

Trabajo de Diploma

Emiliano Luis Muñoz

“Determinación Experimental y de primeros principios del tensor Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) en el semiconductor α -Al₂O₃(Ta) (Zafiro): Estudio de propiedades estructurales y electrónicas”

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Física

Director: Dr. Mario Rentería

Marzo de 2006

A mi viejo...

Agradecimientos

Aclaro que a pesar de que en este apartado se debe agradecer a quienes hicieron posible este trabajo, lo extiendo a quienes posibilitaron que hoy me licencie.

En primer lugar deseo agradecer la financiación de este trabajo brindada por Fundación Antorchas, CONICET y ANCyT.

A la Facultad de Ciencias Exactas que me becó durante los últimos tres años y posibilitó que hoy me reciba.

A los doctores Alberto Pasquevich y Guillermo Bibiloni por haber accedido a corregir este trabajo en tan poco tiempo. En realidad, a Alberto Pasquevich le agradezco haber aceptado luego de mi autoritaria entrega del trabajo sin haberlo consultado.

Al grupo de trabajo por aceptarme con mis rayes incluidos. A Leo por las explicaciones de cálculo que duramente me costaron entender (no por el educador sino por el educando). A Germán por todo lo enseñado en estos meses, por los mates, las charlas y (perdón que todavía no fui a conocer tu nido). Y a Mario, creo que no me alcanzan las palabras para agradecer todo lo brindado en estos días, desde formación profesional hasta como cambiar pañales, gracias.

A los chicos de Nueve de Julio por los gratos momentos compartidos en el kiosco, en particular al Tachu.

A mis concubinos. Jos(z)é, si la casa de 58 hablará, que harías? A pesar de que no nos tratábamos en Chivilcoy, me mostraste lo gran tipo que sos, y esto es extensivo a los Fontana, que etnia. Los Leaden, que puedo decir de los tres, y si digo algo escribo otra Tesina, mejor lo dejo así. Pome, cuantas cosas que compartimos, tu humor y tu bondad parecen no tener límites. Leo, que tipo particular, es cierto que el Lupus...

A los de física, Pala, Damián, Pato, Rodríguez, Emanuel, Diego, Demian.

A los compañeros de Fotocopiadora del 2002.

A la gente del Museo de Física por dejarme compartir momentos agradables.

A La Facu va a la Escuela... por enseñar que es posible soñar con una Universidad Popular.

A Suma por sacarme los prejuicios de esa cosa llamada “política”. En particular, al Equipo Académico por todo lo enseñado.

A Leandro y Esteban por las viejas y actuales discusiones compartidas. En particular, a Lean por las horas de mate entregadas sin ningún “pero”.

Al Trompe, el Pichu y el Galle por las noches compartidas en la casa de calle 12.

A Diego (Caorsi) por esa amistad entrañable que estimo durará infinitamente.

A los Carosella, por todo lo compartido, a mis tres primas, verán que en unos años seremos como los Corleone.

A la tía Any, a mi otra prima y a la abuela, parte de este trabajo lo escribí con la PC que compré gracias a la plata que me dieron del abuelo, él hubiese comprado alguna vaca.

A Mami y Fede por aguantarme, por bancar que esté tanto tiempo sin ir y por hacer posible que hoy me reciba. A Papi que seguramente le hubiese gustado estar, mami no le busques explicación.

Y por último a quienes les debo los momentos mas hermosos que viví y que vivo, que me aguantan que me vaya sin saludar y que regrese en cualquier momento, que los despierte sin motivo alguno, que me soporten las caras de..., que esté mal sin entender “comos” ni “porques”, por cerrarme en mi hasta que a mi se me cante. A vos gorda, gracias por el amor y por ese pibe que cada vez nos deslumbra más. Y a vos, gracias pibe.

