

Capítulo N°4

Oxido estudiado y medidas PAC

4-1 Propiedades estructurales y electrónicas del α -Al₂O₃

El óxido Al₂O₃ conocido como alumina resulta ser un material extremadamente importante por sus propiedades estructurales y electrónicas, posee una gran dureza, alta estabilidad térmica, es químicamente inerte y se lo utiliza como soporte de catalizadores, ampliamente utilizada en el campo óptico entre otras aplicaciones. Dicho óxido existe en varias formas polimórficas, cada una de ella resulta estable en un determinado rango de temperaturas. La fase más estable, α -Al₂O₃, es la corundum (zafiro), se simboliza con α -Al₂O₃ de aquí que el grupo de óxidos binarios que el α -Al₂O₃ integra lleve su nombre. Esta fase permanece estable a temperaturas superiores a los 1100°C. Existen cuatro fases cristalográficas de la alumina, denotadas como fases γ , α , δ y θ , usualmente se forman antes que la corundum. La secuencia de la transformación de fase es $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ con el incremento de la temperatura.

Ahora, describiremos en detalle la estructura de la fase corundum de la Alumina. Dicha estructura posee un solo sitio equivalente de catión (Al) con seis átomos oxígeno primeros vecinos, con coordinación es axialmente simétrica respecto del eje c [001].

La celda primitiva es hexagonal ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ y $a = b \neq c$) y contiene 6 moléculas de dicho óxido, esto es 12 átomos de aluminio y 18 átomos de oxígeno, el grupo espacial es D_{3d}. Las posiciones espaciales de los 30 átomos son:

$$\text{Al}^{+3}: \pm(0, 0, u'); \pm(0, 0, u' + 1/2); rh$$

$$\text{O}^{-2}: \pm(v, 0, 1/4); \pm(0, v, 1/4); \pm(-v, -v, 1/4); rh$$

Cada terna del tipo (m_1, m_2, m_3) expresa las coordenadas del átomo en cuestión en fracciones de los parámetros de red. De este modo, la coordenada del átomo de la terna ejemplificada será: $\vec{r} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}$, rh (rhombohedral) significa que a cada terna

hay que sumarle $(1/3, 2/3, 2/3)$ y $(2/3, 1/3, 1/3)$ y así se obtienen las 30 ternas de los átomos de la celda primitiva.

Los parámetros de red para el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ son [Izumi, 1987]:

$$a = b = 4.75999_3 \text{ \AA}; c = 12.99481_7$$

$$u' = 0.35219_1; v = 0.30633_5$$

Cálculos de los parámetros hiperfinos en el sitio sustitucional de catión del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el modelo PCM dan $\eta = 0$ y la dirección de la componente V_{33} paralelo al eje [001]. Esto era de esperar debido a que la estructura corundum tiene simetría axial en los sitios de catión respecto de [001]. Además, dicha simetría permanece inalterada en los sitios intersticiales. Es de esperar que una vez alojada la sonda en sitios sustitucionales de catión, los parámetros hiperfinos ajustados no se desvíen demasiado de estas predicciones.

4-2 Sonda PAC utilizada: $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$

Para poder utilizar un nucleido radiactivo como sonda PAC efectiva deberá satisfacer:

- 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 γ deben ser lo suficientemente elevada como para evitar la absorción de los mismos en el material a medir.
- La diferencia entre las energías de γ_1 y γ_2 debe ser mayor que la resolución en energía de los detectores para poder discriminarlas.
- 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 un rango de tiempos similar a la vida media de dicho estado I .
- La vida media λ del estado intermedio I debe ser lo suficientemente grande ($\lambda > T = 2\pi/\omega_Q$), como para permitir determinar las frecuencias cuadrupolares con precisión.

Las frecuencias cuadrupolares que pueden medirse experimentalmente están limitadas por λ y por la resolución temporal del equipo (τ_{res}). El límite superior de frecuencias que podrán medirse será $\omega_{max} < 2\pi/2\tau_{res}$, frecuencias mayores no son capaces de ser resueltas por el equipo experimental, o lo que es lo mismo, periodos de tiempo de interacción menores que el tiempo de resolución del equipo son inconcebibles. El límite inferior se relaciona con λ y si aceptamos que estadísticamente podemos medir del orden de cinco vidas medias, tenemos $\omega_{min} > 2\pi/5\lambda$, este límite semiclassicalmente significa que periodos de precesión del espín nuclear alrededor del eje de cuantificación mayores que cinco vidas medias no pueden ser determinados debido a que es un proceso muy lento respecto de la vida media λ .

