente, las muestras presentan ferromagnetismo de largo alcance. Este modelo también podría explicar por qué la magnetización de saturación de la muestra de ZnO-H2-P20 a baja temperatura es mayor que la correspondiente a ZnO-H10-P20. La relación superficie/volumen es mayor en la muestra ZnO-H2-P20 que en ZnO-H10-P20; en consecuencia, si la temperatura está por debajo de la temperatura de bloqueo, se espera que el momento magnético sea mayor en la muestra de menor tamaño de partícula. Considerando el tamaño promedio de partícula, las relaciones de superficie/volumen de cada muestra son iguales a: 6.7 y 10  $\mu\text{m}^{-1}$  para ZnO-H10-P20 y ZnO-H2-P20, respectivamente. La  $M_s$  relativa a 10 K ( $M_s$  (ZnO-H10-P20)/ $M_s$  (ZnO-H2-P20)) es de 0.7 y comparable a la relación superficie/volumen entre ambas muestras y cuyo valor es de 0.67.

No puede descartarse que el volumen contribuya al magnetismo observado. Efectivamente, las espectroscopías XPS, Raman y UV-vis dan cuenta de la existencia de varios defectos ( $V_O$ ,  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$ ) que pudieran establecer algún vínculo entre sí y guardar relación con el magnetismo observado. No obstante, todas las evidencias indican que la principal fuente de ferromagnetismo proviene de la interacción del hidrógeno con la superficie.

Además, debe mencionarse que, amén del modelo propuesto, la muestra ZnO-H10-P20 presenta características típicas de sistemas con magnetismo  $d^0$  haciendo aplicable el modelo *GOP* propuesto por Coey para estos sistemas. La función de ajuste derivada del modelo teórico que sustenta esta teoría es adecuada para describir la respuesta magnética de ZnO-H10-P20, por lo que se necesitan otros estudios para dilucidar el origen del magnetismo observado.

Finalmente, el recocido de ZnO-H10-P20 en aire produce desorción de hidrógeno. El hidrógeno superficial puede formar moléculas de  $H_2O$  y grupos  $OH$  que podrían eliminarse por el efecto de la temperatura del tratamiento. En el volumen, la temperatura de tratamiento puede propiciar que los hidrógenos ocupando posiciones sustitucionales  $H_O$  se muevan a posiciones intersticiales y mejore la movilidad  $H_i$ .

### **4.3. CONCLUSIONES.**

Se ha observado ferromagnetismo a temperatura ambiente en polvos de ZnO recocidos térmicamente a 773 K en atmósferas de vacío e hidrógeno. La respuesta ferromagnética puede ser activada y desactivada mediante tratamientos térmicos en hidrógeno (vacío) y posterior proceso de recocido en aire. Dependiendo de la atmósfera de tratamiento, se pueden formar defectos como  $V_O$ ,  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$  y sus defectos complejos.

Los patrones de DRX de las muestras ZnO-TV2, ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20 presentan una única fase con estructura de wurtzita y se detectó expansión de la red de ZnO posterior a los tratamientos térmicos. Los parámetros celda de las muestras hidrogenadas disminuyen en comparación con la muestra recocida al vacío; hecho que pudiera atribuirse a la pasivación de las  $V_O$  por hidrógeno.

La atmósfera de tratamiento influye claramente en el tamaño y la morfología de los granos. ZnO-TV2 y U-ZnO exhiben casi la misma morfología y tamaño de grano, mientras que ZnO-H2-P20 y ZnO-H10-P20 están conformadas principalmente por grandes granos poliédricos. El tratamiento térmico al vacío podría inhibir el crecimiento de granos, mientras que el hidrógeno puede estimularlo dependiendo de la duración del tratamiento.

Los resultados de XANES son una evidencia de la incorporación de hidrógeno en la estructura de ZnO donde el hidrógeno actúa como un donante superficial que transfiere electrones a la banda de conducción  $Zn(4s)$ .

La espectroscopía XPS evidencia la presencia de diferentes defectos  $V_O$ ,  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$ . En el espectro de alta resolución  $O(1s)$  de U-ZnO se observó una marcada componente asociada con la existencia de la fase secundaria hidrozincita que desaparece posterior a los tratamientos térmicos en vacío e hidrógeno. El corrimiento en los espectros  $O1s$  y  $Zn2p_{3/2}$  para las muestras tratadas da cuenta de la modificación del entorno químico de los átomos testeados.

Las mediciones de Raman revelan diferencias notables entre los espectros. La vibración  $E_2^{low}$  muestra marcadas asimetrías consistentes con distorsiones en el entorno químico de los átomos de zinc y asociadas a la formación de defectos dependiendo de las condiciones del tratamiento.

Los espectros UV-Vis-NIR exhiben un corrimiento de  $E_g$  hacia el azul en ZnO-TV2 cuyo origen puede yacer en la eliminación de los grupos hidroxilos y carbonilos por descomposición de la hidrocincita. El corrimiento al rojo se relaciona con la pasivación de las  $V_O$  por hidrógeno.

Se observó magnetismo de largo alcance en ZnO-H10-P20 y en ZnO-H2-P20 una respuesta magnética similar al superparamagnetismo pero que no escala con  $H/T$ . Se asume que el magnetismo manifestado en las muestras hidrogenadas puede surgir como resultado de un efecto superficial fuertemente relacionado con la hibridación hidrógeno-Zn (u O) en las superficies polares de ZnO. Esta conclusión se sustenta en los cálculos teóricos empleando métodos *ab-initio* y en los resultados magnéticos y espectroscópicos, el crecimiento de las partículas por efecto de la temperatura y exposición prolongada al  $H_2$ .

Por último, con base en los modelos teóricos desarrollados por Coey para describir el comportamiento magnético de sistemas con magnetismo  $d^0$  se aplicó el modelo *GOP* y se determinó la fracción de volumen y el momento local correspondientes a la región magnética. Se observó que el magnetismo es un efecto de superficie, pero acarrea un momento local importante.



**Referencias Bibliográficas**

- Ackland, K., & Coey, J. M. D. (2018). Room temperature magnetism in CeO<sub>2</sub> —A review. *Physics Reports*, 746, 1–39. doi:10.1016/j.physrep.2018.04.002
- Ackland, K., Monzon, L. M. A., Venkatesan, M., & Coey, J. M. D. (2011). Magnetism of Nanostructured CeO<sub>2</sub>. *IEEE Transactions on Magnetics*, 47(10), 3509–3512. doi:10.1109/tmag.2011.2150743
- Alhawi, T.; Rehan, M.; York, D.; Lai, X. Synthesis of zinc carbonate hydroxide nanoparticles using microemulsion process. *Procedia Eng.* 2015, 102, 346-355.
- Alim, K. A.; Fonoberov, V. A.; Balandin, A. A. Origin of the optical phonon frequency shifts in ZnO quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, No. 053103.
- Al-Saadi, M. J., Al-Harhi, S. H., Kyaw, H. H., Myint, M. T. Z., Bora, T., Laxman, K., ... Dutta, J. (2017). *Influence of Atomic Hydrogen, Band Bending, and Defects in the Top Few Nanometers of Hydrothermally Prepared Zinc Oxide Nanorods. Nanoscale Research Letters*, 12(1). doi: 10.1186/s11671-016-1800-3.
- Banerjee, S.; Mandal, M.; Gayathri, N.; Sardar, M. Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, No. 182501.
- Bundesmann, C.; Ashkenov, N.; Schubert, M.; Spemann, D.; Butz, T.; Kaidashev, E. M.; Lorenz, M.; Grundmann, M. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 1974-1976.
- Bustan Afruz, F.; Jafar Tafreshi, M.; Mohammadizadeh, M. R.; Fazli, M. Structural and electronic properties of hydrogen doped Wurtzite ZnO. *Comput. Mater. Sci.* 2018, 143, 232-239.
- Calleja, J. M.; Cardona, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* 1977, 16, 3753-3761.

Chaboy, J.; Boada, R.; Piquer, C.; Laguna-Marco, M. A.; García-Hernández, M.; Carmona, N.; Llopis, J.; Ruíz-González, M. L.; González-Calbet, J.; Fernández, J. F.; et al. Evidence of intrinsic magnetism in capped ZnO nanoparticles. *Phys. Rev. B*. 2010, 82, No. 064411.

Chen, H.; Jin, H.-J.; Park, C.-B.; Hoang, G.-C. Influence of Hydrogen on Al-doped ZnO Thin Films in the Process of Deposition and Annealing. *Trans. Electr. Electron. Mater.* 2009, 10, 93-96.

Coey, J. M. D., Venkatesan, M., & Stamenov, P. (2016). Surface magnetism of strontium titanate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(48), 485001. doi:10.1088/0953-8984/28/48/485001

Coey, M., Ackland, K., Venkatesan, M., & Sen, S. (2016). Collective magnetic response of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nature Physics*, 12(7), 694–699. doi:10.1038/nphys3676

Cuscó, R.; Alarcón-Lladó, E.; Ibáñez, J.; Artús, L.; Jiménez, J.; Wang, B.; Callahan, M. J. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* 2007, 75, No. 165202.

Damen, T. C.; Porto, S. P. S.; Tell, B. Raman effect in zinc oxide. *Phys. Rev.* 1966, 142, 570-574.

Duhalde, S.; Vignolo, M. F.; Golmar, F.; Chliotte, C.; Torres, C. E.; Errico, L. A.; Cabrera, A. F.; Rentería, M.; Sánchez, F. H.; Weissmann, M. Appearance of room-temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO<sub>2-δ</sub> films. *Phys. Rev. B*. 2005, 72, No. 161313.

Esmaily, Amir Sajad, Venkatesan, M. Sen, S. Coey, J. M. D. (2018). d-zero Magnetism in Nanoporous Amorphous Alumina Membranes. *Physical Review Materials*, 2(5), 054405. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.2.054405.

Gao, D.; Zhang, Z.; Fu, J.; Xu, Y.; Qi, J.; Xue, D. Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2009, 105, 119.

Girol, S. G., (2004) PhD Thesis, Ruhr-Universität, Bochum.

Gottardi, G., et al. "RF sputtering of ZnO films in Ar and Ar-H<sub>2</sub> gas mixtures: Role of H incorporation in developing transparent conductive coatings" *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) S218–S222

Gu, F., et al. "Improvement of gas-sensing property by defect engineering in microwave-assisted synthesized 3D ZnO nanostructures", *Sensors and Actuators B* 204 (2014) 342–350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.080>.

Guglieri, C.; Chaboy, J. O K-edge X-ray absorption spectroscopy in Al-doped ZnO materials: Structural vs electronic effects. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 25779-25785.

Hang, D. R.; Islam, S. E.; Sharma, K. H.; Kuo, S. W.; Zhang, C. Z.; Wang, J. J. Annealing effects on the optical and morphological properties of ZnO nanorods on AZO substrate by using aqueous solution method at low temperature. *Nanoscale Res. Lett.* 2014, 9, No. 241108.

<https://xpsimplified.com/elements/titanium.php>.

Ilyas, U.; Lee, P.; Tan, T. L.; Chen, R.; Anwar, A. W.; Zhang, S.; Sun, H. D.; Rawat, R. S. Temperature-dependent stoichiometric alteration in ZnO:Mn nanostructured thin films for enhanced ferromagnetic response. *Appl. Surf. Sci.* 2016, 387, 461-468.

Janotti, A.; Van De Walle, C. G. Hydrogen multicentre bonds. *Nat. Mater.* 2007, 6, 44-47.

Jiang, M.; Liu, X.; Chen, G.; Cheng, J.; Zhou, X. Preparation and photoelectric properties of Ti doped ZnO thin films annealed in vacuum. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2009, 20, 1225-1228.

Khalid, M.; Ziese, M.; Setzer, A.; Esquinazi, P.; Lorenz, M.; Hochmuth, H.; Grundmann, M.; Spemann, D.; Butz, T.; Brauer, G.; et al. Defect-induced magnetic order in pure ZnO films. *Phys. Rev. B.* 2009, 80, No. 035331.

Khalid, M.; Ziese, M.; Setzer, A.; Esquinazi, P.; Lorenz, M.; Hochmuth, H.; Grundmann, M.; Spemann, D.; Butz, T.; Brauer, G.; et al. Defect-induced magnetic order in pure ZnO films. *Phys. Rev. B.* 2009, 80, No. 035331.

Kim, D.; Yang, J. H.; Hong, J. Ferromagnetism induced by Zn vacancy defect and lattice distortion in ZnO. *J. Appl. Phys.* 2009, 106, No. 013908.

Kim, Y.-I.; Seshadri, R. Microstrain and Defects in Polycrystalline Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.15) Studied by X-ray Diffraction and Optical and Raman Spectroscopies. *J. Korean Phys. Soc.* 2008, 53, 2835-2839.

Kohan, A.; Ceder, G.; Morgan, D.; Van De Walle, C. G. Firstprinciples study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* 2000, 61, 15019-15027.

Kotsis, K., & Staemmler, V. (2006). *Ab initio calculations of the O1s XPS spectra of ZnO and Zn oxo compounds. Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(13), 1490. doi:10.1039/b515699h.

Kumarappan, K. (2015) *Photoemission studies of in-situ and ex-situ surface cleaning and electronic properties of ZnO surfaces*. PhD Thesis, Dublin City University.

Lavrov, E. V.; Herklotz, F.; Weber, J. Identification of two hydrogen donors in ZnO. *Phys. Rev. B.* 2009, 79, 1-13.

Lee, S., S. Bang, J. Park, W. Jeong, H. Jeon, *Phys. Status Solidi (a)* 207 (2010) 1845

Li, T.; Ong, C. S.; Heng, T. S.; Yi, J. B.; Bao, N. N.; Xue, J. M.; Feng, Y. P.; Ding, J. Surface ferromagnetism in hydrogenated-ZnO film. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98, No. 152505.

Lin, B.-Z., et al. "Optical and ferromagnetic properties of Crdoped ZnO nanorods", *Applied Surface Science* 315 (2014) 124–130

Liu, X. J.; Song, C.; Zeng, F. F.; Wang, X. B.; Pan, F. Influence of annealing on microstructure and magnetic properties of cosputtered Co-doped ZnO thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 1608-1613.

Lorite, I.; Straube, B.; Ohldag, H.; Kumar, P.; Villafuerte, M.; Esquinazi, P.; Rodríguez Torres, C. E.; Perez De Heluani, S.; Antonov, V. N.; Bekenov, L. V.; et al. Advances in methods to obtain and characterise room temperature magnetic ZnO. *Appl. Phys. Lett.* 2015, 106, No. 082406.

Ma, X., Wu, Y., Lv, Y., & Zhu, Y. (2013). Correlation Effects on Lattice Relaxation and Electronic Structure of ZnO within the GGA+U Formalism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49), 26029–26039. doi:10.1021/jp407281x.

Martin, M. L.; Pundt, A.; Kirchheim, R. Hydrogen-induced accelerated grain growth in vanadium. *Acta Mater.* 2018, 155, 262- 267.

Morozov, I. G., et al. "Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles" *Journal of Alloys and Compounds* 633 (2015) 237–245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.285>.

Neykova, N., J. Stuchlik, K. Hruska, A. Poruba, Z. Remesand O. Pop-Georgievski, "Study of the surface properties of ZnO nanocolumns used for thin-film solar cells", *Beilstein J. Nanotechnol.* (2017), 8, 446–451. doi: 10.3762/bjnano.8.48.

Nistor, S. V.; Nistor, L. C.; Stefan, M.; Ghica, D.; Aldica, G.; Barascu, J. N. Crystallization of disordered nanosized ZnO formed by thermal decomposition of nanocrystalline hydrozincite. *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 5030-5038.

Nowak, M.; Kauch, B.; Szperlich, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 2009, 80, No. 046107.

Omar, F. S., Nay Ming, H., Hafiz, S. M., & Ngee, L. H. (2014). *Microwave Synthesis of Zinc Oxide/Reduced Graphene Oxide Hybrid for Adsorption-Photocatalysis Application. International Journal of Photoenergy, 2014, 1–8.* doi: 10.1155/2014/176835.

Özgür, Ü; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoç, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005, 98, No. 041301.

Ozkendir, O. M.; Yildirimcan, S.; Yuzer, A.; Ocakoglu, K. Crystal and electronic structure study of Mn doped wurtzite ZnO nanoparticles. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2016, 26, 347-353.

Patil, A. B., K.R. Patil, S.K. Pardeshi, J. *Solid State Chem.* 184 (2011) 3273

Peng, C.; Liang, Y.; Wang, K.; Zhang, Y.; Zhao, G.; Wang, Y. Possible origin of ferromagnetism in an undoped ZnO d0 semiconductor. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 9709-9715.

Prakoso, S. P. Hydrogen Incorporation in Undoped ZnO Nanoparticles. *World J. Condens. Matter Phys.* 2011, 01, 130-136.

Qi, B., Ólafsson, S., & Gíslason, H. P. (2017). Vacancy defect-induced d0 ferromagnetism in undoped ZnO nanostructures: Controversial origin and challenges. *Progress in Materials Science*, 90, 45-74. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.002

Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, T., (1998) FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998, <http://www.iucr-cpd.org/Newsletters.htm>

Roisnel, T., J. Rodriguez-Carvajal (2000) WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns análisis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 2000, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.

Sanchez, N.; Gallego, S.; Cerdá, J.; Muñoz, M. C. Tuning surface metallicity and ferromagnetism by hydrogen adsorption at the polar ZnO(0001) surface. *Phys. Rev. B*. 2010, 81, No. 115301.

Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernik, S., & Srećković, T. (2009). Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(9), 914–921. doi:10.1002/jrs.2546 Özgür et al. 2005

Šćepanović, M.; Grujić-Brojčin, M.; Vojisavljević, K.; Bernik, S.; Srećković, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *J. Raman Spectrosc.* 2010, 41, 914-921.

Schifano et al. "Surface passivation and interface reactions induced by hydrogen peroxide treatment of *n*-type ZnO (0001)", *Appl. Phys. Lett.* 94, 132101 (2009).

Sengupta, J.; Sahoo, R. K.; Mukherjee, C. D. Effect of annealing on the structural, topographical and optical properties of sol-gel derived ZnO and AZO thin films. *Mater. Lett.* 2012, 83, 84-87.

Serrano, J., A. H. Romero, F. J. Manjon, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio, *Phys. Rev. B* 69, 094306 (2004).

Sharma, A., B. P. Singh and S. Dhar, "Origin of the green luminescence band in ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route," *2011 11th IEEE International Conference on Nanotechnology*, Portland, OR, 2011, pp. 662-665, doi: 10.1109/NANO.2011.6144396.

Sharma, V. K.; Varma, G. D. Oxygen vacancies induced room temperature ferromagnetism in hydrogenated Mn-doped ZnO. *J. Appl. Phys.* 2007, 102, No. 056105.

Silva, W. S.; Stiehler, C.; Soares, E. A.; Bittar, E. M.; Cezar, J. C.; Kuhlbeck, H.; Freund, H. J.; Cisternas, E.; Stavale, F. Hydrogen-induced metallization on the ZnO(0001) surface. *Phys. Rev. B* 2018, 98, 1-8.

Singh, S. B.; Wang, Y.-F.; Shao, Y.-C.; Lai, H.-Y.; Hsieh, S.-H.; Limaye, M. V.; Chuang, C.-H.; Hsueh, H.-C.; Wang, H.; Chiou, J.-W.; et al. Observation of the origin of d0 magnetism in ZnO nanostructures using X-ray-based microscopic and spectroscopic techniques. *Nanoscale*, 2014, 6, 9166.

Singhal, R. K.; Samariya, A.; Kumar, S.; Xing, Y. T.; Deshpande, U. P.; Shripathi, T.; Baggio-Saitovitch, E. Defect-induced reversible ferromagnetism in hydrogenated ZnO:Co. *J. Magn. Mater.* 2010, 322, 2187-2190.

Stearns, M. B.; Cheng, Y. Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films (*invited*). *J. Appl. Phys.* 1994, 75, 6894-6899.

Tang, Q.; Li, Y.; Zhou, Z.; Chen, Y.; Chen, Z. Tuning electronic and magnetic properties of wurtzite ZnO nanosheets by surface hydrogenation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, 2, 2441-2447.

Tay et al., (2006) "Size dependence of Zn binding energy in nanocrystalline ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 88, 173118.

Vázquez-Robaina, O., Gil-Rebaza, A., Cabrera, F. A., Errico, L., Rodríguez-Torres, C. E. (Artículo en preparación), Theoretical insight between Raman vibrational modes and ZnO defect induced magnetism.

Wander, A.; Harrison, N. M. The stability of polar oxide surfaces: The interaction of H<sub>2</sub>O with ZnO(0001) and ZnO(000 $\bar{1}$ ). *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 2312-2316.

Wang, P. W., Chen, Y.-Y., Hsu, J.-C., & Wang, C. (2014a). *Structural, optical and electrical properties of aluminum doped ZnO films annealed in air and hydrogen atmosphere. Journal of Non-Crystalline Solids*, 383, 131–136. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.001

Wang, Q.; Sun, Q.; Chen, G.; Kawazoe, Y.; Jena, P. Vacancy induced magnetism in ZnO thin films and nanowires. *Phys. Rev. B.* 2008, 77, No. 205411.

Wang, X.; Li, Q.; Liu, Z.; Zhang, J.; Liu, Z.; Wang, R. Low temperature growth and properties of ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 4941-4943.

Wang, Y. F.; Shao, Y. C.; Hsieh, S. H.; Chang, Y. K.; Yeh, P. H.; Hsueh, H. C.; Chiou, J. W.; Wang, H. T.; Ray, S. C.; Tsai, H. M.; et al. Origin of magnetic properties in carbon implanted ZnO nanowires. *Sci. Rep.* 2018, 8, No. 7758.

Windisch, C. F.; Exarhos, G. J.; Yao, C.; Wang, L. Q. Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO. *J. Appl. Phys.* 2007, 101, No. 123711.

Wu, H.-C., Chen, H.-H., & Zhu, Y.-R. (2016). Effects of Al-Impurity Type on Formation Energy, Crystal Structure, Electronic Structure, and Optical Properties of ZnO by Using Density Functional Theory and the Hubbard-U Method. *Materials*, 9(8), 647. doi:10.3390/ma9080647.

Xue, X.; Liu, L.; Wang, Z.; Wu, Y. Room-temperature ferromagnetism in hydrogenated ZnO nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 2014, 115, No. 033902.

Yang, L. L., Zhao, Q. X., Willander, M., Liu, X. J., Fahlman, M., & Yang, J. H. (2010). Origin of the surface recombination centers in ZnO nanorods arrays by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 256(11), 3592–3597. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.160.

Yang, Li-Li., Qingxiang Zhao, Magnus Willander, Xianjie Liu, Mats Fahlman and J H Yang, Origin of the surface recombination centers in ZnO nanorods arrays by X-ray photoelectron spectroscopy,

2010, APPLIED SURFACE SCIENCE, (256), 11, 3592-3597.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.160>.

Zapol, P.; Jaffe, J. B.; Hess, A. C. Ab initio study of hydrogen adsorption on the ZnO (1010) surface. *Surf. Sci.* 1999, 422, 1-7.

Zhang, H.; Hao, W.; Cao, Y.; Chang, X.; Xu, M.; Guo, X.; Shen, K.; Xiang, D.; Xu, Q. Room temperature ferromagnetic Zn<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>O powders with improved visible-light photocatalysis. *RSC Adv.* 2016, 6, 6761-6767.

Zhao, X.; Liu, E.; Ramanujan, R. V.; Chen, J. Effects of rapid thermal annealing on structural, magnetic, and optical properties of Ni-doped ZnO thin films. *Curr. Appl. Phys.* 2012, 12, 834-840.

Zhou, S.; Potzger, K.; Talut, G.; Reuther, H.; Kuepper, K.; Grenzer, J.; Xu, Q.; Mücklich, A.; Helm, M.; Fassbender, J.; et al. Ferromagnetism and suppression of metallic clusters in Fe implanted ZnO-a phenomenon related to defects? *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, No. 105011.

Zhu, B. L.; Wang, J.; Zhu, S. J.; Wu, J.; Wu, R.; Zeng, D. W.; Xie, C. S. Influence of hydrogen introduction on structure and properties of ZnO thin films during sputtering and post-annealing. *Thin Solid Films* 2011, 519, 3809-3815.

Zulkifli, Z.; Sharma, S.; Shinde, S.; Kalita, G.; Tanemura, M. Effect of annealing in hydrogen atmosphere on ZnO films for field emission display. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2015, 99, No. 012030.

## CAPÍTULO 5

### 5. FERROMAGNETISMO A TEMPERATURA AMBIENTE INDUCIDO POR HIDROGENACIÓN A ALTA PRESIÓN EN TiO<sub>2</sub>-FASE ANATASA<sup>11</sup>.

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a muestras de polvos de TiO<sub>2</sub>-fase anatasa recocidas a diferentes presiones de hidrógeno. Combinando espectroscopías XPS, Raman, UV-Vis y XANES se detectó evidencia de la incorporación de hidrógeno en la estructura anatasa. El tratamiento de corta duración (2h) con hidrógeno a alta presión favorece la incorporación de hidrógeno en sitios intersticiales ( $H_i$ ). Cuando dicha especie se sitúa cerca de un ión  $Ti^{4+}$  le transfiere carga que ocupa los niveles  $Ti3d$  desocupados. Se observó que en los tratamientos de hidrogenación de larga duración (10 h) el hidrógeno ocupa principalmente las  $V_o$ , ayuda a curar defectos estructurales y reconstruir la estructura de la anatasa. La presencia de iones  $Ti^{(4-\delta)+}$  les confiere a las muestras su carácter magnético a temperatura ambiente. Solo una pequeña fracción de las muestras es magnética (probablemente una región superficial afectada por la hidrogenación) pero la magnetización local es importante (del orden de cientos de kA/m). Mediante la elección adecuada de la presión y duración del recocido térmico en atmósfera de hidrógeno es posible cambiar las características magnéticas de la muestra.

---

<sup>11</sup> Los resultados presentados aquí se resumen en un manuscrito en proceso de revisión para publicación: Vázquez Robaina, O., Cabrera, A. F., Fundora Cruz, A., & Rodríguez Torres, C. E. (2021). *Observation of room-temperature ferromagnetism induced by high-pressure hydrogenation of anatase-TiO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. C.

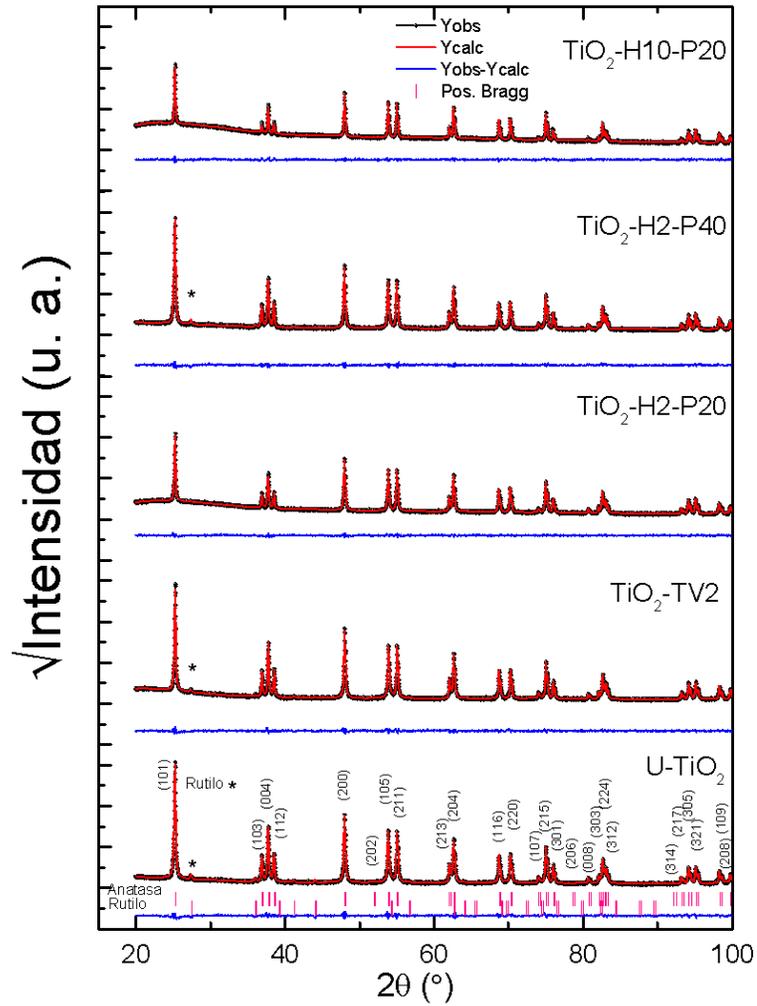
## 5.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las muestras de TiO<sub>2</sub> anatasa fueron obtenidas según la metodología descrita en el **Capítulo 2**.

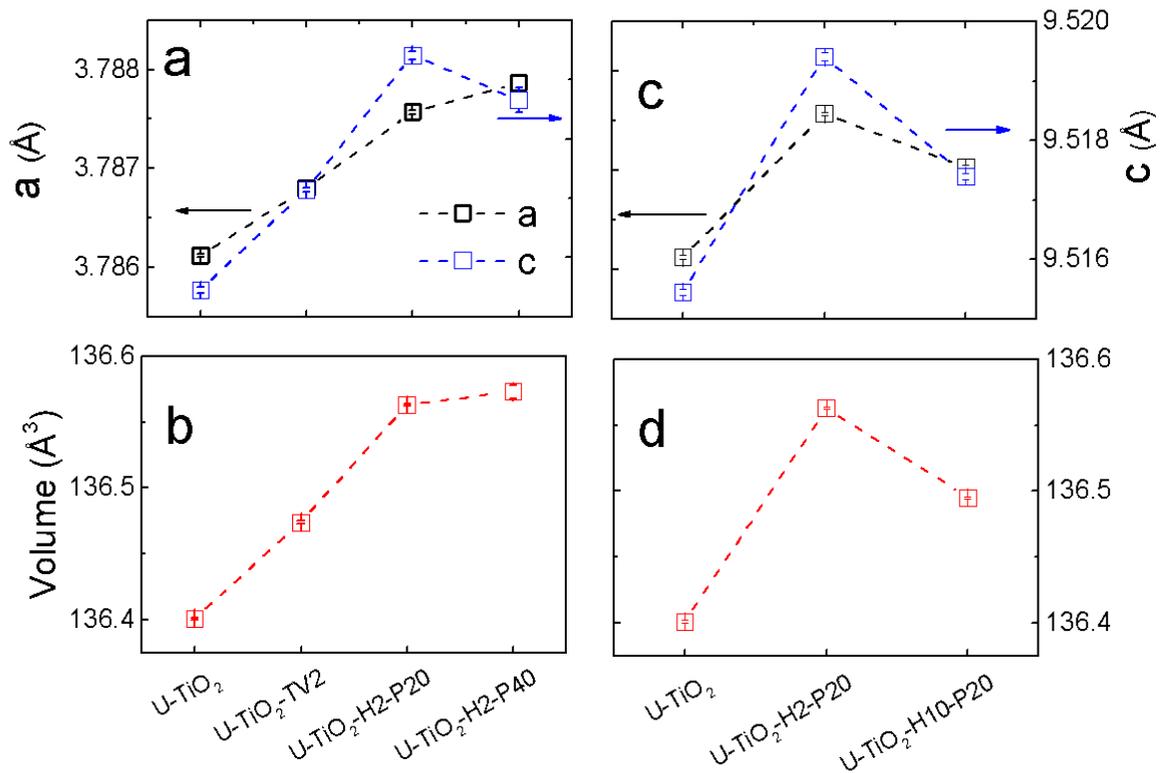
### 5.1.1. ANÁLISIS ESTRUCTURAL. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El patrón de DRX para U-TiO<sub>2</sub> exhibió una fase mayoritaria de anatasa (JCPDS No. 21-1272, grupo espacial:  $I 4_1/a m d$ ) coexistiendo con una pequeña cantidad de fase rutilo (JCPDS No. 21-1276, grupo espacial:  $P 4_2/m n m$  marcada con un asterisco, **figura 5.1**). Después del recocido en vacío, la muestra TiO<sub>2</sub>-TV2 mostró un patrón de difracción similar al de U-TiO<sub>2</sub>. Ello indica que no se produjo transformación de fase en el proceso. Sin embargo, se observó un aumento de los parámetros red y expansión del volumen de la celda. La expansión de la red se debe probablemente a la formación de vacancias de oxígeno (V<sub>O</sub>), (Yong et al., 2014).

En las muestras hidrogenadas, el aumento de los parámetros de la red es mayor que el del recocido al vacío. Como se puede ver en las **figuras 5.2 (a y b)**, el volumen de la celda aumenta con la presión de hidrogenación y disminuye durante un tiempo de tratamiento prolongado.



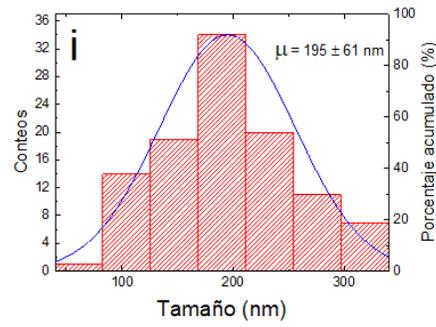
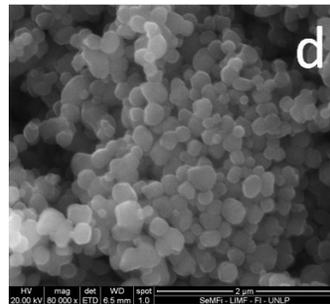
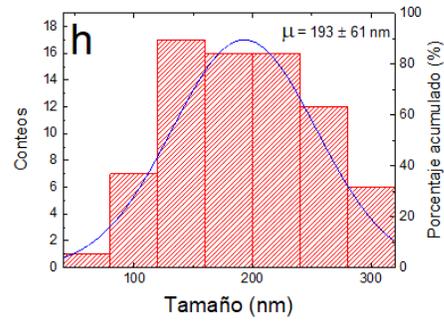
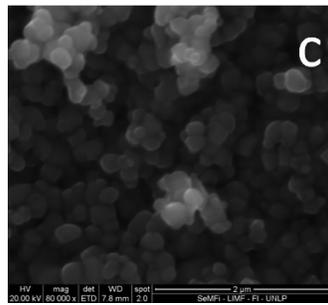
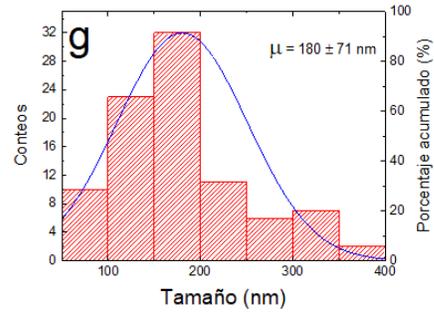
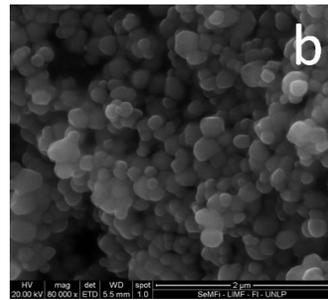
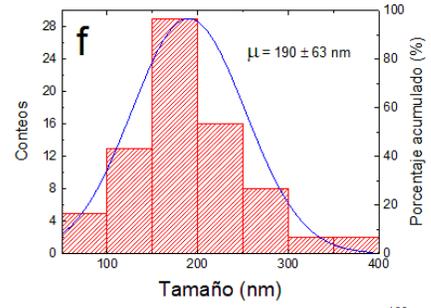
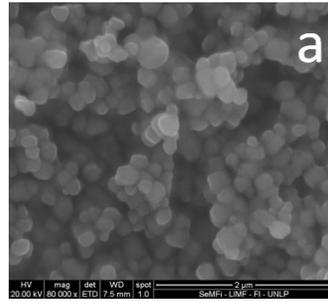
**Figura 5.1:** Patrones de DRX con refinamiento de Rietveld para las muestras estudiadas. La intensidad observada se representa mediante círculos rojos y la línea negra continua es la intensidad calculada; las líneas verticales corresponden a las reflexiones de Bragg y la curva inferior azul es la diferencia entre las intensidades observadas y calculadas.

