

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran los espectros  $R(t)$  y su correspondiente transformada de Fourier, tanto para la muestra en la configuración acostada como parada, a temperatura ambiente TA, y para los distintos ángulos  $\theta$  mencionados anteriormente.

Los datos experimentales fueron analizados a través de un ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación (3.7) a los datos experimentales mediante el programa TDPAC el cual nos permite obtener las fracciones  $f_i$ , la distribución  $\delta_i$ , los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$  y  $\eta_i$  y los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ . Todos los espectros pudieron ser ajustados con una sola clase de interacción hiperfina (un solo  $f_i$ ), lo que muestra que el 100% de las sondas se encuentran en sitios sustitucionales de catión, libres de defectos ya que el  $\delta$  resultó ser muy pequeño. Los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  ajustados fueron comparados con los coeficientes  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados con el programa SKNTA para poder determinar la orientación relativa entre los ejes principales del tensor GCE y la red cristalina. Este programa fue modificado para poder utilizarlo con la sonda  $^{181}\text{Ta}$ , ya que originalmente fue hecho para la sonda  $^{111}\text{Cd}$ .

Por último se muestran los resultados de los parámetros hiperfinos para la muestra acostada y con un ángulo fijo  $\theta = 45^\circ$ , en función de la temperatura.

#### 5-1. MUESTRA ACOSTADA

En la figura 5.1 se presentan los espectros  $R(t)$  y su transformada de Fourier. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas llenas al ajuste realizado con el programa TDPAC en el caso del  $R(t)$ , y a la transformada de Fourier de los espectros  $R(t)$  en el caso de los espectros Fourier, en donde puede verse fácilmente y como era de esperar que la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  se mantuvieran (dentro del error experimental) en el mismo valor. Esto puede verse ya que las frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , y  $\omega_3$

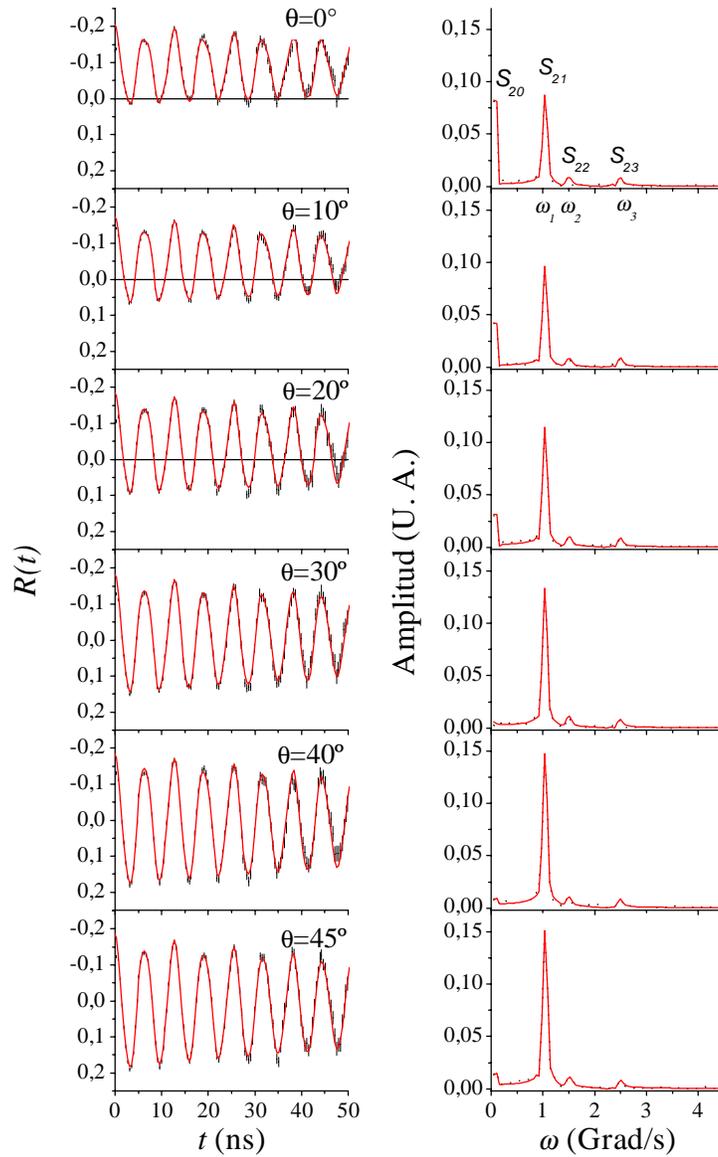


Figura 5.1: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación  $\theta$  (ver figura 4.7). En la transformada de Fourier pueden verse las frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ , y los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ .

se mantienen en los mismos valores a medida que se rota la muestra y estas están directamente relacionadas con  $\omega_0$  y  $\eta$ .