La sonda utilizada $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ es una de las dos mas empleadas en experimentos PAC, junto con la sonda $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$. En la Figura 4.2 esquematizamos simplifcadamente el decaimiento del nucleido ^{181}Hf , y en la Tabla 4.1 mostramos los parámetros nucleares que caracterizan a la sonda.

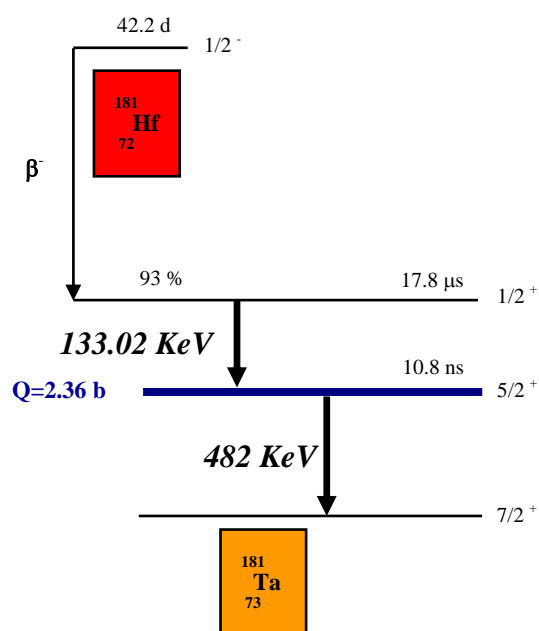


Figura 4.1: Esquema simplificado del decaimiento del ^{181}Hf

Isótopo padre	Vida media	Modo de decaimiento	Isótopo hijo	Energía γ_1 - γ_2 [keV]	I	Q [b]	λ [ns]	$-A_{22}$	$-A_{24}$	$-A_{42}$	$-A_{44}$
^{181}Hf	42.2 d	β^-	^{181}Ta	133-482	5/2	2.36 ₅	10.8	0.295 ₄	0.061	0.340	0.069 ₈

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 del monocristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado con ^{181}Ta

La preparación de la muestra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para poder determinar el GCE en sitios sustitucionales a partir de la técnica PAC consiste en sustituir al catión por el átomo sonda en sitios atómicos de la red cristalina. Dicho reemplazo se puede hacer siguiendo varios métodos. Primero distinguimos dos formas diferentes de dopar la muestra: (I) la sonda se produce o introduce en el óxido que se desea estudiar ya constituido; (II) la sonda es introducida durante la preparación del óxido.

Si la sonda forma parte del óxido, las dos técnicas de preparación son viables como por ejemplo: $\text{In}_2\text{O}_3:^{111}\text{In}$, $\text{CdO}:^{111\text{m}}\text{Cd}$. En cambio, en las preparaciones del tipo (I) están presentes las complicaciones debidas al reemplazo sustitucional del isótopo padre en el sitio de catión como así también los “after-effects” electrónicos (rupturas de ligaduras, reorganización de capas atómicas) que pueden tener lugar durante la medida PAC.

Para las muestras preparadas por el método (I), la sonda puede ser introducida por difusión, por implantación, por activación neutrónica o a través de una reacción nuclear en el óxido a partir de una implantación por retroceso.

En nuestro trabajo la sonda se introdujo por implantación, esto consiste en implantar la muestra con átomos radiactivos utilizando un acelerador lineal. La actividad se deposita en forma de cloruros comerciales en la fuente de iones del acelerador. Luego se generan los iones por evaporación térmica de la solución y posteriormente son acelerados en forma primaria, estos equipos poseen separadores de masa antes de la etapa de la aceleración final permitiendo implantar solo el átomo deseado. Generalmente se trabaja con el mismo tipo de isótopo radiactivo.

