

Intercambio por Reacción en Fase Sólida de Impurezas Hf en Sitios de Catión del Semiconductor de Ancho Gap C-Tm₂O₃

G.N. Darriba¹, L.A. Errico² y M. Rentería^{3,*}

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, CC N° 67, 1900 La Plata, Argentina

e-mail: renteria@venus.fisica.unlp.edu.ar

En este trabajo estudiamos el intercambio de impurezas donoras Hf en sitios sustitucionales de catión del semiconductor de ancho gap C-Tm₂O₃. El proceso de dopaje se realizó por reacción en fase sólida, asistida por molido mecánico, de *m*-HfO₂ (activado por irradiación neutrónica) y de C-Tm₂O₃. Átomos ¹⁸¹Ta, obtenidos en el decaimiento β⁻ del ¹⁸¹Hf (indistinguible de los átomos de Hf inactivos desde el punto de vista del intercambio iónico), fueron utilizados como sondas en los experimentos de Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo realizados luego de cada etapa del proceso de dopaje. Las interacciones hiperfinas medidas en sitios ¹⁸¹Ta permitieron la caracterización del gradiente de campo eléctrico (GCE) en sitios representativos de la localización del Hf en cada etapa del proceso. La eficiencia y el carácter sustitucional del proceso de intercambio es discutido y demostrado a la luz de una sistemática establecida para GCEs en óxidos de tierras raras isoestructurales (*bixbitas*).

The ionic exchange of donor Hf impurities at substitutional cationic sites of the cubic (*bixbyite*) phase of the wide-gap semiconductor C-Tm₂O₃ was studied. The doping process was performed by ball-milling-assisted solid-state reaction of neutron-activated *m*-HfO₂ and C-Tm₂O₃. ¹⁸¹Ta atoms, obtained by β⁻-decay of the ¹⁸¹Hf-isotope, were used as probes in Time-Differential Perturbed-Angular-Correlation experiments carried out after each step of the doping process. The measured hyperfine interactions at ¹⁸¹Ta sites enabled the electric-field gradient (EFG) characterization at representative Hf sites of each step of the process. The efficiency and substitutional character of the exchange process is discussed and elucidated in the frame of an empirical EFG systematics established in isostructural rare-earth oxides (*bixbyites*).

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de impurezas metálicas en semiconductores es un problema de central importancia no sólo en ciencia básica. En efecto, la inclusión controlada de impurezas en materiales semiconductores y aisladores en sitios precisos de la red huésped reviste un alto interés tecnológico para la modificación de propiedades estructurales y electrónicas del material.

La determinación en el sitio de impureza del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) ($V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$, siendo V el potencial eléctrico), observable altamente sensible a la densidad de carga en su entorno nanoscópico, es una herramienta poderosa no sólo para monitorear la eficacia del proceso de dopaje sino también para estudiar *in situ* propiedades estructurales y electrónicas en el sitio de impureza¹.

En este trabajo estudiamos el intercambio de impurezas donoras Hf⁴⁺ en sitios sustitucionales de catión en la fase cúbica (*bixbita*) del sesquióxido de Tulio, C-Tm₂O₃, semiconductor de ancho gap (3.17 eV), por un método alternativo al de implantación iónica usualmente

utilizado por su alta eficiencia. El proceso de dopaje se realizó por reacción en fase sólida, asistida por molido mecánico, de HfO₂ (activado por irradiación neutrónica) y del C-Tm₂O₃, proceso demostrado exitoso recientemente² para otro óxido de tierra rara, C-Ho₂O₃, compuesto isoestructural con mayor parámetro de red que el presente.

La técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en el Tiempo (PAC)³ posibilita la caracterización del tensor GCE a través de la determinación de la interacción hiperfina entre el momento cuadrupolar nuclear de sondas adecuadas introducidas en el sitio de interés y el GCE en dicho sitio. El GCE en sitios precisos de la red cristalina está completamente caracterizado por la frecuencia cuadrupolar ω_Q (proporcional a V_{ZZ}) y por el parámetro de asimetría $\eta = (V_{XX} - V_{YY}) / V_{ZZ}$ ($|V_{ZZ}| > |V_{YY}| > |V_{XX}|$). Las interacciones hiperfinas medidas en sitios ¹⁸¹Ta (obtenidas en el decaimiento β⁻ del ¹⁸¹Hf) en experimentos PAC realizados en distintas etapas del proceso de intercambio permitieron la caracterización del GCE en sitios representativos de la localización del Hf en cada etapa del proceso.

¹ Estudiante de la Lic. en Física, FCE (UNLP).

² Becario del CONICET, Argentina.

³ Investigador del CONICET, Argentina

* Autor a quien dirigir la correspondencia

II. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL C-Tm₂O₃

El Tm₂O₃ cristaliza por debajo de 2500 K en la estructura *bixbita*⁴. En esta estructura los cationes forman una red cúbica centrada en las caras en la cual seis de los ocho sitios tetraédricos están ocupados por oxígenos. La celda unidad, grupo espacial $T_H^7 (Ia3)$, consiste en ocho de estos cubos, conteniendo 32 cationes y 48 oxígenos. La estructura se caracteriza por tener dos sitios cristalográficos inequivalentes para los cationes, "C" y "D", y uno para los oxígenos. La abundancia relativa de los sitios C y D en la red perfecta es 3:1, respectivamente. Ambos sitios poseen coordinación NN=6, mientras que los oxígenos poseen una coordinación NN=4. El sitio D es axialmente simétrico y puede ser descrito como un catión rodeado por seis oxígenos que ocupan los vértices de un cubo deformado, quedando libres dos vértices sobre una diagonal del cubo. El sitio C presenta una coordinación de oxígenos NN más irregular, dejando libre la diagonal de una de las caras del cubo, como muestra la Figura 1. El modelo de cargas puntuales (MCP)⁵, en el cual la red es representada por cargas puntuales con valores iguales a la valencia nominal de cationes y aniones, predice - utilizando las coordenadas cristalográficas⁶ del C-Tm₂O₃ - un parámetro de asimetría η de 0,49 para el sitio C y nulo para el sitio D. Así mismo, predice una relación del orden de 2 para el cociente ω_D (sitio D)/ ω_C (sitio C).

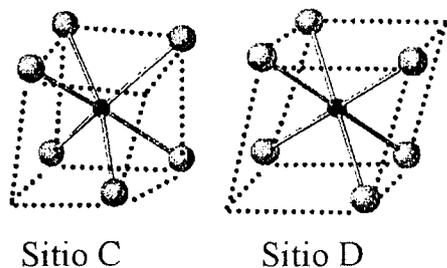


Figura 1: Coordinación de los cationes Tm (esfera negra) con los oxígenos primeros vecinos (esferas grises) en los sitios C y D en la estructura *bixbita* del C-Tm₂O₃.

III. EXPERIMENTAL

El dopaje del C-Tm₂O₃ con impurezas Hf se realizó mediante el intercambio por reacción en fase sólida entre *m*-HfO₂ activado por irradiación neutrónica y el óxido de tierra rara, asistido por molido mecánico utilizando un molino oscilatorio horizontal Restch MM2. Para este experimento se contó inicialmente con 5 mg de *m*-HfO₂ (Aldrich, 98% de pureza metálica) y 800 mg de C-Tm₂O₃ (Alfa Aesar, 99,99% de pureza metálica). El *m*-HfO₂ fue encapsulado en aire a presión atmosférica en un tubo de cuarzo y posteriormente irradiado con neutrones térmicos (con un flujo de 2×10^{13} neutrones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) en el reactor RA-3 de la CNEA (Argentina) para activar una baja proporción del isótopo natural ¹⁸⁰Hf (abundancia 35,1%)