Recordando la expresión para  $R(t)$ , ecuaciones (3.8) y (3.10), podemos ver del espectro Fourier que los coeficientes  $S_{20}^{libr}(\eta)$  y  $S_{21}^{libr}(\eta)$  son los que mayor variación sufren,

disminuyendo  $S_{20}^{libr}(\eta)$  y aumentando  $S_{21}^{libr}(\eta)$  en función del aumento del ángulo  $\theta$ . Esto se ve reflejado en el  $R(t)$ , el corrimiento del espectro (como un todo) hacia cero da cuenta de la disminución de  $S_{20}^{libr}(\eta)$ , es decir el espectro queda completamente centrado en cero cuando este coeficiente se anula. El aumento de  $S_{21}^{libr}(\eta)$  se refleja en un aumento en la amplitud del  $R(t)$ , el cual mantiene básicamente la misma frecuencia en función de  $\theta$  debido a la gran diferencia que hay entre  $S_{21}^{libr}(\eta)$  con respecto a  $S_{22}^{libr}(\eta)$  y  $S_{23}^{libr}(\eta)$  (que permanecen prácticamente constantes y pequeños). La tabla 5.1 muestra los resultados del ajuste de los parámetros hiperfinos y la tabla 5.2 los de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ , en la cual puede verse la dependencia de los mismos en función del ángulo  $\theta$  de rotación de la muestra respecto a los detectores.

$\theta$ [Grados]	$\omega$ [Mrad/seg]	$\eta$	$\delta$ (%)
0 <sub>1</sub>	127.7 <sub>3</sub>	0.557 <sub>3</sub>	0.5 <sub>2</sub>
10 <sub>1</sub>	128.3 <sub>3</sub>	0.550 <sub>3</sub>	0.5 <sub>2</sub>
20 <sub>1</sub>	128.3 <sub>3</sub>	0.549 <sub>3</sub>	0.3 <sub>2</sub>
30 <sub>1</sub>	128.0 <sub>3</sub>	0.554 <sub>3</sub>	0.7 <sub>2</sub>
40 <sub>1</sub>	128.0 <sub>4</sub>	0.554 <sub>3</sub>	0.0 <sub>4</sub>
45 <sub>1</sub>	128.6 <sub>3</sub>	0.546 <sub>3</sub>	0.2 <sub>2</sub>

Tabla 5.1: Parámetros hiperfinos  $\omega_0$ ,  $\eta$ , y  $\delta$  en función del ángulo  $\theta$ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración acostada).

$\theta$ [Grados]	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 <sub>1</sub>	0.348 <sub>8</sub>	0.531 <sub>9</sub>	0.042 <sub>9</sub>	0.079 <sub>9</sub>
10 <sub>1</sub>	0.321 <sub>8</sub>	0.562 <sub>8</sub>	0.041 <sub>8</sub>	0.076 <sub>8</sub>
20 <sub>1</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.67 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>
30 <sub>1</sub>	0.10 <sub>1</sub>	0.78 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>
40 <sub>1</sub>	0.01 <sub>1</sub>	0.88 <sub>1</sub>	0.05 <sub>1</sub>	0.06 <sub>1</sub>
45 <sub>1</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.90 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.06 <sub>1</sub>

Tabla 5.2: Valores de los parámetros  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  en función del ángulo  $\theta$ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración acostada) para el valor de  $\eta$  ajustado en cada espectro (ver tabla 5.1).

El error de los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$  y  $\eta$  son determinados directamente por el programa de ajuste TDPAC. Para calcular los errores de los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ , se observó como cambiaba el estimador  $\chi^2$  a medida que se iban variando los valores de estos coeficientes (de a uno a la vez), dejando el resto de los parámetros fijos, en el programa de ajuste TDPAC. De esta forma se obtuvieron valores de  $\chi^2$  en función de cada  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  en torno a su valor ajustado libremente, para luego ser ajustados con un polinomio. Tomando el valor mínimo de  $\chi^2$  más el 10% y viendo a qué valores de  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  correspondían, se

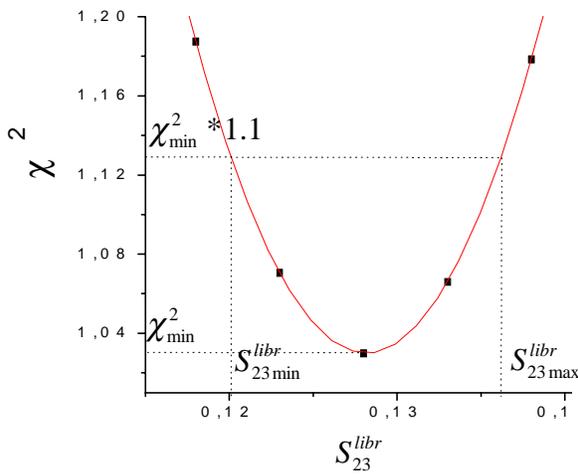


Figura 5.2: Ejemplo del cálculo en el error de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ . Aquí se muestra el caso de  $S_{23}^{libr}(\eta)$  para la muestra parada y con un ángulo  $\theta = 20^\circ$ .

determinó el valor máximo y mínimo de este parámetro. El error fue asignado al mayor intervalo de los dos antes mencionados, como se muestra en la figura 5.2.

