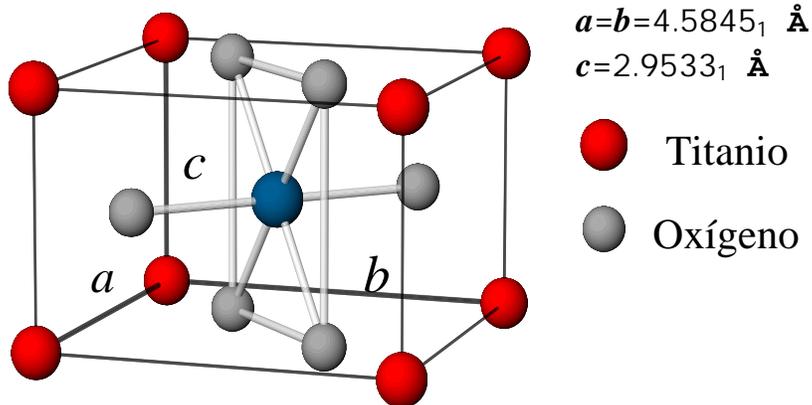


## CAPÍTULO 4

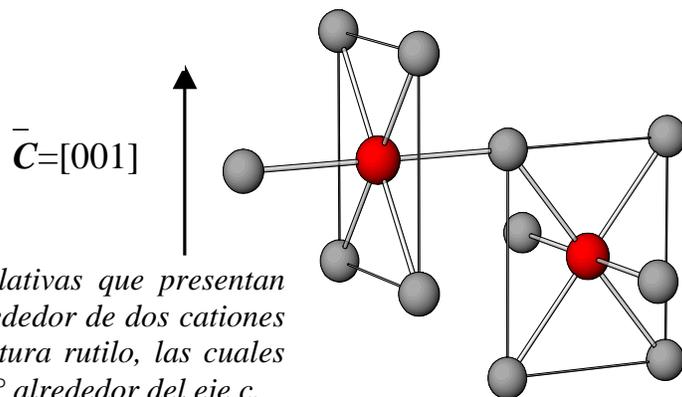
### SEMICONDUCTOR ESTUDIADO Y MEDIDAS PAC

#### 4-1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  es un óxido que posee dos fases, rutilo y anatasa. El sistema bajo estudio en este trabajo es el óxido con estructura rutilo, la cual posee un solo sitio de catión coordinado con seis oxígenos primeros vecinos. Estos seis oxígenos forman un octaedro distorsionado alrededor del catión  $\text{Ti}^{4+}$ , donde el plano de la base está formado por cuatro oxígenos que se encuentran a la misma distancia del catión, y los vértices por los otros dos, situados ambos a una misma distancia mayor que la anterior. En la figura 4.1 se muestra la celda unidad y la coordinación del catión con sus primeros vecinos. Si bien existe un único sitio para los cationes, el octaedro formado por los seis oxígenos primeros vecinos presenta dos posibles orientaciones en la red, las cuales difieren en una rotación de  $90^\circ$  alrededor del



*Figura 4.1: Celda unidad del  $\text{TiO}_2$  con la estructura rutilo, mostrando la coordinación de los titanios con sus seis oxígenos primeros vecinos.*



*Figura 4.2: Orientaciones relativas que presentan los octaedros de oxígenos alrededor de dos cationes primeros vecinos en la estructura rutilo, las cuales difieren en una rotación de  $90^\circ$  alrededor del eje  $c$ .*

eje  $c$ , como lo muestra la figura 4.2.

La celda unidad de este óxido es tetragonal y posee dos moléculas (seis átomos), en donde los átomos metálicos se encuentran en posiciones  $2a$   $(0, 0, 0)$  y  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , y los aniones (oxígenos) en posiciones  $4f \pm(u, u, 0)$  y  $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$ , con  $u = 304937$ . [Hill, 1987]. Los parámetros de red son  $a = b = 4.5845_1 \text{ \AA}$ ;  $c = 2.9533_1 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [Hill, 1987].