Índice

INTRODUCCIÓN		1
CAPÍTULO 1	<i>TEORÍA DE LAS CORRELACIONES ANGULARES</i>	5
	1-1. Función de correlación	5
	1-2. Interacciones estáticas en muestras monocristalinas	13
	1-3. Interacción cuadrupolar eléctrica	16
	1-4. El signo del GCE	21
CAPÍTULO 2	<i>MÉTODOS DE CÁLCULO DEL TENSOR GCE</i>	24
	2-1. Modelo de cargas puntuales	24
	2-2. Teoría de la Funcional Densidad	27
	2-3. Método FP-LAPW	30
	2-4. Metodología del cálculo FP-LAPW para el caso de impurezas en semiconductores	36
CAPÍTULO 3	<i>MÉTODO EXPERIMENTAL</i>	40
	3-1. Medición de la correlación angular	40
	3-2. Tratamiento de datos	44
	3-3. Equipo Experimental	52
CAPÍTULO 4	<i>OXIDO ESTUDIADO Y MEDIDAS PAC</i>	56
	4-1. Propiedades estructurales y electrónicas del α -Al ₂ O ₃	56
	4-2. Sonda PAC utilizada: $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$	57
	4-3. Preparación del monocristal α -Al ₂ O ₃ dopado con ^{181}Ta	58
	4-4. Medición de la muestra en el espectrómetro PAC	60

CAPÍTULO 5	<i>RESULTADOS EXPERIMENTALES</i>	63
	5-1. Reseña del primer experimento PAC	63
	5-2. Segundo experimento PAC	73
	5-2-1. Muestra acostada	73
	5-2-2. Muestra parada	78
CAPÍTULO 6	<i>DISCUSIÓN</i>	85
	6-1. Comparación de los resultados experimentales con los cálculos teóricos	85
	6-1-1. Relajaciones predichas por FP-LAPW	85
	6-1-2. Comparación de predicciones PCM y FPLAPW con resultados experimentales	86
	6-1-3. Densidades de estados calculadas con FP-LAPW	88
	6-2. Asignación de las interacciones hiperfinas	93
CONCLUSIONES		99
APÉNDICE I		101
	I-1. Formalismo de la Matriz Densidad	101
APÉNDICE II		106
	II-1. Expresión de $R(t)$ para muestras policristalinas	106
	II-2. Expresión de $R(t)$ para muestras monocristalinas	107
REFERENCIAS		108
AGRADECIMIENTOS		111

Introducción

La inclusión de impurezas en semiconductores ha sido desde hace décadas y lo es actualmente, de gran interés para la investigación básica y aplicada. Cálculos de primeros principios (métodos *ab initio*) que predicen la aparición de estados electrónicos en el gap de energía prohibida por debajo de la banda conducción (estados “donores”) y estados electrónicos vacíos o parcialmente ocupados por encima de la banda de valencia (estados “aceptores”), como así también, la existencia de relajaciones atómicas estructurales debidas a dicha inclusión son de gran utilidad para entender, desde un punto de vista básico, propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas en sistemas impureza-huésped y para poder diseñar materiales con potencial interés tecnológico.

Desde hace muy pocos años (ver, por ejemplo, [Verdozzi, 1998; Settels, 1999; Stampfl, 2000; Jeong, 2001; Lany, 2000; Errico, 2002]), las relajaciones en la estructura cristalina y la modificación de la densidad electrónica de óxidos semiconductores introducidas por impurezas alojadas en la red huésped pueden predecirse satisfactoriamente, por medio de cálculos de estructura electrónica a partir de primeros principios basados en la teoría de la Funcional Densidad (DFT). Esta teoría es una de las más adecuadas para el estudio de las propiedades originadas en la introducción de impurezas en sólidos. Otro marco teórico que ha sido explotado por la química cuántica es la teoría de Hartree-Fock.

El tensor Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) resulta ser un observable muy sensible a la simetría y magnitud de la densidad de carga electrónica en el sólido. En la actualidad, el GCE puede ser medido de manera muy precisa en cualquier tipo de material, salvo excepciones, empleando la técnica de las “Correlaciones Angulares Perturbadas γ - γ Diferenciales en Tiempo” (TDPAC). Ésta se basa en la medición de la interacción cuadrupolar eléctrica entre el GCE del campo extranuclear y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear del átomo sonda (generalmente una impureza) introducido en el material bajo estudio.

El GCE es proporcional a r^{-3} , siendo r la distancia entre la carga que lo origina y el sitio donde éste se mide. Esta proporcionalidad hace del tensor GCE un observable

muy sensible a los cambios de la densidad electrónica en el entorno subnanoscópico del núcleo-sonda, que reflejan a su vez los enlaces químicos con los átomos vecinos. Por otra parte, la carencia de un modelo teórico predictivo del tensor GCE, hace de sus determinaciones experimentales y de sus predicciones en el marco de la DFT una combinación necesaria e imprescindible en la actualidad. De este modo, el tensor GCE resulta una herramienta formidablemente adecuada para investigar propiedades estructurales y electrónicas en sólidos y, en particular, en los sitios de impureza. El doble abordaje teórico-experimental que permite determinar estas propiedades en óxidos semiconductores dopados ha sido demostrado exitosamente en varios trabajos recientes [Errico, 2002-2005].