Para poder determinar la orientación relativa de los ejes principales del tensor GCE con respecto a los ejes cristalinos del monocristal, se calcularon los coeficientes  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$ , mediante el programa SKNTA, el cual fue descrito en el Capítulo 3. Estos coeficientes no sólo dependen del parámetro de asimetría  $\eta$  sino también de las direcciones de emisión de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  respecto a los ejes principales del GCE, es decir de la orientación del tensor GCE respecto a los detectores, lo que hace que la forma del espectro  $R(t)$  dependa de la orientación de la muestra respecto a los detectores. Para el cálculo se tomó  $\eta = 0.55$  ya que este es el valor que resultó del ajuste de los datos experimentales con el programa TDPAC. La figura 5.3 muestra los puntos experimentales  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  y la comparación con los valores  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados, para la posición que los valores más se asemejan. De esta forma sabemos que la orientación del GCE respecto a los detectores es la que introdujimos en el programa de cálculo, y conociendo la orientación de

la muestra respecto a los detectores, se determinó la orientación del GCE respecto a los ejes cristalinos de la muestra.

Para realizar los cálculos de los  $S_{kn}^{eff}(\eta)$  se tuvieron en cuenta las posibles orientaciones predichas por el modelo de cargas puntuales (PCM) y por el método FP-LAPW. En ambos casos los sistemas de ejes principales son coincidentes, pero no lo son en la ubicación de los  $V_{ii}$ . En dichos cálculos  $V_{33}$  coincide con los ejes [1-10] y [001], en el primer y segundo caso respectivamente (X y Z, en nuestro sistema de ejes cristalinos de la figura (4.5)).

De acuerdo a estas comparaciones se determinó que  $V_{33}$  (componente mayor del tensor GCE diagonalizado) se encuentra en la dirección del eje [001] = Z, es decir con  $V_{33}$

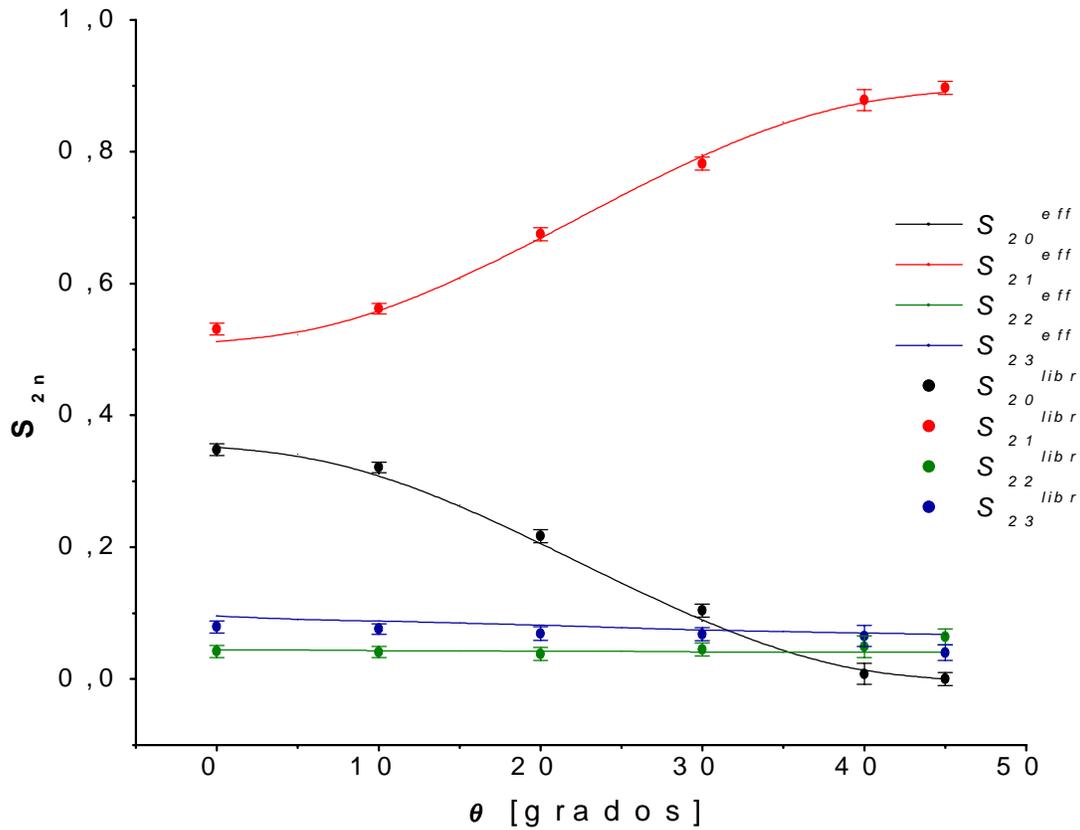


Figura 5.3: Comparación de los  $S_{kn}^{eff}(\eta)$  calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un  $\eta=0.555$  y los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  ajustados con el programa TDPAC.