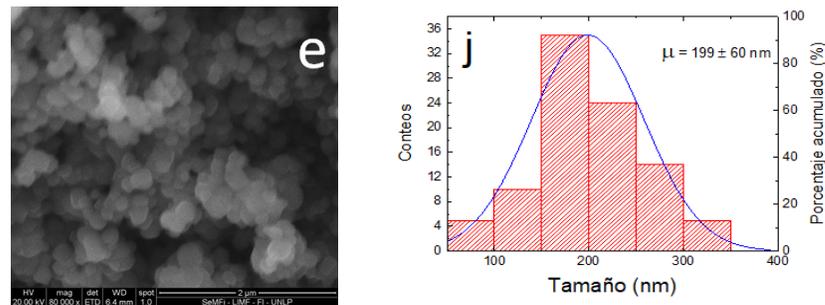


**Figura 5.2:** (a-c) Evolución de los parámetros de red en función de los tratamientos y (b-d) variaciones del volumen.

### 5.1.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO. MICROSCOPIA SEM.

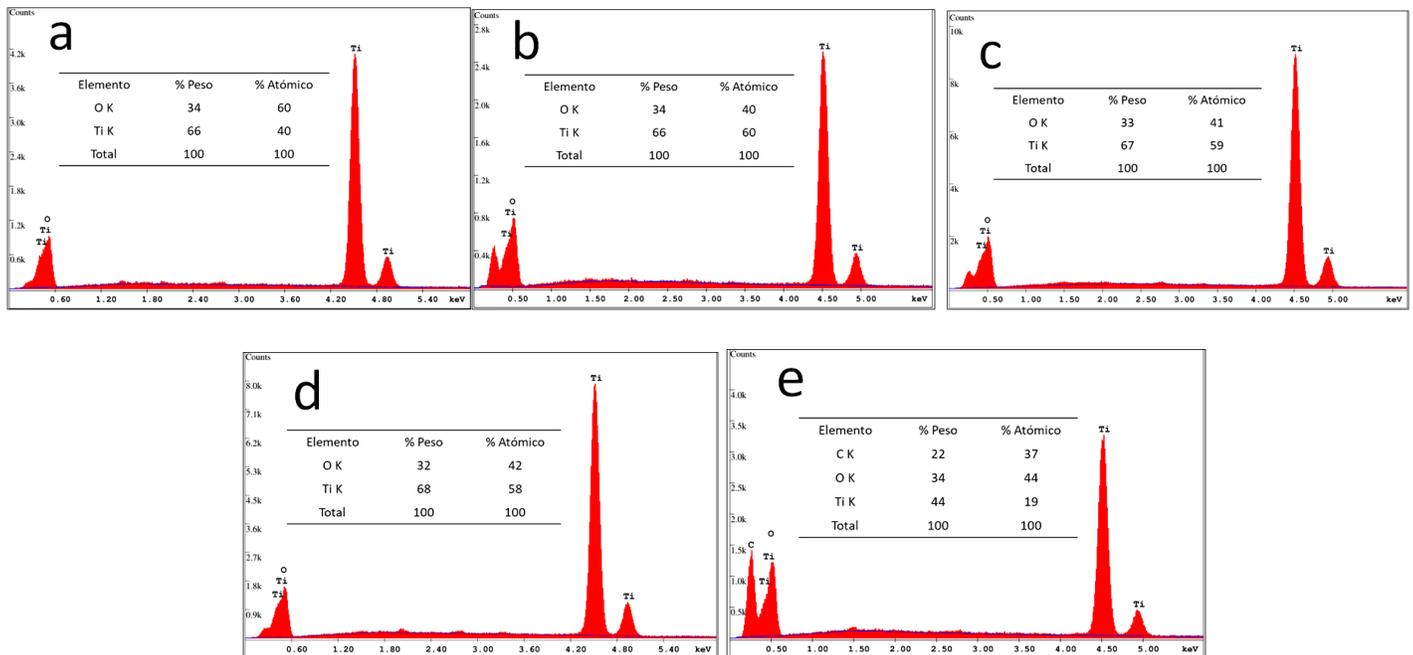
El análisis detallado de las imágenes SEM permite afirmar que los tratamientos en hidrógeno y vacío tienen poca influencia sobre la morfología y tamaño de las partículas. Las partículas son una mezcla de formas poliédricas y redondeadas bien definidas con un diámetro medio de alrededor de 190 nm, ver **figuras 5.3 a-e**. El tamaño y la distribución del grano se midieron estadísticamente utilizando el paquete de análisis de imágenes, ImageJ (Rasband, 2015), **figuras 5.3 f-j**. Respecto a los tamaños de partículas, no se apreciaron diferencias notables (dentro del error experimental) entre las muestras tratadas y la de partida.





**Figura 5.3:** (a-e) Imágenes de SEM de las muestras U-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-TV2, TiO<sub>2</sub>-H2-P20, TiO<sub>2</sub>-H2-P40 y TiO<sub>2</sub>-H10-P20. (f-j) Histogramas de distribución de tamaños correspondientes a las muestras U-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-TV2, TiO<sub>2</sub>-H2-P20, TiO<sub>2</sub>-H2-P40 y TiO<sub>2</sub>-H10-P20.

Con el objetivo de determinar la composición elemental y verificar la presencia de cualquier impureza magnética en las muestras realizamos mediciones de EDAX, **figura 5.4**. El análisis elemental confirma la presencia de Ti, O y en menor medida, C adventicio. Note que dentro del límite de detección instrumental (1%) no se detectaron trazas de elementos magnéticos.



**Figura 5.4:** Espectros EDAX. (a) U-TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>-TV2, (c) TiO<sub>2</sub>-H2-P20, (d) TiO<sub>2</sub>-H2-P40 y TiO<sub>2</sub>-H10-P20.

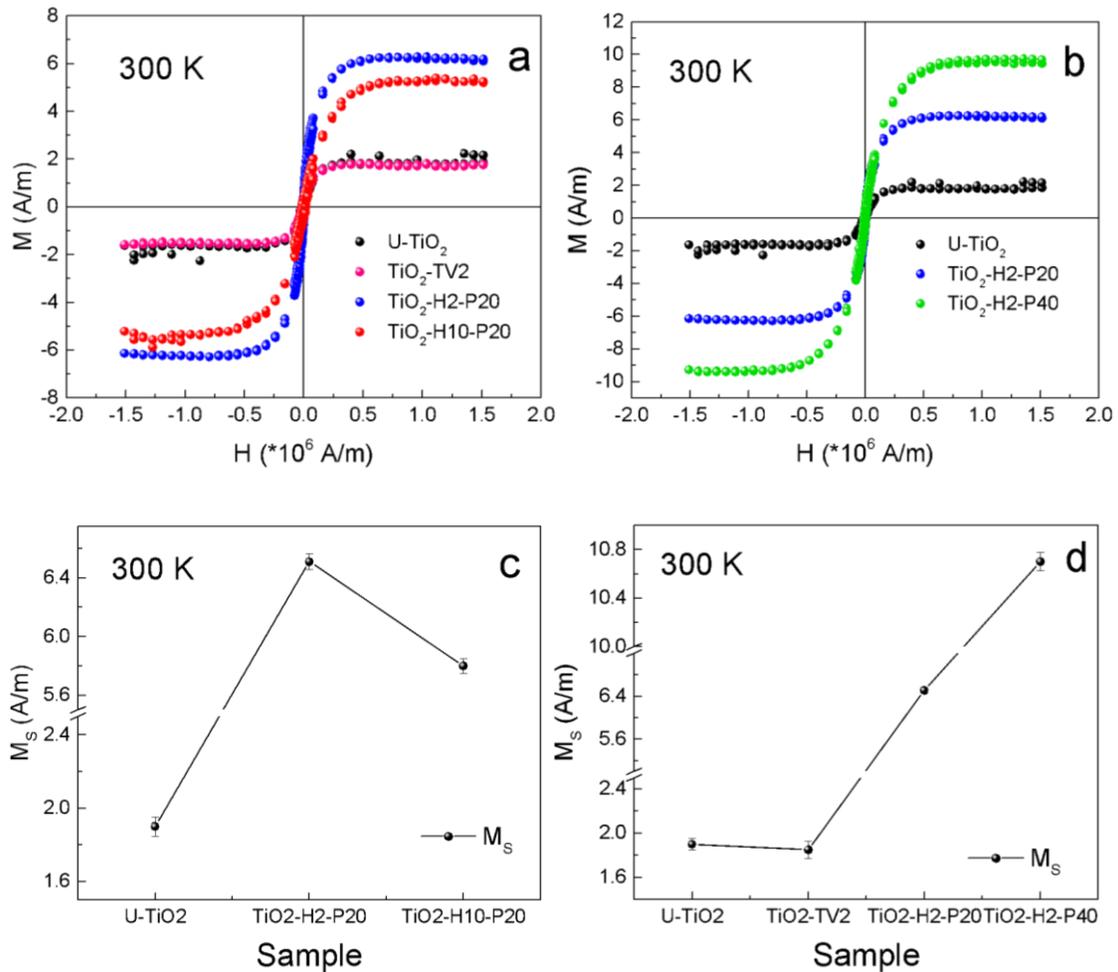
### 5.1.3. ANÁLISIS MAGNÉTICO.

#### 5.1.3.1. Magnetometría de muestra vibrante, VSM.

La respuesta magnética a 300 K se midió en función de la intensidad del campo magnético (M-H). Después de restar la componente diamagnética del portamuestras y corregir la pendiente de campo alto y restar la señal paramagnética de la matriz, se observan lazos de histéresis bien definidos para todas las muestras, **figuras 5.6 a y 5.6 b**. Todas las curvas tienen forma de S con baja coercitividad y remanencia. La muestra U-TiO<sub>2</sub> exhibe una magnetización de saturación débil y el tratamiento térmico al vacío (TiO<sub>2</sub>-TV2) no produce cambios en la respuesta magnética. Sin embargo, en todas las muestras hidrogenadas, la magnetización de saturación aumenta con respecto a la muestra de partida, mostrando que probablemente el hidrógeno incorporado durante el tratamiento modifica la respuesta magnética de la muestra.

Siguiendo el mismo protocolo del **capítulo 4** empleamos la función de ajuste usada por Duhalde et al. (2005) para cuantificar los parámetros magnéticos: magnetización de saturación,  $M_s$ , coercitividad intrínseca,  $H_c$  y magnetización remanente,  $M_r$ . En las **figuras 5.6 c y 5.6 d** se observa la evolución de  $M_s$  en función de las condiciones de tratamiento.

Como puede verse, los tratamientos de larga duración a una presión de 20 atm no mejoran la respuesta magnética (ver **figura 5.6 c**), pero los tratamientos de corta duración a presiones más altas modifican significativamente la respuesta magnética del compuesto (**figura 5.6 d**). Para todas las muestras,  $S$  es casi cero dentro del error, mientras que  $H_c$  se encuentra entre 8-16 kA/m, exhibiendo curvas de magnetización prácticamente anhisteréticas.



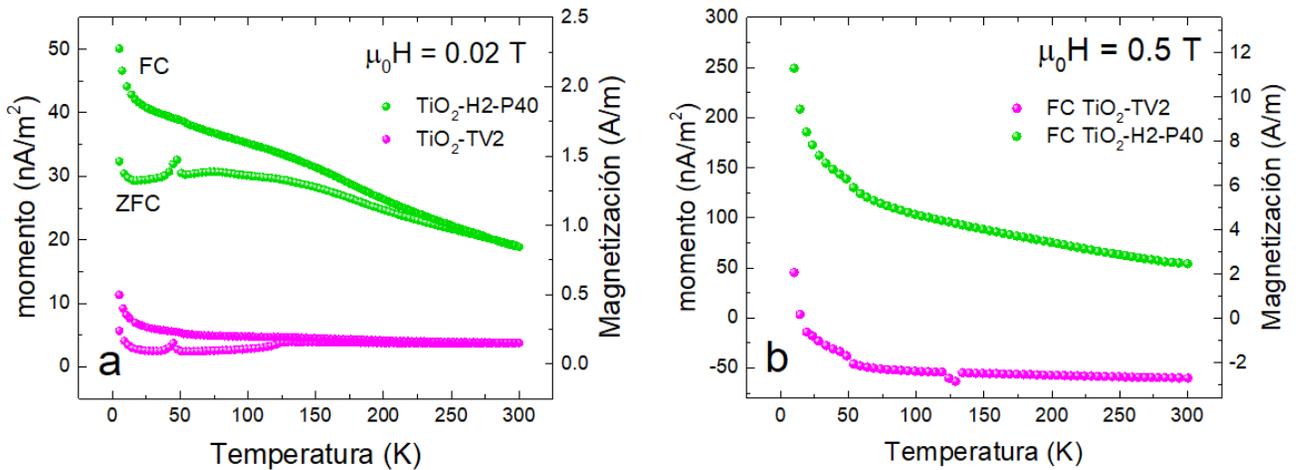
**Figura 5.6:** (a) Curvas de histéresis  $M(H)$  para muestras tratadas a diferentes tiempos y (b) presión de hidrógeno. (c) Evolución de la magnetización de saturación en función del tiempo de tratamiento y (d) presión de hidrógeno.

### 5.1.3.2. Magnetometría SQUID.

La magnetometría SQUID permitió realizar mediciones de las propiedades magnéticas a baja temperatura. En la **figura 5.7 a**, se presentan las curvas de  $M$  vs  $T$  (ZFC-FC) para TiO<sub>2</sub>-H2-P40 y TiO<sub>2</sub>-TV2 medidas en un campo aplicado de 0.02 T. Para ambas muestras puede advertirse la superposición de una contribución paramagnética correspondiente a la anatasa TiO<sub>2</sub> no

hidrogenada y una componente de tipo ferromagnético. El pico cerca de 48 K en la curva ZFC es consistente con el oxígeno adsorbido en la superficie de la muestra mientras se enfría en el SQUID. Esto provoca una transición de oxígeno paramagnético a antiferromagnético cerca de 50 K (Dubroca, Hack y Hummel, 2006). Es visible una pequeña irreversibilidad, como se esperaba para los sistemas ferromagnéticos con bajas coercitividads. Además, la poca dependencia de la magnetización con la temperatura implica una temperatura de Curie,  $T_C$ , por encima de TA. Estos resultados concuerdan con las recientes observaciones de Esquinazi et al. (2020) para películas delgadas de anatasa irradiadas.

Con independencia del tipo de tratamiento térmico, se observó una clara ramificación en las curvas ZFC-FC. Ambas curvas tendían a unirse a 300 K, y la magnetización permanecía distinta de cero. Por tanto, la ramificación de las curvas ZFC-FC de estas muestras podría atribuirse a un comportamiento tipo FM. El enfriamiento de las muestras bajo un campo magnético favorecería el crecimiento de dominios en la dirección del campo magnético aplicado y, por lo tanto, daría como resultado un valor más alto de magnetización en comparación con la magnetización ZFC.



**Figura 5.7:** (a) Curvas FC-ZFC a 0.02 T y (b) curvas FC a 0.5 T para la muestra  $\text{TiO}_2\text{-H2-P40}$  y  $\text{TiO}_2\text{-TV2}$ .

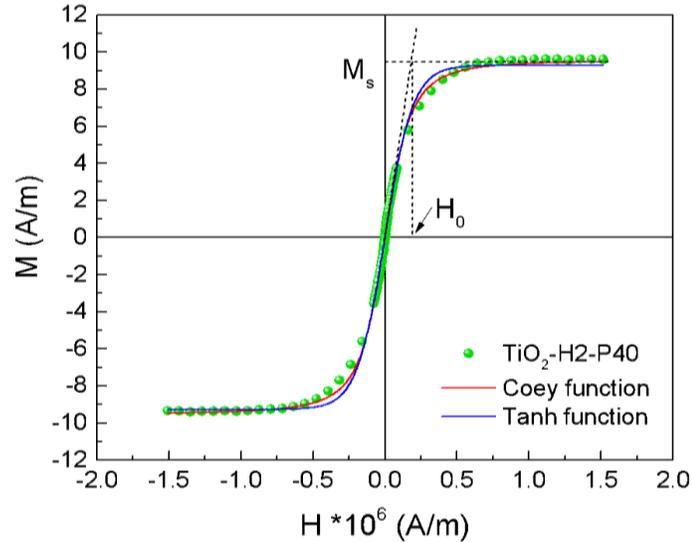
Las curvas FC a 0.5 T para ambas muestras, **figura 5.7 b**, evidencian el mismo comportamiento observado en las mediciones FC-ZFC; la superposición entre una componente paramagnética a baja temperatura y otra tipo FM. La existencia de un momento magnético no nulo en todo el rango de temperatura de medición sugiere que la componente FM tiene una temperatura de  $T_C$  superior a 300 K.

A la luz de los resultados obtenidos hasta el momento, tomando en consideración la ausencia de elementos magnéticos y los valores de la magnetización de saturación, es válido pensar que el efecto magnético se localice en la superficie. Siendo así, ello pudiera indicar que sólo una fracción  $f$  del volumen de las muestras presenta respuesta magnética. Además, ante un campo magnético aplicado, los lazos de histéresis exhiben una respuesta de tipo ferromagnética débil y prácticamente anhisterética. Tal y como se vio en capítulos previos, estas características son comunes a los materiales con magnetismo  $d^0$  (Ackland et al. 2011). Para determinar  $f$ , al igual que en el ZnO hidrogenado, las curvas de histéresis del TiO<sub>2</sub> tratado fueron ajustadas con la expresión **(1.1)**. Considerando los resultados de microscopía SEM, donde se observó que las partículas son aproximadamente simétricas, es razonable tomar  $N = 1/3$  para calcular mediante la expresión **(1.2)** la magnetización local de la región magnética.

Como ejemplo distintivo, en la **Tabla 5.1** se presentan los valores de los parámetros derivados del ajuste de la curva de histéresis de la muestra TiO<sub>2</sub>-H2-P40, **figura 5.8** empleando la ecuación **(1.1)**.

**Tabla 5.1:** Parámetros magnéticos derivados del ajuste con la función  $\tanh$  **(1.1)** para la curva de magnetización a TA para la muestra TiO<sub>2</sub>-H2-P40.

$H_0$ (kA/m)	$M_s * 10^{-1}$ (A/m)	$M_{loc}$ (kA/m)	$f * 10^{-5}$ *
$194 \pm 4$	$92.8 \pm 0.5$	$583 \pm 11$	$1.59 \pm 0.03$
* Calculada usando $N = 1/3$ .			



**Figura 5.8:** Curva de magnetización a 300 K ajustada con las ecuaciones (I.1) y (1.1).

Se puede observar que solo una pequeña fracción de volumen de la muestra es magnética (0,002%), pero la magnetización local es importante (cientos de kA/m). Por tanto, pudiera considerarse que las partículas de  $\text{TiO}_2$  presentan una estructura compuesta por un núcleo paramagnético de  $\text{TiO}_2$  no hidrogenado y una capa superficial de tipo ferromagnética producto de la hidrogenación.

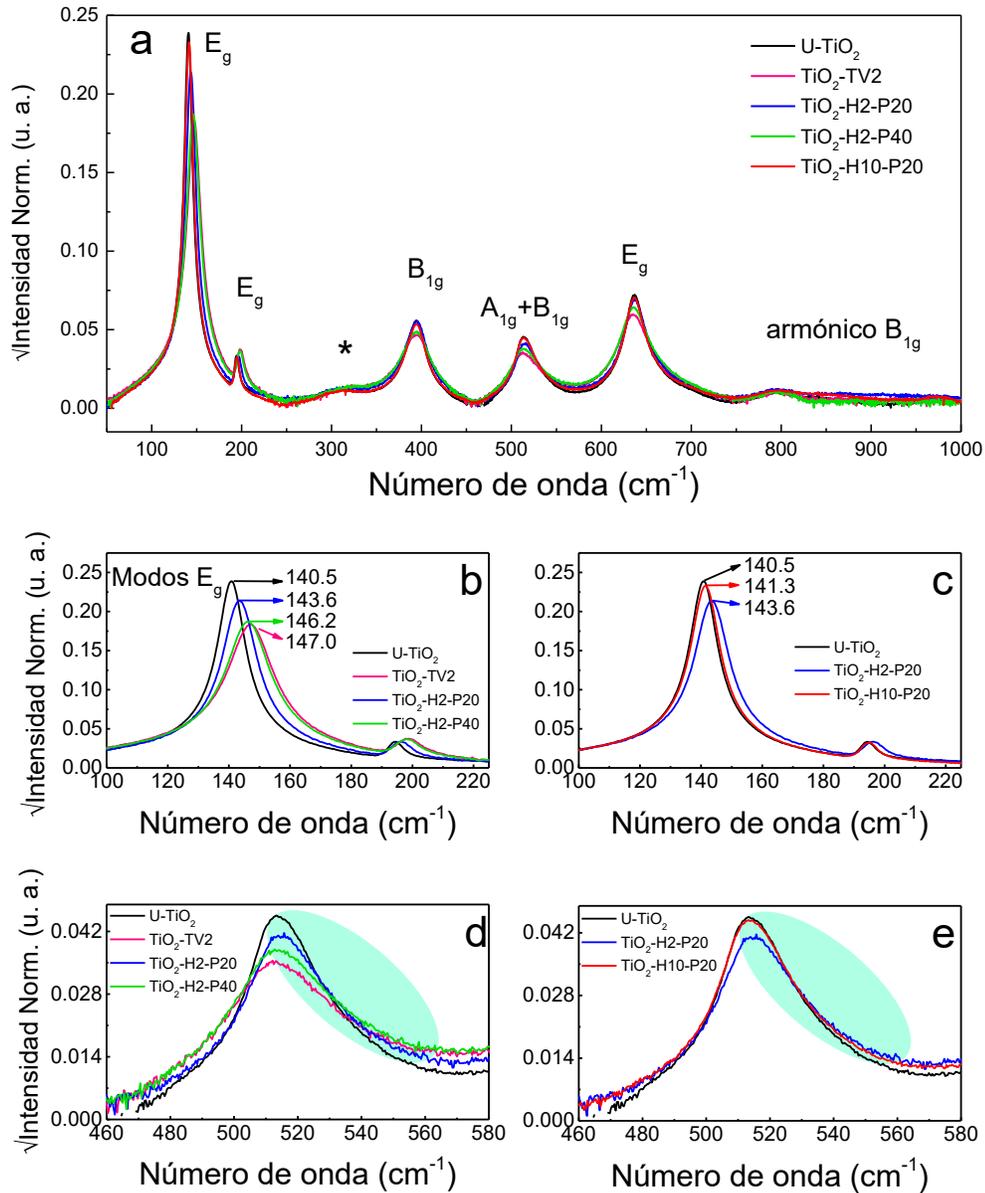
Una vez establecido que las características magnéticas de las muestras hidrogenadas son similares a las observadas en los sistemas con magnetismo  $d^0$ , fue aplicado el modelo *GOP* (Coey et al. 2016; Hernando et al. 2011; Sen, Gupta y Coey, 2015) para el análisis de las curvas de magnetización. Al emplear la ecuación (I.1) para ajustar la curva de magnetización de VSM a TA correspondiente a la muestra  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{-P40}$  (figura 5.8 b) se obtienen valores de  $C = 4.22 \pm 0.06 \text{ T}^{-1}$  y  $M_S = 9.54 \pm 0.04 \text{ A/m}$  que son muy similares a los reportados por Coey et al. (2016) para nanopartículas puras de  $\text{CeO}_2$  que responden al modelo *GOP*.

#### 5.1.4. ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS.

##### 5.1.4.1. Espectroscopía RAMAN

Para detectar las modificaciones estructurales introducidas por los tratamientos térmicos y posteriormente correlacionarlas con los resultados magnéticos, se realizaron medidas de dispersión Raman (ver espectros en la **figura 5.9 a**). De la teoría de grupos, la estructura tetragonal anatasa [grupo espacial  $D_{4h}$  (Fateley, McDevitt y Bentley, 1971; Albuquerque et al. 2013)] tiene seis modos de vibración Raman activos ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ), en los que los términos con el subíndice  $g$  son Raman activos (R). Los picos  $E_g$ ,  $B_{1g}$ , y  $A_{1g}$  surgen, respectivamente, debido a la vibración de estiramiento simétrico de O-Ti-O, la vibración de flexión simétrica de O-Ti-O y la vibración de flexión antisimétrica de los enlaces O-Ti-O (Tian et al. 2012). Los modos R ocurren aproximadamente a las frecuencias de 142.5 ( $E_g$ ), 196 ( $E_g$ ), 396 ( $B_{1g}$ ), 515 ( $B_{1g} + A_{1g}$ ), 640 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$  (Feng et al. 2016); también puede distinguirse un armónico  $B_{1g}$  a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Además, alrededor de 317  $\text{cm}^{-1}$  se observa una señal amplia (marcada con un asterisco) consistente con el modo  $A_{2u}$  que se ha atribuido a la formación de defectos (Albuquerque et al. 2013).

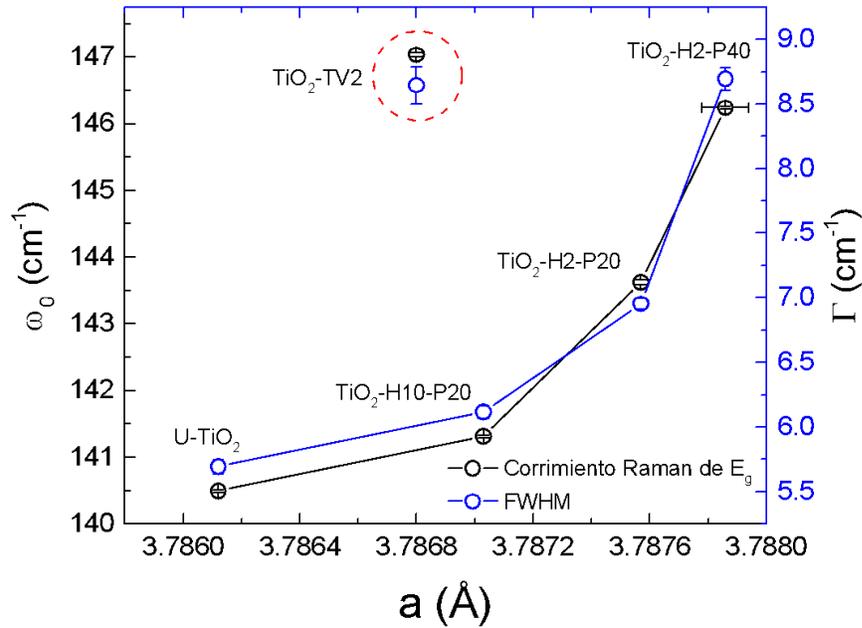
En la **figura 5.9 a** y con más detalle en la **figura 5.9 b** se puede observar que los modos  $E_g$  de baja frecuencia correspondientes a las muestras tratadas durante dos horas (a 20 y 40 atm de hidrógeno, o vacío), exhiben un desplazamiento de su posición ( $\omega_0$ ) hacia el azul y se ensanchan sistemáticamente (ancho a mitad de altura,  $\Gamma$ ). En el caso de un tratamiento prolongado en atmósfera de hidrógeno mientras se mantiene la misma presión (véase la **figura 5.9 c**), el modo  $E_g$  no presenta un marcado corrimiento al azul. Este comportamiento puede estar relacionado con una reconstrucción superficial o curación de defectos generados en las primeras etapas del tratamiento.



**Figura 4.9:** (a) Espectros Raman. (b) Detalle de los espectros Raman hacia bajo número de onda exhibiendo un marcado corrimiento al azul correspondiente al modo  $E_g$  para dos horas de tratamiento en vacío o 20 y 40 atm de presión de hidrógeno. (c) Comparación del corrimiento al azul manteniendo la misma presión de hidrógeno y variando el tiempo de tratamiento. (d, e) Los tratamientos incrementan la asimetría del modo  $A_{1g} + B_{1g}$ .

El ensanchamiento y desplazamiento de los modos se analizó utilizando la forma de línea Breit-Wigner-Fano (BWF) que es de tipo lorentziano, pero con cierto carácter asimétrico (Hasdeo et al. 2014). El ensanchamiento de pico en el espectro Raman se asigna a cambios estructurales que indican la formación de vacancias de oxígeno y otros defectos en la red (Mehta et al. 2016). Es conocido que los defectos de los cristales proporcionan mecanismos comunes para la disminución del tiempo de vida de los fonones ( $\tau$ ) y están estrechamente relacionados con el ancho de línea Raman. La relación de incertidumbre energía-tiempo,  $\frac{\Gamma}{\hbar} = \frac{1}{\tau}$ , indica una dependencia lineal inversa entre  $\Gamma$  y  $\tau$ . Mientras más ancho sea el pico correspondiente a determinado modo de vibración menor será el tiempo de vida de los fonones y a su vez la concentración de defectos en el sistema será mayor (Kim et al., 2008).

Existen dos posibles mecanismos para explicar el corrimiento al azul: (i) efecto de confinamiento de los fonones y (ii) tensión mecánica de la red (Rezaee et al. 2011). Dado que los tamaños de cristalita de todas las muestras son superiores a 25 nm, el fenómeno del confinamiento de fonones debe descartarse como responsable del desplazamiento al azul del modo  $E_g$  (Gupta et al. 2010). Por tanto, el cambio en el modo  $E_g$  puede servir como evidencia directa de tensión mecánica de la red en cristales de anatasa inducida por defectos generados mediante tratamiento al vacío o con hidrógeno. Además, en un sistema tetragonal como la anatasa, el modo  $E_g$  es sensible a la deficiencia de oxígeno porque se debe al movimiento vibracional fuera de fase de los átomos de oxígeno a lo largo del eje c y la ausencia de oxígeno tendría un efecto más significativo en el modo  $E_g$  que en el modo de estiramiento Ti – O (Wang et al. 2007).



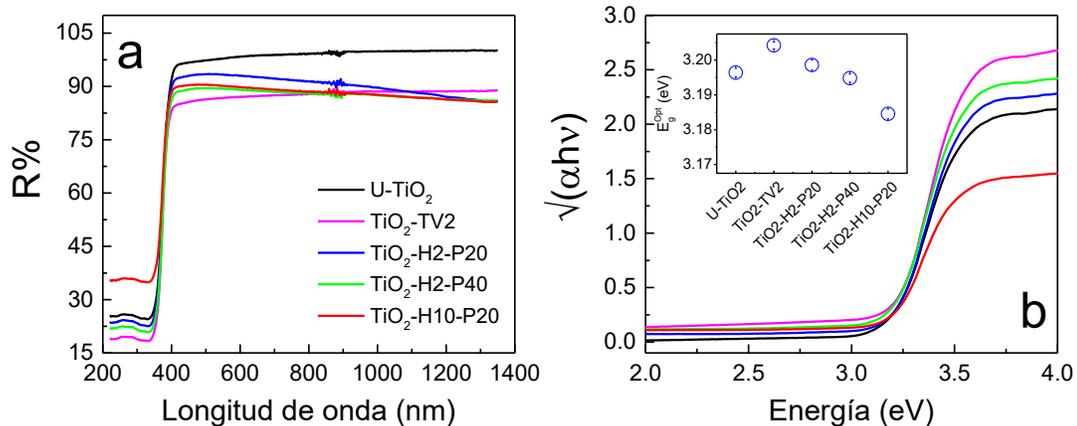
**Figura 5.10:** Desplazamiento Raman del modo  $E_g$  de alta intensidad (eje izquierdo) y variación del ancho (eje derecho) en función del parámetro de celda “a”.

Como se puede observar en la **figura 5.10**, existe una correspondencia directa entre  $\omega_0$ ,  $\Gamma$  y el aumento de los parámetros de red, confirmando así que los cambios están relacionados con la tensión mecánica provocada por defectos estructurales. Nótese que el círculo discontinuo rojo marca la posición del modo  $E_g$  de alta intensidad para TiO $_2$ -TV2 que no sigue la misma tendencia de las muestras hidrogenadas. De hecho, los modos  $E_g$  son más sensibles a la concentración de  $V_o$  en TiO $_2$ , ya que están relacionados con interacciones planares O-O (Vásquez et al. 2014). Dichos resultados pudieran dar cuenta de las variaciones observadas en los espectros Raman y el corrimiento del modo  $E_g$  hacia el azul debido a la creación de  $V_o$  (Chen et al. 2011; Zhu et al. 2016). En resumen, la **figura 5.10** es un claro indicio de la formación de diferentes defectos dependiendo de la atmósfera de tratamiento utilizada.

Por último, de las **figuras 5.9 (d y e)** se puede observar que, independientemente de las condiciones de tratamiento, los modos Raman en la región media no cambian de posición y solo se observa un ensanchamiento. Por su parte, TiO $_2$ -H10-P20 muestra un  $\omega_0$  comparable a U-TiO $_2$ .