El objetivo de este trabajo es determinar la magnitud, simetría y orientación del tensor GCE por medio de la técnica TDPAC en monocristales y así poder verificar las predicciones de los cálculos realizados con el método FP-LAPW basado en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), estudiar la validez de las distintas aproximaciones realizadas dentro de la DFT y obtener propiedades estructurales y electrónicas del sistema impureza-huésped. A diferencia del estudio en muestras policristalinas, el estudio en monocristales permite obtener adicionalmente la orientación del GCE y teniendo un observable más de comparación, mejorar la confianza en las aproximaciones realizadas en distintos métodos de cálculo. El α -Al₂O₃ (zafiro), semiconductor de ancho gap, elegido como objeto de estudio en el presente trabajo, es de interés en gran variedad de aplicaciones tecnológicas. Es uno de los óxidos universales como el TiO₂ o el SiO₂ utilizados como sustratos en catalizadores (en su fase amorfa) y en cristales detectores de radiación, entre otras aplicaciones. Presenta un ancho gap de energía prohibida de 5 eV. Tiene gran aplicación en el campo de la opto-electrónica debido a su transparencia en gran parte del espectro electromagnético (visible y UV) y a su estabilidad térmica; se lo utiliza también en láseres semiconductores y como lente óptica en sistemas láser utilizados en medicina para aislar térmicamente dicho sistema del contacto con el cuerpo. Debido a las propiedades mecánicas del monocristal bajo estudio, es de gran utilidad en aplicaciones aeroespaciales, debido a que el zafiro presenta gran resistencia a esfuerzos de tracción en un gran rango de temperaturas.

En los últimos años, el grupo en el cual se ha desarrollado este trabajo, ha investigado experimentalmente y en forma sistemática los GCE presentes en los sesquióxidos semiconductores con estructura bixbita, dopados con ^{181}Ta , centrando el interés en el estudio de la dependencia del GCE con la geometría de coordinación y la estructura electrónica de la impureza. En los últimos años este estudio se enriqueció con el abordaje teórico del problema utilizando cálculos de estructura electrónica a partir de primeros principios, en los sistemas de grupo rutilo (TiO_2 , SnO_2) y bixbitas (In_2O_3 , Lu_2O_3), con Cd y Ta como impurezas [Errico, 2002-2005]. En 2004, como parte de este trabajo, se realizó un primer experimento PAC en monocristales de $\text{Al}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$, iniciando un estudio sistemático del grupo corundum [estos resultados fueron publicados en M. Rentería, G. Darriba, L. A. Errico, E. L. Muñoz, and P. D. Eversheim, *Phys. Stat. Sol.* **242**, 1928 (2005)]. En este experimento, un tratamiento térmico por encima de un cierto umbral mostró un cambio drástico en las interacciones hiperfinas observadas, impidiendo un estudio exacto del GCE en sitios sustitucionales libres de defectos. En un segundo experimento ad-hoc, parte central de este trabajo, se realizó un estudio cuidadoso en función de los tratamientos térmicos con el fin de maximizar la localización de impurezas en sitios sustitucionales de catión libres de defectos.

En este trabajo presentamos la determinación experimental del tensor GCE obtenida, utilizando la técnica TDPAC, a partir de la interacción hiperfina del GCE y el momento cuadrupolar nuclear en sitios de impureza Ta en el monocristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado por implantación iónica con $^{181}\text{Hf}(\rightarrow^{181}\text{Ta})$. Los resultados experimentales se comparan con predicciones de cálculos realizados en el modelo de cargas puntuales (PCM) y con aquellos obtenidos en cálculos de estructura electrónica a partir de primeros principios con el método “Full-Potencial Linearized Augmented Plane Wave” (FP-LAPW) en el marco de la DFT. De la confiabilidad obtenida respecto a este último método pueden obtenerse propiedades estructurales y electrónicas de este semiconductor dopado. A partir de predicciones confiables de alguno de los modelos teóricos podría obtenerse información acerca del signo del GCE, debido a que es imposible obtenerlo mediante experimentos PAC convencionales.