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de ancho gap, el cual en el estado monocristalino es de color blanco transparente. El valor experimental de la energía de gap es de 3.0 eV, [Pascual, 1978], mientras que cálculos LAPW predicen un valor de 1.5 eV [Sorantin,

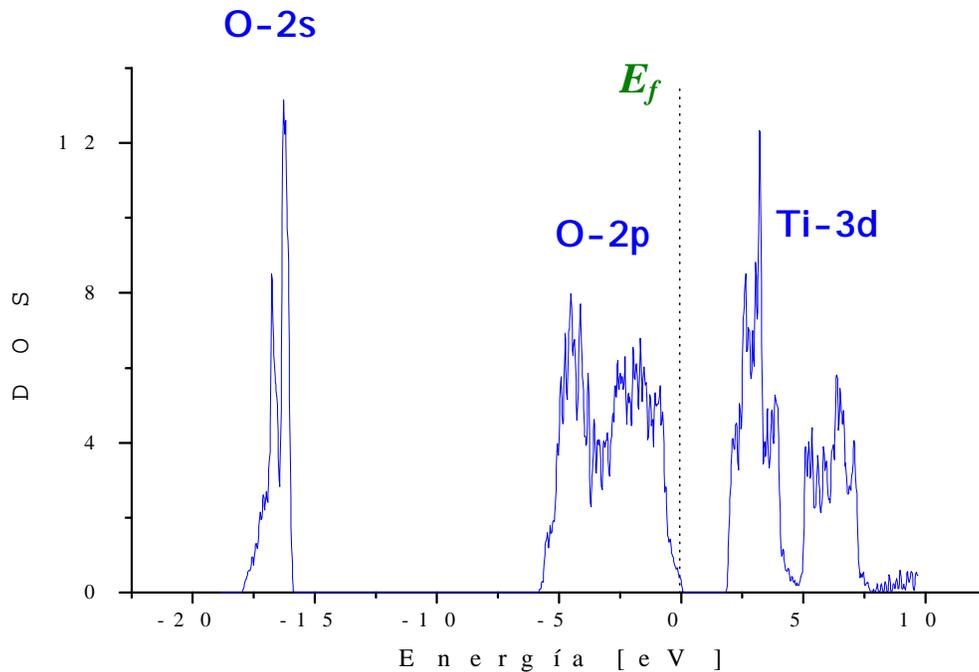


Figura 4.3: Diagrama de la densidad de estados del  $\text{TiO}_2$  puro [Errico, 2003]

1991], y cálculos FP-LAPW predicen un valor de 1.8 eV en la aproximación LDA. Si bien puede verse que los cálculos con el método FP-LAPW predice mejor el valor de la energía de gap que el LAPW, resulta igualmente pobre, tanto para la aproximación LDA como para la GGE. La figura 4.3 muestra un esquema de la densidad de estados (DOS), donde puede verse que la banda  $p$  de los oxígenos está llena, mientras que la banda  $d$  de los titanios está

vacía. Puede verse también en la figura que donde comienza la banda 3d del Ti, hay una gran densidad de estados en un intervalo muy pequeño de energía.

#### 4-2. SONDA PAC UTILIZADA: $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$

Para que un nucleido radiactivo sea considerado una buena sonda PAC deberá satisfacer lo siguiente:

- Los parámetros nucleares de la sonda deben ser bien conocidos.
- Adecuada anisotropía de la cascada  $\gamma_1 - \gamma_2$  utilizada.
- Las energías de los rayos  $\gamma$  deben ser lo suficientemente elevada como para evitar la absorción de los mismos en el material a medir.
- La diferencia entre las energías de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  debe ser mayor que la resolución en energía de los detectores.
- El momento cuadrupolar  $Q$  del estado intermedio  $I$  debe ser grande como para que la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q \approx QV_{zz}$  sea observable en el rango de tiempos dado por la vida media de dicho estado  $I$ .
- La vida media  $\lambda$  del estado intermedio  $I$  debe ser grande ( $\lambda > T = 2\pi/\omega_Q$ ), lo que permite determinar las frecuencias cuadrupolares con precisión.

Las frecuencias cuadrupolares que pueden medirse experimentalmente están limitadas por  $\lambda$  y por la resolución temporal del equipo ( $\tau_{res}$ ). El límite superior de frecuencias que podrán medirse será  $\omega_{max} < 2\pi/2\tau_{res}$ . El límite inferior se relaciona con  $\lambda$ , y si aceptamos que estadísticamente podemos medir del orden de 5 vidas medias, tenemos  $\omega_{min} > 2\pi/5\lambda$ .