### 5.1.4.2. Espectroscopía UV-VIS-NIR

Las mediciones de reflectancia difusa ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) entre 220 nm y 1350 nm se muestran en la **figura 5.11 a**. Tal como se espera para la anatasa  $\text{TiO}_2$ , las muestras exhiben una absorción de luz UV por debajo de 400 nm. Como característica distintiva, las muestras hidrogenadas exhiben una pendiente negativa en las curvas de reflectancia para longitudes de onda superiores a 400 nm siendo indicativo del aumento de la absorción en la región visible-infrarrojo cercano. Huo et al. (2014) observaron un notable incremento de la absorbancia en la región visible-infrarrojo atribuible a la formación de iones  $\text{Ti}^{3+}$  en muestras hidrogenadas de  $\text{TiO}_2$  anatasa. Este hecho es consistente con la ocupación de nuevos niveles de energía formados debajo de la banda de conducción y derivando en una fuerte respuesta en la región visible-infrarrojo cercano.

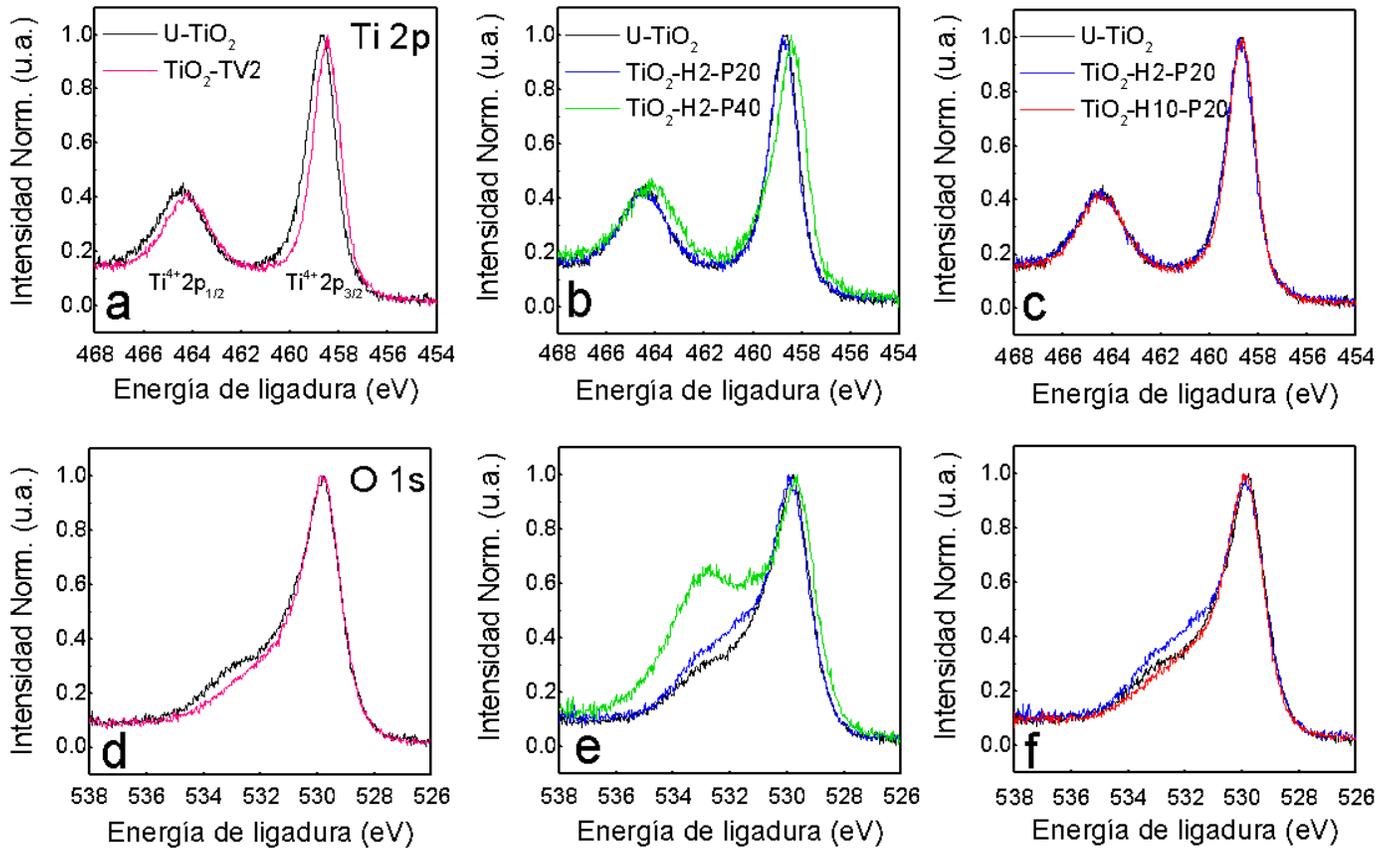


**Figura 5.11:** (a) Espectros de reflectancia difusa y (b), gráficos de Kubelka-Munk. El inserto en la figura corresponde a la variación del gap óptico dependiendo de las condiciones de tratamiento.

El aumento de especies de  $Ti^{3+}$  durante el tratamiento de hidrogenación disminuye la banda prohibida (ver inserto en la **figura 5.11 b**) y aumenta la absorción de luz visible en el  $TiO_2$  hidrogenado, siendo un resultado similar a los obtenidos por (Lee et al. 2013; Khan et al. 2014). La disminución de la banda prohibida en las muestras de  $TiO_2$  hidrogenadas puede mejorar sustancialmente la densidad de portadores de carga y la conductividad electrónica del  $TiO_2$  debido a la introducción de  $Ti^{3+}$  (Guicun Li et al. 2013). En comparación con U- $TiO_2$ , se puede observar un ligero aumento del gap óptico para  $TiO_2$ -TV2, siendo consistente con la eliminación de agua o grupos hidroxilo adsorbidos a la superficie de la muestra sin tratar (Liu y Chen, 2014; Pan et al. 2013; Langhammer et al. 2019).

#### 5.1.4.3. Espectroscopía XPS

La **figura 5.12** muestra los espectros de XPS de alta resolución para los niveles internos  $Ti2p$  y  $O1s$ . En las **figura 5.12 (a-c)** se pueden observar dos líneas principales en torno a 458.6 y 464.5 eV correspondientes a las transiciones  $Ti^{4+}2p_{3/2}$  y  $Ti^{4+}2p_{1/2}$  en  $TiO_2$ . Después del tratamiento en vacío, **figura 5.12 a**, los picos de Ti se desplazan hacia bajas energías de ligadura, efecto consistente con un cambio en el entorno químico de los átomos de Ti. El tratamiento en vacío a alta temperatura genera  $V_o$  que se pudieran comportar como centros F (Jayashree y Ashokkumar, 2018), transfiriendo carga hacia los Ti vecinos que reducen su valencia (Eom et al. 2015; Biesinger, 2020).

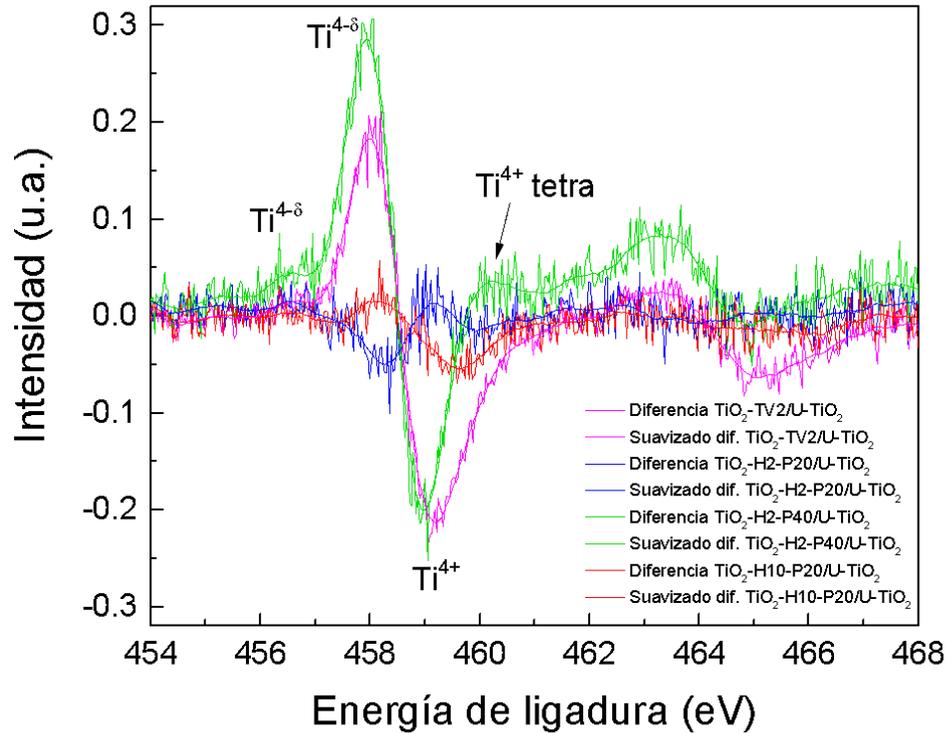


**Figura 5.12:** (a-c) Espectros XPS para el Ti2p y (d-f) O1s según las condiciones de tratamiento.

Las muestras hidrogenadas presentan diferentes características en función de la presión de tratamiento, **figura 5.12 b**. Mientras que el espectro de  $\text{TiO}_2\text{-H2-P20}$  prácticamente coincide con el de  $\text{U-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-H2-P40}$  muestra un corrimiento hacia baja energía de ligadura debido a la reducción inducida por la hidrogenación (Huo, Jiang y Li, 2014). Para los compuestos de Ti con diferentes estados de valencia, los valores de la energía para las transiciones  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  son diferentes. Cuanto menor sea la valencia química de los iones Ti, menor será la energía de enlace de las correspondientes líneas  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  (Gao et al. 2019; Yin et al. 2018). Ahora, con el aumento del tiempo de hidrogenación (diez horas) a 20 atm, **figura 5.12 c**, no se observa ningún cambio apreciable en la posición de la señal  $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$  coincidiendo con las observaciones de Yan et al.

2014 para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatasa hidrogenadas (Yan et al. 2014). En este sentido, consideramos que las ligeras diferencias del espectro de  $\text{TiO}_2$ -H10-P20 respecto a U- $\text{TiO}_2$  tienen origen en el reacomodo de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  inducido por la hidrogenación prolongada del material.

Con el objetivo de revelar las diferencias entre los espectros de alta resolución  $Ti2p$  de las muestras tratadas y la muestra de partida se empleó la metodología propuesta por Chen et al. (1998) y utilizada por Lu et al. (2012) y Yan et al. (2014) Ello consiste en realizar la sustracción entre los espectros normalizados de las muestras tratadas y la de partida. Cuanto más difieran las señales de las muestras tratadas respecto a la de partida, mayor será la intensidad de los espectros de la **figura 5.13**. Ello no debe entenderse como indicativo de la cantidad de especies reducidas en las muestras tratadas. Consistente con los resultados expuestos en los párrafos previos, las muestras  $\text{TiO}_2$ -TV2 y  $\text{TiO}_2$ -H2-P40 exhiben las mayores discrepancias respecto a U- $\text{TiO}_2$ . El análisis de los espectros de diferencias será realizado tomando como ejemplo la muestra  $\text{TiO}_2$ -H2-P40 a la cual le realizamos un suavizado de la señal pura para identificar las variaciones. Por simplicidad, hemos etiquetado solamente las señales correspondientes a las transiciones  $Ti2p_{\frac{3}{2}}$ . Uno de los efectos del tratamiento en atmósferas reductoras es la reducción catiónica de los compuestos (Singhal et al. 2011; Lu et al. 2012; Yan et al. 2014c; Stiller et al. 2020). Se puede observar que alrededor de 456.5 y 457.8 eV  $\text{TiO}_2$ -H2-P40 muestra dos máximos que podrían ser consistentes con especies de Ti reducido. A pesar de que en la literatura a menudo se suelen asignar dichas señales a  $Ti^{2+}$  y  $Ti^{3+}$  respectivamente, la química de la superficie del  $\text{TiO}_2$  puede ser bien compleja. Por ello tomamos el recaudo de etiquetarlas como  $Ti^{4-\delta}$ , considerando las observaciones de Biesinger et al. (2010) ya que la superficie del  $\text{TiO}_2$  reducido puede mostrar valencias mixtas propias de fases Magnéli. Otra característica de dicho espectro es una señal alrededor de 460 eV (coloreada en magenta en la **figura 5.14 a**) la cual se ha asignado a  $Ti^{4+}$  en entornos tetraédicos (Wang et al. 2012; Alfaya y Gushikem; 1998).



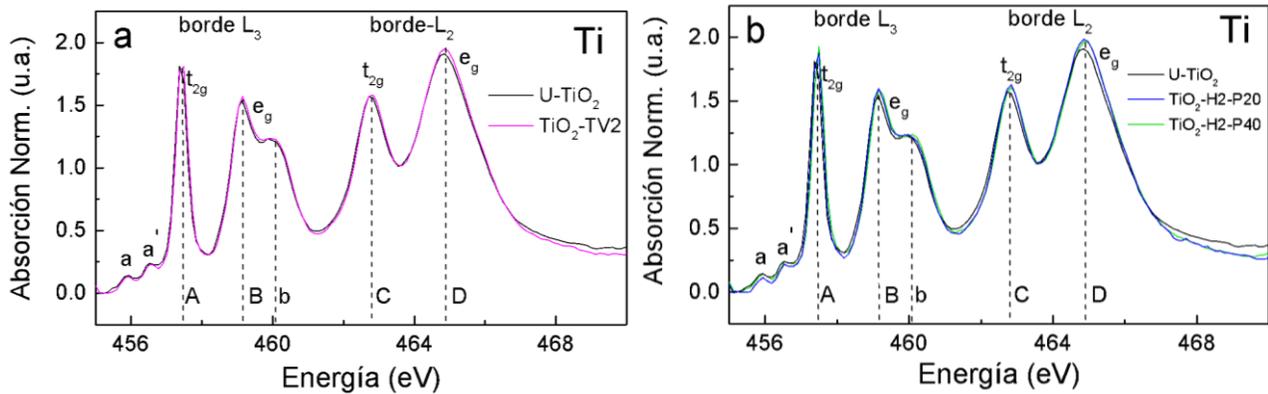
**Figura 5.13.** Espectros de diferencia entre las muestras tratadas y U-TiO<sub>2</sub>.

Los espectros de *O*1s se muestran en las **figuras 5.12 (d-f)**. Los picos a 529.7 eV corresponden a los oxígenos del enlace Ti-O en la red del TiO<sub>2</sub> (Yan et al. 2014). Las señales alrededor de 530.5 eV se identifican con estados intermedios de oxidación del TiO<sub>2</sub> (fases de Magnéli), grupos OH (Nechiyil et al. 2017; Zhen Song, Hrbek y Osgood, 2005) e incluso oxígeno de especies orgánicas (Benoit, 2020). Por último, los picos a 533 eV coinciden con H<sub>2</sub>O y oxígeno de especies orgánicas, (NIST, 2020). Según las condiciones de tratamiento los espectros de *O*1s presentan distintas características. En primer lugar, para TiO<sub>2</sub>-TV2, **figura 4.12d**, se aprecia una fuerte disminución de las señales de oxígeno en las regiones intermedias y de alta energía de ligadura. Es bien sabido que el tratamiento térmico a alta temperatura en condiciones de vacío contribuye a la eliminación del agua y especies adsorbidas. En segundo lugar y a la inversa de lo observado para TiO<sub>2</sub>-TV2, TiO<sub>2</sub>-H2-P20 y TiO<sub>2</sub>-H2-P40 exhiben un notorio incremento de las intensidades las

señales intermedias y de alta energía de enlace que se vuelven más notables a 40 atm de hidrógeno, ver **figura 4.12e**. Los defectos superficiales generados bajo hidrogenación (Ti insaturados) podrían servir como sitios reactivos para la formación de agua superficial y grupos OH. Por último, los espectros  $O1s$  de  $U-TiO_2$  y  $TiO_2-H10-P20$  son muy similares.

#### 5.1.4.4. Espectroscopía XANES

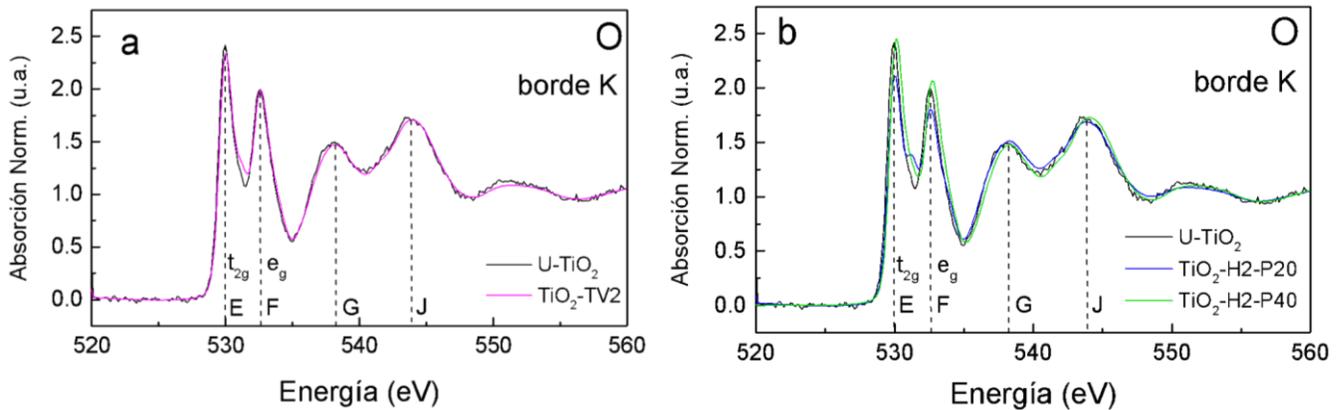
En la **figura 5.14** se muestran los espectros XANES en los bordes  $TiL_{2,3}$  colectados en modo TEY para la muestra de partida y las tratadas térmicamente. Debe hacerse la salvedad de que no pudo medirse el espectro XANES de la muestra  $TiO_2-H10-20$ . El borde  $L_3$  se origina a partir de las transiciones electrónicas desde los orbitales internos  $2p_{3/2}$  a los estados vacíos  $3d$ , y el borde  $L_2$  proviene de las transiciones  $2p_{1/2}$  a  $3d$ . A su vez los dos bordes  $L_3$  y  $L_2$  se dividen y el número de picos adicionales depende del estado de valencia, la coordinación y la simetría del sitio (Stiller et al., 2020; Stoyanov, Langenhorst y Steinle-Neumann, 2007).



**Figura 5.14:** Espectros XANES para el borde  $L_{2,3}$  del Ti. **(a)** Muestra sin tratar y recocida al vacío. **(b)** Muestras hidrogenadas.

Los picos (A, B, C y D) son comunes a todos los compuestos de Ti tetravalentes con coordinación  $TiO_6$  (Krüger, 2010) y son el resultado del desdoblamiento spin-órbita de los estados  $2p$  ( $L_{2,3}$ ) y

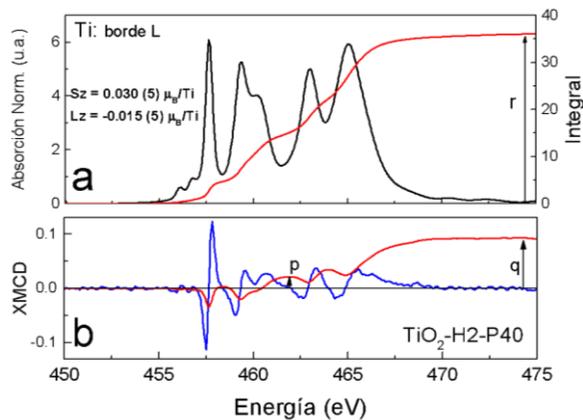
el desdoblamiento de  $3d$  en orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ . En el caso de la anatasa, hay picos adicionales marcados como a y b. Usando cálculos de multipletes Zaanen et al., 1985, de Groot et al., 1990 y Krüger, 2010 observaron que una transición de  $2p^63d^0$  a  $2p^53d^1$  produce un prepico, que se divide en dos picos (a-a') dentro de un campo cristalino octaédrico. Los cálculos teóricos demostraron que el pico b tiene su origen en el acoplamiento hueco-partícula (Krüger, 2010). Además, los picos B-b son una huella digital para la anatasa ( $I_{B/b} > 1$ ) (Stiller et al., 2020) y el rutilo ( $I_{B/b} < 1$ ) (Krüger et al. 2012) y no aparece en otros octaedros con similares longitudes de enlace Ti-O, ejemplo:  $\text{SrTiO}_3$  (Krüger, 2010). El desdoblamiento B-b es esencialmente un efecto no local causado por la estructura de bandas y refleja la estructura electrónica del sistema. La separación en energía entre los picos  $t_{2g}$  y  $e_g$  es una medida directa del desdoblamiento del campo cristalino  $10Dq$  de los estados vacíos y está en el rango de 2.15 eV. La comparación entre las muestras hidrogenadas y de partida evidencia sutiles diferencias, en particular un leve incremento de la intensidad de los picos  $t_{2g}$  y  $e_g$  de  $\text{TiO}_2\text{-H2-20}$  y  $\text{TiO}_2\text{-H2-P40}$ , ver **figura 5.14 b**, que puede tener su origen en la distorsión de los octaedros  $\text{TiO}_6$  debido a la formación de defectos.



**Figura 5.15:** Espectros XANES para el borde  $O K$ . **(a)** Muestra sin tratar y recocida al vacío. **(b)** Muestras hidrogenadas.

Las características E y F en los espectros XANES del borde *K* del oxígeno (**figura 5.15 a y b**), representan las transiciones de los electrones *O1s* al orbital *O2p* que se hibrida principalmente con el orbital *Ti3d*. Por su parte, G y J representan transiciones a los orbitales *O2p* hibridados con orbitales *Ti4s* y *Ti4p*. Además, el pico E muestra un desdoblamiento de la banda  $t_{2g}$  del Ti provocado por distorsiones de la red de octaedros de  $\text{TiO}_6$  [80,81]. Este fenómeno puede explicarse si se considera que la hidrogenación induce transferencia de carga provocando cambios en las desocupaciones de los niveles de *Ti3d* mediante el proceso de hibridación *O2p* - *Ti3d* (reconstrucción de la banda de simetría  $t_{2g}$ ). Los espectros de las muestras hidrogenadas (**figura 5.15 b**) muestran un ligero corrimiento hacia altas energías. Si se asume que la hidrogenación puede inducir la formación de  $\text{V}_o^{2+}$  entonces el corrimiento hacia alta energía podría deberse a un incremento en el potencial de atracción del núcleo sobre el electrón 1s (Wong et al. 1984; Ravel et al. 2010).

Para investigar cuál de los iones es responsable del comportamiento magnético observado, se realizaron mediciones de XMCD en los bordes  $\text{Ti}L_{2,3}$  y *O K* aplicando un campo magnético de 1T. Como ejemplo, en la **figura 5.16** se presenta el espectro XMCD de la muestra más magnética  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{-P40}$  sobre la cual versará nuestro análisis.



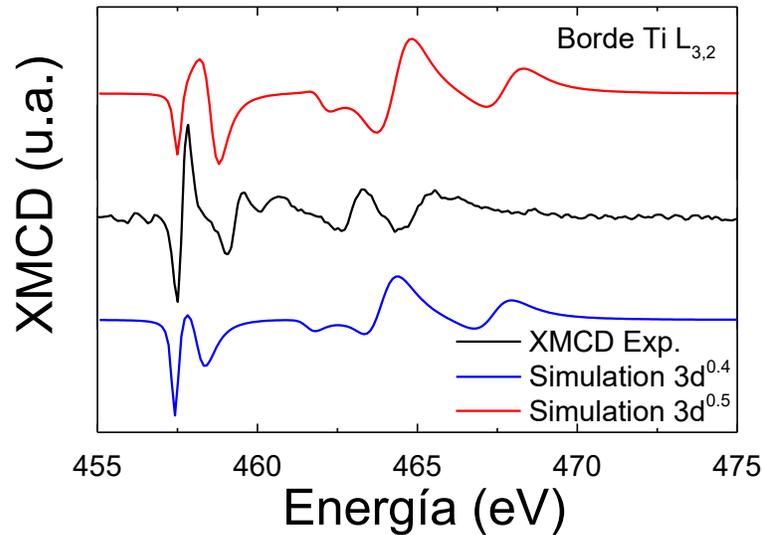
**Figura 5.16:** Para la muestra  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{-P40}$  espectros XANES (**a**) y XMCD (**b**) en los bordes  $L_{2,3}$  del titanio. Las curvas rojas representan el área integrada de cada señal. Los valores de  $S_z$  y  $L_z$  obtenidos de las reglas de suma se muestran en la parte superior de la figura.

Como se sabe, el  $Ti^{4+}(3d^0)$  no presenta electrones en la capa  $d$  por lo que su señal magnética es nula. Claramente, la observación anterior contradice nuestros resultados. Ahora, la presencia de una señal XMCD no nula en otros sistemas como películas delgadas  $LaMnO_3/SrTiO_3$  (García-Barriocanal et al. 2010; Wang et al. 2019) y  $La_{1/3}Sr_{1/3}MnO_3/BaTiO_3$  (Wang et al. 2019) ha sido atribuida a transferencia de carga hacia los iones  $Ti^{4+}$  que da lugar a su reducción a  $Ti^{3+}(3d^1)$ . Se ha informado que los electrones transferidos residen en los orbitales de la banda  $t_{2g}$  del Ti (García-Barriocanal et al. 2010) que es el área del espectro donde nuestra señal XMCD es más importante. Entonces, la señal de XMCD en las muestras hidrogenadas indica que hay iones de Ti reducidos que son los responsables del comportamiento magnético observado. Estas reducciones podrían ser el resultado de la transferencia de carga del hidrógeno al  $Ti^{4+}$ . Si este efecto ocurre principalmente en la superficie es de esperar que del conjunto de iones Ti en la muestra solo unos pocos sean  $Ti^{3+}$ ; ello explicaría por qué no se observa una gran variación en las señales XANES.

Para determinar el orden de magnitud y la orientación relativa de los momentos de espín ( $S_z$ ) y orbital ( $L_z$ ) del catión se emplearon las reglas de la suma. Sin embargo, es bien conocido que el desdoblamiento espín-órbita  $2p$  de los iones ligeros de metales de transición no es lo suficientemente grande como para obtener valores precisos de  $S_z$  y  $L_z$ . En realidad, generalmente se subestiman. A través de la integral de los espectros XMCD y XANES es posible determinar la magnitud y orientación relativa de estos momentos, (líneas rojas en la **figura 5.16**). El momento orbital es distinto de cero y los momentos  $S_z$  y  $L_z$  presentan signos opuestos. Ello indica una orientación antiparalela, que, según la regla de Hund, es lo que se espera que suceda para el Ti. Los valores  $S_z = 0.03(5) \mu_B/Ti$  y  $L_z = -0.015(5) \mu_B/Ti$  son del orden de los reportados en la literatura (García-Barriocanal et al. 2010).

Para corroborar si la señal XMCD podría haberse originado a partir de la transferencia de carga a iones  $Ti^{4+}$ , se simularon los espectros XMCD de los bordes  $L_{2,3}$  del Ti considerando la dispersión múltiple «*full multiple scattering approaches*» implementada en el código FDMNES (Bunău y Joly, 2009). Para las simulaciones se utilizó una molécula de anatasa de 55 átomos; la

configuración electrónica del catión central Ti se estableció como  $3d^n$  ( $0 < n < 1$ ,  $n = 0$  corresponde a  $Ti^{4+}$  y  $n = 1$  a  $Ti^{3+}$ ). En la **figura 5.17** se puede observar que existe un buen acuerdo entre los espectros simulados con  $n = 0.4-0.5$  y el experimental correspondiente a la muestra de TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-P40. De esta manera se confirma que la señal XMCD detectada deriva de niveles  $Ti3d$  parcialmente llenos.



**Figura 4.17:** Simulación de los espectros XMCD con  $n = 0.4$  y  $0.5$ .

### 5.1.5. DISCUSIÓN

Las muestras de TiO<sub>2</sub> anatasa hidrogenadas presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente con mayor magnetización de saturación que la muestra de partida y la tratada en vacío. La mayor respuesta magnética se obtuvo para el tratamiento térmico durante 2 h a una presión de H<sub>2</sub> de 40 atm. Como se mencionó anteriormente, el magnetismo está relacionado con los defectos inducidos por la hidrogenación. Por ello, para identificar el origen del magnetismo en este sistema se realizaron varias caracterizaciones estructurales y magnéticas que permiten distinguir el efecto del tratamiento térmico en cada muestra.

La muestra de partida (U-TiO<sub>2</sub>) es un polvo con partículas esféricas de alrededor de 200 nm cuyo band gap de 3.2 eV, presenta grupos OH o H<sub>2</sub>O en su superficie (como se observa de XPS) y un pequeño momento magnético. El tratamiento térmico de esta muestra en condiciones de vacío (TiO<sub>2</sub>-TV2) promueve la remoción del agua adsorbida y la formación de  $V_o$  que inducen el aumento del volumen de red y el ensanchamiento y desplazamiento de los modos  $E_g$  en el espectro Raman. Debe enfatizarse que la  $V_o$  no promueve ferromagnetismo a TA dado que la señal magnética no aumenta respecto a U-TiO<sub>2</sub>.

En el caso de las muestras hidrogenadas, los parámetros de red son mayores que los exhibidos por la muestra no tratada y la tratada al vacío. Se observó una relación directa entre expansión de la red, ensanchamiento y desplazamiento de los modos  $E_g$  en los espectros Raman. Similar a las muestras hidrogenadas, TiO<sub>2</sub>-TV2 también manifestó un ensanchamiento y corrimiento de este modo hacia altas frecuencias, pero la relación con la expansión de la red es muy diferente en comparación con las hidrogenadas. Lo anterior indica que el tipo de defectos inducidos por la hidrogenación es diferente de los provocados por el recocido al vacío; hecho constatado además a partir de las mediciones UV-Vis-NIR. Mientras que las medidas de reflectancia de U-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-TV2 permanecen casi constantes para longitudes de onda superiores a 600 nm, las correspondientes a las muestras hidrogenadas exhiben una reflectancia que disminuye al aumentar la longitud de onda. El aumento de la absorción indica que hay niveles de defectos ocupados por debajo de la banda de conducción. Los cálculos *ab-initio* (Ataei et al. 2016; Ataei et al. 2017) de dopaje con hidrógeno en anatasa TiO<sub>2</sub> demuestran que cuando el hidrógeno ocupa posiciones intersticiales induce niveles de defectos por debajo de la banda de conducción (CB) relacionados con el ion  $Ti^{(4-\delta)+}$  más cercano al hidrógeno .

Se obtuvieron varias evidencias de la reducción de  $Ti^{4+}$  particularmente en la muestra más magnética (TiO<sub>2</sub>-H2-P40). Mediante XMCD en el borde  $L_{2,3}$  del titanio se observó una señal que es cualitativamente similar a la correspondiente a  $Ti^{(4-\delta)+}$  ( $\delta$  entre 0.4 y 0.5) en entorno  $O_h$ . A partir del análisis de la señal con la regla de la suma se detectó una importante contribución del momento orbital al momento total con  $S_z$  y  $L_z$  alineados antiparalelamente. Este resultado es

análogo al informado para las interfaces  $LaMnO_3/SrTiO_3$  (Garcia-Barriocanal et al. 2010). Liu et al. (2014) informaron sobre la existencia de  $Ti^{3+}$  en nanotubos de anatasa hidrogenados en condiciones similares a las utilizadas en esta tesis. Dichos autores muestran mediante mediciones de ESR/NMR que el efecto principal de la hidrogenación de anatasa  $TiO_2$  a alta presión es la formación de distintos sitios de defectos  $Ti^{3+}$  con características claramente diferentes de los defectos formados mediante otros tratamientos de reducción.

La transferencia de carga hacia  $Ti^{4+}$  inducida por hidrogenación, el aumento de la señal magnética y la observación por XMCD de polarización magnética del titanio concuerdan con los cálculos *ab-initio* para dopaje superficial (Sotoudeh et al. 2014a) y en volumen (Sotoudeh et al. 2014; Ataei et al. 2016; Ataei et al. 2017) con hidrógeno en  $TiO_2$  anatasa. En este contexto, existen numerosas investigaciones teóricas del efecto de la hidrogenación sobre las propiedades físicas y químicas de la anatasa. Los cálculos de primeros principios han demostrado que el defecto más estable es el hidrógeno intersticial ( $H_i$ ); sin embargo, en presencia de vacancias de oxígeno el hidrógeno es compelido a ocupar el sitio de las vacancias ( $H_o$ ) (Ataei et al. 2016). Se ha demostrado (Sotoudeh et al. 2014a; Ataei et al. 2016; Ataei et al. 2017) que producto de la hidrogenación, la banda prohibida del  $TiO_2$  anatasa presenta características que dependen de: i) si la absorción del hidrógeno es volumétrica o superficial, ii) la concentración y iii) el sitio ocupado por el H ( $H_i$  o  $H_o$ ). Un rasgo distintivo es que, con independencia del sitio de ocupación, casi todas las configuraciones exhiben polarización magnética.

Con respecto a la hidrogenación de la superficie (001) de la anatasa los resultados de Sotoudeh et al. (2014a) muestran que ( $H_o$ ) induce una disminución de la banda prohibida en comparación a la configuración ( $V_o$ ). Se observa que el dopaje superficial con hidrógeno elimina los estados intermedios en el gap y deja la estructura de bandas casi igual a la de la superficie prístina estable dopada con H. Ahora, si la superficie hidrogenada es la (101), la adsorción superficial es más estable en un entorno normal, mientras que el dopaje sustitutivo,  $H_o$ , en superficie es factible en un entorno de baja presión de oxígeno. Se observa que una impureza de hidrógeno adsorbido crea en la parte inferior de la banda de conducción electrones deslocalizados con carácter  $Ti3d$ ,

lo cual puede mejorar la absorción de luz en las regiones infrarroja y visible. Por el contrario, una impureza de hidrógeno sustitucional genera en el gap un estado intermedio localizado que reduce los estados de oxidación del átomo de Ti vecino de 4+ a 3+.