En el Capítulo 1 presentamos el formalismo de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (TDPAC), y en el Apéndice I se detallan las deducciones más importantes del capítulo.

En el Capítulo 2 mostramos los métodos de cálculo utilizados en el trabajo, esto es el método basado en el modelo PCM y el método FP-LAPW con su soporte teórico, la Teoría de la Funcional Densidad, y además, una breve descripción de cómo se realizó el cálculo para nuestro sistema impureza-huésped.

En el Capítulo 3 describimos el método experimental TDPAC, el equipo utilizado, y debido a que los resultados se los analiza con un programa de policristales, se describe como se lo utiliza para el caso de monocristales. En el Apéndice II se muestran las deducciones de las expresiones del Factor de Perturbación utilizados en el análisis de los espectros $R(t)$, para monocristales y policristales.

En el Capítulo 4 se describen las características principales del semiconductor α - Al_2O_3 , de la sonda ^{181}Ta utilizada, y la manera en que se llevaron a cabo los experimentos.

En el Capítulo 5 presentamos los resultados del experimento y un esquema detallado de cómo se obtuvieron los parámetros hiperfinos del tensor GCE.

En el Capítulo 6 mostramos las comparaciones de dichos resultados con los cálculos PCM y de primeros principios FP-LAPW para el sistema estudiado y se discuten las interacciones observadas en los experimentos.

Y finalmente, se presentan las Conclusiones del trabajo.

Capítulo N°1

Teoría de las correlaciones angulares

1-1 Función de correlación

La influencia del campo extranuclear sobre el patrón de radiación de un núcleo emisor comenzó a desarrollarse a partir de 1940. Los estudios sobre los cambios en la función de correlación angular debido a los diferentes tipos de interacciones entre el núcleo y el campo extranuclear continuaron exhaustivamente hasta 1965, año en que se alcanzó un alto grado de completitud.

La posibilidad de tener perturbaciones extranucleares fue analizado por Hamilton en su trabajo pionero sobre este tema [Hamilton, 1940]. El primer estudio detallado fue realizado por Goertzel [Goertzel, 1946], quien investigó la estructura hiperfina provocada por la interacción entre el el campo nuclear y un campo magnético externo. El tratamiento que incluye la interacción dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica fue hecha por Abragam y Pound [Abragam, 1953]. Un cálculo más extenso combinando los resultados de las dos interacciones anteriormente mencionadas fue realizada por Alder et. al. [Alder, 1963].

Los nucleidos radiactivos decaen a otros nucleidos por medio de diferentes procesos, por ejemplo emisión β , captura electrónica, emisión α . Los nucleidos hijos generalmente quedan en un estado excitado, siendo uno de los procesos de tales isótopos, la emisión sucesiva de dos rayos γ . Durante este proceso, el núcleo pasa por tres estados, uno inicial cuyo momento de espín es I_i , el cual es abandonado luego de la emisión del rayo γ_1 ; un estado intermedio cuyo momento de espín es I , de vida media λ y momento cuadrupolar Q ; y un estado final de espín I_f , al cual llega luego de emitir el segundo cuanto γ_2 . Este proceso recibe el nombre de “cascada γ - γ ” y se esquematiza en la Figura 1.1.

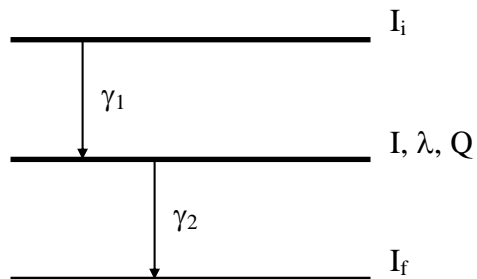


Figura 1.1: Esquema de la cascada γ - γ .

Las emisiones de los fotones γ_1 y γ_2 de momentos angulares L_1 y L_2 , respectivamente, están relacionados a partir de la conservación del momento angular de espín, con el estado intermedio de la cascada γ - γ cuyo momento de espín es I , por lo que I será función de la dirección en la que se emitió la primera radiación, la dependencia con la dirección de emisión del segundo cuanto viene dada por tal ley de conservación. La orientación del espín del estado intermedio I se puede expresar en términos del número cuántico magnético m que cuantifica dicha orientación respecto de un eje arbitrario, en nuestro caso elegiremos la dirección de la primera emisión k_1^p .