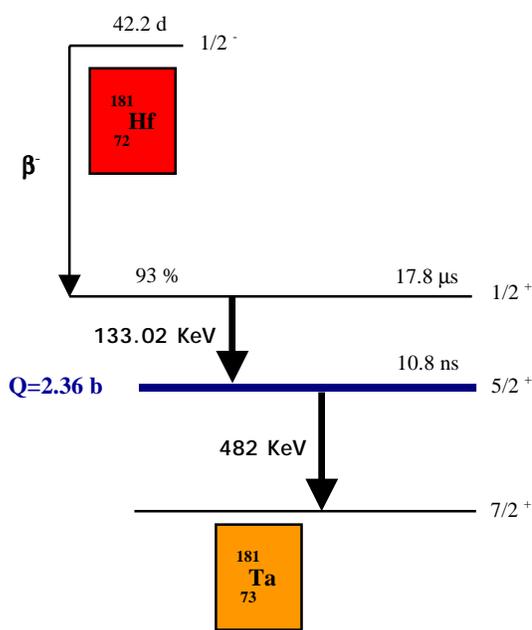


Figura 4.4: Esquema simplificado del decaimiento del  $^{181}\text{Hf}$

La sonda utilizada  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  es una de las dos más empleadas en experimentos PAC, junto con la sonda  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ . En la figura 4.4 mostramos el esquema de decaimiento del nucleido  $^{181}\text{Hf}$ , y en la tabla 4.1 los parámetros nucleares que caracterizan a la sonda.

Isótopo padre	Vida media	Modo de decaimiento	Isótopo hijo	Energía $\gamma$ - $\gamma$ [keV]	$I$	$Q$ [b]	$\lambda$ [ns]	$-A_{22}$	$-A_{24}$	$-A_{42}$	$-A_{44}$
$^{181}\text{Hf}$	42.2 d	$\beta^-$	$^{181}\text{Ta}$	133-482	5/2	2.36 <sub>5</sub>	10.8	0.295 <sub>4</sub>	0.061	0.340	0.069 <sub>8</sub>

Tabla 4.1: Parámetros nucleares de la sonda  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  [Lederer, 1978].  $Q$  fue obtenida de [Butz, 1983], y  $A_{ij}$  de [Wrede, 1986].

### 4-3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA: MONOCRISTAL DE $\text{TiO}_2$ DOPADO CON $^{181}\text{Ta}$

La preparación de la muestra consiste en que la sonda PAC reemplace sustitucionalmente al catión en la red del óxido. Para realizar esto existen diferentes procedimientos, pero el utilizado en este caso fue el método de implantación iónica, en la cual la sonda fue introducida por la implantación de iones  $^{181}\text{Hf}^+$  mediante el empleo del

acelerador lineal del Institut für Strahlen-und Kernphysik (ISKP) de Bonn, Alemania, como puede verse esquemáticamente en la figura 4.5.