En el caso de hidrogenación en volumen (resultados *ab-initio* de Ataei et al. (2016) el  $H_i$  genera en el gap niveles intermedios localizados relacionados al ion  $Ti^{3+}$  más cercano al hidrógeno. Este hecho también se confirma por la carga efectiva de Bader del Ti, la cual aumenta en 0.31e induciendo una polarización magnética neta de  $0.89 \mu_B$ . Por el contrario, la carga efectiva de Bader del hidrógeno en la estructura con  $H_i$  es cero. En el caso de una alta concentración de defectos  $H_o$  ordenados, el borde del mínimo de la banda de conducción (CBM) se desplaza a energías más bajas en comparación al  $TiO_2$  volumétrico perfecto y hay una cola de estados de defecto cerca de la banda de conducción formada principalmente por átomos de Ti cercanos al sitio del hidrógeno. Esta cola en la banda de conducción produce un notable estrechamiento de la banda prohibida que puede resultar en una mejora de la fotoabsorción bajo irradiación de luz visible. A menor concentración de hidrógeno ( $H_o$ ) o en presencia de desorden, este estado desaparece y es sustituido por un nivel de defecto localizado que se ubica a 0.7-0.9 eV por debajo de la CBM, dependiendo de la concentración. Según el análisis de Bader, el átomo de hidrógeno tiene una carga efectiva de 1.55e; los dos átomos de Ti más cercanos al sitio  $H_o$  tienen cada uno un momento magnético de  $0.48 \mu_B$  y un aumento de carga de 0.21e.

Estos resultados teóricos muestran que los resultados experimentales emanados de esta tesis se pueden interpretar como una polarización de espín de los iones Ti como consecuencia de la transferencia de carga hacia los  $Ti^{4+}$  debido a  $H_i$  o  $H_o$  (en caso de desorden). Además, la transferencia de carga (entre 0.2 y 0.3) (Ataei et al. 2016) es del orden de las determinadas por XMCD (0.4-0.5) para  $TiO_2$ -H<sub>2</sub>-P40. Luego, al comparar los cálculos *ab-initio* con las evidencias experimentales puede inferirse que las muestras aquí estudiadas presentan varias de las características predichas por los cálculos teóricos para la incorporación de hidrógeno en el  $TiO_2$  anatasa:

- i) Mejora la absorción de luz en las regiones infrarroja y visible.

## ii) Existe polarización del Ti.

Probablemente, tanto el  $H_i$  como el  $H_o$  están presentes en todas las muestras hidrogenadas. Sin embargo, con base en las características particulares de cada muestra se puede inferir que en el caso de un tratamiento prolongado (10 h) en atmósfera de  $H_2$  (band gap más pequeño y estructura más ordenada), los hidrógenos están ocupando principalmente las vacancias de oxígeno. En el caso de la muestra hidrogenada a presión más alta (40 atm) los hidrógenos residen en posiciones intersticiales y exhiben mayor polarización magnética debido a la transferencia de carga al ión Ti más cercano al hidrógeno. Por otro lado, los resultados de DRX, Raman y XPS muestran que el tratamiento térmico prolongado en  $H_2$  proporciona parámetros estructurales más cercanos a la muestra de partida. Este comportamiento puede estar relacionado con una reconstrucción superficial o eliminación de defectos generados en las primeras etapas de la hidrogenación.

## 5.2. CONCLUSIONES

Con base en la discusión anterior, se puede concluir que:

Las características anhisteréticas de los lazos magnéticos y la independencia de magnetización con la temperatura indican que este es otro caso de «*sistemas ferromagnéticos  $d^0$* ». Aunque los valores de magnetización de saturación  $M_s$  son muy pequeños, el campo de saturación  $H_0$  es aproximadamente cuatro órdenes de magnitud mayor que  $M_s$ . La pequeñísima fracción de volumen magnético  $f$  ( $\sim 0.002\%$ ), estimada a partir de  $NM_s = H_0$ , indica que solo una mínima parte del volumen de las partículas de  $\text{TiO}_2$  se puede ordenar ferromagnéticamente, pero la magnetización local de esta región es importante.

El magnetismo observado en las muestras hidrogenadas es un fenómeno superficial relacionado con la transferencia de carga del hidrógeno al  $\text{Ti}^{4+}$  cercano y que el tratamiento más eficiente para obtener ferromagnetismo es usar hidrogenación a alta presión durante un tiempo reducido. El electrón transferido al  $\text{Ti}^{4+}$  se encuentra localizado en estados 3d ligados al núcleo y aporta el espín necesario para que se manifieste magnetismo en las muestras hidrogenadas.

Teniendo en cuenta que la incorporación de hidrógeno es responsable del ferromagnetismo, es posible imaginar una estructura con un núcleo paramagnético de  $\text{TiO}_2$  no hidrogenado y una capa superficial de tipo ferromagnético. Por último, el comportamiento magnético observado pudo ser bien descrito empleando el modelo *GOP*.

**Referencias Bibliográficas**

Albuquerque, A. R., Maul, J., Longo, E., dos Santos, I. M. G., & Sambrano, J. R. (2013). Hydrostatic and [001] Uniaxial Pressure on Anatase TiO<sub>2</sub> by Periodic B3LYP-D\* Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(14), 7050–7061. doi:10.1021/jp311572y

Antonio A., S. Alfaya, Yoshitaka Gushikem, and Sandra C. de Castro (1998) Highly Dispersed Phosphate Supported in a Binary Silica-Titania Matrix: Preparation and Characterization *Chem. Mater.* 1998, 10, 3, 909–913; <https://doi.org/10.1021/cm970679e>

Ataei, S. S., Mohammadzadeh, M. R., & Seriani, N. (2016). Ab Initio Simulation of the Effects of Hydrogen Concentration on Anatase TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(16), 8421–8427. doi:10.1021/acs.jpcc.6b00019

Ataei, S. S., Hashemifar, S. J., & Mohammadzadeh, M. R. (2017). First-principles insights into role of hydrogen atom in black titania. *Computational Materials Science*, 139, 84–88. doi:10.1016/j.commatsci.2017.07.014

Benoit, R. (n.d.). XPS and AES database. Retrieved June 15, 2020, from <http://lasurface.com/database/elementxps.php>.

Biesinger, M. C., “X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages.” Titanium, 2020, [www.xpsfitting.com/search/label/Titanium](http://www.xpsfitting.com/search/label/Titanium);

Blanchin, M. G. (1998). Transmission Electron Microscope Study of Defect Structures Accommodating Non-Stoichiometry in Rutile. *Key Engineering Materials*, 155-156, 359–382. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.155-156.359

Bowker, M., R.A. Bennett, The role of Ti<sup>3+</sup> interstitials in TiO<sub>2</sub>(110) reduction and oxidation. *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 474224 (2009).

Bunău, O., & Joly, Y. (2009). Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(34), 345501. doi:10.1088/0953-8984/21/34/345501

Chambers, S. A. (2006). Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics. *Surface Science Reports*, 61(8), 345–381. doi:10.1016/j.surfrep.2006.05.001

Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y. & Mao, S. S. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science* 331, 746–750 (2011).

Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y. & Mao, S. S. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science* 331, 746–750 (2011).

de Groot, F. M. F. J. C. Fuggle, B. T. Thole, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 41, 928 (1990).

Coey, M., Ackland, K., Venkatesan, M., & Sen, S. (2016). Collective magnetic response of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nature Physics*, 12(7), 694–699. doi:10.1038/nphys3676

Dhakshinamoorthy, J., Prasad, A. K., Dhara, S., & Pullithadathil, B. (2018). Anomalous Effects of Lattice Strain and Ti<sup>3+</sup> Interstitials on Room-Temperature Magnetic Ordering in Defect Engineered Nano-TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*. doi:10.1021/acs.jpcc.8b09851

Di Valentin, C., Pacchioni, G. & Selloni, A. Reduced and n-type doped TiO<sub>2</sub>: nature of Ti<sup>3+</sup> species. *J. Phys. Chem. C* 113, 20543–20552 (2009).

Diebold, U., *The surface science of titanium dioxide*. *Surf. Sci. Rep.* 48, 53–229 (2003).

Divya Nechiyil, Manoharan Muruganathan, Hiroshi Mizuta, and RamaprabhuSundara, “Theoretical Insights into the Experimental Observation of Stable p-Type Conductivity and Ferromagnetic Ordering in Vacuum-Hydrogenated TiO<sub>2</sub>” *J. Phys. Chem. C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04397.

Duhalde, S.; Vignolo, M. F.; Golmar, F.; Chliotte, C.; Torres, C. E.; Errico, L. A.; Cabrera, A. F.; Rentería, Sanchez, M., F. H.; Weissmann, M. Appearance of room-temperature ferromagnetism in Cu-doped TiO<sub>2</sub>- $\delta$  films. *Phys. Rev. B*. 2005, 72, No. 161313

Eom, J.-Y., Lim, S.-J., Lee, S.-M., Ryu, W.-H., and Kwon, H.-S. (2015). Black titanium oxide nanoarray electrodes for high-rate Li-ion microbatteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (21), 11183-11188. doi: 10.1039/c5ta01718a.

Fateley, W. G., F. R. Dollish, N. T. Mcdevitt, and F. F. Bentley, en: "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations," p. 8, Wiley-Interscience, New York (1972).

Feng, N., Liu, F., Huang, M., Zheng, A., Wang, Q., Chen, T., ... Deng, F. (2016). Unravelling the Efficient Photocatalytic Activity of Boron-induced Ti<sup>3+</sup> Species in the Surface Layer of TiO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*, 6(1). DOI: 10.1038/srep34765.

Finazzi, E., C. Di Valentin, G. Pacchioni, Nature of Ti interstitials in reduced bulk anatase and rutile TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* 113, 3382–3385 (2009).

Garcia-Barriocanal, J., Cezar, J. C., Bruno, F. Y., Thakur, P., Brookes, N. B., Utfeld, C., ... Santamaria, J. (2010). Spin and orbital Ti magnetism at LaMnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces. *Nature Communications*, 1(6), 1–7. doi:10.1038/ncomms1080.

Guicun Li, Zhonghua Zhang, Hongrui Peng and Kezheng Chen, "Mesoporous hydrogenated TiO<sub>2</sub> microspheres for high-rate capability lithium ion batteries" *RSC Advances*, 2013, 3, 11507 DOI: 10.1039/c3ra41858h.

Hasdeo et al. "Breit-Wigner-Fano line shapes in Raman spectra of graphene", *PHYSICAL REVIEW B* 90, 245140 (2014), doi: 10.1103/PhysRevB.90.245140.

He, Y., O. Dulub, H. Cheng, A. Selloni, and U. Diebold "Evidence for the Predominance of Subsurface Defects on Reduced Anatase TiO<sub>2</sub>(101)", *PRL* 102, 106105 (2009), doi: 10.1103/PhysRevLett.102.106105.

Heise, R., R. Courths, S. Witzel, Valence band densities-of-states of TiO<sub>2</sub>(110) from resonant photoemission and photoelectron diffraction. *Solid State Commun.* 84, 599–602 (1992).

Henderson, M. A., W.S. Epling, C.H.F. Peden, C.L. Perkins, Insights into photoexcited electron scavenging processes on TiO<sub>2</sub> obtained from studies of the reaction of O<sub>2</sub> with OH groups adsorbed at electronic defects on TiO<sub>2</sub>(110). *J. Phys. Chem. B* 107, 534–545 (2003).

Herman, G.S., R.T. Zehr, M.A. Henderson, Characterization of oxygen and titanium diffusion at the anatase TiO<sub>2</sub>(001) surface. *Surf. Sci.* 612, L5–L8 (2013).

Jackman, M. J., Andrew G. Thomas, and Chris Muryn “Photoelectron Spectroscopy Study of Stoichiometric and Reduced Anatase TiO<sub>2</sub>(101) Surfaces: The Effect of Subsurface Defects on Water Adsorption at Near-Ambient Pressures”, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 13682-13690, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02732.

Jayashree, S., & Ashokkumar, M. (2018). Switchable Intrinsic Defect Chemistry of Titania for Catalytic Applications. *Catalysts*, 8(12), 601. doi:10.3390/catal8120601

Junchao Huo, Yanjie Hu, Hao Jiang and Chunzhong Li, “In situ surface hydrogenation synthesis of Ti<sup>3+</sup> self-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced visible light photoactivity”, DOI: 10.1039/b000000x.

Khan, M. M. et al. Band gap engineered TiO<sub>2</sub> nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. *J. Mater. Chem. A* 2, 637–644 (2014).

Kim, Y.-I.; Seshadri, R. Microstrain and Defects in Polycrystalline Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.15) Studied by X-ray Diffraction and Optical and Raman Spectroscopies. *J. Korean Phys. Soc.* 2008, 53, 2835-2839

Krüger, P., J. Jupille, S. Bourgeois, B. Domenichini, A. Verdini, L. Floreano, A. Morgante, Intrinsic nature of the excess electron distribution at the TiO<sub>2</sub>(110) surface. *Phys. Rev. Lett.* 108, 126803 (2012).

Krüger, P., Multichannel multiple scattering calculation of L<sub>2,3</sub>-edge spectra of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub>: Importance of multiplet coupling and band structure, *Phys. Rev. B* 81, 125121 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125121.

Krüger, P., S. Bourgeois, B. Domenichini, H. Magnan, D. Chandesris, P. Le Fèvre, A.M. Flank, J. Jupille, L. Floreano, A. Cossaro, Defect states at the TiO<sub>2</sub>(110) surface probed by resonant photoelectron diffraction. *Phys. Rev. Lett.* 100, 055501 (2008).

Lee, H. U. et al. Highly visible-light active nanoporous TiO<sub>2</sub> photocatalysts for efficient solar photocatalytic applications. *Appl. Catal. B: Environ.* 129, 106–113 (2013).

Lu, Z., Yip, C.-T., Wang, L., Huang, H., & Zhou, L. (2012). Hydrogenated TiO<sub>2</sub>Nanotube Arrays as High-Rate Anodes for Lithium-Ion Microbatteries. *ChemPlusChem*, 77(11), 991–1000. doi:10.1002/cplu.201200104.

Markus Stiller et al. “Titanium 3d ferromagnetism with perpendicular anisotropy in defective anatase”, *PHYSICAL REVIEW B* 101, 014412 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.014412.

McCarty, K. F., Growth regimes of the oxygen deficient TiO<sub>2</sub>(110) surface exposed to oxygen. *Surf. Sci.* 543, 185–206 (2003).

Mehta, M., N. Kodan, S. Kumar, A. Kaushal, L. Mayrhofer, M. Walter, M. Moseler, A. Dey, S. Krishnamurthy, S. Basu and A. P. Singh, *J. Mater. Chem. A*, 2016, DOI: 10.1039/C5TA07133J.

Nalwa, H. S. Ed: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 8: Pages (499–512)

Nechiyil, D., Muruganathan, M., Mizuta, H., & Ramaprabhu, S. (2017). Theoretical Insights into the Experimental Observation of Stable p-Type Conductivity and Ferromagnetic Ordering in Vacuum-Hydrogenated TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(26), 14359–14366. doi:10.1021/acs.jpcc.7b04397.

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, Version 4.1, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), (web version) doi:10.18434/T4T88K, (retrieved [https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx](2020)).

Pacchioni G. 2003. Oxygen vacancy: the invisible agent on oxide surfaces. *Chemphyschem* 4: 1041-7.

Pan, X., Yang, M.-Q., Fu, X., Zhang, N., and Xu, Y.-J. (2013). Defective TiO<sub>2</sub> with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 5(9), 3601. doi: 10.1039/c3nr00476g.

Park, K. T., M. Pan, V. Meunier, E. W. Plummer, Reoxidation of TiO<sub>2</sub>(110) via Ti interstitials and line defects. *Phys. Rev. B* 75, 245415 (2007).

Raghunath, P., W. F. Huang y M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 2013, 138, 154705.

Rajh, T., J. M. Nedeljkovic, L.X. Chen, O. Poluektov, M.C. Thurnauer, Improving optical and charge separation properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by surface modification with vitamin C, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3515–3519

Rasband, W. ImageJ. <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>.

Ravel, B., Scorzato, C., Siddons, D. P., Kelly, S. D., & Bare, S. R. (2010). Simultaneous XAFS measurements of multiple samples. *Journal of Synchrotron Radiation*, 17(3), 380–385. doi:10.1107/s0909049510006230

Rezaee, M., Mousavi Khoie, S. M., & Liu, K. H. (2011). The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm*, 13(16), 5055. doi:10.1039/c1ce05185g.

Singhal, R. K., Kumar, S., Kumari, P., Xing, Y. T., & Saitovitch, E. (2011). Evidence of defect-induced ferromagnetism and its “switch” action in pristine bulk TiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 98(9), 092510. doi:10.1063/1.3562328

Soack Dae Yoon, Yajie Chen, Aria Yang, Trevor L Goodrich, Xu Zuo, Dario A Arena, Katherine Ziemer, Carmine Vittoria and Vincent G Harris; “Oxygen-defect-induced magnetism to 880 K in semiconducting anatase TiO<sub>2</sub>- $\delta$  films”, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) L355–L361 doi:10.1088/0953-8984/18/27/L01

Sotoudeh, M., Abbasnejad, M., & Mohammadzadeh, M. R. (2014). First principles study of hydrogen doping in anatase TiO<sub>2</sub>. *The European Physical Journal Applied Physics*, 67(3), 30401. doi:10.1051/epjap/2014130582

Sotoudeh, M., Hashemifar, S. J., Abbasnejad, M., & Mohammadizadeh, M. R. (2014a). Ab-initio study of hydrogen doping and oxygen vacancy at anatase TiO<sub>2</sub> surface. *AIP Advances*, 4(2), 027129. doi:10.1063/1.4866982

Stoyanov, E., F. Langenhorst, and G. Steinle-Neumann, *Am. Mineral.* 92, 577 (2007).

Thompson T, Yates J. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>-new photochemical processes. *Chem Rev* 2006;106:4428-53., Bikondoa O, Pang C, Ithnin R, Muryn C, Onishi H, Thornton G. Direct visualization of defect-mediated dissociation of water on TiO<sub>2</sub>(110). *Nat Mater* 2006;5:189-92.

Tian, F. Zhang, Y. Zhang, J. et al. "Raman spectroscopy: A new approach to measure the percentage of anatase TiO<sub>2</sub> exposed (001) facets" doi.org/10.1021/jp301256h | *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 7515–7519.

Vásquez, G. C., Peche-Herrero, M. A., Maestre, D., Alemán, B., Ramírez-Castellanos, J., Cremades, A., ... Piqueras, J. (2014). Influence of Fe and Al doping on the stabilization of the anatase phase in TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Mater. Chem. C*, 2(48), 10377-10385. doi: 10.1039/c4tc02099e.

Vázquez-Robaina, O. et al. "Room-Temperature Ferromagnetism Induced by High-Pressure Hydrogenation of ZnO", *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 19851-19861, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04902

Wang, H.; Chi, X.; Liu, Z. R.; Yoong, H. Y.; Tao, L. L.; Xiao, J. X.; Guo, R.; Wang, J. et al. (2019). Atomic-Scale Control of Magnetism at the Titanite-Manganite Interfaces. *Nano Letters*, 19, 3057, 3065.

Wang, J., Zhang, Q., Yin, S., Sato, T., & Saito, F. (2007). Raman spectroscopic analysis of sulphur-doped TiO<sub>2</sub> by co-grinding with TiS<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(2), 189–192. doi:10.1016/j.jpcs.2006.10.008

Wang, Y.-w. et al. Preparation of zinc titanate nanoparticles and their photocatalytic behaviors in the photodegradation of humic acid in water *Ceramics International* 38 (2012) 4173–4180

Wong, J., Lytle, F. W., Messmer, R. P., & Maylotte, D. H. (1984). K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds. *Physical Review B*, 30(10), 5596–5610. doi:10.1103/physrevb.30.5596

X. Lu, G. Wang, T. Zhai, M. Yu, J. Gan, Y. Tong, and Y. Li, “Hydrogenated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Supercapacitors”, *Nano Letters*, 12 (3), (2012), 1690-1696. doi: 10.1021/nl300173j.

Xiaobo Chen, et al. “Hydrogen-, Disorder-Engineered Black Titanium Dioxide Nanoparticles” *SCIENTIFIC REPORTS* | 3 : 1510 | DOI: 10.1038/srep01510.

Xiaohui Wei, Ralph Skomski, B. Balamurugan, Z. G. Sun, Stephen Ducharme, and D. J. Sellmyer, “Magnetism of TiO and TiO<sub>2</sub> nanoclusters”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 105, 07C517 (2009), 10.1063/1.3074509.

Xiaomei Yu, Boseong Kim, and Yu Kwon Kim, “Highly Enhanced Photoactivity of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals by Controlled Hydrogenation-Induced Surface Defects”, *ACS Catal.* 2013, 3, 2479-2486, dx.doi.org/10.1021/cs4005776.

Yan, Y., Han, M., Konkin, A., Koppe, T., Wang, D., Andreu, T., ... Schaaf, P. (2014). Slightly hydrogenated TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic performance. *J. Mater. Chem. A*, 2(32), 12708–12716. doi:10.1039/c4ta02192d

Zaanen, J., G. A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier, and J. C. Fuggle, “L<sub>2,3</sub> absorption spectra of the lighter 3d transition metals” *Phys. Rev. B* 32, 4905 (1985).

Zhang Z., Yates J. T. (2015) Defects on TiO<sub>2</sub>—Key Pathways to Important Surface Processes. In: Jupille J., Thornton G. (eds) Defects at Oxide Surfaces. Springer Series in Surface Sciences, vol 58. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14367-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14367-5_3).

Zhao, H., Pan, F., & Li, Y. (2017). A review on the effects of TiO<sub>2</sub> surface point defects on CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub>O. *Journal of Materiomics*, 3(1), 17–32. doi:10.1016/j.jmat.2016.12.001 .

Zhen Song, Jan Hrbek, and Richard Osgood, "Formation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Reactive-Layer-Assisted Deposition and Characterization by XPS and STM" NANO LETTERS 2005 Vol. 5, No. 7 1327-1332.

Zhu, G., Shan, Y., Lin, T., Zhao, W., Xu, J., Tian, Z., ... Huang, F. (2016). Hydrogenated blue titania with high solar absorption and greatly improved photocatalysis. *Nanoscale*, 8(8), 4705-4712. doi: 10.1039/c5nr07953e

Zhu, G., Shan, Y., Lin, T., Zhao, W., Xu, J., Tian, Z., ... Huang, F. (2016). Hydrogenated blue titania with high solar absorption and greatly improved photocatalysis. *Nanoscale*, 8(8), 4705-4712. doi: 10.1039/c5nr07953e.

Zuo, F. et al. Self-doped Ti<sup>3+</sup> enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 11856–11857 (2010).

Zuo, F., L. Wang, T. Wu, Z.Y. Zhang, D. Borchardt, P.Y. Feng, Self-doped Ti<sup>3+</sup> enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 11856–11857 (2010).

## CAPÍTULO 6

### 6. FERROMAGNETISMO INDUCIDO POR IMPLANTACIÓN DE IONES A BAJA ENERGÍA<sup>12</sup>

En este capítulo se presentan los resultados parciales de la irradiación a baja energía de capas delgadas de ZnO, TiO<sub>2</sub> y microhilos de ZnO obtenidos empleando los métodos descritos en el **Capítulo 3**. Se finaliza con las conclusiones parciales derivadas de los análisis correspondientes.

#### 6.1 RESULTADOS

##### 6.1.1. IMPLANTACIÓN IÓNICA DE CAPAS DE ZnO VARIANDO EL TIEMPO DE IRRADIACIÓN.

En esta sección se presentan los resultados de las experiencias de irradiaciones manteniendo una potencia promedio de 3 mW y variando los tiempos de tratamiento; a saber, 30 min, 1 h y 1 h 30 min para ZnO44\_30min, ZnO44\_1h y ZnO44\_1h30min, respectivamente.

##### 6.1.1.1. Mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica

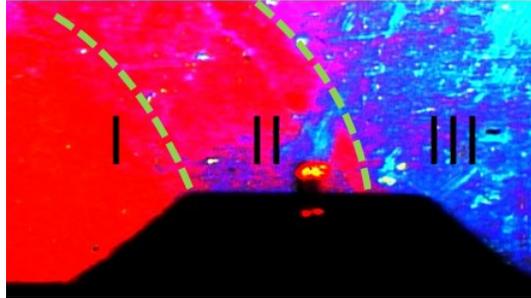
Con el objetivo de caracterizar la morfología de las muestras posterior a las irradiaciones se realizaron mediciones de AFM. Como ejemplo representativo del efecto de la irradiación sobre las capas, en la **figura 6.1** se presenta una imagen tomada con la cámara óptica del AFM. Esta imagen corresponde a la película ZnO44\_1h30min irradiada a una potencia de 3 mW. Las áreas

---

<sup>12</sup> Los resultados aquí presentados fueron publicados en:

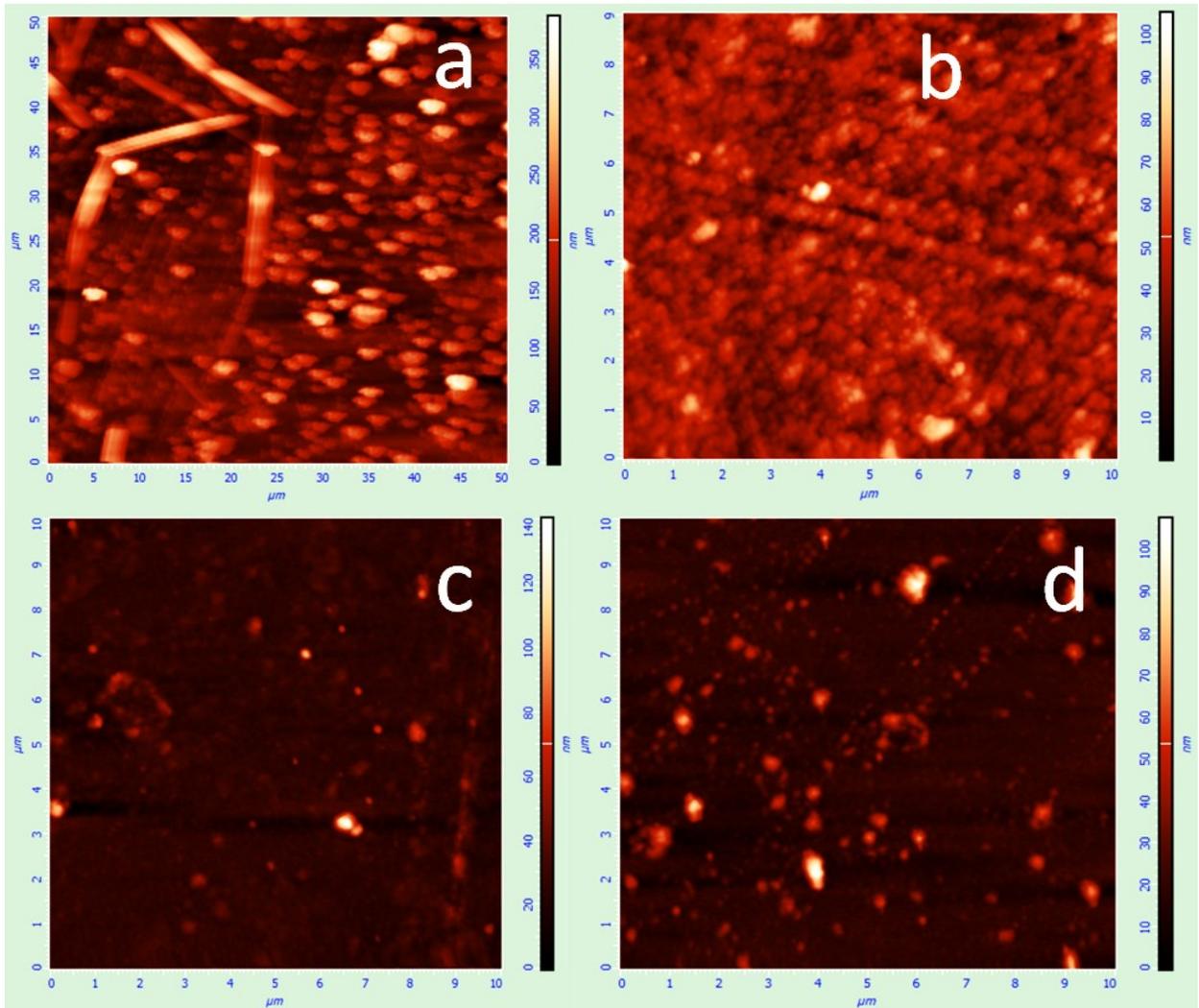
Vázquez Robaina, O., and Rodríguez Torres, C. E. (2019). “Desarrollo de una Cámara de Implantación Iónica para la Generación de Defectos Estructurales en Sistemas no Magnéticos”, *Investigación Joven*, 6 (Especial), 103. ISSN 2314-3991. Recuperado a partir de <https://revistas.unlp.edu.ar/InvJov/article/view/6926>. <https://www.latindex.org/latindex/ficha?folio=23812>

denominadas I, II y III corresponden respectivamente a las zonas de máxima irradiación, frontera y zona sin irradiar. La diferencia de coloración se relaciona directamente con el espesor de la capa; de rojo a azul, zona de mínimo y máximo espesor, respectivamente.



**Figura 6.1:** Imagen fotográfica de la muestra ZnO44\_1h30min exhibiendo el daño provocado por la irradiación.

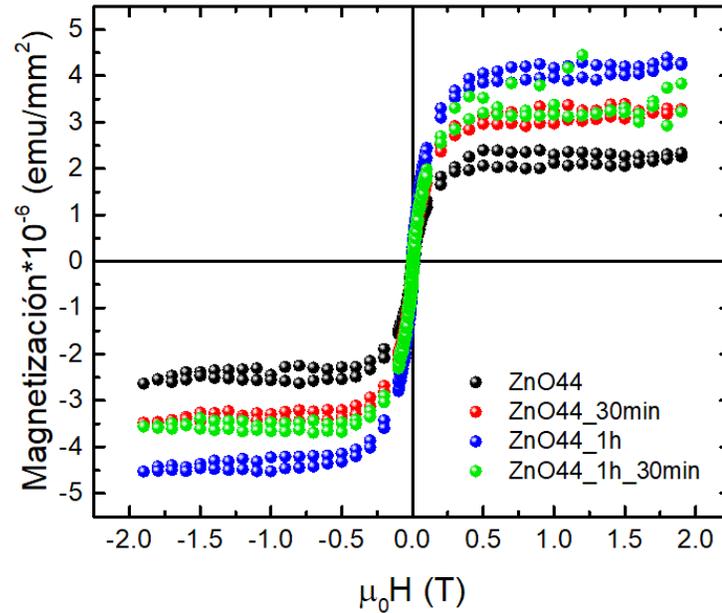
El estudio realizado reveló que el aumento del tiempo de irradiación provoca visibles daños en las capas tratadas. Nótese en la **figura 6.2 a** correspondiente a la muestra ZnO44 la existencia de algunas estructuras alargadas con forma de hilos que crecen sobre un sustrato más suave. El análisis de rugosidad realizado para esta muestra reveló una altura y rugosidad promedio de 136 y 38 nm, respectivamente. Con el incremento del tiempo de irradiación, **figuras 6.2 (b-c)** las alturas y rugosidades promedios disminuyen paulatinamente; a saber, ZnO44\_30min (42 y 7 nm), ZnO44\_1h (26 y 4 nm) y ZnO44\_1h30min (20 y 4 nm). En resumen, el efecto de la irradiación consiste en modificar la morfología de las capas tratadas suavizando la superficie. Además, la exposición prolongada al haz de iones provoca la erosión de las capas y remoción de muestra.



**Figura 6.2:** (a) Muestra ZnO44 sin irradiar exhibiendo formación de nanohilos de ZnO. Muestra ZnO44 irradiada a 3 mW de potencia durante (b), 30 min; (c) 1 h y (d), 1 h 30 min.

### 6.1.1.2. Magnetometría VSM

En la **figura 6.3** se presentan las curvas de magnetización en función del campo aplicado para la muestra ZnO44 previo y posterior a la irradiación durante diferentes tiempos. Solo se presentan los lazos de histéresis con campo paralelo al plano de la capa por no existir diferencias entre las medidas con campo paralelo y perpendicular. Nótese que la muestra de partida exhibe respuesta magnética que puede estar asociada a defectos generados durante el proceso de crecimiento. Este comportamiento ha sido ampliamente observado en capas delgadas de ZnO no dopadas y asociado a la formación de defectos estructurales como  $V_{Zn}$ . Al respecto pueden consultarse los trabajos de Xing et al. (2011) y la revisión de Qi, Ólafsson y Gíslason (2017). Posterior a las irradiaciones se observó un modesto incremento de la magnetización de saturación que alcanza su máximo valor a 1h de irradiación, pero decrece para un mayor tiempo de tratamiento. Posiblemente, cuando la capa es tratada durante un tiempo prolongado, el haz de iones comienza a erosionar degradando las propiedades magnéticas que pudieron surgir en los primeros estadios del tratamiento. Por ello, es de suponer que tratamientos de corta duración pueden estimular la formación de defectos promoventes de magnetismo, pero exposiciones prolongadas van en detrimento de las condiciones magnéticas.