y obtener sondas PAC ¹⁸¹Hf mediante la reacción nuclear ¹⁸⁰Hf(*n*, γ)¹⁸¹Hf. Las cantidades de polvos iniciales fueron elegidas de modo de obtener una concentración de impurezas Hf (activas e inactivas) del 1% atómico. Para determinar la eficacia del método de dopaje se prepararon cinco muestras, las cuales poseían tratamientos térmicos y de molido de distinta intensidad. La Muestra 1 consistió en la mezcla manual de polvos de Tm₂O₃ y *m*-HfO₂, sin tratamiento térmico ni de molido. Esta muestra fue tratada 30' a 1123 K más 1 h a 1273 K (Muestra 2). La Muestra 2 fue sometida a trabajo mecánico, en un recipiente cilíndrico de ágata de 10 cm³ de capacidad y con una bola de ágata (1,2 cm de diámetro), durante 3 h con una frecuencia de 40₂ Hz y una relación (peso del polvo)/(peso de la bola) (*P/B*) igual a 0,34 (Muestra 3). 400 mg de la Muestra 3 recibieron un tratamiento térmico prolongado de 16 h a 1273 K, 6,5 h a 1473 K, más 8 h a 1523 K (Muestra 4). Los restantes 400 mg fueron sometidos a 3 h adicionales de trabajo mecánico a una frecuencia de 40₂ Hz pero con una relación *P/B* = 0,17, seguido de un tratamiento térmico idéntico al realizado para obtener la Muestra 4 (Muestra 5).

En cada una de las muestras, inmediatamente después de su preparación, se realizaron medidas PAC a temperatura ambiente (RT). Estas se realizaron sobre la cascada $\gamma\gamma$ de 133-482 keV del ¹⁸¹Ta con un equipo convencional de 4 detectores de BaF₂ con lógica rápida-rápida y resolución temporal de 0,7 ns. Los 8 espectros de coincidencias $C_{ij}(t)$,⁷ que miden la probabilidad de detectar a un ángulo θ respecto de la dirección de emisión del primer cuanto de la cascada al segundo cuanto un tiempo *t* posterior a la emisión del primero, fueron combinados para obtener las curvas de precesión de espín o espectro $R(t)$:

$$R(t) = 2 \frac{(C_{13}(t)C_{24}(t))^{\frac{1}{2}} - (C_{14}(t)C_{23}(t))^{\frac{1}{2}}}{(C_{13}(t)C_{24}(t))^{\frac{1}{2}} + 2(C_{14}(t)C_{23}(t))^{\frac{1}{2}}} \approx A_{22}^{\text{exp}} G_{22}(t)$$

donde el factor de perturbación $G_{22}(t)$ contiene toda la información de la interacción hiperfina. Una descripción de la técnica PAC puede encontrarse en la Ref. 8 junto con una revisión de sus aplicaciones.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Figura 2 presentamos los espectros $R(t)$ de ¹⁸¹Ta medidos a RT, y sus correspondientes espectros Fourier, para las cinco muestras estudiadas. Las líneas continuas en los espectros $R(t)$ representan el mejor ajuste del factor de perturbación a los datos experimentales, y la de los espectros Fourier la transformada de dichos ajustes. Los 3 primeros espectros PAC son muy similares, aunque el tercero presenta una mayor atenuación de la señal. Esto puede ser visto en el ensanchamiento de los picos de su espectro Fourier y en la menor intensidad de los mismos. En el caso del cuarto espectro, el cambio en la señal es evidente debido a la clara aparición de un mayor número

Muestra	HFI 1				HFI 2				HFI 3			
	f_1 (%)	ω_{Q1} (Mrad/s)	η_1	δ_1 (%)	f_2 (%)	ω_{Q2} (Mrad/s)	η_2	δ_2 (%)	f_3 (%)	ω_{Q3} (Mrad/s)	η_3	δ_3 (%)
1	100	123.2 ₄	0.381 ₆	5.5 ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
2	100	125.6 ₈	0.354 ₅	4 ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
3	91 ₁	125.2 ₅	0.364 ₅	7.5 ₃	6 ₁	117.2 ₂	0.76 ₁	1.1 ₉	3 ₁	245 ₇	0.18 ₂	0.0 ₅
4	41 ₆	125 ₁	0.39 ₂	8.0 ₈	28 ₆	115 ₁	0	10 ₂	31 ₅	206 ₂	0.0 ₁	8 ₁
5	39 ₆	118 ₂	0.1 ₁	9 ₁	40 ₅	118.1 ₈	0.49 ₁	3.4 ₇	21 ₅	202 ₁	0.0	3 ₁

TABLA 1: Parámetros hiperfinos que caracterizan a las interacciones HFI1, HFI2 y HFI3 ajustadas en las muestras 1 a 5.