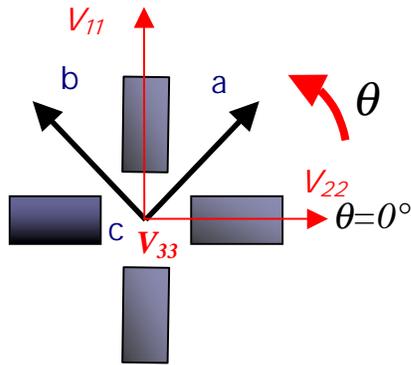


Figura 5.4: Orientación relativa del GCE respecto a los ejes cristalográficos de la muestra.

perpendicular al plano de los detectores, mientras que  $V_{11}$  y  $V_{22}$  se encuentran en dicho plano, apuntando a los detectores para  $\theta = 0^\circ$ , como puede verse en la figura 5.4. Esto era predecible de la inspección de los espectros de la figura (5.1) por el cambio suave de los coeficientes al rotar alrededor de un eje perpendicular a los detectores, ya que si  $\eta=0$  una rotación alrededor de un  $V_{33}$  perpendicular a los detectores deja invariante a los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  y al  $R(t)$ .

Para tener la seguridad de que  $V_{33}$  se encontrara exactamente normal al plano de los detectores y no en sus cercanías, se realizó el cálculo

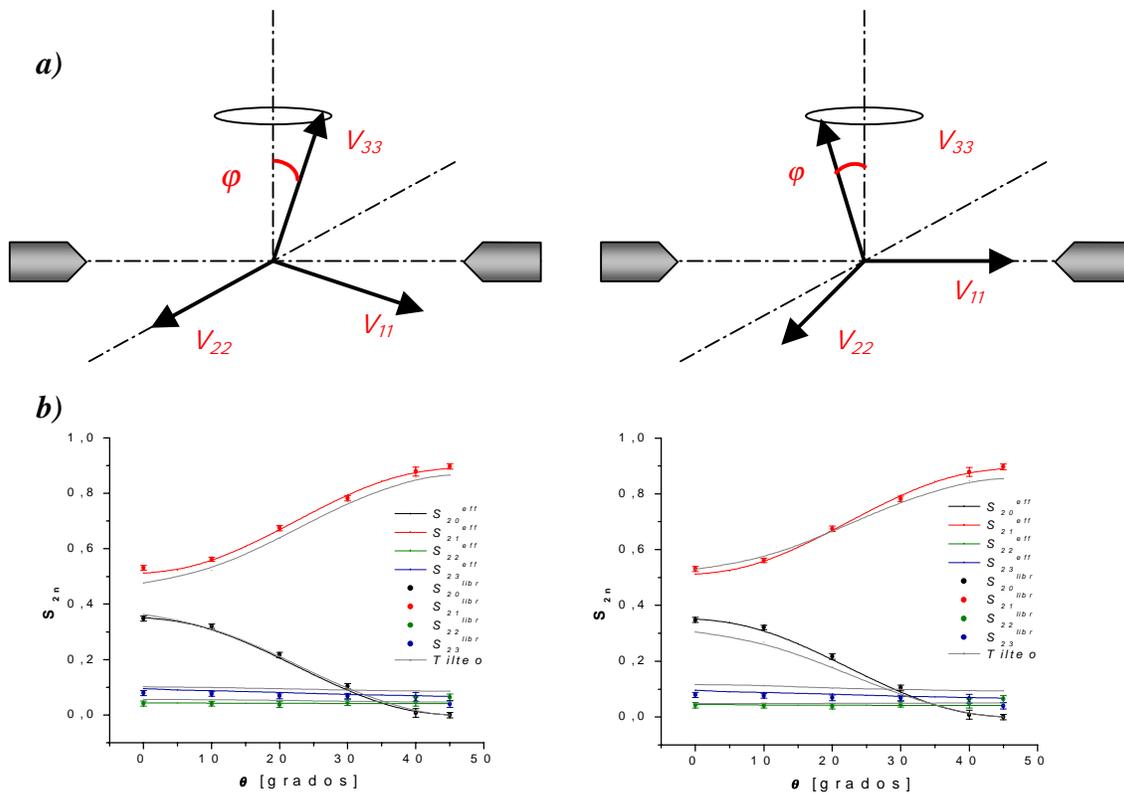


Figura 5.5: Estimación de la incerteza en la determinación de  $V_{33}$ . a) Posiciones del GCE en la que se inclinó  $V_{33}$  para calcular los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$ , a la izquierda se giró alrededor del eje  $V_{22}$  y a la derecha alrededor del  $V_{11}$ . b) Comparación entre los valores calculados con  $\phi = 0^\circ$  y  $\phi = 10^\circ$  (líneas grises)

desplazando a  $V_{33}$  un ángulo  $\varphi$  respecto al eje  $[001] = Z$  (que es normal al plano de los detectores para la muestra en esta posición) de forma tal que al hacerlo rotar este describiese un cono. Esto puede realizarse de diversas formas, siendo las más significativas las correspondientes a rotar sobre el plano de los detectores al eje  $V_{11}$  o al  $V_{22}$  en torno a un eje perpendicular a dicho plano, como se muestra en la figura 5.5 a. A medida que se iba aumentando el ángulo  $\varphi$ , los valores de los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados se alejaban de los valores experimentales, como lo muestra la figura 5.5b, la cual corresponde a un ángulo  $\varphi = 10^\circ$ .