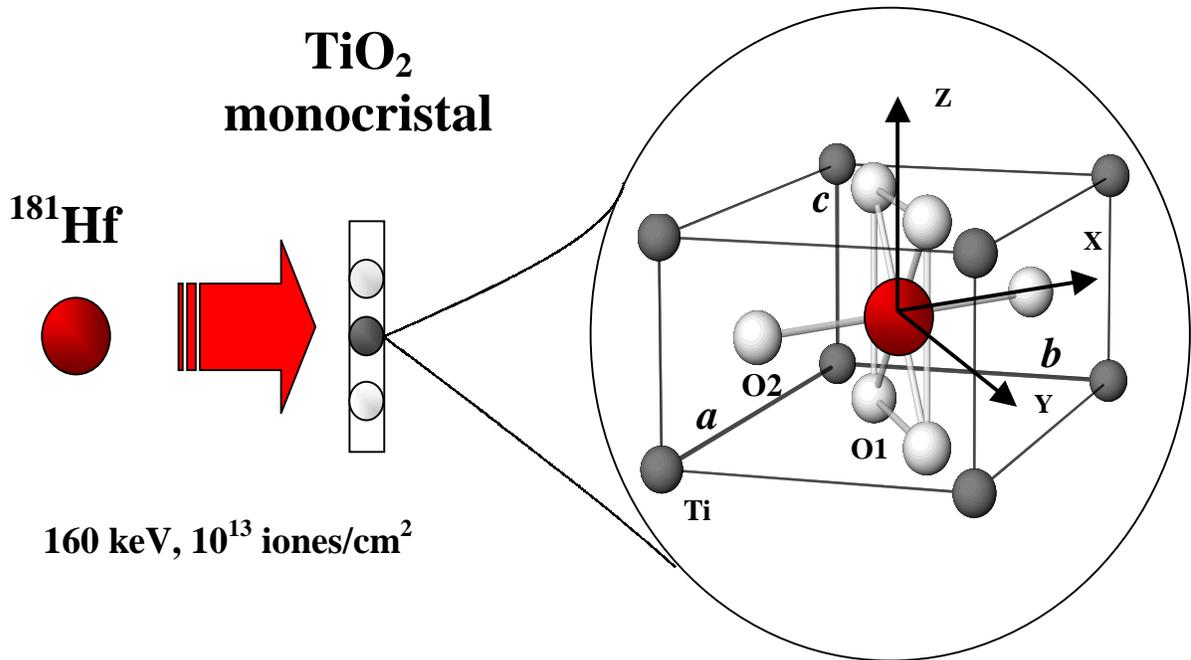


Figura 4.5: Esquema de la implantación de la muestra por el método de implantación iónica. La energía de implantación fue de 160 KeV, y las dosis de  $10^{13}$  iones /  $\text{cm}^2$ . En la figura también se muestra el sistema de ejes principales, al que haremos referencia en el resto del trabajo.

La actividad fue depositada en forma de cloruros en la fuente de iones, donde éstos se generan por evaporación térmica de la solución y son posteriormente acelerados e implantados en la muestra blanco.

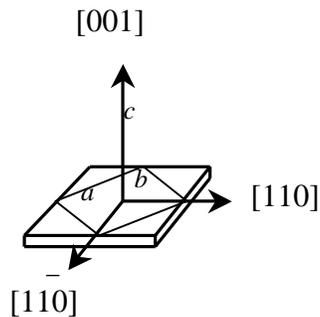


Figura 4.6: Orientación de la muestra. El eje  $[001]$  es perpendicular al plano del monocristal mientras que los ejes  $[110]$  y  $[1-10]$  se encuentran contenidos en éste.

Las sondas fueron implantadas a una energía de 160 keV y una dosis total de  $10^{13}$  iones/ $\text{cm}^2$ , en un monocristal de  $\text{TiO}_2$  de 5mm de ancho, 5 mm de largo y 0.5 mm de espesor. La actividad inicial de la muestra era de  $5 \mu\text{Ci}$ .

La orientación de los ejes cristalográficos  $a$ ,  $b$  y  $c$ , respecto al monocristal fue determinada por Difracción de Laue en el Centre d'Etudes de

Chimie Métallurgie (CECM) de Vitry, Francia. Dicha orientación se muestra en la figura 4.6 en la cual se ve que el eje  $[001]$  es perpendicular al plano del monocristal, mientras que los ejes  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$  se encuentran en dicho plano. Mediante el mismo método se determinó que rotados  $1.55^\circ$  alrededor del eje  $c$ . Mediante el mismo método también se determinó que el eje  $c$  se encontraba inclinado aproximadamente  $1^\circ$ .

Previo a la realización de las medidas PAC se realizó un tratamiento térmico sobre la muestrad de  $800^\circ\text{C}$  durante 6 horas, logrando un 100% de sondas en sitios sustitucionales de catión libres de defectos, como quedará demostrado en el Capítulo 5.

#### 4-4. MEDIDAS PAC

Las medidas PAC fueron realizadas para dos configuraciones de la muestra, las cuales consistieron en colocar a la muestra en forma “acostada” y en forma “parada”. En la primera configuración la muestra fue ubicada de forma tal que el eje  $[001]$  quedase perpendicular al plano formado por los detectores, mientras que en la segunda el eje  $[001]$  y el  $[110]$  se encontraban en dicho plano. En ambos posicionamientos se tomaron medidas rotando la muestra de forma tal que el ángulo  $\theta$  formado por el eje  $[110]$  y uno de