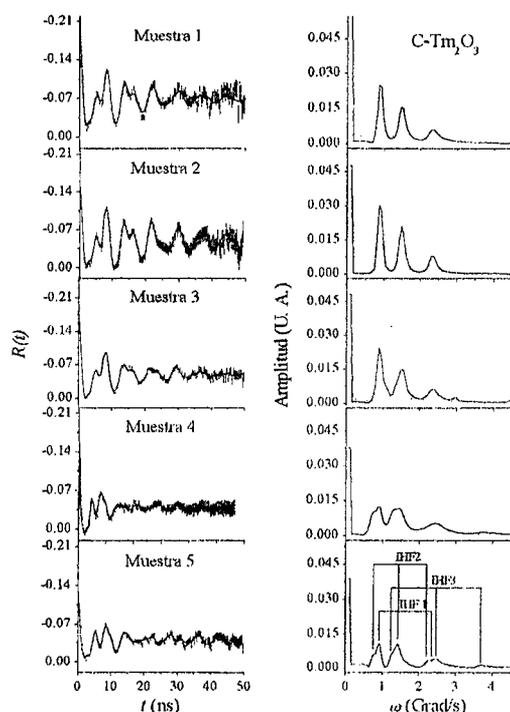


Figura 2: Espectros PAC (izq.) y su transformada de Fourier (der.) para las muestras indicadas (ver texto).

de interacciones (ver espectro Fourier, der.). El último espectro es similar al anterior, salvo por una menor atenuación del espectro PAC respecto del anterior, acompañada por una mayor resolución de picos en el espectro Fourier.

Para describir el conjunto de espectros fueron necesarias tres interacciones hiperfinas HFI1, HFI2 y HFI3, cuyos parámetros se muestran en la TABLA I. Allí, f_i es el porcentaje de sondas sujetas a una cierta interacción caracterizada por ω_{Qi} y η_i . El parámetro δ_i es una medida del ancho de la distribución de GCEs originada en perturbaciones lejanas en torno a sitios cristalinos equivalentes.

En las muestras 1 y 2 sólo se encuentra presente la interacción HFI1. Luego del tratamiento térmico (Muestra 2), los parámetros que caracterizan a esta interacción están en perfecto acuerdo con los parámetros reportados en la literatura para ^{181}Hf en $m\text{-HfO}_2$ y con resultados por nosotros obtenidos en este óxido puro y libre de daño por radiación ($\omega_Q = 125.2_3$, $\eta = 0.350_4$, $\delta = 3.8_2\%$). Como era esperable, el tratamiento térmico de

la Muestra 2 (polvos mezclados manualmente) sólo produjo la desaparición del daño por irradiación sin lograr intercambio alguno de átomos de Hf en la red del Tm_2O_3 , ni modificar la estructura del $m\text{-HfO}_2$. Por el contrario, el molido mecánico en la Muestra 3 origina la presencia de 2 interacciones adicionales, HFI2 y HFI3 (ver Tabla 1) con una fracción total del 10%. La más poblada, HFI2, está caracterizada por un alto valor de η , mientras que la otra, HFI3, presenta un η cercano a cero, siendo la frecuencia asociada a esta interacción el doble que la anterior. Basados en las predicciones del MCP asignamos estas dos interacciones a sondas intercambiadas en sitios de catión no equivalentes del $\text{C-Tm}_2\text{O}_3$. El 90% de los átomos restantes permanecen en la red del $m\text{-HfO}_2$ como lo muestra la población de HFI1. El incremento en su distribución (de 4% a 7.5%) indica la presencia de algún grado de desorden en este óxido, el cual puede correlacionarse con defectos lejanos a las sondas producidos por las vacancias dejadas por el intercambio del Hf.