Realizando esto para varios valores de  $\varphi$  se concluye que en la determinación de la posición de  $V_{33}$  tenemos una incertidumbre del orden de  $\pm 3^\circ$ .

## 5-2.MUESTRA PARADA

En la figura 5. 7 se presentan los espectros  $R(t)$  y su transformada de Fourier para esta configuración. Al igual que en el caso anterior los puntos representan los datos experimentales y las líneas llenas son los ajustes realizados con el programa TDPAC. De los espectros Fourier puede verse nuevamente y como era de esperar al igual que en el caso de la muestra acostada, que la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  se mantienen constantes e iguales a los de la otra configuración. Con respecto a los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  puede notarse tanto en el espectro Fourier como en el  $R(t)$  que los que mayor cambio sufren son el  $S_{20}^{libr}(\eta)$  y el  $S_{22}^{libr}(\eta)$ , mientras el primero disminuye el segundo aumenta en función del ángulo  $\theta$ . Esta gran variación (comparada con el caso de la muestra acostada) da cuenta de que  $V_{33}$  ya no se encuentra perpendicular al plano de los detectores, sino probablemente sobre el. En las tablas 5.3 y 5.4 se muestran los ajustes de los parámetros hiperfinos y de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  respectivamente. Los errores se determinaron de la misma forma que para el caso de la muestra acostada.

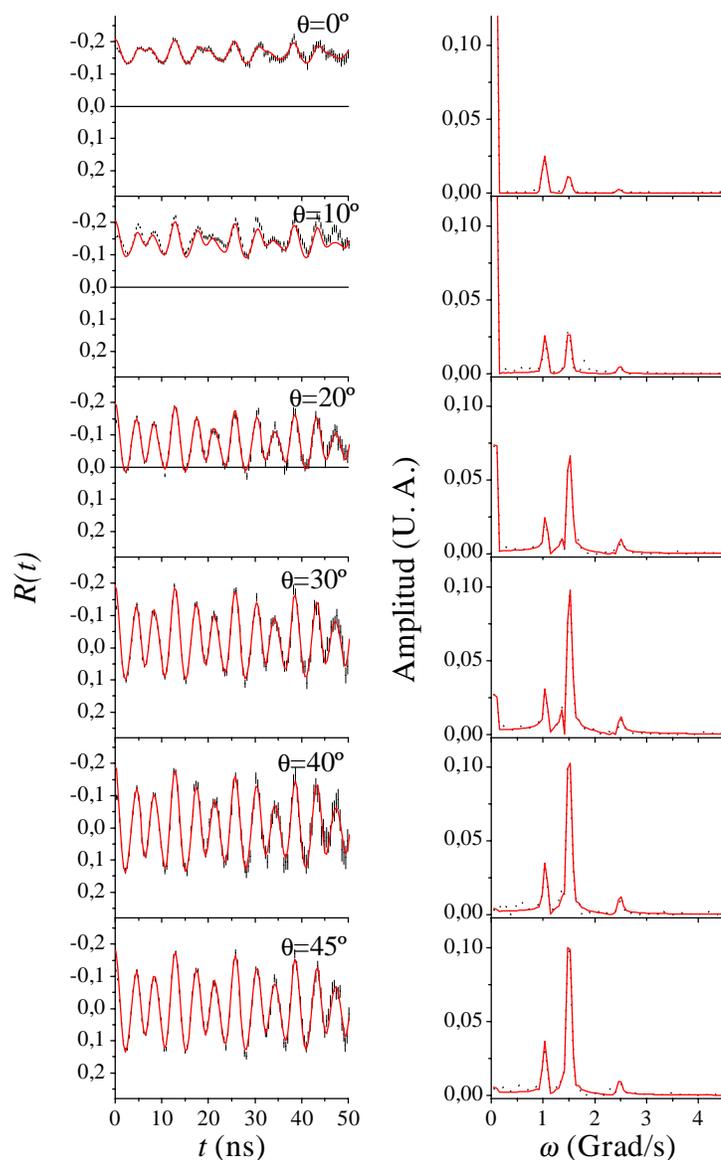


Figura 5.7: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación  $\theta$  (ver figura 4.7).

Para la determinación relativa del GCE con respecto a los detectores se procedió de forma análoga a lo hecho anteriormente, es decir, se calcularon los coeficientes  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  mediante el programa SKNTA para diferentes posiciones y comparándolo nuevamente con los

$\theta$ [Grados]	$\omega$ [Mrad/seg]	$\eta$	$\delta$ (%)
0 <sub>1</sub>	128.6 <sub>3</sub>	0.550 <sub>2</sub>	0.5 <sub>2</sub>
10 <sub>1</sub>	128.4 <sub>2</sub>	0.556 <sub>2</sub>	0.4 <sub>2</sub>
20 <sub>1</sub>	128.44 <sub>9</sub>	0.558 <sub>2</sub>	0.4 <sub>2</sub>
30 <sub>1</sub>	128.43 <sub>7</sub>	0.553 <sub>2</sub>	0.3 <sub>2</sub>
40 <sub>1</sub>	128.43 <sub>9</sub>	0.559 <sub>2</sub>	0.2 <sub>4</sub>
45 <sub>1</sub>	128.33 <sub>7</sub>	0.552 <sub>2</sub>	0.1 <sub>4</sub>

Tabla 5.3: Valores de  $\omega$ ,  $\eta$ , y  $\delta$  en función del ángulo  $\theta$ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración parada).