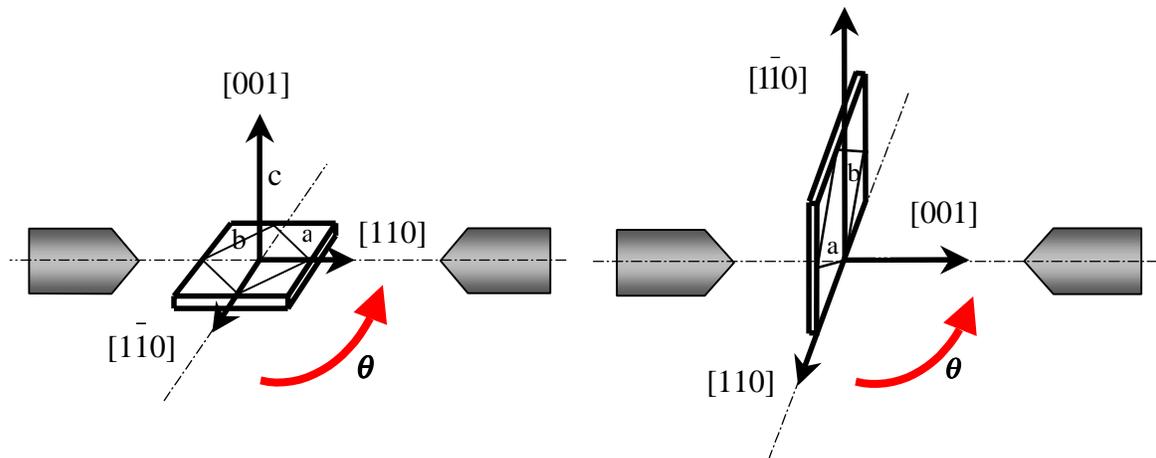
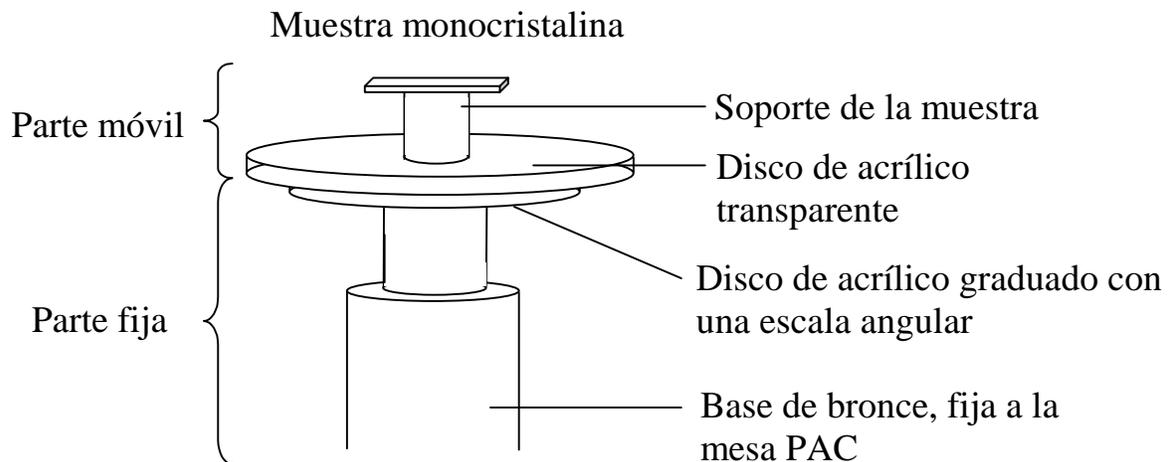


Figura 4.7: Configuraciones del monocristal en las que se realizaron las medidas PAC. En la posición “acostada” (izquierda) el eje  $[001]$  se encuentra perpendicular al plano de los detectores, mientras que en la posición “parada” (derecha) los ejes  $[001]$  y  $[110]$  se encuentran en dicho plano.  $\theta$  se mide desde la posición del eje  $[110]$  (o equivalentemente del  $[1\bar{1}0]$ ) en coincidencia con un detector.

los detectores fuera de  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $45^\circ$ , tal como lo muestra la figura 4.7.

Tanto para el caso de la muestra “acostada” como para el de la muestra “parada” las medidas en función de  $\theta$  se tomaron a temperatura ambiente (TA). Además para el caso de la muestra “acostada” y  $\theta = 45^\circ$  se tomaron medidas a temperaturas de 573 K, 873K, 1073 K y 1273 K, en forma reversible.

Para realizar las medidas a temperatura ambiente, la muestra fue colocada en la mesa PAC pegándola sobre un portamuestras, construido especialmente en acrílico transparente, el cual constaba de una parte fija a la mesa y otra móvil (sobre la cual se colocó la muestra), graduada con una escala angular, para así poder rotar la muestra a las posiciones de interés. La figura 4.8 muestra un esquema del portamuestras utilizado. Para las medidas a altas temperaturas el portamuestras fue reemplazado por un eléctrico, cilíndrico horno de 3 cm de radio y 8.5 cm de alto. Las pequeñas dimensiones del horno y el buen aislamiento que posee permite ubicar los detectores a 2,5 cm del centro de la muestra. El rango de temperaturas en las que trabaja el horno es de TA-1523 K.



*Figura 4.8: Esquema del soporte utilizado. El movimiento de la muestra se logra rotando el disco de acrílico transparente, que solidario al soporte de la muestra constituyen la parte móvil del dispositivo.*