La muestra, un monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$, el eje c del cristal es perpendicular a la muestra, mientras que se desconocen las orientaciones de \vec{a} y \vec{b} . El

monocristal fue implantado con iones ^{181}Hf en el acelerador lineal del Helmholtz Institut für Strahlen-und Kemphysiz (ISKP) de Bonn, Alemania. La energía de implantación fue de 160 keV con una dosis total de 10^{13} iones/cm² dando una actividad inicial de 5 μ Ci. Esto se esquematiza en la Figura 4.2.

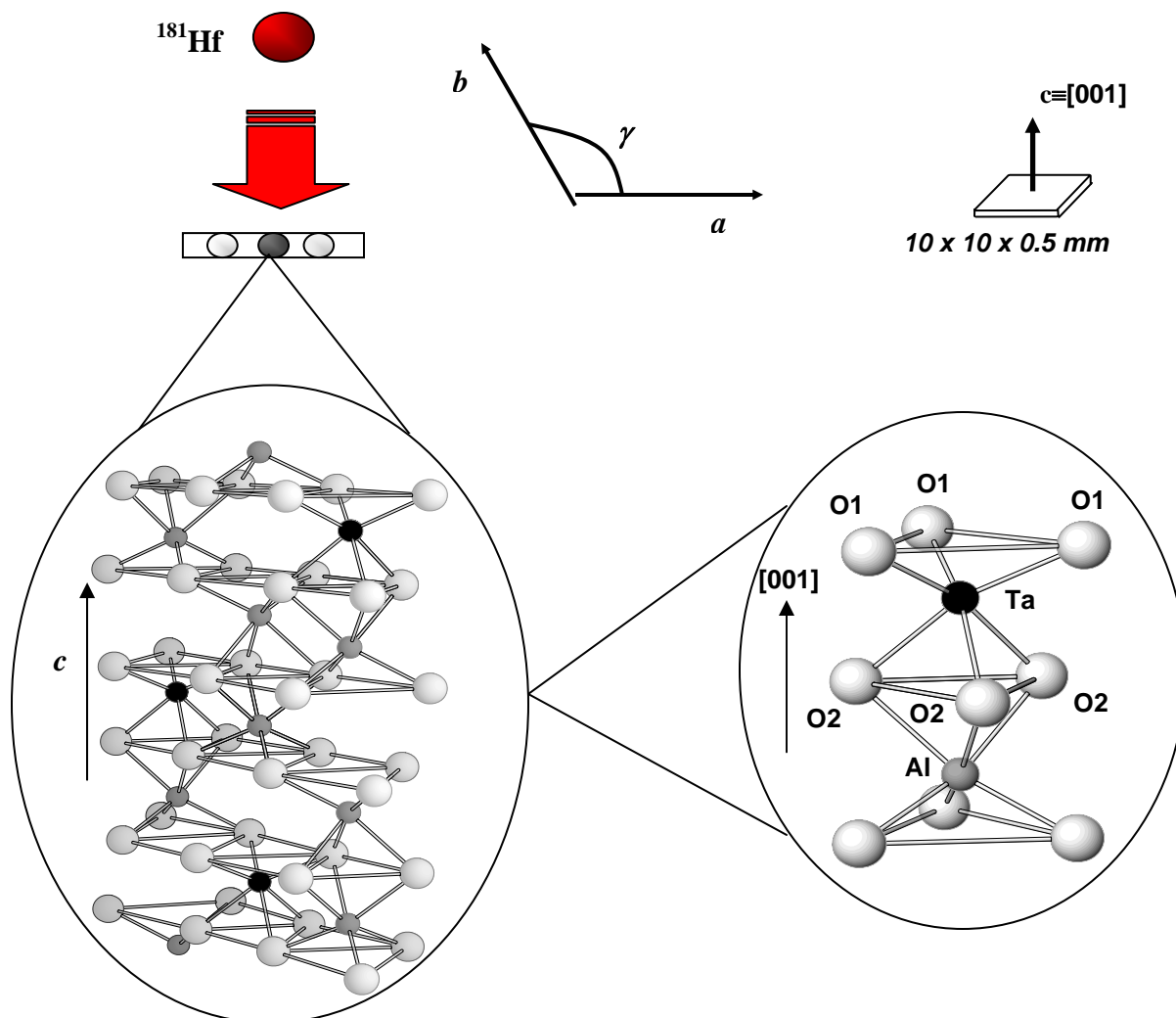


Figura 4.2: Esquema de la implantación (iónica) de la muestra. $E = 160$ keV, $I = 10^{13}$ iones/cm². Se muestra la celda utilizada en el cálculo FP-LAPW, el sitio de catión que ocupa el Ta en dicho cálculo y un esquema de la forma macroscópica del cristal.