**Figura 6.3:** Curvas de magnetización para las capas delgadas de ZnO irradiadas a 3 mW durante diferentes tiempos.

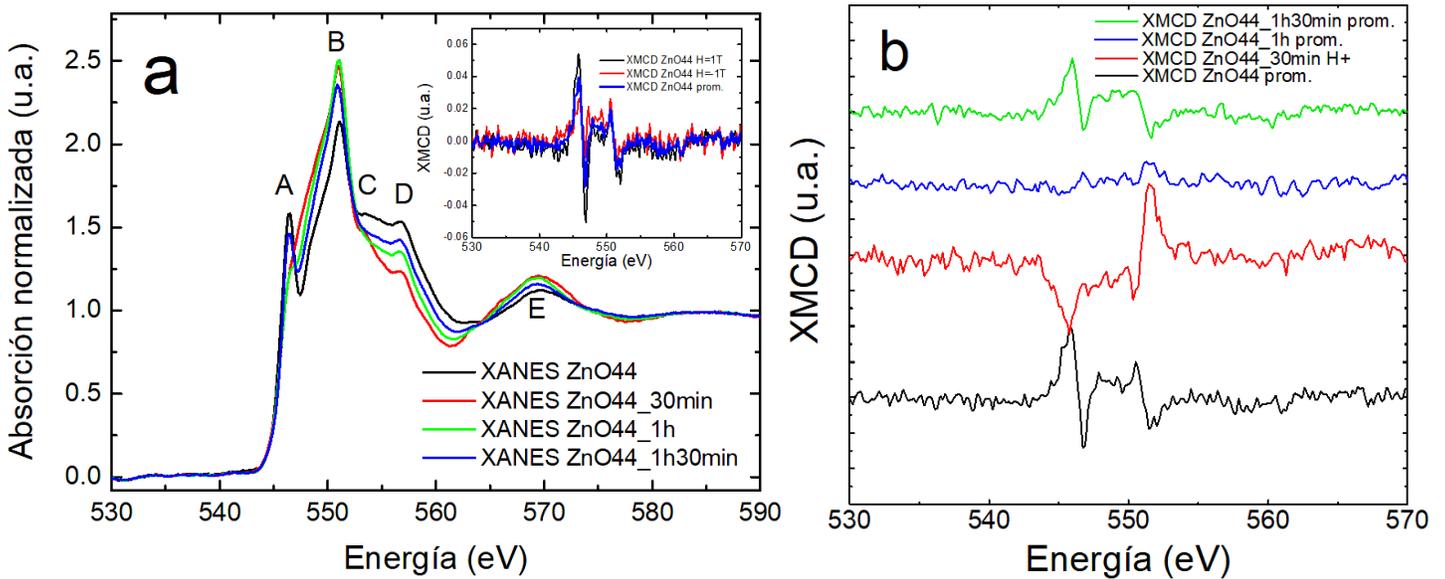
### 6.1.1.3. Espectroscopía XANES y XMCD

En esta sección se utilizó la técnica XAS basada en sincrotrón para evaluar los efectos de la irradiación a diferentes tiempos sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de la muestra ZnO44 irradiada durante diferentes tiempos. Ello fue realizado siguiendo la metodología descrita en el **capítulo 2**. En esta técnica, la transición del electrón del núcleo tiene lugar al absorber la energía del fotón incidente y estas transiciones son regidas por las reglas de selección para transiciones dipolares (Bhardwaj et al. 2018). En la **figura 6.4 a** se muestran los espectros XANES de rendimiento total de electrones (TEY) normalizados en el borde O  $K$  que proporciona información sobre las transiciones del estado  $O1s$  a los orbitales no ocupados  $2p_{\pi}$  y  $2p_{\sigma}$ . Debe mencionarse que las señales principales asociadas a las transiciones electrónicas en el ZnO fueron identificadas en el **capítulo 3** pero en esta instancia son retomadas para una mejor lectura de este documento. Según las reglas de selección, las características espectrales A y B corresponden

a la hibridación  $O2p$  con estados  $Zn3d4s$  (Mott, 1949). Las características C y D surgen debido a la hibridación del estado  $O2p$  con el estado  $Zn4p$ . Más allá de esta energía, las características espectrales se deben a la hibridación  $O2p$  con estados de mayor energía del Zn [Bhardwaj et al. (2018)]. Tal y como es conocido, la intensidad de la excitación es aproximadamente proporcional a la densidad de los estados desocupados derivados del  $O2p$ . Nótese que para todas las muestras irradiadas la intensidad de las señales A, C y D disminuyen no siendo así para el caso de las características B y E que exhiben un incremento de intensidad. Las observaciones previas permiten hacer ciertas suposiciones respecto al efecto de la irradiación sobre la densidad de estados locales en el sitio del oxígeno. La disminución de las intensidades de las características A, C y D en los espectros XANES en el borde O  $K$  sugiere que la densidad local de estados desocupados en dichos sitios es menor. Esto puede explicarse o bien considerando que el hidrógeno incorporado transfiere carga al O o que se producen  $V_{Zn}$ . Respecto a las características B y E debe mencionarse que el aumento de las intensidades sugiere que la densidad local de estados desocupados en dichos estados es mayor probablemente a una mayor población de defectos, vacancias o enlaces insaturados que generan mayor densidad de estados en la banda de cond. Singh et al. (2014) estudiaban el origen de magnetismo  $d^0$  en nanoestructuras de ZnO y obtuvieron un resultado análogo al acá presentado.

En resumen, la irradiación a diferentes tiempos provoca apreciables variaciones entre los espectros XANES en el borde O  $K$ . Al comparar las intensidades de las señales de las muestras irradiadas se observó que las intensidades de las transiciones A C y D disminuían notablemente para ZnO44\_30min y ZnO44\_1h, incluso el pico A desaparecía por completo en dichas muestras. Este resultado coincide con los cálculos teóricos de Bhardwaj et al. (2018) donde se probó que una  $V_{Zn}$  no tenía influencia en la intensidad del pico A, sin embargo la  $V_O$  lo suprimía por completo. Sin embargo, en la muestra ZnO44\_1h30min la intensidad del pico A aumentó respecto a las tratadas a 30 min y 1 h. Ello implica una mayor densidad de defectos  $V_O$  y mayor densidad de estados desocupados  $O2p$ .

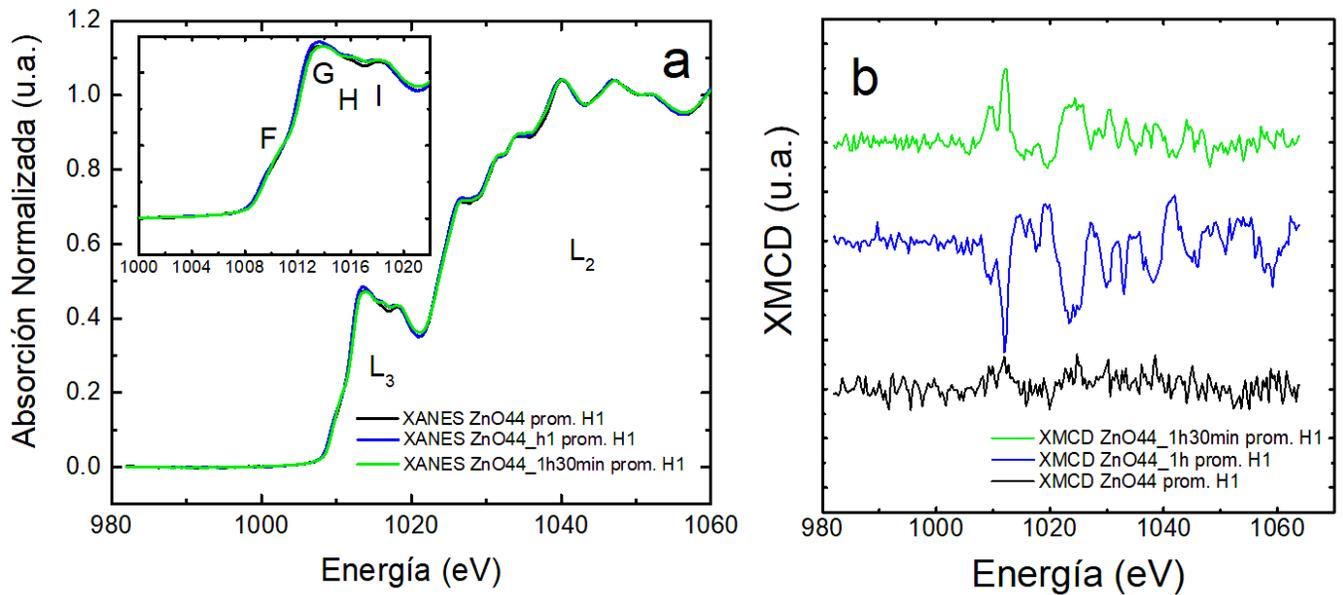
Como ejemplo representativo de la metodología de determinación de los espectros XMCD, en el recuadro superior de la **figura 6.4 a** se muestra el espectro XMCD del borde O  $K$  para ZnO44 donde se muestra la señal obtenida con  $H = \pm 1$  T y el promedio de ambas. Note que la señal promedio confirma la existencia de un momento magnético en los sitios O. Según Singh et al. (2014) este momento puede deberse a la alineación imperfecta entre los momentos de espín de los electrones  $O2p$  o enlaces  $p$  insaturados. En la **figura 6.4 b** se presentan los espectros XMCD promedios para todas las muestras. Aunque para fines comparativos no se muestran los valores del eje Y de XMCD, todos los gráficos son presentados en la misma escala. Puede observarse que todas las muestras acarrean un momento magnético aunque parecería que ZnO44\_1h no exhibe señal dicroica en contraposición a los resultados de magnetometría. En realidad la intensidad de la señal XMCD para ZnO44\_1h es menor que las demás. Debe hacerse la salvedad que para ZnO44\_30min solo se presenta el XMCD parcial correspondiente a campo positivo. Como conclusión, dos escenarios plausibles se plantean para el momento magnético observado en los orbitales  $O2p$ : ocupación de dichos niveles por por el hidrógeno o polarización de los oxígenos debido a la formación de  $V_{Zn}$ . La primera posibilidad pudiera explicarse considerando la variación de intensidades de los espectros XANES de las muestras irradiadas. Respecto a la segunda posibilidad Lorite et al. (2015) demuestran que las  $V_{Zn}$  en ZnO dopado con Li se formaban cuando las muestras fueron irradiadas a baja energía con  $H^+$  y que los  $O2p$  eran quienes portaban el momento magnético cuando se encontraban en las cercanías de la  $V_{Zn}$ .



**Figura 6.4:** (a) Espectros XANES promedio y (b) espectros XMCD promedio en el borde  $K$  del oxígeno para las muestras ZnO44 irradiadas durante diferentes tiempos. En el gráfico embebido en (a) se aprecian las señales XMCD para ZnO44 con campo  $H = \pm 1T$ ; en azul, el promedio de ambas contribuciones.

Como fue mencionado en el **capítulo 4** de la presente tesis, los espectros XANES en el borde Zn  $L_{3,2}$ , **figura 6.4 b** sondan los estados desocupados  $s$  y  $d$  derivados del Zn. El orbital  $Zn3d$  está completamente ocupado, de modo que el orbital desocupado más bajo del ion Zn es  $Zn4s$  seguido de  $Zn4p$  y  $Zn4d$ . En consecuencia, las características en los espectros XANES del borde Zn  $L_{3,2}$  están principalmente asociadas con la transición de electrones  $Zn2p$  a estados  $Zn4d/4s$  [Singh et al (2014)]. Se informa que tal y como se lee de la leyenda en la **figura 4.6 b** los espectros fueron colectados con campo positivo variando solamente el sentido de la polarización. En el recuadro insertado en la **figura 4.6 b** se muestra el detalle de la zona de máxima diferencia entre los espectros XANES. La característica F corresponde a transiciones  $Zn2p-Zn4s$ . Las señales características G, H e I son identificadas respectivamente como transiciones  $Zn2p-Zn4p$  y estados derivados  $Zn2p-Zn4d$  (Ozkendir et al., 2016).

Si bien la señal F del preborde parece no variar entre las muestras tratadas y la de partida, las señales entre 1012 y 1018 eV presentan un ligero incremento. Si producto de la irradiación se forman  $V_{Zn}$  podría suponerse que aparezca un aumento en la densidad local de estados desocupados en dichos sitios. Aunque los espectros XMCD del borde Zn  $L_{3,2}$  plantean dudas sobre la existencia de un momento magnético considerando que los mismos fueron tomados solamente con campo positivo, no se puede excluir dicha posibilidad si se considera las diferencias en los espectros XANES.



**Figura 6.5:** Espectros XANES promedio y **(b)** espectros XMCD promedio en el borde  $L_{3,2}$  del Zn para las muestras ZnO44 irradiadas a una potencia de 3 mW y durante diferentes tiempos. En el gráfico insertado en **(a)** se aprecia un detalle de la zona de máxima diferencia entre la muestra de partida y las irradiadas.

### 6.1.2. IMPLANTACIÓN IÓNICA DE CAPAS DE ZnO VARIANDO LA POTENCIA DE IRRADIACIÓN.

Analizado el efecto del tiempo de irradiación sobre las propiedades morfológicas, magnéticas y electrónicas de capas de ZnO, en esta sección se presentan los resultados de las experiencias de irradiaciones durante 1h y variando la potencia; 1.4 mW, 6 mW y 29 mW para ZnO45\_-35V, ZnO45\_-75 y ZnO45\_-150V, respectivamente.

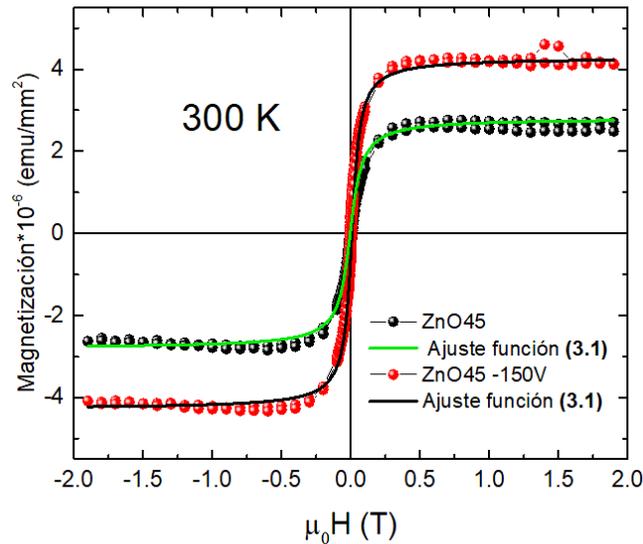
#### 6.1.2.1. Magnetometría VSM

En esta subsección se muestran los resultados magnéticos de dos muestras porque actualmente se continúa investigando el sistema ZnO45.

En la **figura 6.6** se observa que ambas muestras exhiben respuesta magnética después de restar la señal diamagnética del soporte para muestra y corregir por la pendiente a alto campo. Como se aprecia en el gráfico de magnetización cuando se aplicó un potencial de aceleración de -150 V la respuesta magnética incrementó aproximadamente una vez y media. Los parámetros magnéticos  $M_s$  y  $H_C$  de ambas curvas se obtuvieron de los ajustes empleando la ecuación **3.1**; los resultados se presentan en la **tabla 6.1**. Como conclusión, la irradiación es un método efectivo para promover o incrementar la respuesta magnética de las capas de ZnO.

**Tabla 6.1:** Parámetros magnéticos derivados del ajuste con la expresión empírica **(3.1)**.

Muestra	ZnO45	ZnO45_-150V
$M_s * 10^{-6}$ (emu/mm <sup>2</sup> )	2.81 ± 0.01	4.28 ± 0.02
$H_c * 10^{-4}$ (T)	48 ± 3	79 ± 2



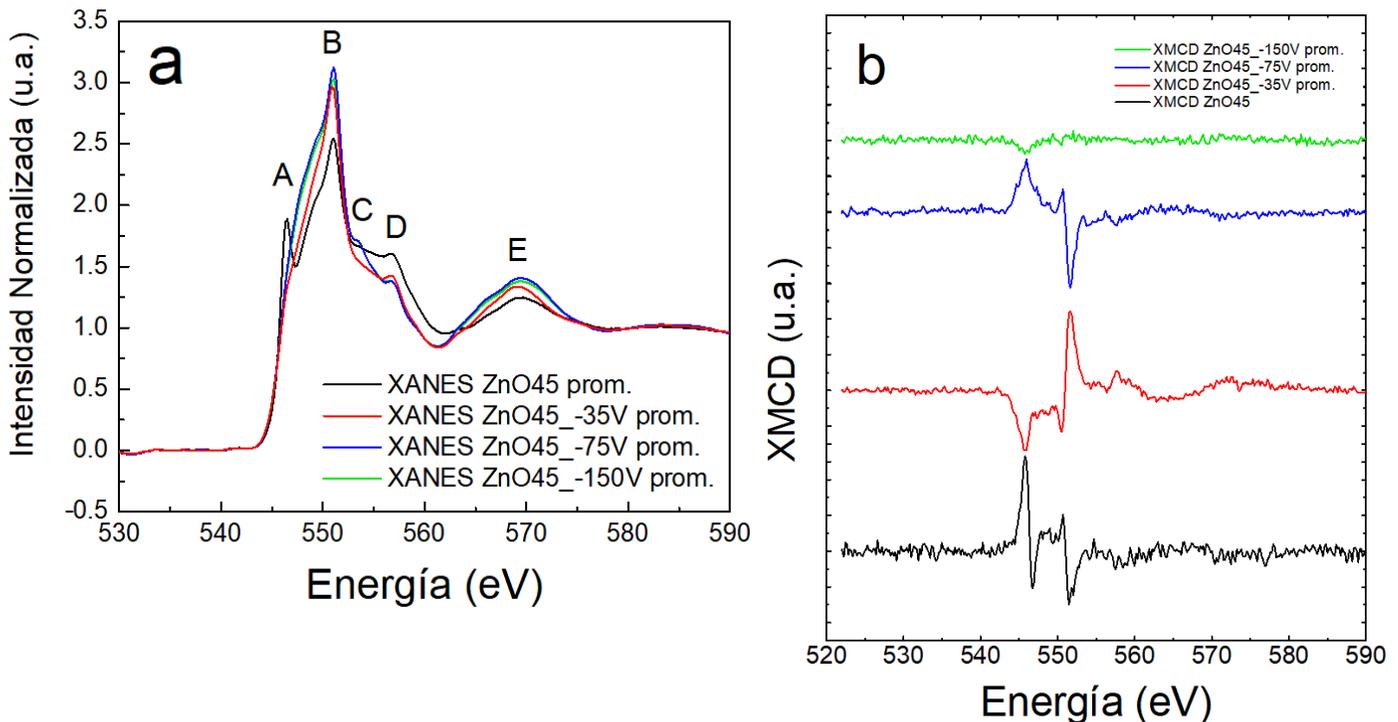
**Figura 6.6:** Curvas de magnetización para las capas delgadas ZnO45 en función de la potencia de irradiación.

#### 6.1.2.2. Espectroscopía XANES y XMCD

En la **figura 6.7** se presentan los espectros XANES y XMCD previo y posterior a las irradiaciones durante 1h y variando la potencia. La primera observación derivada del análisis de los espectros XANES es que las características A y D disminuyen notoriamente para todas las muestra tratadas; mientras que las señales B y E aumentan. La segunda acotación es que para ZnO45\_-75V se aprecia un marcado incremento de la transición C respecto a ZnO45\_-35V y ZnO\_45\_-150V. Las características C y D corresponden a las transiciones  $O2p-Zn4p$ . Empleando cálculos de primeros principios Zhou et al. (2012) identificaron que las posiciones de los picos del orbital  $O2p$  estaban bien separadas y que las componentes  $p_z$  o  $p_x(p_y)$  yacían a 12 y 15 eV por encima del nivel de Fermi, correspondiendo respectivamente a los picos C y D. Con base en los cálculos teóricos se puede decir que ZnO45\_-75V exhibe un marcado incremento en la densidad de estados desocupados de los orbitales perpendiculares al eje-c de la estructura wurtzita. Por otra parte, el origen del incremento de intensidad del pico principal B podría yacer en el aumento de la densidad de estados  $O2p-Zn4s$ . Análogo a lo observado para las muestras ZnO44 irradiadas a

diferentes tiempos, la contribución E aumenta en intensidad con el aumento de la potencia de irradiación; ello implica un incremento de la densidad de estados desocupados  $O2p-Zn4d$ .

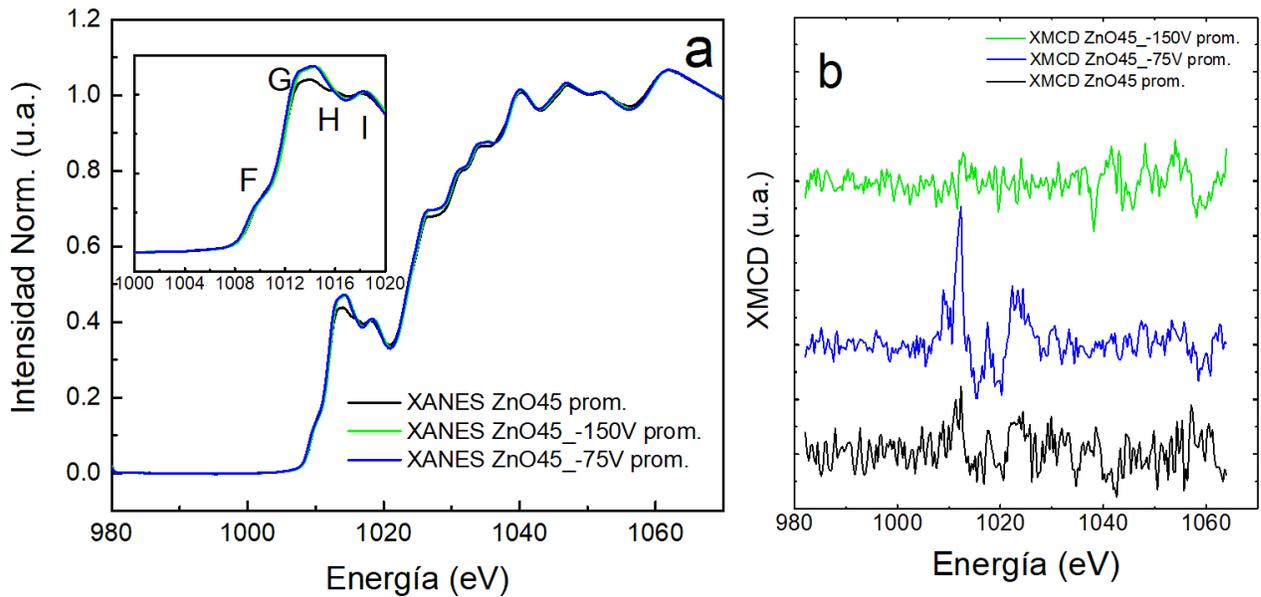
Referente a los espectros de XMCD se observa que todas las muestras exhiben señal dicroica aunque en ZnO45\_-150V su magnitud se ve atenuada respecto a sus pares. Además, los espectros XMCD muestran formas complejas, incluso, se manifiestan cambios en las orientaciones de la señal que son dependientes de la condición de irradiación. Por ejemplo, ZnO45 y ZnO45\_-75V exhiben similares formas de espectro que son contrarias a las manifestadas por ZnO45\_-35V y ZnO45\_-150V. Este es un resultado que requiere estudios complementarios (como cálculos DFT) para explicarlo.



**Figura 6.7:** (a) Espectros XANES y (b) XMCD en el borde K-O para las capas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes potencias.

Como estudio complementario a los experimentos de XANES y XMCD en el borde O *K* se realizaron mediciones de absorción de rayos x en el borde  $L_{3,2}$  del Zn. Debe señalarse que los espectros XANES correspondientes a ZnO45\_-35V no pudieron colectarse debido a problemas técnicos. En la **figura 6.8 a** se observa en las muestras irradiadas un aumento de intensidad del pico G y atenuación de la señal H respecto de la muestra ZnO45. Como se mencionó en el epígrafe anterior, las señales G y H corresponden a transiciones  $Zn2p-Zn4p$ . Como resultado, la irradiación provoca un incremento de la desocupación de estados G posiblemente por generación de defectos estructurales como  $V_{Zn}$  y a su vez permite que los estados H se pueblen. Por otra parte las transiciones entre estados  $Zn2p-Zn4s$  y  $Zn2p-Zn4d$  permanecieron inalterables indicando que no existe modificación en el número de transiciones electrónicas entre dichos estados. Por otra parte, salvo para ZnO45\_-75V, no es evidente que el borde  $L_{3,2}$  porte un momento magnético.

En resumen, el análisis de los espectros XMCD en los bordes O *K* y Zn  $L_{3,2}$  del sistema ZnO45 irradiado a diferentes potencias puso en evidencia que posiblemente la respuesta magnética del sistema derive de la polarización de los orbitales  $O_{2p}$  producto a la formación de  $V_{Zn}$  en las inmediaciones de los átomos de oxígeno.



**Figura 6.8:** (a) Espectros XANES y (b) XMCD en el borde L-Zn para las capas delgadas de ZnO irradiadas a diferentes potencias.

### 6.1.3. IMPLANTACIÓN IÓNICA EN NANOVARILLAS DE ZnO.

La irradiación de las capas de nanovarillas de ZnO se realizó durante 1 h y empleando una potencia promedio de 4 mW.

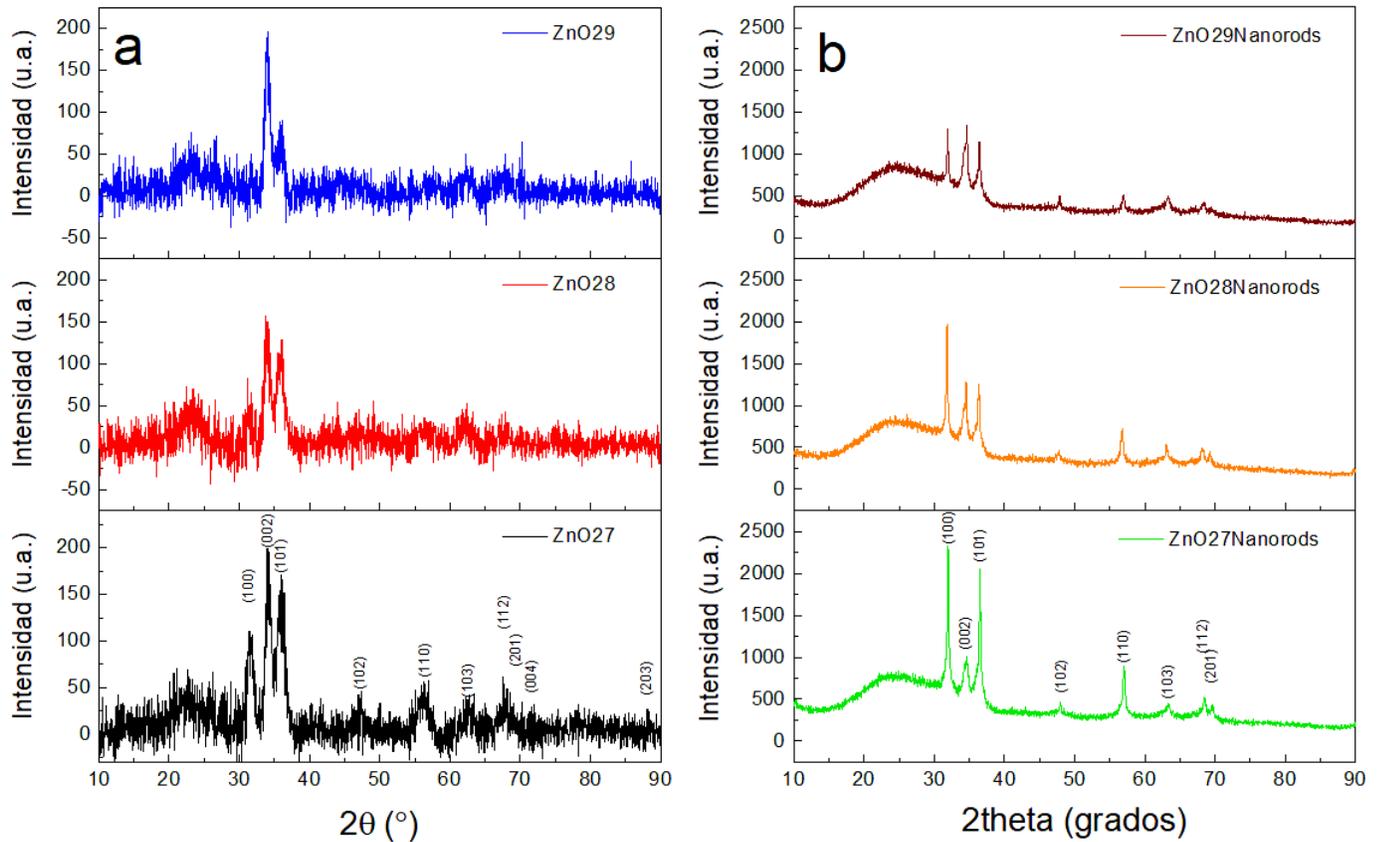
#### 6.1.3.1. Caracterización estructural empleando DRX.

Debe aclararse que en esta subsección se analiza el efecto de las condiciones de crecimiento sobre las propiedades estructurales de las capas semillas de ZnO sobre las cuales fueron sintetizadas por método hidrotérmal las capas de nanovarillas de ZnO.

El indexado de las capas semillas de ZnO crecidas sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> amorfo fue realizado empleando la base de datos cristalográficos ICSD y arrojó coincidencias para el ZnO (ICSD: 65122). Las estructuras obtenidas cristalizaron con simetría hexagonal compacta y grupo espacial  $P6_3mc$ , ver **Anexo A.11** y **figura A.12**. Las capas base ZnO27, ZnO28 y ZnO29, figura 6.9 a, exhiben una naturaleza policristalina; observación sustentada por la presencia de diferentes reflexiones

cristalográficas en los patrones de difracción. Sin embargo, existen notables diferencias en las intensidades relativas de los máximos de difracción dependiendo de las concentraciones de oxígeno durante los procesos de síntesis de las capas. En el caso de la muestra ZnO27, (crecimiento a 5 sccm de O<sub>2</sub>) predominan los picos en las direcciones (100) y (002), ello implica que los granos crecen preferencialmente sobre los sitios de nucleación en el plano basal. Sin embargo, cuando aumenta la concentración de oxígeno, muestra ZnO28 (10 sccm de O<sub>2</sub>), disminuye marcadamente la intensidad de la reflexión (100) persistiendo solamente las correspondientes a las reflexiones (002) y (101). Por último, al aumentar la concentración de oxígeno, muestra ZnO29 (15 sccm de O<sub>2</sub>), se observa una texturización del patrón de difracción ya que desaparecen casi por completo las reflexiones distintas a la (002). Ello implica que la mayoría de los cristales que forman la capa semilla ZnO29 están orientados en la dirección [0002] perpendicular al plano basal.

Con relación a las nanovarillas de ZnO, muestras ZnO27nanorods, ZnO28nanorods y ZnO29nanorods, figura 6.9 b se observa un hábito de crecimiento policristalino que se ve afectado por la naturaleza de las capas semillas. Para la muestra ZnO27nanorods se observa una relación de intensidades prácticamente 1:1 entre el plano basal (100) y el plano facetado (101). Sin embargo, en la muestra ZnO28nanorods, la intensidad de la reflexión (100) es casi el doble de la intensidad de las reflexiones (002) y (101); mientras que la similitud de intensidades entre las reflexiones principales de la wurtzita en ZnO29nanorods indican un crecimiento isotrópico en dichas direcciones.



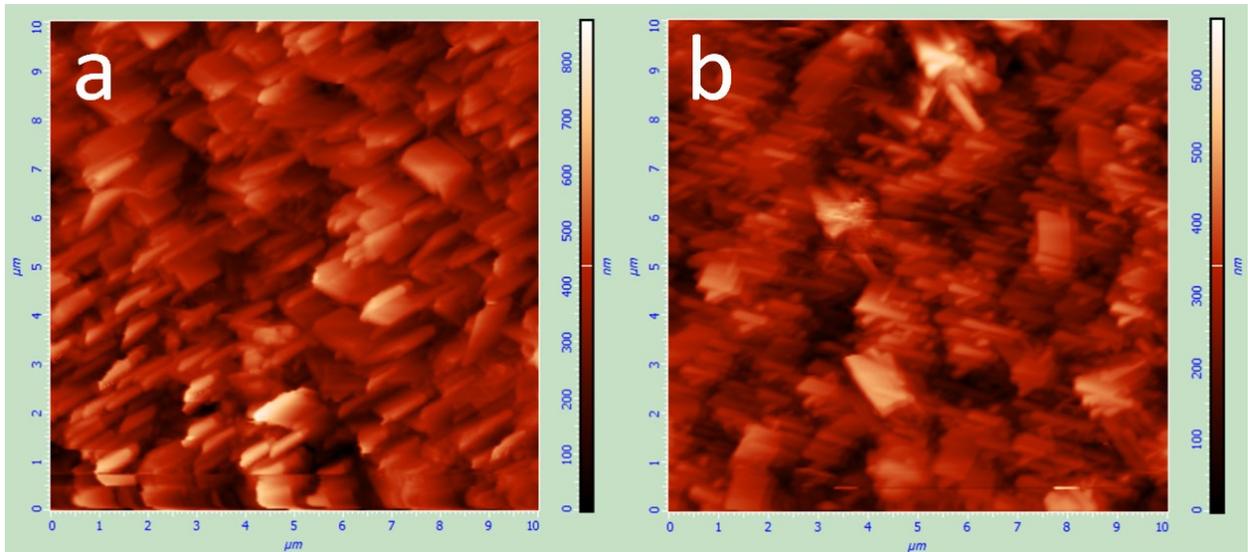
**Figura 6.9:** (a) Capas base de ZnO/Corning. (b) Crecimientos de nanovarillas de ZnO sobre capas base de ZnO.

### 6.1.3.2. Caracterización morfológica.

La morfología de la superficie de las capas de nanovarillas de ZnO antes y después de las irradiaciones fue caracterizada mediante microscopía de fuerza atómica. Se realizó un barrido en un área de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  y para garantizar la correcta sustracción del fondo, a cada línea de barrido se le sustrajo una polinomial ajustada de segundo orden.

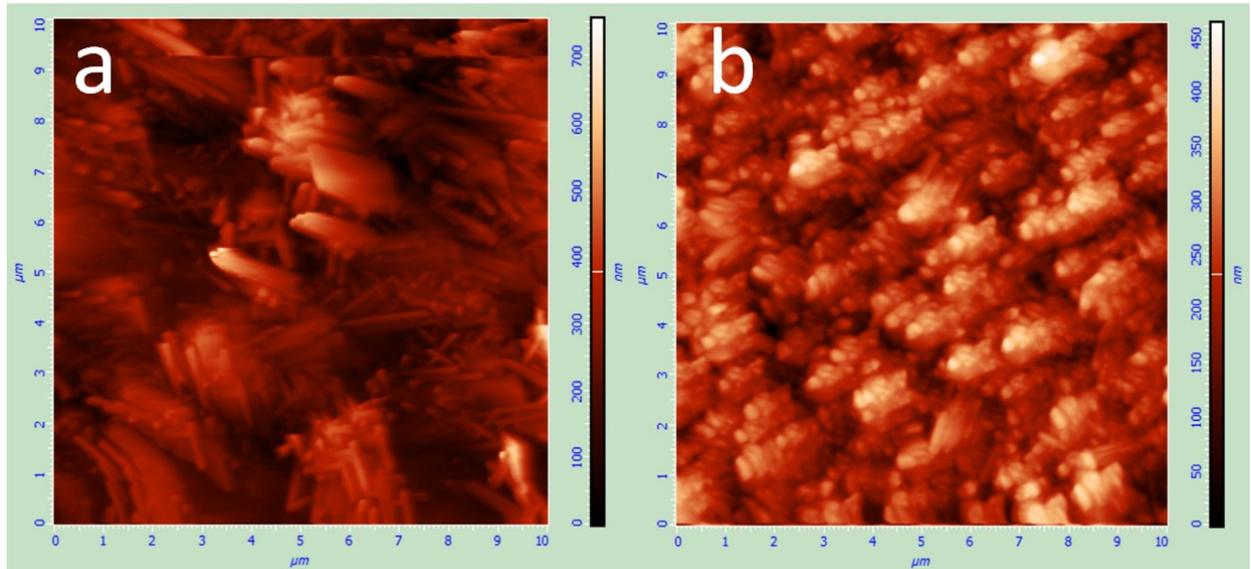
De la figura 6.10 (a y b) se observan estructuras alargadas formando nanoplacas pero existen diferencias entre ambas muestras. Previo a la irradiación la muestra ZnO27nanorods exhibía una altura promedio y rugosidad de 360 y 78 nm, respectivamente. Posterior a la irradiación se

observó un suavizado de las estructuras superficiales caracterizado por una altura y rugosidad promedio de 268 y 63 nm, respectivamente.