Como se mencionó, el espectro correspondiente a la Muestra 4 presenta un cambio drástico. En efecto, la interacción asociada al $m\text{-HfO}_2$ (HFI1) reduce su población de 91% a 41%, su distribución crece a un 8%, y el valor de η se aleja del correspondiente al $m\text{-HfO}_2$ libre de defectos (ver Tabla 1). Las interacciones HFI2 y HFI3, asociadas a sondas ^{181}Hf sustituyendo al Tm en los dos sitios catiónicos no equivalentes del Tm_2O_3 , incrementan sus poblaciones a un 59%. Esto demuestra que tanto el molido mecánico como el tratamiento térmico son necesarios para obtener un alto grado de sustitución de átomos de Hf en la red del óxido de Tulio por difusión del Hf, una vez que la estructura del $m\text{-HfO}_2$ es desestabilizada (como ocurre en la Muestra 3). Sin embargo, la relación de poblaciones de los sitios C y D se aparta de la relación ideal 3:1, indicando una distribución no homogénea del Hf en la red cristalina del sesquióxido (preferencia por el sitio simétrico D). Así mismo, las altas distribuciones en HFI2 y HFI3 (8-10%) sugieren dos escenarios: (a) que no todas las impurezas se hallan localizadas exactamente en sitios catiónicos de la red del Tm_2O_3 y/o que estos sitios presenten defectos lejanos inducidos por el intercambio (b) que la red huésped haya sido distorsionada a causa del molido mecánico.

En la Muestra 5 el incremento de tiempo en el molido así como la disminución de la relación P/B con respecto a

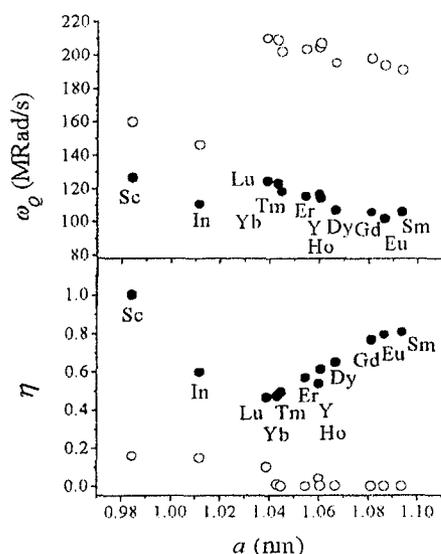


Figura 3: Valores experimentales de ω_Q y η determinados en experimentos PAC con ^{181}Tm en óxidos con la estructura bixbita en función del parámetro de red a . Todos los puntos (salvo el Tm_2O_3) corresponden a muestras dopadas por implantación iónica de las sondas PAC.

la utilizada en las muestras 3 y 4, seguida del mismo tratamiento térmico al que estuvo sujeto la Muestra 4, producen cambios interesantes: aunque el número de átomos de Hf intercambiados se mantiene constante (ver Tabla 1), es claro que el entorno próximo del catión en el $m\text{-HfO}_2$ es modificado, como lo demuestra el cambio en ω_Q y η de la interacción HFI1. Al no aparecer nuevas interacciones, este efecto sugiere que la mayor distorsión de la red del $m\text{-HfO}_2$ es debida a la mayor energía recibida durante el molido mecánico y no a la inclusión de átomos de Tm en su red. La hipótesis de la transferencia de átomos de Tm quedaría también descartada dado el fuerte descenso en las distribuciones de HFI2 y HFI3 (ver TABLA 1), que apuntan a una red de Tm_2O_3 libre de defectos. La relación de las poblaciones de HFI2 y HFI3 se aproxima a la relación ideal 3:1, las distribuciones en los GCEs disminuye fuertemente (3%) y los parámetros hiperfinos ω_Q y η concuerdan, luego de este proceso, perfectamente con los valores esperados por la sistemática^{7,9} mostrada en la Figura 3. Esto indica que ambas interacciones corresponden a sondas ^{181}Hf localizadas sustitucionalmente en sitios de catión libres de defectos en la red del $\text{C-Tm}_2\text{O}_3$. Así mismo permite descartar el escenario (b) planteado anteriormente.