$\theta$ [Grados]	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 <sub>1</sub>	0.792 <sub>6</sub>	0.127 <sub>5</sub>	0.066 <sub>6</sub>	0.015 <sub>5</sub>
10 <sub>1</sub>	0.693 <sub>6</sub>	0.129 <sub>6</sub>	0.152 <sub>6</sub>	0.027 <sub>6</sub>
20 <sub>1</sub>	0.477 <sub>9</sub>	0.128 <sub>8</sub>	0.345 <sub>9</sub>	0.049 <sub>8</sub>
30 <sub>1</sub>	0.23 <sub>1</sub>	0.17 <sub>1</sub>	0.52 <sub>1</sub>	0.06 <sub>1</sub>
40 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.67 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>
45 <sub>1</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.23 <sub>2</sub>	0.70 <sub>2</sub>	0.06 <sub>2</sub>

Tabla 5.4: Valores de los parámetros  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  en función del ángulo  $\theta$ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración parada), para los valores de  $\eta$  correspondientes (tabla 5.3).

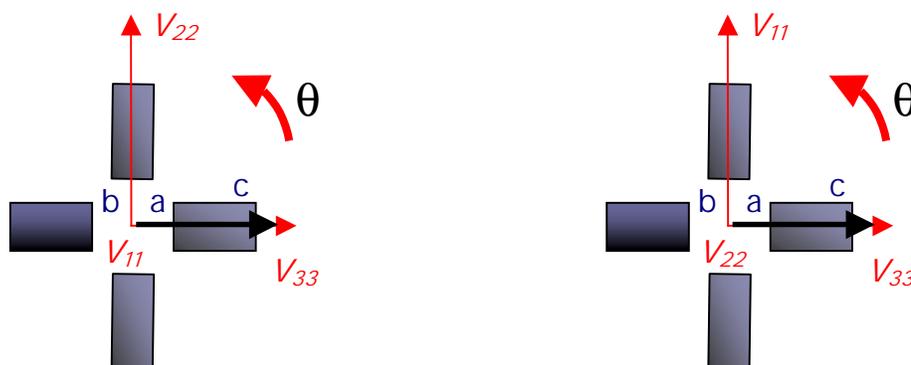


Figura 5.8: Posiciones relativas del GCE respecto a los detectores en el caso en que  $V_{33}$  se encuentra en el plano de los detectores, originados por las dos orientaciones relativas de los octaedros de los oxígenos primeros vecinos a la sonda (sección 4.1).  $\theta$  se mide respecto a la posición del eje  $c$  coincidente con un detector.

$S_{2n}^{libr}(\eta)$  ajustados. La situación que se presenta acá es un poco más complicada ya que si  $V_{33}$  se encontrara ahora en el plano de los detectores, tenemos dos posibles orientaciones del GCE. En una de las  $V_{22}$  se encuentra en el plano de los detectores y  $V_{11}$  perpendicular a dicho plano, y en la otra  $V_{11}$  se encuentra en el plano de los detectores y  $V_{22}$  perpendicular a éste, como lo muestra la figura 5.8. Esto se debe a las dos posibles orientaciones en la red de los octaedros formados por los seis oxígenos primeros vecinos al catión como se describió en la sección 4.1.