Teniendo en cuenta que hay del orden de un átomo sonda por cada 10^5 celdas primitivas del cristal [Pavlov, 1987], y que por mm^3 se tienen 10^{14} celdas primitivas, entonces habrá del orden de 10^9 sondas radiactivas por mm^3 . Considerando que el volumen de la muestra analizada en el presente trabajo es del orden de 1 mm^3 , de este modo, la muestra consta de 10^9 sondas. A partir de conocer la vida media de ^{181}Hf ($\tau = 42.2\text{d}$), podemos estimar el número de desintegraciones por segundo que experimenta la muestra, esto es la actividad $A = \lambda N$, donde $\lambda = 1/\tau$ y N es el número de núcleos que transicionan. Entonces, el número de núcleos que transicionan por segundo es del orden de 10^3 , de modo que si están orientados aleatoriamente, el patrón de radiación será isótropo, esto es, la emisión de los rayos γ no tendrá dirección preferencial alguna.

Para que el patrón no sea isótropo, los núcleos deben tener sus espines orientados en alguna dirección particular. Detectando un γ_1 en una dirección k_1^p estamos eligiendo

un subconjunto de núcleos con una orientación de espín preferencial y γ_2 tendrá una distribución angular de emisión definida y no isotrópica.

En el caso de ausencia de campo extranuclear en el entorno del núcleo sonda, la dirección de emisión \hat{k}_2 del cuanto γ_2 estará relacionada con la dirección \hat{k}_1 a través de la conservación del momento angular.

En cambio, en presencia de campo extranuclear, entonces los momentos nucleares del núcleo sonda interactuarán con dicho campo. Esto se conoce como interacción hiperfina y desde un punto de vista semiclásico es capaz de producir la precesión de los espines nucleares en alguna dirección preferencial cambiando el patrón de emisión. Si el campo cristalino solo tiene una contribución eléctrica, entonces, el gradiente del campo eléctrico interactúa con el momento cuadrupolar (eléctrico) nuclear. La medida del efecto de tal interacción, se obtiene midiendo la diferencia de detecciones entre el detector 2 que detecta γ_2 ubicado a 90° y 180° respecto del detector 1 detectando γ_1 para una diferencia temporal nula entre las emisiones de los dos γ , esto se esquematiza en la Figura 1.2.

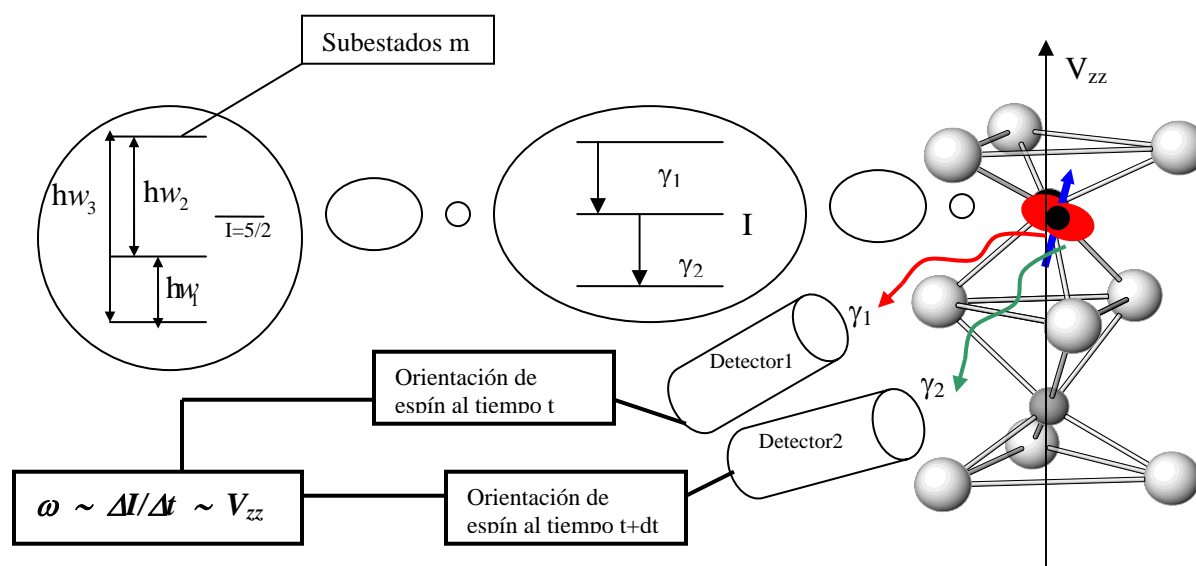


Figura 1.2: Esquema de la precesión del espín nuclear alrededor de un eje de simetría