**Figura 6.10:** (a) Nanovarillas muestra ZnO27nanorods. (b) Nanovarillas muestra ZnO27nanorodsH.

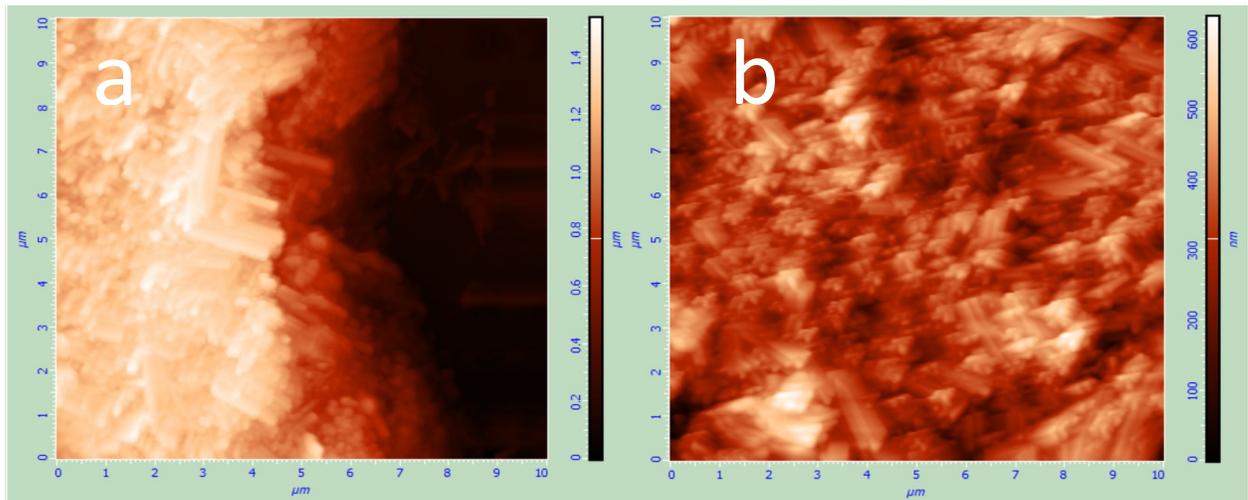
Referente a la muestras ZnO28nanorods y ZnO28nanorodsH, **figura 6.11 (a y b)** se observó que previo a las irradiaciones la muestra prístina estaba formada por estructuras alargadas con forma de nanovarillas. El análisis estadístico arrojó valores de altura y rugosidad promedio de 247 y 67 nm respectivamente. Como es de esperar, la irradiación modificó la superficie de la capa generando un efecto de suavizado; la altura y rugosidad respectiva fue 222 y 48 nm.



**Figura 6.11:** (a) Nanovarillas muestra ZnO28nanorods. (b) Nanovarillas muestra ZnO28nanorodsH.

Por último, tal y como se observa en las imágenes **6.12 a** y **6.12 b**, la capa ZnO29nanorods y su par implantada, ZnOnanorods29H, nuevamente exhiben diferencias respecto a sus alturas y rugosidades promedio. Previo a la irradiación la altura y rugosidad promedio fueron de 422 y 91 nm respectivamente. Por su parte, ZnO29nanorodsH muestra una altura y rugosidad promedio de 336 y 62 nm.

En resumen, la microscopía AFM mostró que la irradiación con iones livianos a baja energía es un método efectivo para generar alteraciones morfológicas producto del daño superficial en las muestras tratadas. Posiblemente los defectos generados en este proceso modifican las propiedades magnéticas de las muestras irradiadas.

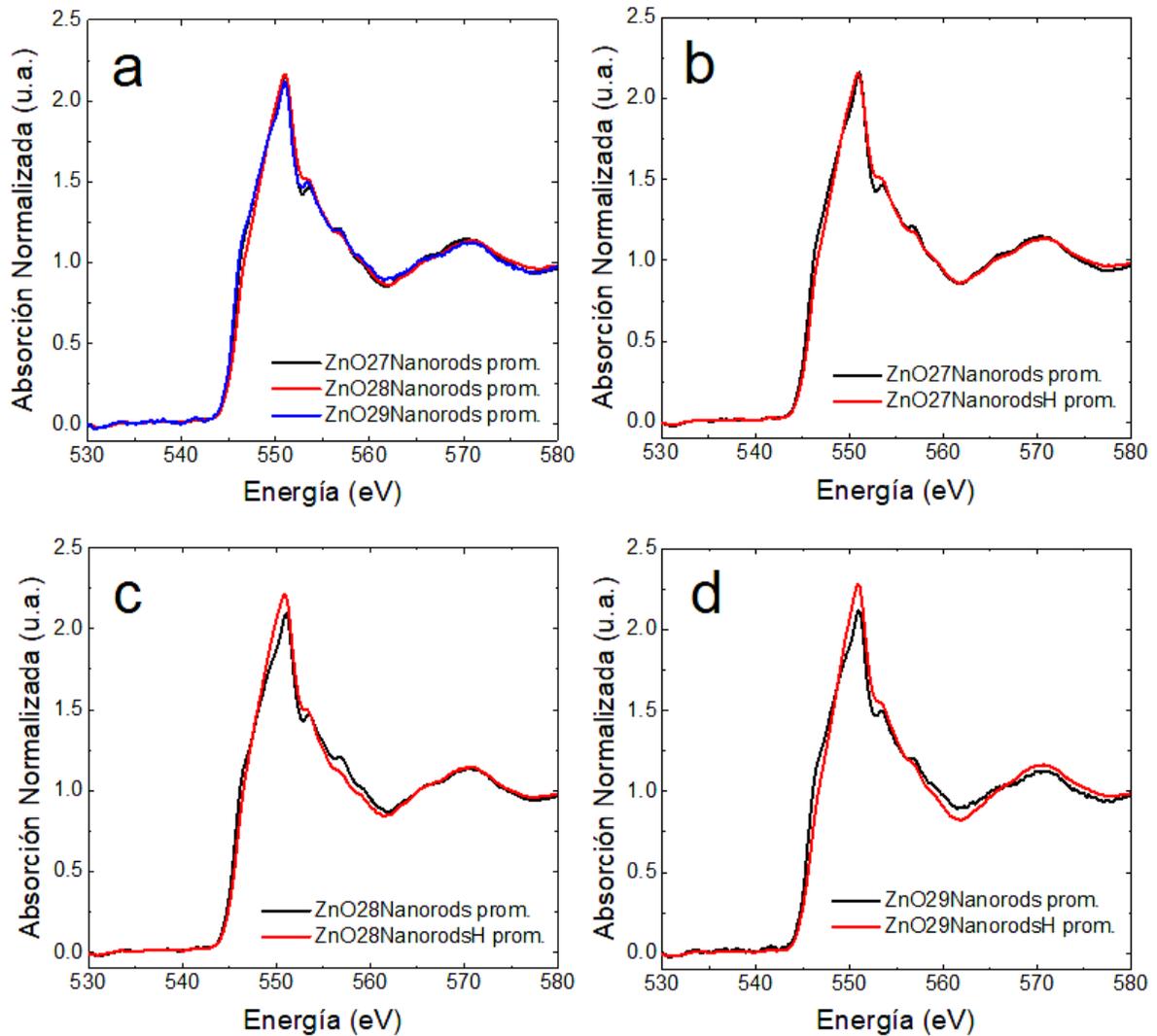


**Figura 6.12:** (a) Nanovarillas muestra ZnO29nanorods. (b) Nanovarillas muestra ZnO29nanorodsH.

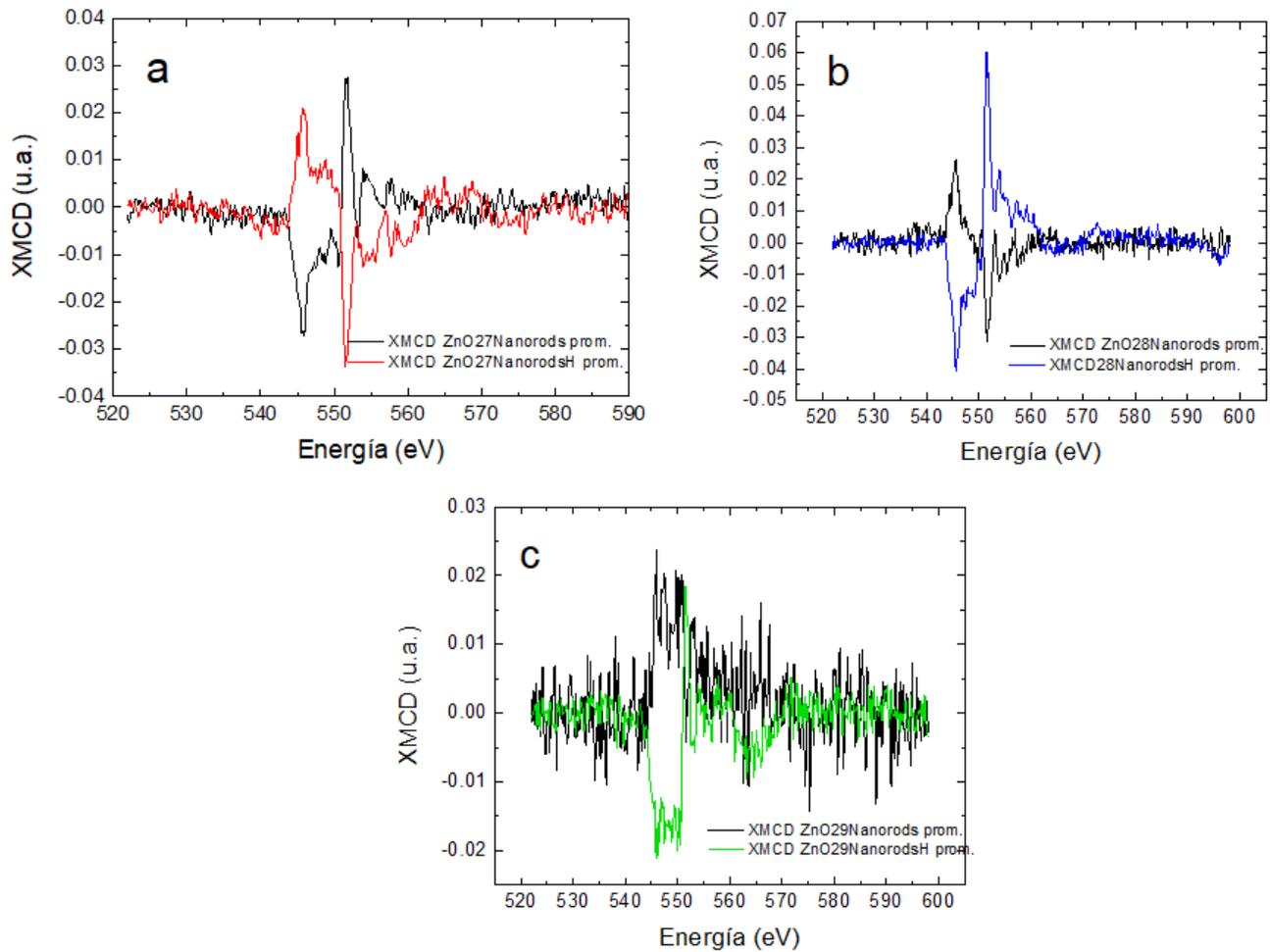
### 6.1.3.3. Espectroscopía XANES y XMCD

Los espectros XANES tomados en el borde  $O K$  de las capas de nanovarillas de ZnO sin irradiar se muestran en la **figura 6.13 a**. Nótese que a pesar de que las capas semillas fueron crecidas a diferentes concentraciones de oxígeno, las nanovarillas crecidas exhiben pocas diferencias entre los espectros XANES. Por ello, en las **figuras 6.13 (b-d)** son presentados los espectros de absorción comparativos entre muestras irradiadas y sin irradiar. Respecto a ZnO27Nanorods la irradiación provocó pocos cambios; una pequeña disminución de intensidad del preborde y un leve incremento de la contribución  $O2p_z$  paralelo al eje  $c$  de la estructura wurtzita. No obstante, para la capa ZnO28Nanorods la irradiación generó un incremento de intensidad de la señal principal en 550 eV así como una atenuación de la señal correspondiente a las contribuciones planares  $O2p_x, O2p_y$  mostrando la equiprobabilidad de transiciones hacia esos estados. Por último, para las nanovarillas ZnO29Nanorods crecidos sobre una capa base con estequiometría más cercana a al ideal Zn:O 1:1; la irradiación provocó una atenuación de la señal del preborde probablemente por ocupación de dichos estados, así como el aumento del pico principal y la

contribución  $O2p_z$  fuera del plano base. Llamativamente, los espectros XMCD de todas las muestras exhiben señal XMCD, **figuras 6.14 (a, b y c)** que invierten su orientación respecto a las capas sin irradiar. En este punto no podemos aseverar el tipo de acoplamiento magnético, solo mencionar el efecto de inversión provocado por la irradiación.



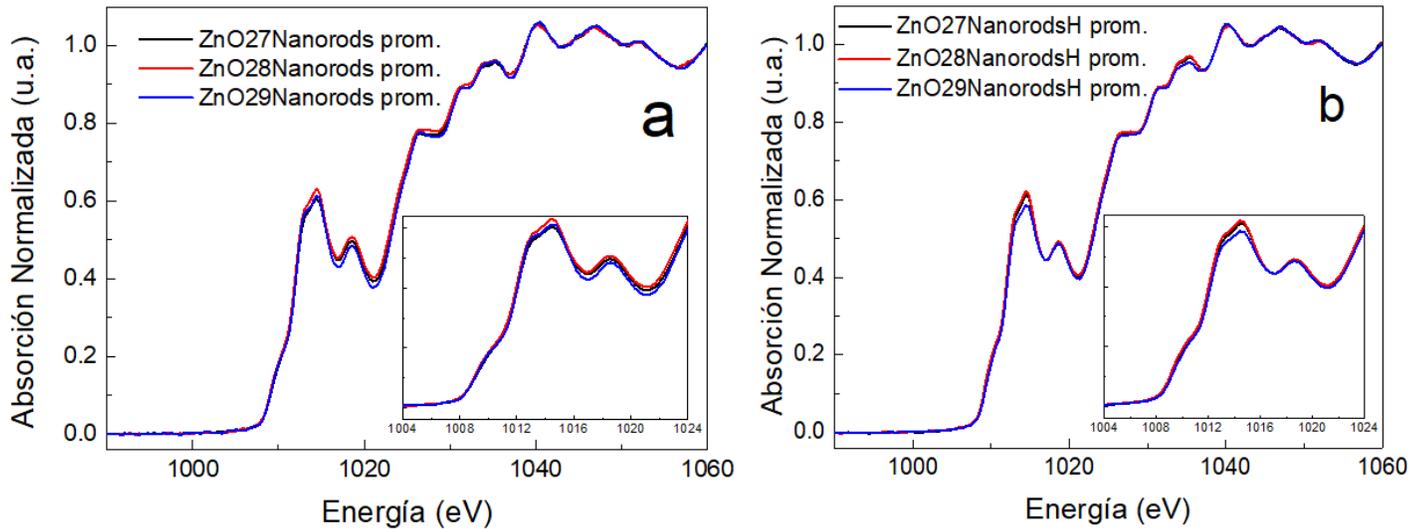
**Figura 6.13:** (a) Gráfico comparativo entre los espectros XANES de las muestras prístinas ZnO27Nanorods, ZnO28Nanorods y ZnO29Nanorods. (b-d) XANES de las capas de nanorods posterior a la irradiación.



**Figura 6.14:** Espectros XMCD. **(a)** Muestra ZnO27Nanorods y ZnO27NanorodsH. **(b)** ZnO28Nanorods y ZnO28NanorodsH. **(c)** ZnO29Nanorods y ZnO29NanorodsH.

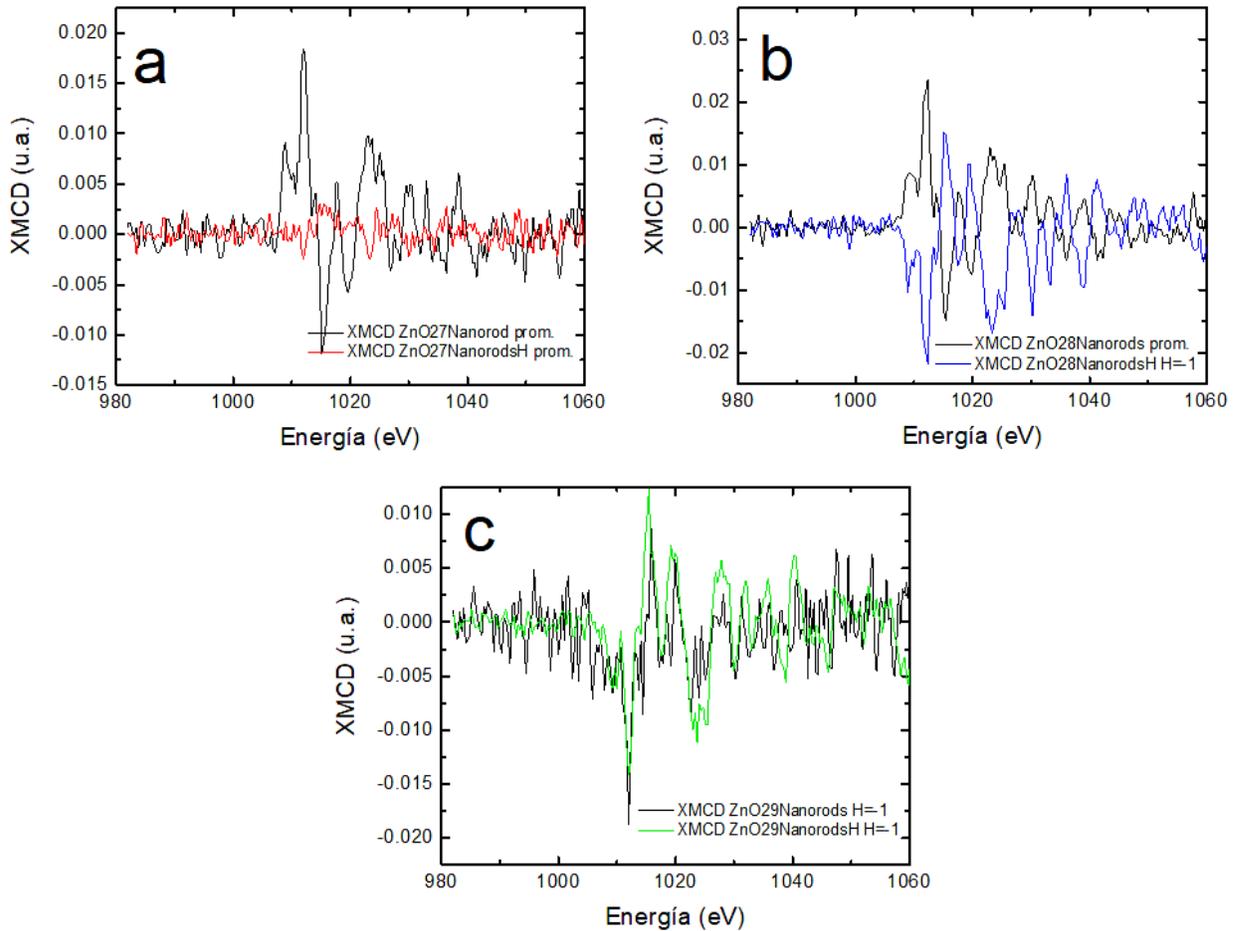
El análisis de los espectros de absorción tomados en el borde Zn  $L_{3,2}$  para las capas de nanovarillas sin irradiar, **figura 6.15 a**, exhibe pocos cambios entre muestras. Como ejemplo, en el cuadro insertado en la **figura 6.15 a** se puede apreciar en ZnO28Nanorods un ligero incremento de las señales correspondientes a las transiciones electrónicas entre los niveles  $Zn2p$ - $Zn4p$ . Sin embargo, del gráfico insertado en la **figura 6.15 b** se aprecia en ZnO29NanorodsH una

disminución de la intensidad perteneciente a las transiciones  $Zn2p-Zn4p$ , probablemente ello se deba a la ocupación electrónica de los niveles involucrados.



**Figura 6.15:** Espectros XANES para las capas de nanovarillas de ZnO previo a las irradiaciones. **(b)** Capas irradiadas. Las figuras insertadas en los gráficos principales corresponden a las zonas de mayor cambio en los bordes de absorción.

Por último, los espectros de XMCD en el borde Zn  $L_{3,2}$ , **figura 6.16**, evidencian la existencia de un momento magnético neto en los orbitales involucrados. Al igual que en los espectros XMCD en el borde O  $K$ , en el borde Zn  $L_{3,2}$  para las muestras ZnO27Nanorods y ZnO28Nanorods se aprecia un acoplamiento magnético contrario entre las capas irradiadas y sin irradiar; **figuras 6.16 (a y b)**. Ello no se cumple para la capa de nanovarillas crecidas sobre sustrato tendiente a la estequiometría. En este caso, la muestra ZnONanorods29, **figura 6.16 c**, exhibe el mismo acoplamiento magnético.



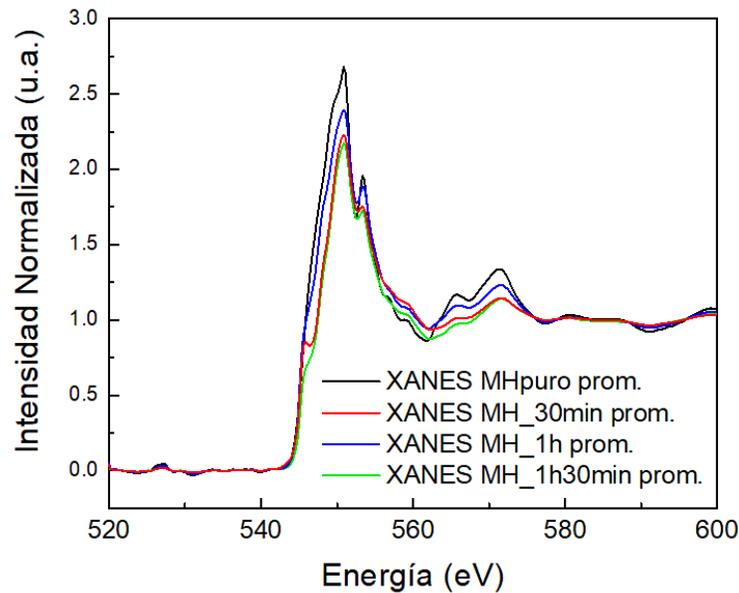
**Figura 6.16:** (a, b y c) Espectros XMCD de las muestras ZnO27Nanorods, ZnO28Nanorods y ZnO29Nanorods previo y posterior a la irradiación.

#### 6.1.4. IMPLANTACIÓN IÓNICA EN MICROHILOS DE ZnO.

##### 6.1.4.1. Espectroscopía XANES y XMCD

El último experimento de irradiación sobre estructuras de ZnO se realizó en microhilos de ZnO crecidos por método carbotérmico. Las irradiaciones se realizaron a una potencia promedio de 2.6 mW pero variando los tiempos de irradiación. Según la duración del tratamiento las muestras fueron etiquetadas como MH\_30min, MH\_1h y MH\_1h30min. En la **figura 6.17** se aprecia que

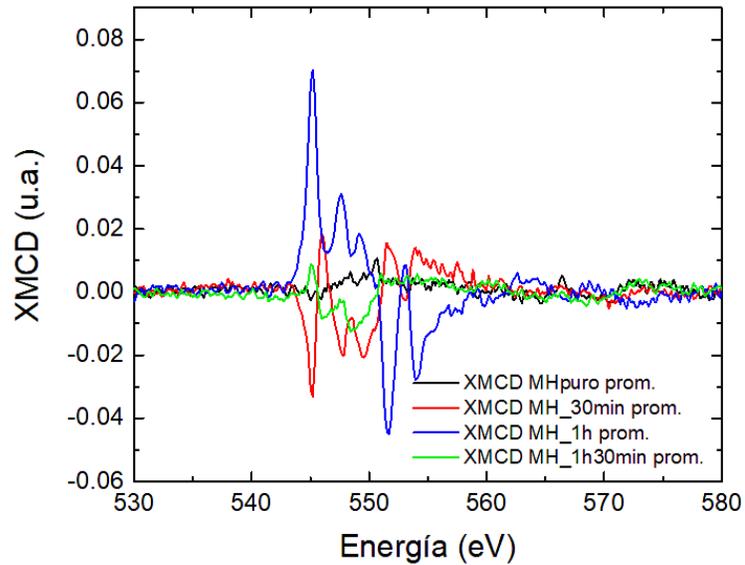
los tratamientos de irradiación durante 30 min y 1h 30 min presentan comportamientos similares salvo en el pico del preborde donde MH\_1h30min presenta una marcada disminución de la intensidad respecto a MH\_30 min. Se puede observar además que la intensidad de los espectros de las muestras irradiadas disminuye respecto a la muestra prístina. La última observación es que MH\_1h exhibe un comportamiento intermedio entre MHpuro y MH\_30min/MH\_1h30min. Todo ello da cuenta de la efectividad de la irradiación para modificar las propiedades electrónicas de los sistemas irradiados.



**Figura 6.17:** Espectros XANES en el borde K-O para microhilos de ZnO irradiados a diferentes tiempos.

El análisis de los espectros XMCD reveló que el borde O  $K$  presenta respuesta dicroica en todas las muestras. Se pueden observar distintos acoplamientos magnéticos dependiendo del tiempo de irradiación. El aumento del tiempo de irradiación va en detrimento de la respuesta magnética pues a 1h 30 min la señal se atenúa considerablemente. De los experimentos realizados se pone en evidencia que la condición de máxima respuesta magnética se obtiene para 1 h de irradiación. Debe mencionarse que la inexistencia de medidas en el borde Zn  $L_{3,2}$  no permite realizar un

análisis exhaustivo de las propiedades electrónicas y magnéticas de los microhilos irradiados. En este punto solo se puede mencionar que el borde O  $K$  es portador de un momento magnético posiblemente originado en los defectos estructurales provocados por la irradiación.

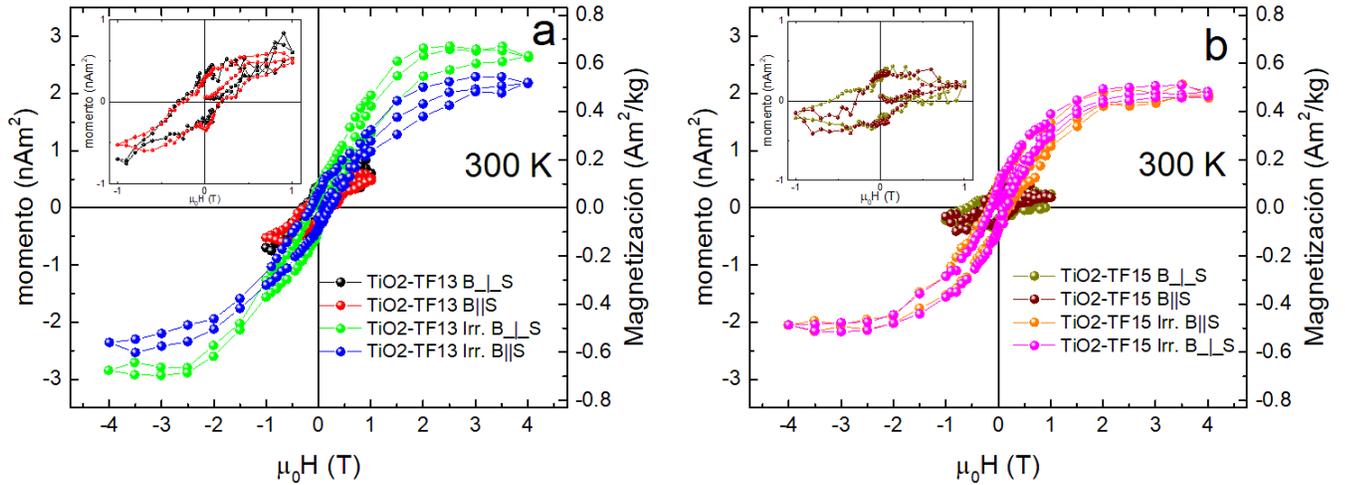


**Figura 6.18:** Espectros XMCD en el borde K-O para microhilos de ZnO con diferente tiempo de irradiación.

### 6.1.5 IRRADIACIÓN DE CAPAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub>.

En la **figura 6.19 (a y b)** se muestran el momento magnético  $m$  y la magnetización  $M$  frente al campo aplicado  $B$ . Los gráficos insertados en ambas figuras corresponden a la zona de bajo campo donde se aprecia que las muestras no irradiadas acarrean un pequeño momento magnético de aproximadamente  $0.7 \text{ nAm}^2$ . Esto puede deberse al magnetismo inducido por deformación en la interfaz sustrato-película o debido a impurezas en el sustrato o película. Por ejemplo, el magnetismo en las interfaces LaAlO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub> (terminadas en TiO<sub>2</sub>) ha sido reportado anteriormente; al respecto pueden consultarse los trabajos de Lee et al. (2013) y Hwang et al. (2012).

Después de la irradiación con iones Ar<sup>+</sup> puede verse que el momento  $m(B)$  aumenta en un factor  $\approx 4$  con el campo aplicado paralelo y perpendicular a la superficie de la película delgada. Existe una pequeña histéresis con un campo coercitivo de  $B_c \approx 100 \text{ mT}$ . La magnetización  $M$  en la **figura 6.19** se calculó para un espesor de capa de 40 nm. La comparación entre la magnetización de saturación de las muestras irradiadas mostró que la duplicación del tiempo de irradiación y el aumento de la fluencia en cinco veces no generó diferencias sustanciales. Por último, con independencia de los valores de  $M_s$  obtenidos, la irradiación de capas delgadas de TiO<sub>2</sub> anatasa con iones livianos a baja energía resulta un método efectivo para promover magnetismo por defectos.



**Figura 6.19:** Curvas de momento magnético y magnetización para las muestras **(a)** TiO<sub>2</sub>-TF13 y **(b)** TiO<sub>2</sub>-TF15 previo y posterior a la irradiación.

## 6.2. CONCLUSIONES

En el presente capítulo quedó validada la eficacia de la Cámara de Implantación Iónica a Baja Energía para generar defectos estructurales que promueven magnetismo en diferentes nanoestructuras de ZnO y en capas delgadas de TiO<sub>2</sub>.

Mediante magnetometría VSM y espectroscopías XANES y XMCD se observó respuesta magnética posterior a los experimentos de irradiación aunque algunos sistemas prístinos revelaron la existencia de un momento magnético.

En el caso de las capas delgadas de ZnO irradiadas a la misma potencia, pero tiempos diferentes, en el borde K del oxígeno se observó una marcada variación de los espectros XANES y de XMCD. Si bien las muestras irradiadas sufrieron modificaciones, se observó una marcada disminución del prepico en las muestras ZnO44\_1h y ZnO44\_30min y pérdida de la estructura fina presente en la muestra de partida. Esto confirma que la estructura cristalina se ha modificado durante la irradiación. Además, la señal XMCD indica que los átomos de O tienen un momento magnético

después de la irradiación. De igual manera se observaron variaciones en los espectros XANES y XMCD en el borde L del zinc corroborando así la existencia de un momento magnético en el Zn.

Las capas de ZnO irradiadas a diferentes potencias exhibieron notadas variaciones en los espectros XANES y de XMCD principalmente para los estados  $Zn4p$  y transiciones  $O1s-O2p$ ,  $O1s-Zn4p$ . Se observó además un aumento de la magnetización para la muestra irradiada a -150 V.

Respecto a la irradiación de nanovarillas de ZnO crecidas por método hidrotermal se observó en los dos bordes sondeados un acoplamiento magnético contrario entre las capas prístinas e irradiadas.

Referente a las irradiaciones de microhilos de ZnO el análisis parcial de los espectros XMCD reveló la existencia de señal dicroica que alcanza su máximo a 1 h de irradiación pero que decrece con la exposición prolongada al haz de iones.

Por último, las mediciones de magnetometría de las películas delgadas de  $TiO_2$  revelaron que las capas prístinas son portadoras de un momento magnético generado posiblemente en la interfaz sustrato-película. No fueron obtenidas grandes diferencias al comparar las irradiaciones variando la fluencia y el tiempo e irradiación pero quedó demostrado que la irradiación es un método efectivo para promover respuesta magnética en sistemas no magnéticos.

**Referencias Bibliográficas**

Bhardwaj, R., Bharti, A., Singh, J. P., Chae, K. H., Goyal, N., & Gautam, S. (2018). Structural and electronic investigation of ZnO nanostructures synthesized under different environments. *Heliyon*, 4(4), e00594. doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00594

Bogaerts, A., & Gijbels, R. (2002). Hybrid Monte Carlo—fluid modeling network for an argon/hydrogen direct current glow discharge. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(6), 1071–1099. doi:10.1016/s0584-8547(02)00047-2.

Chapman, S., and T. G. Cowling, (1970), *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases* (Cambridge Mathematical Library).

Husinsky, (2013) *Modellbildung in der physik*. University Lecture, ver ecuación (7.22) en el capítulo 7. URL [https://vowi.fsinf.at/wiki/Datei:TU Wien-Modellbildung in der Physik VU \(Husinsky\) -PausPhysik-Kapitel7-St%C3%B6%C3%9Fe.pdf](https://vowi.fsinf.at/wiki/Datei:TU_Wien-Modellbildung_in_der_Physik_VU_(Husinsky)_-PausPhysik-Kapitel7-St%C3%B6%C3%9Fe.pdf).