El hecho que un mayor tiempo de molido no incremente el porcentaje de átomos intercambiados pero sí mejora la calidad del intercambio, sumado a los demás efectos descritos antes respecto a las redes cristalinas de los óxidos involucrados, puede estar indicando una disminución en el tamaño de partícula de alguno de los óxidos o de ambos, y/o que la mayor energía suministrada a los átomos de Hf intercambiados favorezca una mejor sustitución como ocurre en la implantación iónica.

Finalmente, merece ser destacado que un tiempo de molido de 3 h como el utilizado en el intercambio de Hf

en óxido de Holmio² (de mayor parámetro de red) no es suficiente en el caso del Tm_2O_3 (ver Tabla 1, Muestra 4) para lograr un buen grado de sustitución *en sitios libres de defectos*. Esto muestra que el parámetro de red del óxido huésped juega un rol importante en el proceso de dopaje, aún en el caso en que el radio iónico de la impureza sea menor que el de los cationes de la red huésped, como es el caso del Hf (y del Ta) en bixbitas.

V. CONCLUSIONES

La técnica PAC se ha mostrado eficaz en el monitoreo del proceso de dopaje por reacción en fase sólida asistida por molido mecánico de impurezas Hf en óxidos semiconductores. Este monitoreo permitió demostrar y cuantificar la eficiencia del proceso de intercambio de impurezas Hf en $\text{C-Tm}_2\text{O}_3$, el cual es largamente suficiente para poder caracterizar el GCE en sitios de catión libre de defectos en la red huésped. La comparación de estos resultados con los obtenidos en Ho_2O_3 evidenció que un tratamiento térmico prolongado de alta temperatura posterior al molido mecánico es necesario para obtener un alto grado de intercambio, pero a su vez un molido aún más prolongado es necesario para obtener una sustitución libre de defectos, a medida que el espacio catiónico disponible disminuye.

Este trabajo fue parcialmente financiado por Fundación Antorchas, ANPCyT (PICT98 03-03727), Argentina y TWAS, Italia (RGA 97-057). Agradecemos al Dr. L.A. Mendoza Zélis por facilitarnos el molino mecánico y al Ing. J. Runco por el desarrollo y mantenimiento electrónico del equipo PAC.

Referencias

- 1 - L.A. Errico, G. Fabricius, M. Rentería, P. de la Presa, and M. Forker, *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002) 55503.
- 2 - M. Rentería y L.A. Errico, contribución a la 86^{ta} Reunión Nacional de Física - AFA 2001, Rosario, Argentina.
- 3 - H. Frauenfelder y R. Steffen, en *α , β , and γ -Ray Spectroscopy*, editado por K. Siegbahn (North-Holland, Amsterdam), Vol. 2, 917 (1968); G. Schatz and A. Weidinger, *Nuclear Condensed Matter Physics. Nuclear Methods and Applications*, traducido por J.A. Gardner (John Wiley & Sons, Chichester, 1996) p.63.
- 4 - R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, (Wiley Interscience, New York, 1964), Vol 2.
- 5 - Ver, por ejemplo, E.N. Kaufmann and R.J. Vianden, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 161 (1979).
- 6 - H. Ishibashi, K. Shimomoto, and K. Nakahigashi, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 809 (1994).
- 7 - L.A. Errico, M. Rentería, A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni, and K. Freitag, *Eur. Phys. J. B* **22**, 149 (2001);
- 8 - A. Lerf and T. Butz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 110 (1987).
- 9 - L.A. Errico, M. Rentería, A.G. Bibiloni, and K. Freitag, enviado a *Phys. Rev. B*.