La degeneración de los subestados m del estado intermedio I del núcleo sonda ahora aparece rota como consecuencia de la interacción hiperfina entre el GCE del campo extranuclear y el momento nuclear. Desde un punto de vista semiclásico, esto se entiende a partir de la precesión del espín nuclear entorno a la dirección principal z del GCE. Los cambios de la componente del espín nuclear en dicho eje respecto del tiempo están relacionados cuánticamente con la evolución temporal de las transiciones entre los subestados m del estado intermedio I.

La frecuencia de precesión está relacionada con el desdoblamiento en energía a partir de la relación de Larmor $\omega = \Delta E/\hbar$. En la figura 1.3 se esquematiza el decaimiento nuclear del núcleo sonda con una descripción detallada del desdoblamiento del nivel intermedio y sus energías en función de la frecuencia de Larmor.

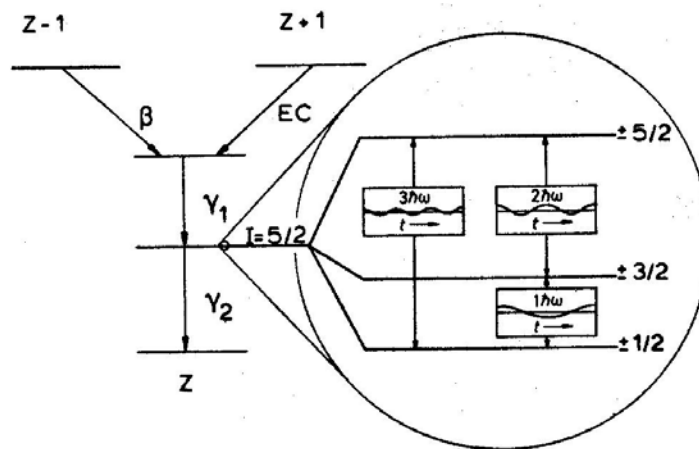


Figura 1.3: esquema de decaimiento nuclear del núcleo sonda, desdoblamiento del nivel intermedio I.

La probabilidad de que γ_2 sea emitido en la dirección \hat{k}_2 en una abertura $d\Omega_2$ en el tiempo $t+dt$, siempre que γ_1 haya sido emitido en la dirección \hat{k}_1 en el instante t en una abertura $d\Omega_1$, es:

$$P(\hat{k}_1, \hat{k}_2, t) = W(\hat{k}_1, \hat{k}_2, t) \cdot e^{-t/\lambda} d\Omega_1 d\Omega_2 dt \quad , \quad (1.1)$$

$W(\overset{\text{r}}{k}_1, \overset{\text{r}}{k}_2, t)$ se define como la función de correlación angular y es la probabilidad por unidad de ángulo sólido $d\Omega_1$ y $d\Omega_2$, y por unidad de tiempo, de que γ_2 se emita en la dirección $\overset{\text{r}}{k}_2$ al tiempo $t+dt$, siendo que γ_1 ha sido emitido en la dirección $\overset{\text{r}}{k}_1$ al tiempo t .

En el caso de ausencia de campo extranuclear, los subestados m se encuentran todos igualmente poblados. Por otro lado, para campo extranuclear no nulo, los subestados m ya no estarán uniformemente poblados, sino que sus poblaciones dependerán del tiempo y evolucionarán según el operador de evolución temporal característico del campo con el que interactúa el núcleo, más adelante mostramos el caso de interacción dipolar eléctrica ($I = 1$) para fijar estos conceptos. Esto se tiene en cuenta a partir del Factor de Perturbación $G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t)$ (ver apéndice 1):

$$W(\overset{\text{r}}{k}_1, \overset{\text{r}}{k}_2, t) = 4\pi \sum_{K_1, K_2} A_{K_1}(\gamma_1) A_{K_2}(\gamma_2) [(2K_1 + 1)(2K_2 + 1)]^{-1/2} \sum_{N_1, N_2} G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t) Y_{K_1}^{N_1*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{K_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad , \quad (1.2)$$