Hwang, H. Y., Iwasa, Y., Kawasaki, M., Keimer, B., Nagaosa, N., & Tokura, Y. (2012). Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nature Materials*, 11(2), 103–113. doi:10.1038/nmat3223 113. doi:10.1038/nmat3223

Lee, J.-S., Xie, Y. W., Sato, H. K., Bell, C., Hikita, Y., Hwang, H. Y., & Kao, C.-C. (2013). Titanium d x y ferromagnetism at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface. *Nature Materials*, 12(8), 703–706. doi:10.1038/nmat3674

Lorite, I., Straube, B., Ohldag, H., Kumar, P., Villafuerte, M., Esquinazi, P., ... Hergert, W. (2015). Advances in methods to obtain and characterise room temperature magnetic ZnO. *Applied Physics Letters*, 106(8), 082406. doi:10.1063/1.4913763.

Mott, N. F. (1949). The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 62(7), 416–422. doi:10.1088/0370-1298/62/7/303.

- Ozkendir, O. M., Yildirimcan, S., Yuzer, A., & Ocakoglu, K. (2016). Crystal and electronic structure study of Mn doped wurtzite ZnO nanoparticles. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26(4), 347–353. doi:10.1016/j.pnsc.2016.07.004
- Qi, B., Ólafsson, S., & Gíslason, H. P. (2017). Vacancy defect-induced d0 ferromagnetism in undoped ZnO nanostructures: Controversial origin and challenges. *Progress in Materials Science*, 90, 45-74. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.002
- Robinson, M., Marks, N. A., & Lumpkin, G. R. (2012). Sensitivity of the threshold displacement energy to temperature and time. *Physical Review B*, 86(13). doi:10.1103/physrevb.86.134105
- Robinson, M., Marks, N. A., & Lumpkin, G. R. (2014). Structural dependence of threshold displacement energies in rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. *Materials Chemistry and Physics*, 147(1-2), 311–318. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.05.006
- Roy, S. K. (2001) *Thermal Physics and Statistical Mechanics* (New Age International).
- Singh, S. B., Wang, Y. F., Shao, Y. C., Lai, H. Y., Hsieh, S. H., Limaye, M. V., Chuang, C. H., Hsueh, H. C., Wang, H., Chiou, J. W., Tsai, H. M., Pao, C. W., Chen, C. H., Lin, H. J., Lee, J. F., Wu, C. T., Wu, J. J., Pong, W. F., Ohgashi, T., ... Sham, T. K. (2014). Observation of the origin of d0 magnetism in ZnO nanostructures using X-ray-based microscopic and spectroscopic techniques. *Nanoscale*, 6(15), 9166-9176. <https://doi.org/10.1039/c4nr01961j>.
- Xing, G. Z., Lu, Y. H., Tian, Y. F., Yi, J. B., Lim, C. C., Li, Y. F., ... Wu, T. (2011). Defect-induced magnetism in undoped wide band gap oxides: Zinc vacancies in ZnO as an example. *AIP Advances*, 1(2), 022152. doi:10.1063/1.3609964
- Ziegler, J. F., (2013) "Stopping and range of ions in matter," *The Stopping and Range of Ions in Matter*.

## CAPÍTULO 7

### 7. CONCLUSIONES GENERALES

El trabajo experimental y teórico desarrollado en esta tesis permitió establecer una relación directa entre defectos superficiales, propiedades magnéticas de ZnO y TiO<sub>2</sub> *a priori* no magnéticos y propiedades estructurales y electrónicas de dichos compuestos. Quedó evidenciado que el ferromagnetismo manifestado con posterioridad a los tratamientos térmicos a alta presión y temperatura, e irradiaciones es un fenómeno de superficie que comprende apenas el 0.002 % del volumen total de las muestras.

Respecto a las hidrogenaciones se observó que las muestras tratadas exhibieron magnetismo desde temperaturas criogénicas hasta temperatura ambiente con curvas de magnetización prácticamente anhisteréticas, poca dependencia de la magnetización con la temperatura y se observó en todos los casos que la temperatura de Curie estaba por encima de la temperatura ambiente. La magnetización de saturación,  $M_s$ , en el ZnO y TiO<sub>2</sub> se encuentra en el rango de 10 A/m a 100 A/m; cuatro órdenes de magnitud menor que el campo de saturación,  $H_0$ , con  $H_0 \approx 200$  kA/m. Debe enfatizarse que a pesar del riesgo de contaminación con impurezas ferromagnéticas o ferrimagnéticas, la evidencia más convincente del origen intrínseco del magnetismo observado en estas muestras es la capacidad de crear o destruir el magnetismo de manera reversible. Como ejemplo representativo, en las muestras ZnO-H10-P20 y TiO<sub>2</sub>-H2-P40 se estableció que el magnetismo podía activarse con tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno y desactivarse térmicamente al aire.

Respecto al ZnO se observó que el hidrógeno se incorporó a la estructura del ZnO actuando como un donante superficial que transfiere prácticamente toda su carga al orbital  $Zn(4s)$  de la banda de conducción y aportándole carácter semimetálico al compuesto. Este hecho puede sustentarse en la espectroscopía XMCD en el borde  $L_{3,2}$  para las muestras hidrogenadas. Para un cubrimiento total con hidrógeno de la superficie (0001) del Zn los cálculos *ab-initio* mostraron que, tanto el hidrógeno como el Zn se polarizan y portan un momento magnético aproximado de

0.3 y 0.02  $\mu\text{B}$  respectivamente. Por su parte, el oxígeno no se polariza en ninguna circunstancia; resultado consistente con la espectroscopía XMCD en el borde K del oxígeno para las muestras hidrogenadas. A la par de los defectos superficiales que pudieran generarse por efecto de la hidrogenación a alta temperatura se observó que los tratamientos térmicos prolongados en presencia de hidrógeno disminuyen el gap del ZnO e inducen bandas de defectos cercanas al máximo de la banda de valencia. Esta conclusión se sustenta en las mediciones de UV-Vis-NIR y los cálculos DFT desarrollados en esta tesis. Además, debe mencionarse que, amén del modelo propuesto, la muestra ZnO-H10-P20 presenta características típicas de sistemas con magnetismo  $d^0$  haciendo aplicable el modelo *GOP* propuesto por Coey.

Haciendo referencia a la hidrogenación del  $\text{TiO}_2$  se observó que el hidrógeno transfiere carga al Ti, lo reduce a  $\text{Ti}^{3+}$  e induce su polarización. El electrón transferido se localiza en el estado ligado  $3d$  de la banda de valencia del titanio. Debe enfatizarse que el magnetismo observado proviene de la interacción del hidrógeno con el Ti y no de la  $V_o$  dado que la señal magnética de la muestra tratada en vacío no aumenta respecto a la muestra de partida. En el caso de las muestras hidrogenadas, se observó una relación directa entre expansión de red, ensanchamiento y desplazamiento de los modos  $E_g$  en los espectros Raman. A su vez, ello guarda relación con la disminución del gap óptico de las muestras hidrogenadas y el aumento de la absorción en la región visible-infrarrojo cercano, indicando la existencia de niveles de defectos ocupados por debajo de la banda de conducción. A partir de la espectroscopía de absorción de rayos X se observó una señal XMCD en el borde  $\text{Ti } L_{3,2}$  del Ti que fue satisfactoriamente simulada empleando cálculos *ab-initio* utilizando la teoría DFT. Los resultados confirmaron que la señal XMCD detectada deriva de niveles  $\text{Ti}(3d)$  parcialmente llenos. Con base en los modelos teóricos desarrollados por Coey y colaboradores, el comportamiento magnético de los sistemas ZnO y  $\text{TiO}_2$  hidrogenados manifiesta las características universales de los sistemas con “magnetismo  $d^0$ ” y puede ser satisfactoriamente descrito por el modelo *GOP*.

Quedó validada la efectividad de la Cámara de Implantación de Iones a Baja Energía desarrollada en el IFLP para modificar la densidad de estados en nanoestructuras y microestructuras de ZnO

y  $\text{TiO}_2$  e inducir ferromagnetismo; aunque en varios casos las muestras sin irradiar son magnéticas. El origen de la respuesta intrínseca de las muestras no irradiadas puede yacer en la interfaz capa sustrato o por defectos generados en el proceso de síntesis de las micro y nanoestructuras. Las magnetometrías VSM y SQUID en capas de ZnO y  $\text{TiO}_2$  respectivamente mostraron que las irradiaciones promueven o incrementan la respuesta magnética de los compuestos tratados. Además, los resultados espectroscópicos de XANES y XMCD evidenciaron que en los sistemas irradiados el magnetismo observado es un fenómeno complejo que puede originarse producto de la polarización de los oxígenos alrededor de la  $V_{\text{Zn}}$  o por transferencia de carga del hidrógeno a los átomos vecinos.

Por último, se diseñó y construyó por primera vez en Argentina una cámara de implantación de iones a baja energía, que permite generar defectos estructurales superficiales de manera controlada. Dicha instalación experimental dota a la comunidad científica de una herramienta fundamental para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas en el campo de la espintrónica y permite la vinculación entre grupos de investigación nacionales e internacionales; posicionando a Argentina como potencial referente en dicha área.

***Perspectivas futuras:***

Resulta de sumo interés complementar los resultados experimentales derivados de la hidrogenación a alta presión e implantación iónica con estudios de magnetotransporte y cálculos teóricos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. Una línea interesante de estudio supone calcular los sitios de adsorción preferencial del H sobre distintas superficies del ZnO y  $\text{TiO}_2$ ; estudiar la relación entre las propiedades magnéticas de los sistemas y la dependencia con el nivel de cubrimiento de H sobre las superficies, ancho de banda prohibida y frecuencias vibracionales Raman. Partiendo de la experiencia adquirida durante el desarrollo de esta tesis se propone extender los experimentos de hidrogenación e implantación iónica a otros óxidos como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  y ferritas con posibles aplicaciones en espintrónica.

Como colofón al desarrollo de la cámara de implantación iónica resulta necesaria la

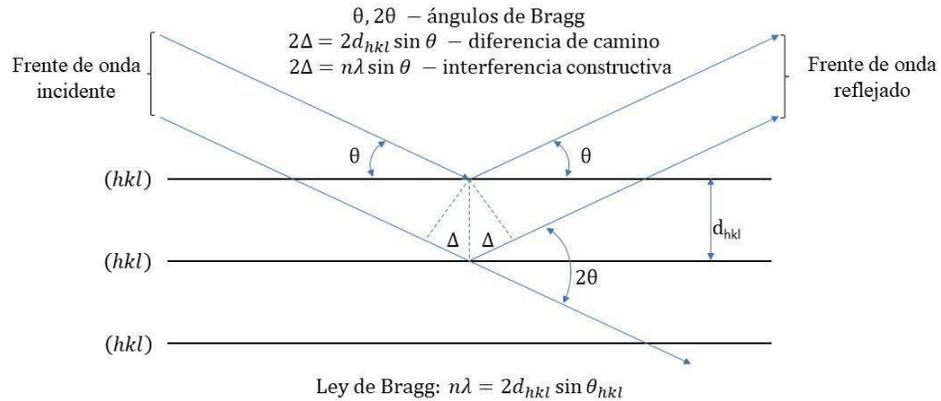
automatización de las etapas de trabajo empleando una plataforma (Arduino) que funcionará como interfaz entre una computadora y el bloque electrónico de la cámara.

## APÉNDICES

### APÉNDICE A.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En el campo de la Materia Condensada y Ciencia de Materiales la Difracción de Rayos X (DRX) es una de las técnicas más comunes para caracterizar la estructura de un material. El fenómeno de difracción ocurre dado que la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los rayos X y los parámetros de red de un cristal son del mismo orden de magnitud. Varios libros de texto de física pueden consultarse para una revisión más exhaustiva sobre las características de los rayos X y sus propiedades (Cullity, 1956; Kittel, 1986).

La difracción en una muestra cristalina puede explicarse empleando la noción de reflexión especular del haz incidente sobre una serie de planos cristalográficos. Todos los planos con iguales índices de Miller ( $hkl$ ) son paralelos, equiespaciados y pueden considerarse como objetos dispersores. La difracción por un conjunto de objetos equiespaciados solo es posible para ángulos específicos,  $\theta_{(hkl)}$ . La ley de Bragg establece los ángulos posibles y puede obtenerse geoméricamente partiendo de la **figura (A.1)**.



**Figura A.1:** Ilustración geométrica de la Ley de Bragg.

Considere un frente de onda incidente con vectores de propagación paralelos y forma un ángulo  $\theta$  respecto a una familia de planos  $(hkl)$ . En una reflexión especular el frente de onda consistirá en ondas paralelas que formarán el mismo ángulo  $\theta$  con todos los planos. Las diferencias de camino ( $\Delta$ ) introducidas entre un par de ondas, antes y después de ser reflejadas por planos vecinos son determinadas por la distancia interplanar como  $\Delta = d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ . La diferencia de camino total será  $2\Delta$  y la interferencia constructiva se observará cuando  $2\Delta = n\lambda$ , donde  $n$  es un entero y  $\lambda$  es la longitud de onda del frente de onda incidente. Este simple análisis geométrico resulta en la conocida Ley de Bragg<sup>13</sup>:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = n\lambda \quad (A.1)$$

donde  $d_{(hkl)}$  es la distancia entre planos  $(hkl)$  y el entero  $n$  es conocido como orden de reflexión (Vitalij, Pecharsky y Zavalij, 2009). Por convención, en todos los cálculos  $n$  toma el valor de 1. Órdenes superiores pueden ser representados en términos del primer orden de reflexión a partir de un conjunto de planos con índices múltiplos de  $n$  ya que:

$$d_{(hkl)} = nd_{(nh,nk,nl)} \quad (A.2)$$

<sup>13</sup> Ver <http://www.nobel.se/physics/laureates/1915/>.

y para cualquier  $n = 1$  la ecuación (A.1) puede reescribirse como:

$$2d_{(khl)} \sin \theta_{(hkl)} = n\lambda \Rightarrow 2d_{nh,nk,nl} \sin \theta_{(nh,nk,nl)} = \lambda \quad (A.3)$$

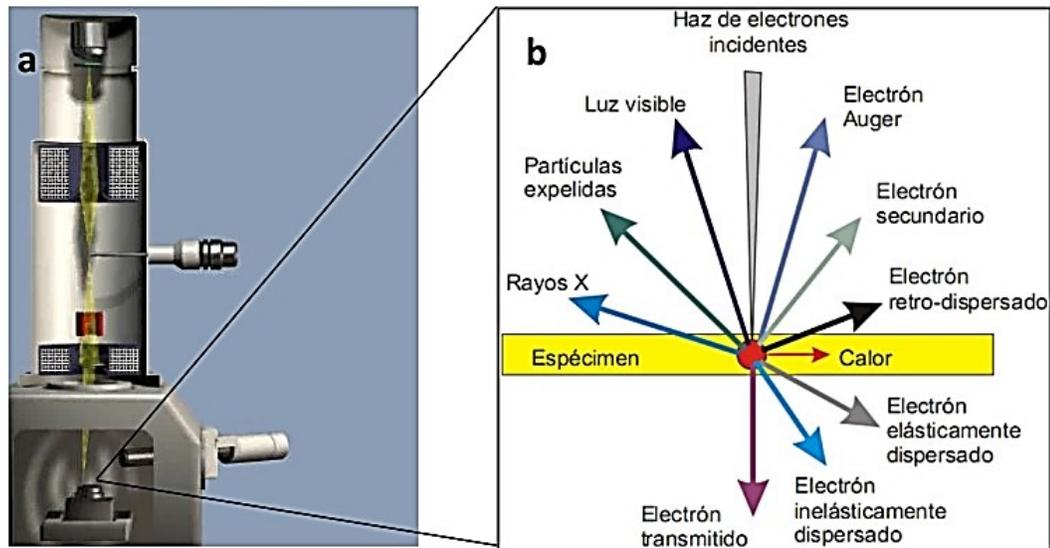
## APÉNDICE A.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El Microscopio por Barrido de Electrones (SEM, Scanning Electron Microscope por sus siglas en inglés) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos. Una de las razones para ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å) y otra característica importante es la apariencia tridimensional de las imágenes, producto de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) (Kang, Echarri y Llorente, 2013).

En un microscopio SEM, **figura A.2 a**, un haz de electrones con una energía entre 1 y 50 keV y en un vacío de  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr se hace incidir sobre una muestra colocada en la cámara de vacío portamuestra. El haz electrónico se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas. Como resultado de la interacción de los electrones incidentes con la muestra se producen una serie de fenómenos; como ejemplo y por atañer a esta tesis, destacamos de la **figura A.2 b** la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de electronvoltios y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía.

La intensidad de la emisión de estos dos haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material, esto es, la topografía de la muestra. La corriente electrónica emitida por la muestra se recoge y amplifica; las variaciones en su

intensidad, a medida que el haz incidente barre la superficie, se utilizan para variar la intensidad de la traza en un tubo de rayos catódicos que barre en sincronía con la sonda. De este modo, se establece una correspondencia directa entre las posiciones de la sonda en la superficie de la muestra y la imagen generada en la pantalla (González, Pareja y Ballesteros, 1991).



**Figura A.2:** (a) Imagen representativa de la generación del haz de electrones en el cañón de electrones, su viaje a través de las lentes electromagnéticas y su posterior interacción con la muestra colocada en la parte inferior del microscopio, (b) interacción radiación-materia.

### APÉNDICE A.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La dispersión Raman puede proveer información relativa a transiciones electrónicas en un semiconductor, fonones ópticos, plasmones o magnones. Las reglas de selección para la dispersión Raman son diferentes a las de los procesos de absorción en espectroscopía infrarroja (IR); por ende, la espectroscopía Raman debe considerarse como una técnica complementaria que permite determinar la simetría de los complejos (Herklotz, 2011).

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz láser y ocurre cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa

molécula. Por tanto, la condición necesaria para que se produzca el efecto Raman es que exista un cambio en la polarizabilidad durante la interacción radiación-molécula. Durante el proceso mencionado pueden darse dos situaciones: el fotón incidente puede perder energía debido a la excitación de estados rotacionales, vibracionales o electrónicos y el fotón puede ganar energía cuando un modo excitado libera energía al fotón y relaja a un nivel de menor energía. Los procesos mencionados se conocen respectivamente como dispersión Raman Stokes y anti-Stokes (Cardona, 1983; Cardona y Güntherodt, 1982; Kuzmany, 1998). Si el cambio en el sistema de dispersión ocurre en niveles de energía cuantizados, las transiciones pueden ser detectadas por distintas líneas en el espectro que están separadas de la frecuencia del láser por un corrimiento característico. El corrimiento Raman es igual al nivel vibratorio implicado y la cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, por lo que el patrón de frecuencias de desplazamiento es determinado por estados vibracionales y rotacionales propios de la muestra estudiada.

#### **APÉNDICE A.4 ESPECTROMETRÍA UV-VIS-NIR**

En física del estado sólido, una comprensión profunda sobre la naturaleza de los materiales implica determinar el ancho de su banda prohibida o band gap,  $E_g$ . El band gap es la diferencia entre el orbital molecular desocupado más bajo y el orbital molecular ocupado más alto, conocidos respectivamente como LUMO y HOMO<sup>14</sup>. El band gap está relacionado con la conductividad eléctrica en los materiales. Mientras que en los metales no existe band gap producto del solapamiento orbital, en los aislantes es generalmente grande y en los semiconductores se sitúa en valores intermedios a los anteriores.

En esta disertación determinamos  $E_g$  a partir de los gráficos de Tauc para reflectancia difusa empleando la expresión propuesta por Tauc, Davis, and Mott (Sangiorgi et al., 2017):

---

<sup>14</sup> LUMO y HOMO; acrónimos para Lowest Unoccupied Molecular Orbital (mínimo de la banda de conducción) y Highest Occupied Molecular Orbital (máximo de la banda de valencia).

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (A.4)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  es la constante de Planck (J\*s),  $A$  la constante de absorción,  $\nu$  es la frecuencia de la luz ( $s^{-1}$ ) y  $E_g$  es la energía del band gap (eV). El exponente  $n$  en la ecuación 2.4 está asociado a los tipos de transición electrónica ( $n = 2$ , transición indirecta permitida, 3, indirecta prohibida, 1/2, directa permitida y 3/2 transición directa prohibida). Los espectros de reflectancia difusa (DRS) UV-Vis fueron convertidos a espectros de absorción usando la función de Kubelka-Munk (Ghaffari et al., 2012):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (A.5)$$

donde  $F(R)$ ,  $R$ ,  $\alpha$ , y  $s$  son la función de Kubelka-Munk, la reflectancia difusa y los coeficientes de absorción y de dispersión o *scattering*.

Para la determinación del gap óptico del material utilizamos la metodología siguiente:

- 1- Las señales de reflectancia difusa ( $R$ ) para cada muestra son convertidas a la función de reemisión  $F(R)$  mediante el método de Kubelka-Munk.
- 2- Teniendo en cuenta que en nuestro caso el ZnO es un semiconductor de gap directo, el exponente  $n$  toma valor de 1/2 en la ecuación de Tauc,  $(F(R) * h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$ .
- 3- Graficamos  $(F(R) * h\nu)^2$  vs  $h\nu$  y después hallamos la primera derivada obteniéndose una función de pico con cierto grado de asimetría.
- 4- El valor de  $E_g$  es obtenido a partir del ajuste de la función de pico de la primera derivada.  $E_g$  es el valor de energía para el cual la primera derivada de  $(F(R) * h\nu)^2$  se hace máxima.
- 5- Para simular la función de pico empleamos la función *Asym2Sig* implementada en el software Origin Pro. 2016

## APÉNDICE A.5 ESPECTROSCOPÍA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X, (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica espectroscópica cuantitativa sensible al entorno químico de la superficie del material estudiado. Su principio básico radica en el efecto fotoeléctrico: un haz de fotones con energía ( $h\nu$ ) interactúa con los átomos superficiales y provoca la emisión de fotoelectrones. La energía cinética de los electrones emitidos viene dada por la expresión:

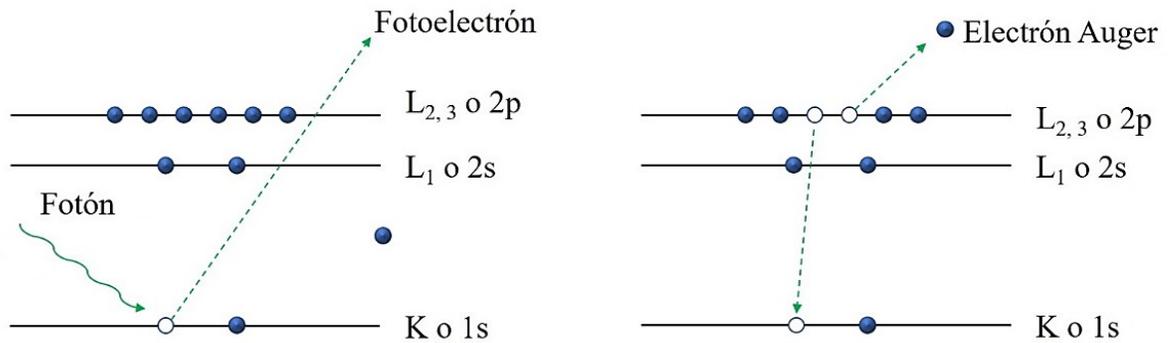
$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad A.6$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE$  es la energía del orbital atómico del cual se origina el electrón (energía de ligadura) y  $\phi_s$  es la función de trabajo del espectrómetro. La energía de ligadura debe entenderse como la diferencia de energía entre los estados final e inicial después de que el fotoelectrón ha dejado el átomo (Watts y Wolstenholme, 2003).

Dado que cada elemento posee un conjunto único de energías de ligadura, la espectroscopía XPS puede emplearse para identificar y determinar concentraciones de elementos en la superficie. Producto de las diferencias en el potencial químico y polarizabilidad de los compuestos pueden aparecer variaciones, (corrimientos químicos) en las energías de ligadura. Los corrimientos químicos pueden emplearse para identificar estados químicos de los materiales analizados (Moulder et al., 1992).

Además del efecto fotoeléctrico, pudiera suceder que un átomo permanezca excitado después de la fotoemisión y al relajar de lugar a otros procesos como la emisión de electrones Auger. En el proceso Auger, un electrón en una capa externa pasa a ocupar una vacancia en un orbital interno, emitiéndose simultáneamente un segundo electrón que porta el exceso de energía. El electrón Auger posee una energía cinética igual a la diferencia entre la energía del ion inicial y el ion final doblemente cargado y es independiente de la manera de ionización inicial. Por tanto, la fotoionización provoca la emisión de dos electrones, un fotoelectrón y un electrón Auger. La suma de las energías cinéticas de los electrones emitidos nunca excede a la energía de los fotones

ionizantes (Watts y Wolstenholme, 2003). La **figura A.3** corresponde a los esquemas de los procesos fotoeléctrico y Auger.



**Figura A.3:** Diagrama de los procesos fotoeléctrico (izquierda) y Auger (derecha).

La probabilidad de interacción de los electrones con la materia excede ampliamente a la de los fotones. Por tanto, el recorrido de los fotones antes de interactuar con un átomo es del orden de micrómetros mientras que el del electrón es de decenas de angstroms. Por ende, mientras la ionización ocurre a la profundidad de algunos micrómetros, solo los electrones que se originan a decenas de angstroms bajo la superficie del sólido pueden escapar sin pérdida de energía. Estos electrones que salen de la superficie sin pérdida de energía son de gran utilidad porque producen los picos en los espectros mientras que los electrones que sufren procesos de pérdida inelástica conforman el fondo (Moulder et al., 1992).

## APÉNDICE A.6 MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)

La magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite medir de manera rápida y fácil las propiedades magnéticas de un material. El principio de esta medición es muy sencillo. Cuando colocamos una muestra en un campo magnético homogéneo se induce un momento magnético en la misma. Si la muestra es sometida a un movimiento sinusoidal (es decir, una vibración mecánica), la vibración induce un cambio en el flujo magnético.

A su vez, esta perturbación induce un voltaje en las bobinas de captación. El momento magnético determinado por el VSM está relacionado con la magnetización de la muestra.

Mediante una varilla no magnética la muestra es suspendida en un cabezal vibrante y colocada entre dos electroimanes que producen el campo magnético, **figura A.4**. El movimiento sinusoidal experimentado por la muestra induce una señal eléctrica en las bobinas captoras situadas en los polos de los electroimanes. La señal recogida por las bobinas es proporcional a la frecuencia y amplitud del movimiento sinusoidal y al momento magnético total generado por el campo magnético aplicado. Mediante un capacitor utilizado como generador de señales de referencia se mantienen constante la frecuencia y amplitud del movimiento sinusoidal. Al retroalimentar un demodulador con las señales de las bobinas captoras y la señal de referencia es extraído el momento magnético de la muestra.



**Figura A.4:** Magnetómetro de muestra vibrante VSM Lake Shore 7404.

## **APÉNDICE A.7 MAGNETOMETRÍA MEDIANTE DISPOSITIVO SUPERCONDUCTOR DE INTERFERENCIA CUÁNTICA.**

Los dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUIDs, por sus siglas en inglés) son los equipos de flujo magnético más sensibles. Los SQUID utilizan las propiedades de la coherencia de onda de pares de electrones y junturas Josephson para detectar campos magnéticos muy

pequeños. La juntura Josephson, un anillo superconductor que tiene una (RF-SQUID) o dos (DC-SQUID) secciones aislantes, es un dispositivo transductor de flujo a voltaje. Si no existiese una capa aisladora el flujo magnético no podría entrar en el anillo. Si la capa fuese demasiado gruesa, la supercorriente no podría fluir. Por tanto, el superconductor separado por una delgada capa aislante puede experimentar tunelado electrónico a través de la juntura. La presencia de la capa aislante restringe el flujo de la supercorriente a valores por debajo de  $10^{-5}$  A.

Los magnetómetros SQUID combinan la sensibilidad inherente a la técnica con anillos superconductores. Un conjunto de anillos superconductores sensores actúan como bobinas de detección gradiométricas. Son construidos con tal precisión que su diseño detecta únicamente el flujo magnético inducido por la magnetización de la muestra, es decir, repele el campo magnético uniforme aplicado a la muestra por el imán superconductor. Mediante un transformador superconductor las bobinas captoras son acopladas inductivamente al sensor SQUID. La muestra colocada en un soporte no magnético se acopla a un cabezal vibratorio y se hace oscilar para crear un flujo magnético alternante en las bobinas captoras. La señal del flujo magnético alternante en el SQUID es detectada en términos de un voltaje oscilante, el cual es amplificado y procesado para dar el momento magnético en término de unidades electromagnéticas (emu). Para obtener una buena señal, la muestra a medir debe ocupar el mínimo volumen posible. En los sistemas de medición de propiedades magnéticas pueden medirse momentos magnéticos tan pequeños como  $10^{-7}$  emu.

En un SQUID pueden realizarse medidas de magnetización en función del campo, tiempo y temperatura; estas últimas, mediante protocolos Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC) para identificar transiciones magnéticas. Unido a lo anterior, se puede medir el cambio en la susceptibilidad y curvas de termoremanencia e isothermoremanencia para determinar el comportamiento magnético de un material.

Empleando un magnetómetro SQUID modelo Quantum design MPMS-XL<sup>15</sup>, **figura A.5**, realizamos medidas de magnetización versus campo a bajas temperaturas y magnetización en función de la temperatura. Dicho equipo permite variar el campo magnético entre 7 T y -7 T, y un rango de temperatura entre 2 y 400 K. 5-300 K. Las curvas de magnetización en función de la temperatura, protocolo ZFC-FC fueron medidas a 0.02 T. Además, medimos curvas FC a 0.5 T y magnetización dependiente de los campos aplicados a temperaturas de 5, 80 y 300 K.



**Figura A.5:** Magnetómetro SQUID modelo Quantum design MPMS-XL.

## **APÉNDICE A.8 USO DE TÉCNICAS DE LUZ SINCROTRÓN. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X (XAS).**

Este apartado lo dedicamos a exponer los fundamentos de técnicas espectroscópicas de basadas en el uso de fuentes de luz sincrotrón. Comenzamos realizando una introducción a grandes

---

<sup>15</sup> Equipo perteneciente a la Red Nacional de Magnetismo y Materiales Magnéticos (RN3M) ubicado en el Laboratorio de Bajas Temperaturas del Departamento de Física de la Universidad de Buenos Aires.

instalaciones como los sincrotrones y por sus prestaciones, las potencialidades para el estudio de materiales.

### **A.8.1 GRANDES MICROSCOPIOS, MÁQUINAS SINCROTRONES.**

Un sincrotrón es una instalación donde se produce radiación electromagnética altamente energética en forma de pulsos, polarizada y con longitudes de onda que abarcan desde los rayos x hasta el infrarrojo. En dichas máquinas los electrones son acelerados hasta velocidades cercanas a las de la luz y se inyectan en un anillo de almacenamiento blindado con hormigón. El interior del anillo se encuentra en ultraalto vacío. La condición anterior permite eliminar las moléculas residuales de gas con las que pudiesen colisionar los paquetes de electrones desviándose de su trayectoria.

En los sincrotrones de tercera generación como el instalado en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil (LNLS), ver **figura A.6**, se liberan electrones con una energía de 80 keV mediante un dispositivo denominado «electrostatic gun». Posteriormente, los electrones son acelerados en dos etapas hasta alcanzar 500 MeV (Juncal, 2014). La primera fase está formada por un acelerador lineal (LINAC<sup>16</sup>), mientras que la segunda suele consistir en un acelerador elipsoidal o «booster». La trayectoria de los electrones dentro del anillo de almacenamiento es desviada mediante potentes imanes de curvatura. Debido a la repulsión electrostática de los electrones se produce dispersión que es corregida empleando imanes cuadrupolares y sextupolares (Gutiérrez, Martín-Gago y Ferrer, 2004).

---

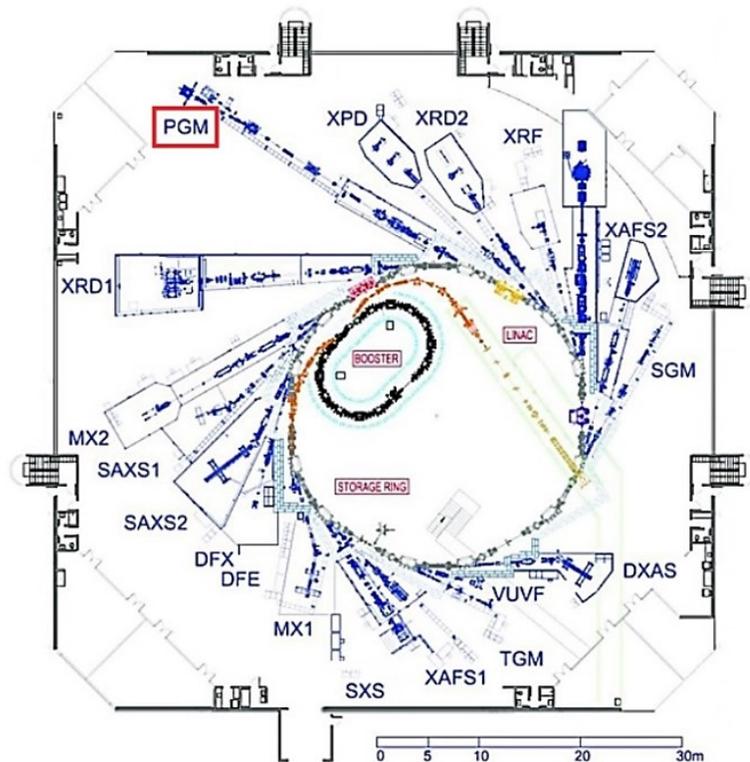
<sup>16</sup> LINAC, acrónimo de Linear Accelerator.



**Figura A.6:** Vista panorámica del interior del antiguo Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) construido en Campinas, San Pablo, Brasil y que dejó de estar operativo a finales de 2018. En el predio de esta gran instalación se construyó el sincrotrón de cuarta generación denominado SIRIUS.

En los sincrotrones de tercera generación se ubican imanes multipolares en los tramos rectos del anillo de almacenamiento que son denominados “dispositivos de inserción”. Los imanes multipolares producen un movimiento oscilatorio del haz de electrones que hace que sea emitida luz en cada una de las ondulaciones (tramos curvos). Como resultado, se obtiene un haz de luz de gran intensidad al que contribuyen todos los haces originados en cada ondulación. Este tipo de dispositivos de inserción se conoce como onduladores cuando todos los haces son coherentes y, por tanto, la intensidad final puede ser mucho mayor que la suma de todos ellos (Gutiérrez, Martín-Gago y Ferrer, 2004). Cuando no se cumple la condición de coherencia reciben el nombre de *wigglers* (*wiggle* significa contonearse) (Wiedemann, H. 2002).