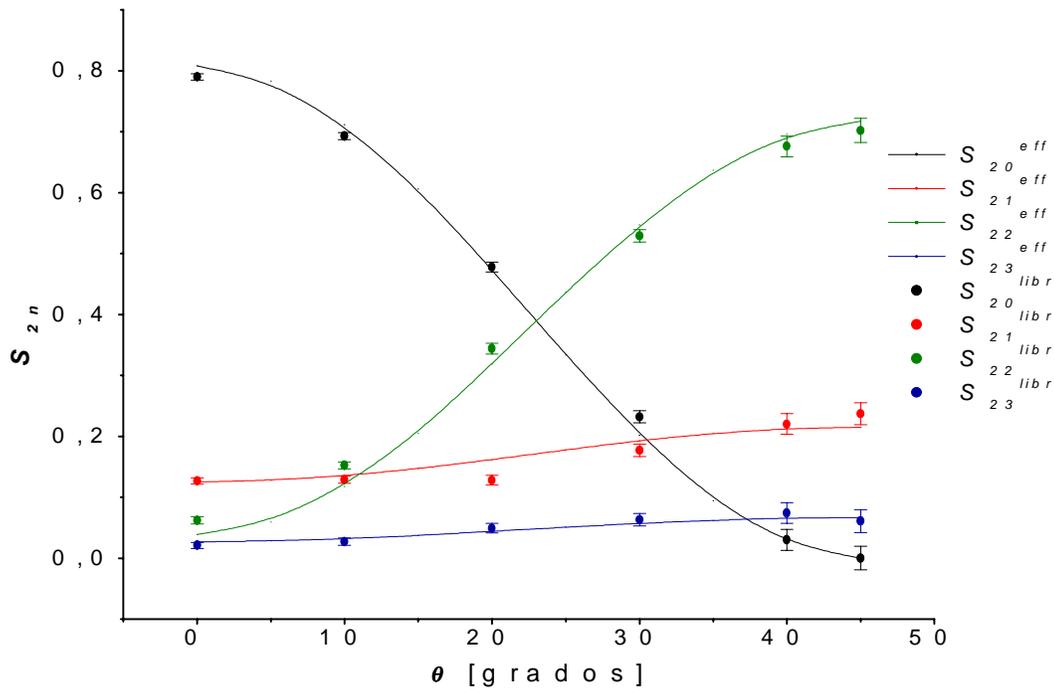


Figura 5.9: Comparación de los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) y los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  para  $\eta=0.555$  ajustados con el programa TDPAC, en función del ángulo de rotación  $\theta$ .

En consecuencia, el cálculo se realizó para ambas orientaciones y se promediaron ambas con el mismo peso. La figura 5.9 muestra la comparación de los puntos experimentales  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  y los valores calculados  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  para la posición que los valores más se asemejan es decir para la posición en que la componente mayor del tensor GCE

( $V_{33}$ ) está en la dirección del eje  $[001] = Z$ , corroborando la orientación obtenida cuando se analizó la muestra en la posición acostada.

En la figura 5.10 se muestran los valores de  $\eta$  y  $\omega_Q$  ajustados con el programa TDPAC, en función del ángulo  $\theta$  tanto para la muestra en la posición acostada como en la posición parada, en donde pueden verse, y como era de esperar, que tanto el parámetro de asimetría  $\eta$  como la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  no dependen de la posición relativa de la muestra respecto a los detectores.

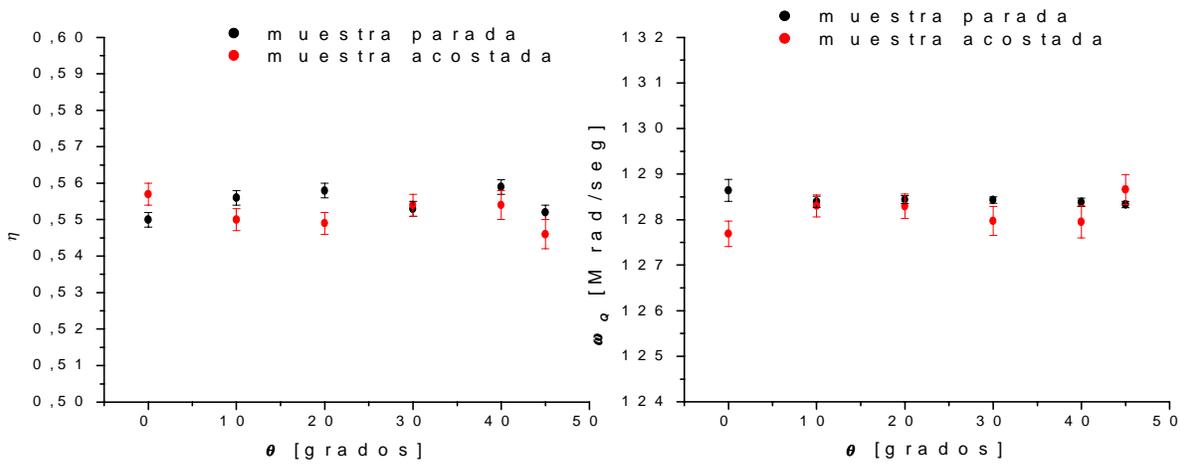


Figura 5.10: Parámetro de asimetría  $\eta$  y frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  en función de la orientación de la muestra para el caso de la muestra en la configuración “acostada” y “parada”. Los datos fueron ajustados con el programa TDPAC.

En la tabla 5.5 se muestran los valores obtenidos para la componente mayor del campo eléctrico  $V_{33}$ , su orientación y el parámetro de asimetría  $\eta$ .

$V_{33} [10^{21} \text{ V/m}^2]$	$\eta$	Dirección de $V_{33}^*$
14.32 <sub>7</sub>	0.555 <sub>8</sub>	[001]

Tabla 5.5: Valores experimentales de  $V_{33}$ ,  $\eta$  y la dirección de  $V_{33}$  respecto de los ejes cristalinos del  $\text{TiO}_2$ . \* Incerteza de  $\pm 3^\circ$  en la determinación de la orientación de  $V_{33}$ , lo que lo hace coincidente con la orientación del eje [001] dentro del error experimental.

### 5-3. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL TENSOR GCE

Para finalizar con la presentación de los datos experimentales se muestra en la tabla 5.5 los valores de los ajustes de  $\omega_Q$  y  $\eta$  en función de la temperatura T para el caso de la muestra acostada y con  $\theta = 45^\circ$ . Estos valores también fueron ajustados con el programa TDPAC. Como puede verse en la tabla 5.6, en todo este rango de temperaturas, los valores de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  ajustados no se apartan de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  a temperatura ambiente (300 K), y para esta misma posición de la muestra, con lo que vemos que la dirección del GCE no depende de la temperatura.