4-4 Medición de la muestra en el espectrómetro PAC

Se realizaron dos experimentos PAC, en el primero, se sometió la muestra a dos tratamientos térmicos, uno a 800°C durante una hora, y el segundo tratamiento también de una hora a 900°C. En el segundo experimento, previamente a la medición de la muestra en nuestro espectrómetro PAC se realizaron tres tratamientos térmicos sobre el sólido, los tres de treinta minutos a 400°C, a 600°C y a 800°C, respectivamente.

En el primer experimento, después del primer tratamiento se midió la muestra acostada a $\alpha = 0$ y 45°; luego del segundo tratamiento, estando acostada en las posiciones $\alpha = 0, 10, 20, 30$ y 45°, y estando parada, en $\alpha = -10^\circ, -5^\circ, 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 42.5^\circ, 45^\circ$ y 47.5°.

En el segundo experimento, se tomaron medidas en dos configuraciones diferentes, primero con la muestra acostada y posteriormente parada. En ambas configuraciones se tomaron medidas para los ángulos $\alpha = 0, 10, 20, 30, 40$ y 45°, dicho ángulo se muestra en la Figura 4.3.

Para ambos experimentos, el eje \hat{c} del cristal (dirección [001]) es perpendicular al plano de los detectores en la configuración acostada, y paralelo a dicho plano en la configuración parada.

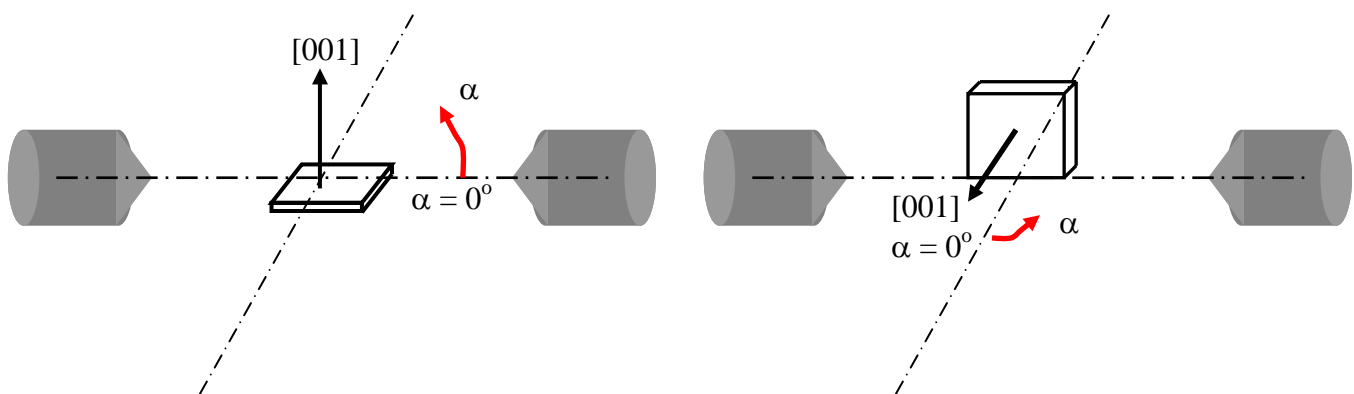


Figura 4.3: esquema de las dos configuraciones en las que se midió la muestra. Se identifica el ángulo de rotación de la muestra respecto del sistema de detectores α . La 1ª configuración tiene el eje [001] perpendicular al plano de los detectores y la 2ª tiene el [001] en dicho plano.

Para las dos configuraciones las medidas se tomaron a temperatura ambiente (TA).

Para la medición de los espectros PAC, la muestra se adhirió sobre un portamuestras, construido en acrílico transparente, consta de una parte fija y una móvil, este soporte se construyó ad-hoc con la finalidad de disminuir la incerteza en la medición del ángulo α (1°). En la Figura 4.4 mostramos un esquema del soporte del monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a partir del disco de acrílico se consigue rotar la muestra en las diferentes posiciones α en las que se midió la muestra.