con $K_i = 0, 2, \dots, K_i^{\max}$ y $N_i = -K_i, \dots, 0, \dots, K_i$. Las funciones $Y_{K_i}^{N_i}(\theta_i, \varphi_i)$ son los esféricos armónicos y los ángulos θ_i, φ_i determinan la dirección de emisión de γ_i con $i = 1, 2$. El producto $A_{K_1}(\gamma_1) A_{K_2}(\gamma_2)$ se define como la anisotropía $A_{K_1 K_2}$, los $A_{K_1}(\gamma_1)$ son los coeficientes de orientación y los $A_{K_2}(\gamma_2)$ son los coeficientes de correlación, dependen de los espines de los estados involucrados, de las multipolaridades de las radiaciones emitidas y se normalizan de modo que $A_{00} = 1$. En la figura 1.4 se muestran las direcciones de emisión $\overset{\text{r}}{k}_1$ y $\overset{\text{r}}{k}_2$ con sus respectivas coordenadas angulares respecto del sistema de coordenadas en el que el tensor GCE es diagonal:

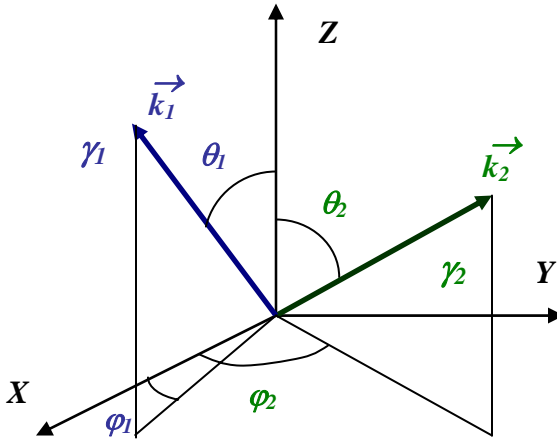


Figura 1.4: Coordenadas angulares de las direcciones de emisión en el sistema de ejes principales del tensor GCE.

El factor $G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t)$ se denomina factor de perturbación y contiene toda la información de la interacción hiperfina entre el núcleo y el campo extranuclear, la cual está presente en el transcurso de tiempo que el núcleo se encuentra en el estado intermedio I. Semiclásicamente, este factor describe el cambio en el tiempo de la precesión del espín nuclear alrededor del eje de cuantización. La forma

explícita del factor de perturbación en función del operador de evolución temporal $\hat{\Lambda}(t)$ es la siguiente (ver apéndice I):

$$G_{K_1, K_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_{m_1, m_2} (-1)^{2I+m_1+m_2} [(2K_1+1)(2K_2+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_1 & m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_2 & m_2 & N_2 \end{pmatrix} \times \\ \times \langle m_2 | \hat{\Lambda}(t) | m_1 \rangle \langle m'_2 | \hat{\Lambda}(t) | m'_1 \rangle^* , \quad (1.3)$$

donde los símbolos $\begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_1 & m_1 & N_1 \end{pmatrix}$ y $\begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_2 & m_2 & N_2 \end{pmatrix}$ son los símbolos 3-j de Wigner y se definen a partir de los coeficientes de Clebsch-Gordan (ver apéndice I). A partir de las propiedades que cumplen los símbolos 3-j (ver apéndice I), se puede demostrar que los índices K_1 y K_2 tienen una cota superior: $0 < K_1, K_2 < \min\{2I, 2L_1, 2L_2\}$, donde L_1 y L_2 son los momentos angulares de γ_1 y γ_2 , respectivamente. Debido a que la probabilidad de transición entre los estados nucleares decrece al aumentar el momento angular de la radiación emitida, por lo general K_{\max} no supera el valor 4.

El operador evolución temporal describe como evolucionan en el tiempo las poblaciones de los subestados m del estado intermedio I debido a la interacción hiperfina

del campo cristalino y el núcleo. Dicho operador es función del hamiltoniano de perturbación extranuclear H_Q que describe la interacción mencionada:

$$\hat{\Lambda}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}_Q(t') dt'} \quad (1.4)$$

Para fijar ideas analicemos el patrón de radiación de una correlación angular debido a una interacción dipolo-dipolo.

Consideremos la cascada mostrada en la figura 1.5, donde el momento angular de espín del estado inicial es $I_i = 0$, el del estado intermedio es $I = 1$ y el momento de espín del estado final es $I_f = 0$; los momentos angulares de los cuantos γ_1 y γ_2 son $L_1 = L_2 = 1$.