	T = 300 K	T = 573 K	T = 873 K	T = 1073 K	T = 1273 K
$\omega_Q$ [Mrad/seg]	128.6 <sub>3</sub>	128 <sub>1</sub>	130 <sub>1</sub>	130 <sub>1</sub>	132.5 <sub>7</sub>
$\eta$	0.546 <sub>4</sub>	0.58 <sub>1</sub>	0.58 <sub>1</sub>	0.59 <sub>1</sub>	0.59 <sub>1</sub>

Tabla 5.5: Valores de  $\omega_Q$  y  $\eta$  en función de la temperatura, para el caso en que la muestra se encontraba en la posición acostada y con una orientación relativa a los detectores de  $\theta = 45^\circ$

	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
T = 300 K	0.00 <sub>1</sub>	0.91 <sub>1</sub>	0.05 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>
T = 573 K	0.00 <sub>1</sub>	0.92 <sub>1</sub>	0.05 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>
T = 873 K	0.04 <sub>1</sub>	0.91 <sub>1</sub>	0.02 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>
T = 1023 K	0.03 <sub>1</sub>	0.90 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>
T = 1223 K	0.01 <sub>1</sub>	0.88 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>

Tabla 5.6: Valores de los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  en función de la temperatura, para el caso descrito en la tabla 5.5.

La figura 5.11 muestra esta dependencia de  $\omega_Q$  en función de la temperatura T, en donde puede verse su aumento a medida que aumenta T, lo que concuerda con lo publicado en la literatura [Adams, 1994].

$$\omega_Q(T) = (127.5_5 + T \cdot 3.5_5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \text{ Mrad/s}$$

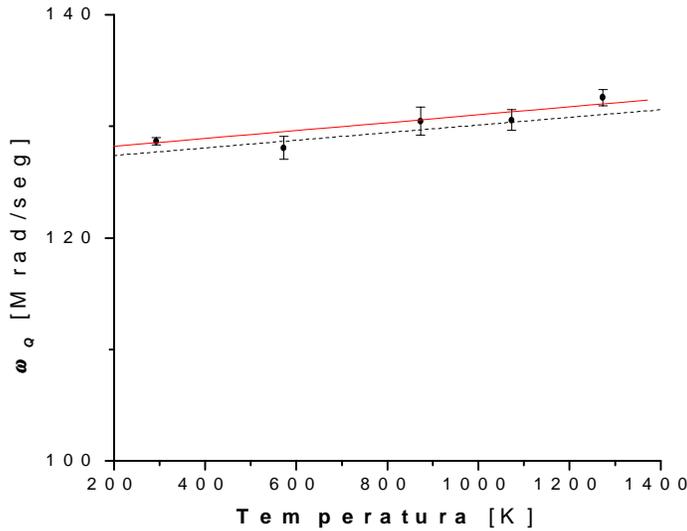


Figura 5.11: Variación de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  en función de la temperatura. Los puntos corresponden a los datos experimentales ajustados con el programa TDPAC, mientras que la línea llena corresponde al ajuste  $\omega_Q(T) = (127.5_5 + T \cdot 3.5_5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \text{ Mrad/s}$ . La línea punteada corresponde al valor reportado por J.M. Adams y G.L. Catchen [Adams, 1994].

La figura 5.12 muestra la dependencia de  $\eta$  con la temperatura, en donde puede verse como aumenta en forma no constante a medida que lo hace T, aumentando mucho cuando comienza a elevarse la temperatura y en mucho menor medida luego. Este resultado está en desacuerdo con lo existente en la literatura, que como se muestra en la figura 5.12 aumenta en forma lineal [Adams, 1994]

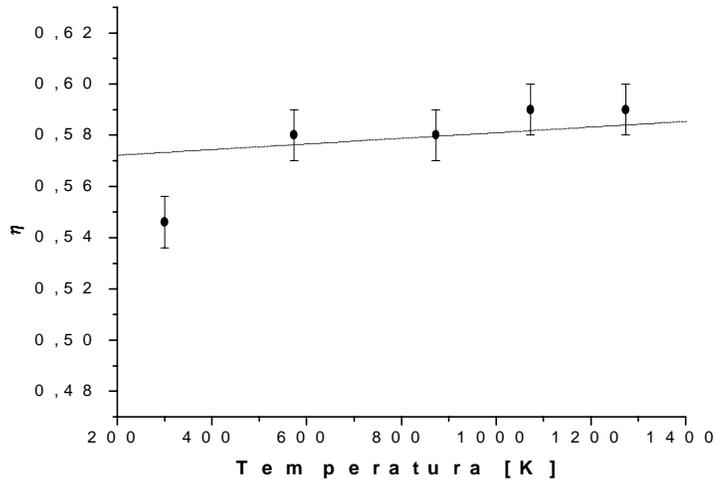


Figura 5.12: Variación del parámetro de asimetría  $\eta$  en función de la temperatura. Los puntos corresponden a los datos experimentales ajustados con el programa TDPAC, mientras que la línea punteada corresponde al valor reportado por J.M. Adams y G.L. Catchen [Adams, 1994].