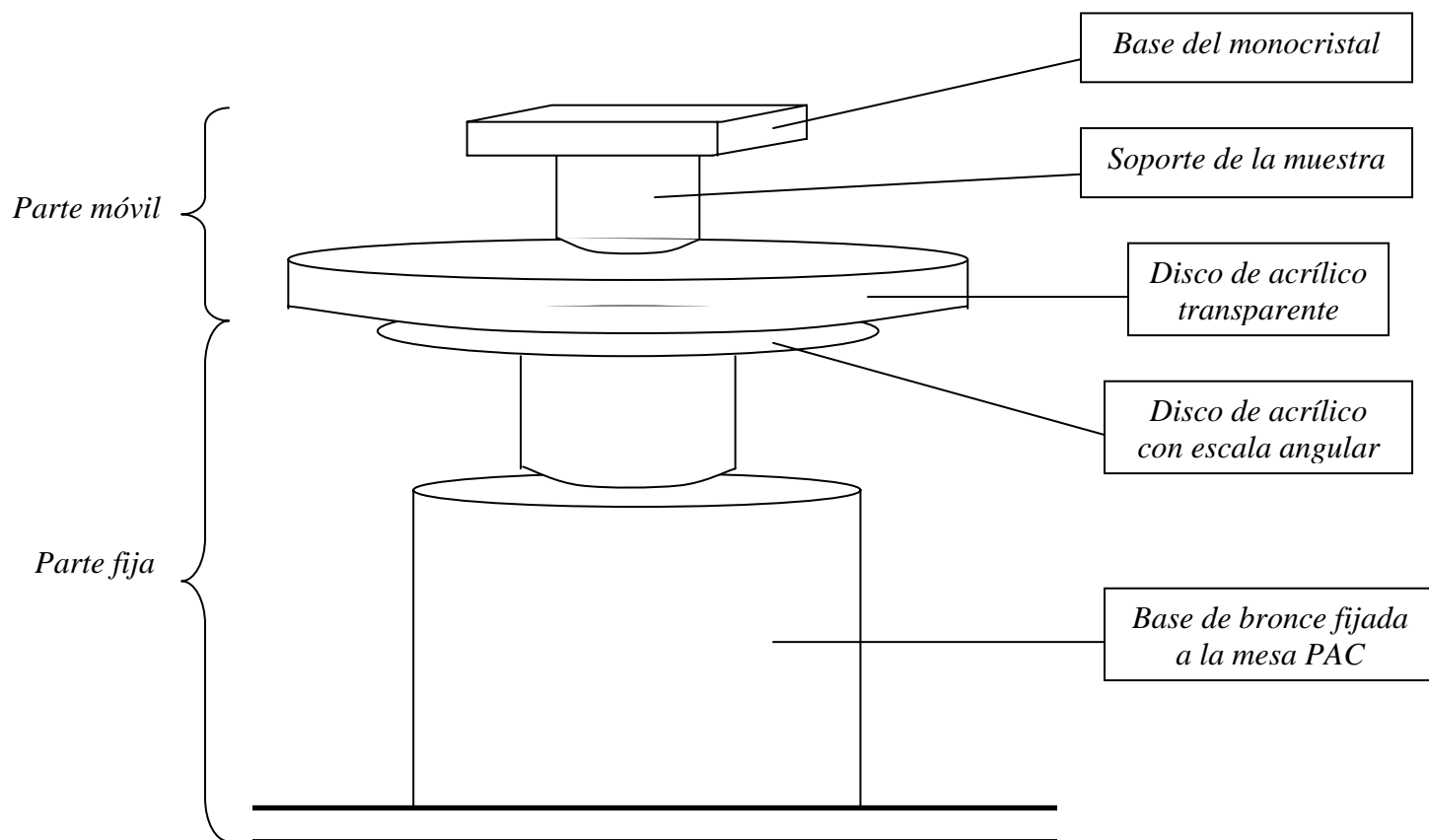


Figura 4.5: Esquema del soporte de la muestra utilizado durante la adquisición de datos. Las distintas posiciones angulares se consiguen rotando la parte móvil a partir del disco de acrílico transparente.