De forma tangencial al anillo salen tubos de acero, también en vacío, denominados «líneas de luz» en las que se colocan varias estaciones experimentales, **figura A.7**.



**Figura A.7:** Esquema del antiguo Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil y líneas disponibles. Tomado de: Juncal, (2014) y modificado con permiso de la autora). El recuadro rojo muestra la ubicación de la estación PGM donde fueron realizados los experimentos de absorción de rayos x.

### A.8.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE RAYOS-X (XAS).

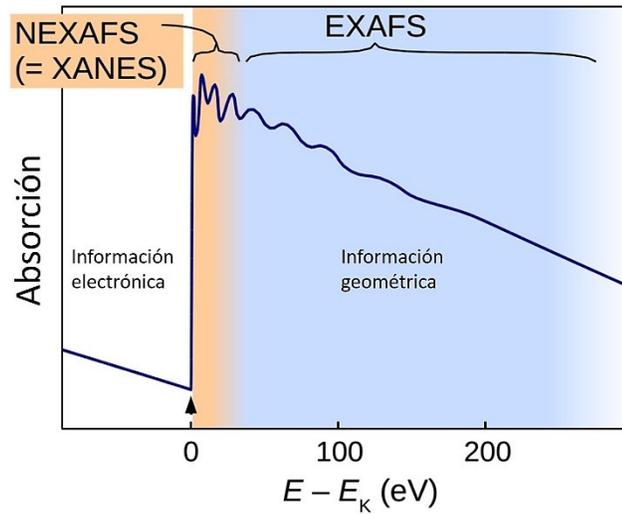
La espectroscopía de Absorción de Rayos-X (XAS, por sus siglas en inglés) es una técnica poderosa y versátil para estudiar el tipo y estructura local alrededor del átomo absorbente de rayos x (Lamberti y van Bokhoven, 2016a). Esta técnica sondea el orden de la materia a corto alcance. Por ello, es considerada complementaria a los métodos de difracción los cuales exploran el ordenamiento cristalino a largo alcance (Lekgoathi y Kock, 2016).

Dado que el propósito es excitar un electrón interno, no existirá absorción hasta que la energía de radiación coincida con la energía de ionización del electrón del núcleo. Una vez eyectado el electrón quedará una vacancia en la capa interna. Un electrón en un estado de mayor energía pasará a ocupar la vacancia liberando energía en el proceso. Este exceso de energía puede liberarse en forma de fluorescencia o a través de un proceso no radiativo por emisión de electrones Auger.

El espectro de XAS se divide en dos regiones como ilustra la **figura A.8**. La región de bajas energías, comprendiendo el pre-borde y hasta 50 eV por encima del borde de absorción, es llamada Espectro de Absorción de Rayos-X cerca del Borde, XANES<sup>17</sup> y la región de altas energías, medida por encima del borde de absorción a partir de los 50 eV hasta los 1000 eV, llamada Estructura Fina Extendida del Borde de Absorción de Rayos-X, EXAFS. Estas regiones contienen información sobre el estado químico del elemento que absorbe los rayos-X y sus átomos vecinos. *Grosso modo*, la diferencia entre XANES y EXAFS se define en términos de diferencia espacial en términos de qué régimen representan en un espectro XAS. Aparentemente, los principios conceptuales de estas dos técnicas son los mismos; de ahí la limitación de esta definición para hacer una diferenciación entre sistemas. En los siguientes apartados nos referiremos a las regiones XANES y EXAFS.

---

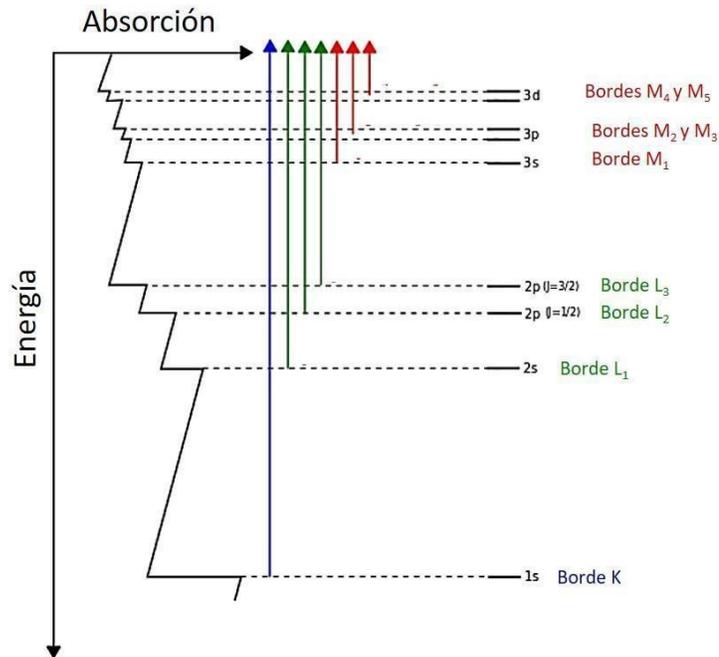
<sup>17</sup> XANES: Acrónimo para X-Ray Absorption Near Edge Structure. En ocasiones a la región XANES se le denomina NEXAFS, Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure. EXAFS, Extended X-Ray Absorption Fine Structure.



**Figura A.8:** Esquema de un espectro XAS. La región de bajas energías comprende las zonas del pre-borde y hasta 50 eV por encima del borde de absorción (espectro XANES). La región EXAFS por encima del borde de absorción comprende el rango entre 50 eV y 1000 eV.

#### A.8.2.1 Borde de absorción. Región XANES.

El espectro de XANES incluye tres zonas: el *pre-borde*, que se ve fuertemente afectado por las longitudes de enlace de las moléculas debido al decaimiento exponencial de las funciones de onda; el *borde* que es el gran salto a 0 eV que indica la energía de ionización de los electrones internos y *XANES*, que es la región de 0 a 50 eV por encima del umbral de ionización. Como muestra la **figura A.8 (esquema XANES-EXAFS)**, no existirá absorción a menos que la energía de la radiación incidente coincida con la energía de ionización de un electrón del núcleo. De cumplirse la condición anterior, habrá un gran salto en el espectro. Debemos hacer notar que en este fenómeno no existe regla de selección para la transición porque, cuando el fotón golpea al electrón del núcleo, no solo excita al electrón, sino que también le transfiere energía cinética para formar un fotoelectrón. Este fotoelectrón será emitido y saldrá del átomo. En la **figura A.9** se muestran los bordes más comunes; K (1s), L (2s y 2p) y M (3s, 3p y 3d). Estos bordes corresponden a los números cuánticos principales,  $n=1, 2, 3$ , bordes K, L y M respectivamente.



**Figura A.9:** Ilustración de un espectro de absorción de rayos x mostrando el borde K, tres bordes L y cinco bordes M.

A diferencia de la espectroscopía de fotoemisión tradicional en la que el fotoelectrón se mide directamente; en XANES, se miden las intensidades de la luz que pasa a través de la muestra. Además, en el espectro está incluida la información referente a la dispersión de los electrones Auger, fotoelectrones e incluso, fotones emitidos. Para extraer información útil de un espectro XANES es vital entender cómo ocurre el fenómeno de dispersión.

#### A.8.2.2 Región EXAFS.

Corresponde a la zona del espectro posterior al borde, que cubre el rango de energía de 50 a 1000 eV por encima del borde de absorción. En la región EXAFS se observan oscilaciones sinusoidales que son una consecuencia de la interferencia producida en el proceso de dispersión única entre el fotoelectrón emitido y los átomos vecinos (Lamberti y van Bokhoven, 2016b). Esta

región del espectro provee información de la estructura local del átomo (Stöhr, 1996; Soldatov, 2008).

Desde la otra perspectiva, la espectroscopía de absorción de rayos X puede usarse para determinar el número de coordinación de un centro metálico y la estructura de una molécula en función de cómo la dispersión de los fotoelectrones o electrones Auger afecta la intensidad de la radiación que atraviesa la muestra.

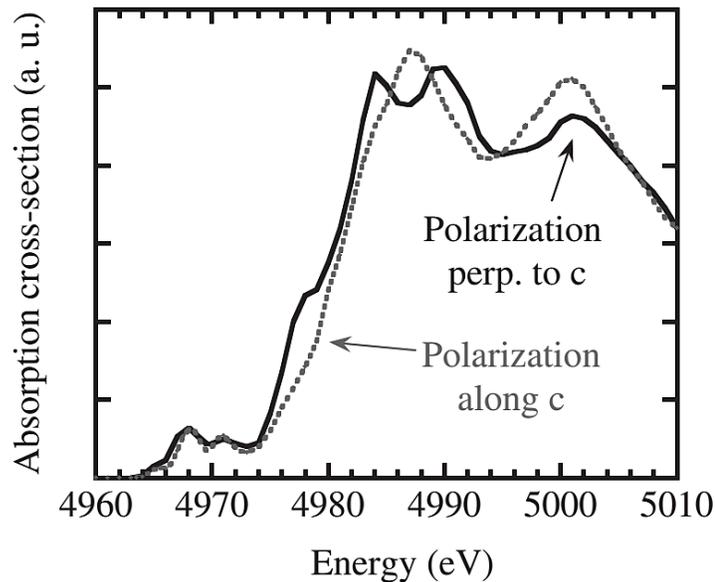
Cuando la energía del fotón es alta en estados continuos de alta energía, región EXAFS, el efecto del átomo en el sistema es muy débil porque el fotoelectrón que emerge de los orbitales del núcleo sólo es débilmente dispersado por los átomos circundantes que están más alejados del átomo absorbedor. El análisis teórico radica en resolver la ecuación de Schrödinger de la teoría de la estructura electrónica. Con base en la teoría de dispersión, se puede decir que, a alta energía donde la dispersión del fotoelectrón o electrón Auger es muy débil, la principal contribución de la dispersión a la función de onda del estado final es que el electrón excitado se dispersa una sola vez. Este proceso se puede denominar dispersión única. La dispersión en EXAFS puede tratarse como geométrica y la información es mucho más fácil de extraer dado que cuando el electrón excitado se dispersa en un átomo, debe haber otra dispersión en otro átomo en la posición opuesta.

### **A.8.3 DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO.**

Por definición, dicroísmo es el cambio de color cuando un mineral es rotado bajo luz plano-polarizada. Cuando un mineral absorbe longitudes de onda específicas, la luz transmitida exhibe una coloración debido a su espesor y naturaleza química y cristalográfica.

Por analogía, a la diferencia de absorción producida por rotación se le denomina dicroísmo. Este fenómeno puede observarse incluso en el rango de energía de los rayos x. Para observar el dicroísmo el material requiere de cierto ordenamiento. Como ejemplo, Poumellec et al. (1991) midieron la absorción de un monocristal de  $\text{TiO}_2$  a lo largo de tres direcciones. Como resultado,

en la **figura A.10** puede observarse el efecto de la simetría tetraédrica en el espectro de absorción.



**Figura A.10:** Espectros de absorción de un monocristal de TiO<sub>2</sub> fase rutilo medidos cerca del borde K del Ti y en dos direcciones cristalográficas distintas. Gráfica tomada de: Poumellec et al. (1991).

Varios estudios de XANES e incluso EXAFS han usado la dependencia de la absorción en función de la polarización de la luz. Esta técnica recibe el nombre de dicroísmo lineal y natural de rayos x cuando se usan ondas electromagnéticas linealmente polarizadas y la dependencia de la absorción no es inducida por magnetismo. Ahora, cuando la dependencia es inducida por el carácter magnético de la muestra se denomina dicroísmo lineal magnético de rayos x (Thole, van der Laan y Sawatzky, 1995; Stöhr, et al. 1999).

El estudio más común de procesos de absorción en sistemas magnéticos es realizado mediante dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD, por sus siglas en inglés). En estos experimentos se emplean ondas levóginas y dextróginas circularmente polarizadas (Lamberti y van Bokhoven,

2016b). Ha sido observado que las mediciones de XMCD son sensibles a los momentos orbitales y de espín de los átomos absorbedores (Carra et al., 1993). A menudo los experimentos se realizan en el borde  $L_{2,3}$  de los metales de transición dado que en el borde K la señal es muy débil. Esta técnica de polarización puede usarse en materiales no magnéticos y se conoce como dicroísmo circular natural de rayos x (XNCD, por sus siglas en inglés) (Goulon et al., 1998). En estos casos, el fenómeno es muy pequeño y solo apreciable en materiales carentes de centro de simetría. Es una manera de comprobar la quiralidad del sistema pues cada enantiómero da una señal opuesta.

Repasada la teoría que sustenta nuestros experimentos informamos que las experiencias de XANES y XMCD fueron realizados en la línea de luz U11A-PGM del LNLS para Espectroscopía de Rayos X Blandos. Fueron medidos los bordes K del oxígeno y  $L_{2,3}$  del zinc y titanio en el rango de energía comprendido entre 100 y 1500 eV.

#### **A.9 METODOLOGÍA PARA LA REALIZACIÓN DE UN EXPERIMENTO DE IMPLANTACIÓN IÓNICA A BAJA ENERGÍA.**

1. Presionar el botón Marcha (verde) para energizar la línea eléctrica de trabajo del laboratorio.
2. Conectar bomba mecánica y sensor de vacío a la extensión eléctrica gris.
3. Conectar fuente de alta tensión para generación de plasma a la extensión eléctrica blanca.
4. Abrir llave manual de la bomba mecánica de vacío para evacuar gases de la cámara de implantación.
5. Hacer vacío durante 30 min.
6. Iniciar los lavados de la cámara con Ar (6-8 veces) llevando la presión de Ar hasta 1 mbar.
7. Hacer vacío nuevamente durante 15 min.

8. Fijar presión de Ar en  $P = 0.2$  mbar.
9. Dejar estabilizar la presión durante 10 min.
10. Conectar a la línea eléctrica el Variac, la fuente (blanca) de tensión para acelerar protones y los multímetros.
11. Encender multímetros.
12. Encender la fuente primaria de alta tensión para iniciar el plasma en los electrodos superiores.
13. Fijar la tensión de la fuente primaria en 1000 V.
14. Con la palanca de selección V/I chequear que la corriente sea  $I \approx 1.72$  A.
15. Comenzar a aumentar la tensión del Variac para generar el potencial de aceleración.
16. Chequear que la tensión en el multímetro superior (gris) sea de 407 V.
17. Chequear que la corriente en el multímetro de alta precisión sea 5.5  $\mu$ A.

A modo de ejemplo, en la metodología descrita fijamos valores de tensiones y corrientes para calcular el tiempo necesario en un experimento de implantación. Además, para un valor de fluencia fijado de antemano ( $\Phi$ ) el tiempo del experimento puede ser calculado mediante la ecuación (5):

$$t = \frac{A * \Phi * e}{I} \quad (5.5)$$

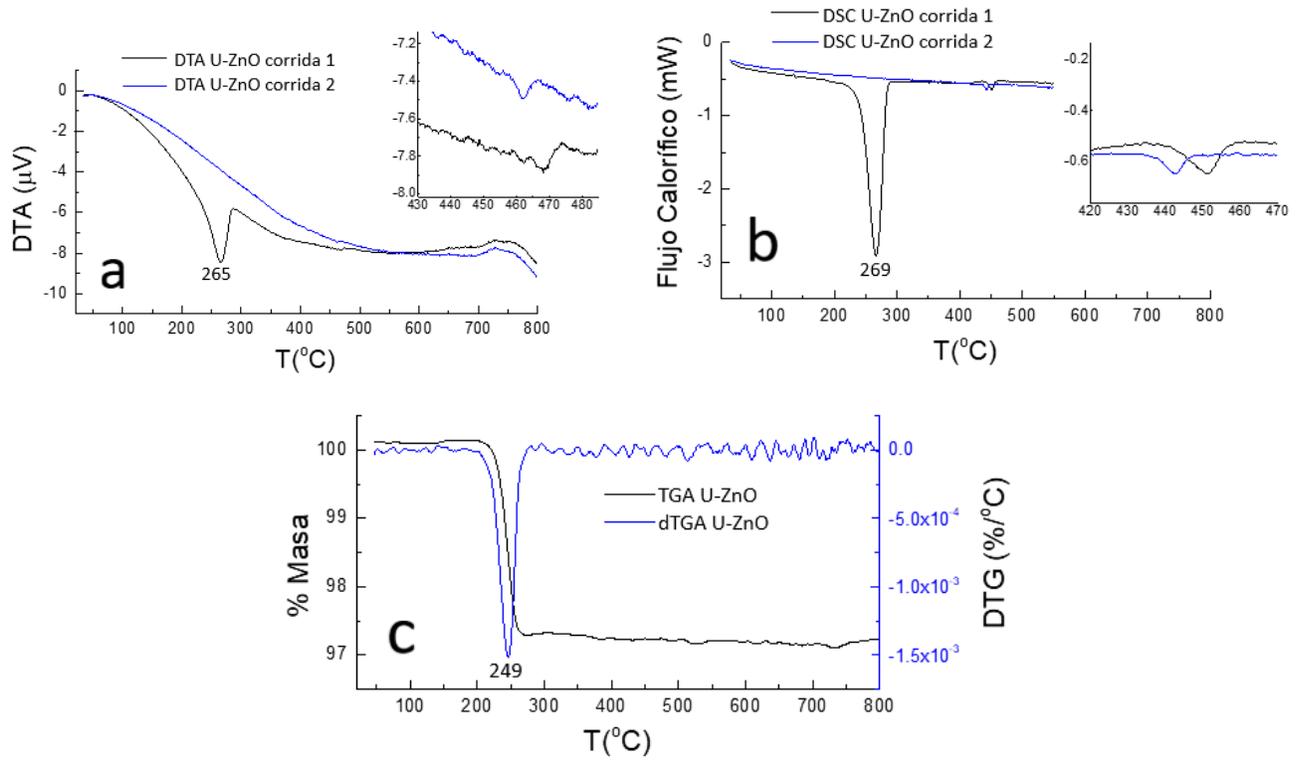
donde  $A$  es el área irradiada ( $cm^2$ ),  $\Phi$  es la fluencia ( $\frac{Iones}{cm^2}$ ),  $e$  es la carga elemental  $1.60217733 \times 10^{-19} C$  e  $I$  es la corriente (A). Consideremos como ejemplo una muestra colocada a 10 cm de distancia de los electrodos para generar plasma, los parámetros antes descritos y  $A = \pi r^2 = (\pi * 0.405^2) = 0.515 cm^2$ ,  $\Phi = 3 * 10^6 \frac{Iones}{cm^2}$ ,  $e = 1.60217733 \times 10^{-19} C$ ,  $I = 5.5 * 10^{-6} A$

Entonces, sustituyendo los datos en la ecuación 5.5:

$$t = \frac{A \cdot \phi \cdot e}{I} = \frac{0.515 \text{ cm}^2 \cdot 3 \cdot 10^6 \frac{\text{iones}}{\text{cm}^2} \cdot 1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}}{5.5 \cdot 10^{-6} \text{ A}} = 7.50546535 \text{ min.}$$

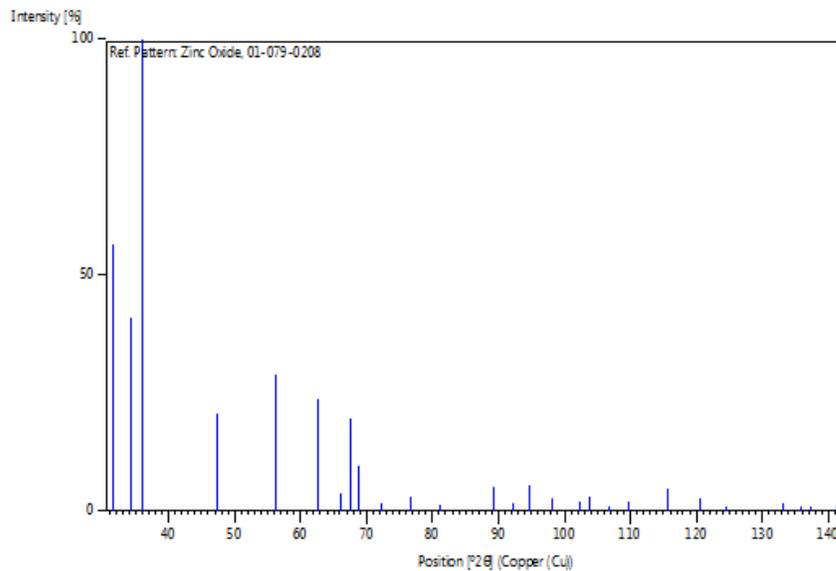
#### **A.10 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA HIDROCINCITA Y TRANSFORMACIÓN DE FASE A ZnO wurtzita.**

La descomposición térmica de la hidrocincita fue corroborada empleando análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), **figuras A.11a, A.11b y A.11c**, respectivamente. Tomando como ejemplo la curva DSC se observa que el rango de temperatura en el que ocurre la reacción es de 215 a 300 °C. Además los marcados picos endotérmicos a 265 °C y 269 °C en las curvas de DTA y DSC son un indicativo de la deshidroxilación y descarboxilación simultánea de la hidrocincita; coincidiendo con los resultados de Nobari y Halali (2006) para la reacción de calcinación del carbonato de zinc básico. La pérdida de masa teórica de  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_6$  cuando se descompone en ZnO es ~25,9 %. Los experimentos de TGA revelaron una pérdida de masa de aproximadamente el 3 %. Tomando en consideración este resultado se puede inferir que la hidrocincita forma una delgada capa en la superficie de U-ZnO.



**Figura A.11:** Observación de la descomposición térmica de la hidrocincita mediante (a) DTA, (b) DSC y (c) TGA.

**A.11 PATRONES DE REFERENCIA PARA EL INDIZADO DE LAS CAPAS DELGADAS DE ZnO CRECIDAS SOBRE SIO2 AMORFO MEDIANTE EROSIÓN IÓNICA EN MAGNETRÓN ASISTIDA POR RF .**



**Figura A.12:** Patrón de referencia para el indexado de las capas base ZnO27, ZnO28 y ZnO29.

**Name and formula**

Reference code: 01-079-0208

Compound name: Zinc Oxide

Common name: Zincite, syn

Empirical formula: OZn

Chemical formula: ZnO

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63mc

Space group number: 186

a (Å): 3.2648

b (Å): 3.2648

c (Å): 5.2194

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 120.0000

266

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 48.18

Z: 2.00

RIR: 5.06

### **Status, subfiles and quality**

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature

Alternate Pattern

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic

Common Phase

Forensic

ICSD Pattern

Inorganic

Mineral

Pharmaceutical

Quality: Star (S)

### **Comments**

ANX: AX

ICSD collection code: 65122

Creation Date: 01/09/1998

Modification Date: 01/09/2011

Cross-References: ICSD:65122

ANX: AX

Analysis: O1 Zn1

Formula from original source: Zn O

ICSD Collection Code: 65122

Temperature of Data Collection: 900 K

Wyckoff Sequence: b2(P63MC)

Unit Cell Data Source: Single Crystal.

### **References**

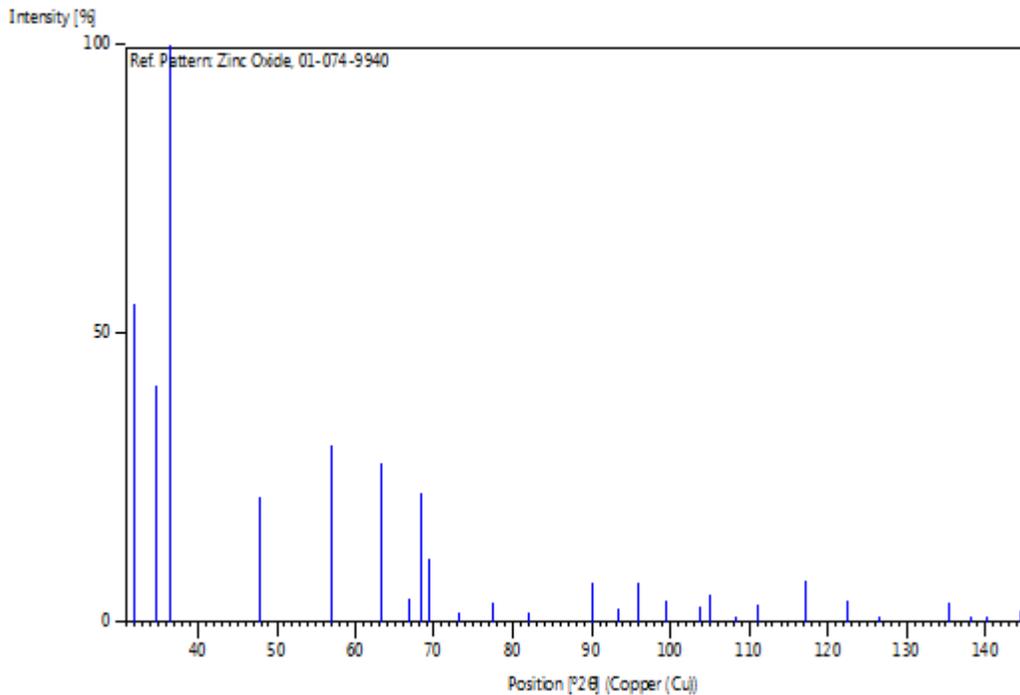
Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Structure: Albertsson, J., Abrahams, S.C., Kvick, A., Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci., 45, 34, (1989)

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.82740	31.619	56.6
2	0	0	2	2.60969	34.335	41.0
3	1	0	1	2.48606	36.100	100.0
4	1	0	2	1.91768	47.367	20.8

5	1	1	0	1.63240	56.313	28.8
6	1	0	3	1.48175	62.645	23.6
7	2	0	0	1.41370	66.033	3.6
8	1	1	2	1.38395	67.641	19.7
9	2	0	1	1.36453	68.737	9.7
10	0	0	4	1.30485	72.362	1.5
11	2	0	2	1.24303	76.588	2.9
12	1	0	4	1.18477	81.108	1.4
13	2	0	3	1.09716	89.189	5.2
14	2	1	0	1.06866	92.243	1.7
15	2	1	1	1.04694	94.743	5.3
16	1	1	4	1.01924	98.183	2.7
17	2	1	2	0.98895	102.321	1.9
18	1	0	5	0.97927	103.739	3.2
19	2	0	4	0.95884	106.905	0.5
20	3	0	0	0.94247	109.635	2.0
21	2	1	3	0.91059	115.543	4.6
22	3	0	2	0.88643	120.683	2.5
23	0	0	6	0.86990	124.627	0.3
24	2	0	5	0.83975	133.066	1.8
25	1	0	6	0.83144	135.782	0.4
26	2	1	4	0.82677	137.403	0.6
27	2	2	0	0.81620	141.387	1.3



**Figura A.13:** Patrón de referencia para el indexado de las nanovarillas de ZnO crecidas sobre las capas ZnO27, ZnO28 y ZnO29.

**Name and formula**

Reference code: 01-074-9940

Compound name: Zinc Oxide

Common name: Zincite

Empirical formula: OZn

Chemical formula: ZnO

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63mc

Space group number: 186

a (Å): 3.2342

b (Å): 3.2342

c (Å): 5.1772

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 46.90

269

Z: 2.00

RIR: 5.42

**Status, subfiles and quality**

Status: Diffraction data collected at non ambient pressure

Alternate Pattern

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic

Common Phase

Forensic

ICSD Pattern

Inorganic

Mineral

Pharmaceutical

Quality: Star (S)

**Comments**

ANX: AX  
ICSD collection code: 154487  
Creation Date: 01/09/2008  
Modification Date: 01/09/2011  
Cross-References: ICSD:154487  
ANX: AX  
Analysis: O1 Zn1  
Formula from original source: Zn O  
ICSD Collection Code: 154487  
Pressure of Datacollection: 2230 MPa  
Wyckoff Sequence: b2(P63MC)  
Unit Cell Data Source: Single Crystal.

**References**

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++  
Structure: Sowa, H., Ahsbahs, H., J. Appl. Crystallogr., 39, 169, (2006)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2.80090	31.926	55.3
2	0	0	2	2.58860	34.624	41.1
3	1	0	1	2.46349	36.442	100.0
4	1	0	2	1.90104	47.807	21.7
5	1	1	0	1.61710	56.894	30.8
6	1	0	3	1.46924	63.240	27.5

7	2	0	0	1.40045	66.739	4.1
8	1	1	2	1.37148	68.341	22.4
9	2	0	1	1.35186	69.474	10.9
10	0	0	4	1.29430	73.046	1.8
11	2	0	2	1.23174	77.419	3.4
12	1	0	4	1.17492	81.933	1.7
13	2	0	3	1.08744	90.203	6.9
14	2	1	0	1.05864	93.376	2.3
15	2	1	1	1.03718	95.921	6.9
16	1	1	4	1.01049	99.335	3.7
17	2	1	2	0.97987	103.650	2.6
18	1	0	5	0.97120	104.960	4.8
19	2	0	4	0.95052	108.269	0.8
20	3	0	0	0.93363	111.188	2.9
21	2	1	3	0.90238	117.217	7.2
22	3	0	2	0.87826	122.584	3.8
23	0	0	6	0.86287	126.434	0.6
24	2	0	5	0.83258	135.394	3.3
25	1	0	6	0.82462	138.174	0.8
26	2	1	4	0.81945	140.111	1.1
27	2	2	0	0.80855	144.611	2.1

**Referencias Bibliográficas**

Carra, P. Thole, B.T. Altarelli, M. and X. Wang **(1993)** X-ray circular dichroism and local magnetic fields, *Phys. Rev. Lett.*, 70, 694. (ver capítulo 23 por A. Rogalev en este volumen).

Cullity, B. D. **(1956)** Elements of X-Ray Diffraction. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley.

Ghaffari, M.; Huang, H.; Tan, O. K.; Shannon, M. **(2012)** Band gap measurement of SrFeO<sub>3-δ</sub> by ultraviolet photoelectron spectroscopy and photovoltage method. *CrystEngComm*, 14, 7487-7492.

González, R.; R. Pareja y C. Ballesteros, **(1991)**, "Microscopía Electrónica", EUDEMA, S.A. (Ediciones de la Universidad Complutense, S. A.), Fortuny, 53. 28010 Madrid, ISBN: 84-7754-075-6.

Goulon, J. Goulon-Ginet, C. Rogalev, A. V. Gotte *et al.* **(1998)** X-ray natural circular dichroism in a uniaxial gyrotropic single crystal of LiIO<sub>3</sub>, *J. Chem. Phys.*, 108, 6394.

Gutiérrez, A.; J. A. Martín-Gago; S. Ferrer, **(2004)**. "La luz sincrotrón: una herramienta extraordinaria para la ciencia", Artículos en: *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, 12.

Herklotz, F. **(2011)**, "Hydrogen-related defects in ZnO and TiO<sub>2</sub>", *Dissertation Zur Erlangung des akademischen Grades Doctor rerum naturalium*, Institut für Angewandte Physik Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften Technische Universität Dresden.

John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data" **(1992)** Ed. by Jill Chastain, *Perkin-Elmer Corporation* Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota 55344 United States of America.

Juncal, L. C., **(2014)**. "Preparación, caracterización y estudio de las propiedades de compuestos xantatos y xantógenos con potenciales aplicaciones farmacológicas", *Tesis para optar al grado*

de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, Área Química del Departamento de Química, de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

Kang, Kyung W.; Echarri, Juan M.; Llorente, Carlos L. **(2013)**. "Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del LIMF - Facultad de Ingeniería - UNLP", en Segundas Jornadas de Investigación y Transferencia, pp. 660-665. La Plata: Universidad Nacional de La Plata.

Kittel, C., **(1986)** Introduction to Solid State Physics. *New York: John Wiley & Sons, Inc.*, 6th ed.

Kuzmany, H., **(1998)** Solid State Spectroscopy - An Introduction. *Springer-Verlag*, Berlin.

Lamberti, C. van Bokhoven J. A. **(2016b)** X-ray absorption and xray emission spectroscopy: theory and applications, *John Wiley & Sons, Ltd*, chap Theory of X-Ray Absorption Near Edge Structure, Yves Joly, and Stéphane Grenier.

Lamberti, C., and van Bokhoven, J. A., **(2016a)** X-ray absorption and xray emission spectroscopy: theory and applications, *John Wiley & Sons, Ltd*, En: chap X-ray absorption and emission spectroscopy for catalysis.

Lekgoathi, M. D., Kock L. D. **(2016)** Effect of short- and long-range order on crystal structure interpretation: Raman and powder X-ray diffraction of  $\text{LiPF}_6$ . *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*; 153:651-654. doi: 10.1016/j.saa.2015.09.025.

Light scattering in solids I. **(1983)** En: M. Cardona, editor, Topics in Applied Physics volume 8. Springer-Verlag, Berlin.

NOBARI, A., & HALALI, M. (2006). An investigation on the calcination kinetics of zinc carbonate hydroxide and Calsimin zinc carbonate concentrate. *Chemical Engineering Journal*, 121(2-3), 79–84. doi:10.1016/j.cej.2006.05.008

Poumellec, B. Cortes, R. Tourillon, G. and J. Berthon **(1991)** Angular dependence of the Ti K edge in rutile  $\text{TiO}_2$ , *Phys. Stat. Sol. (B)*, 64, 319.

Sangiorgi, N.; Aversa, L.; Tatti, R.; Verucchi, R.; Sanson, A. **(2017)** Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Opt.*

*Mater.*, 64, 18-25. López, R.; Gómez, R. **(2012)** Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 61, 1-7.

Soldatov, A. V. **(2008)** *J. Struct. Chem.* 49, Supplement, S102.

Stöhr, J. **(1996)** *NEXAFS Spectroscopy*. Springer.

Stöhr, J. Scholl, A. T.J. Regan *et al.* **(1999)** Images of the antiferromagnetic structure of a NiO(100) surface by means of x-ray magnetic linear dichroism spectromicroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 1862.

Thole, B.T. van der Laan, G. and G.A. Sawatzky **(1985)** Strong magnetic dichroism predicted in the M45 x-ray absorption spectra of magnetic rare-earth materials, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2086.

Topics in applied physics. En: M. Cardona, and G. Güntherodt, editors, Light scattering in solids II volume 50. Springer-Verlag, Berlin (1982).

Vitalij K. Pecharsky and Peter Y. Zavalij, **(2009)** Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Second edition, *Springer Science+Business Media, LLC*. doi: 10.1007/978-0-387-09579-0

Watts, John F, and John Wolstenholme, **(2003)** "An introduction to surface analysis by XPS and AES", *John Wiley & Sons Ltd*, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England.

Wiedemann, H. **(2002)**. "Synchrotron Radiation" *Springer Verlag*.