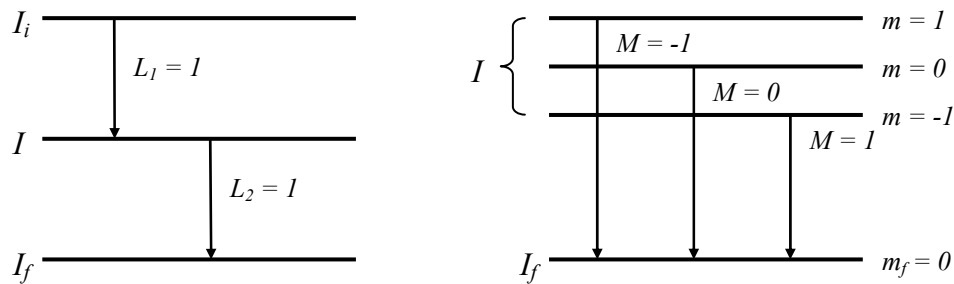


Figura 1.5: Transiciones posibles del estado I al estado I_f

Supondremos que los subniveles del estado intermedio I y el estado inicial I_i se encuentran uniformemente poblados. Primero consideraremos la transición esquematizada en la parte derecha de la figura 1.5. La distribución angular de la radiación dipolar emitida es función de $M = m_f - m$, que es la diferencia entre los números cuánticos magnéticos de los estados involucrados en la transición, en este caso el estado final y el estado intermedio y explícitamente queda expresada como:

$$\begin{aligned} W(\vartheta)d\Omega &= \frac{3}{8\pi}(1 - \cos^2 \vartheta)d\Omega \quad \text{para } M = 0 \quad , \\ W(\vartheta)d\Omega &= \frac{3}{16\pi}(1 + \cos^2 \vartheta)d\Omega \quad \text{para } M = +1 \quad , \\ W(\vartheta)d\Omega &= \frac{3}{16\pi}(1 + \cos^2 \vartheta)d\Omega \quad \text{para } M = -1 \quad , \end{aligned} \quad (1.5)$$

donde ϑ es el ángulo entre la dirección de emisión y un eje Z arbitrario de cuantificación. Es fácil de ver que suponiendo poblaciones uniformes, la distribución angular total es isótropa, esto se consigue sumando las tres $W(\vartheta)$ de la expresión (1.5). Por lo tanto, para observar anisotropía en la distribución angular es necesario que los subestados magnéticos no estén igualmente poblados.

Consideremos, ahora si, la cascada γ - γ para momento angular de espín del estado intermedio $I = 1$. Esto se esquematiza en la figura 1.6.

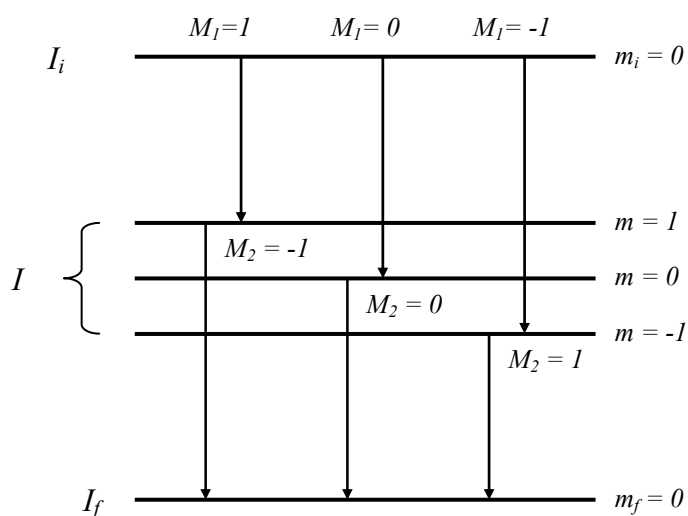


Figura 1.6: cascada γ - γ correspondiente a una interacción dipolar ($I = 1$)

La dirección del eje de cuantificación Z la tomaremos en la dirección de emisión del γ_1 , esto es, $\vartheta = 0$ coincide con la dirección \hat{k}_1 . Entonces, por (1.5) la transición desde $M_1 = 0$ a $m = 0$ es prohibida ($W(\vartheta) = 0$ para $M = 0$). Por lo que solo se producirán las transiciones $M_1 = 1$ seguida de $M_2 = -1$ y $M_1 = -1$ seguida de $M_2 = 1$, ambas con la misma probabilidad proporcional a $(1 + \cos^2 \vartheta)$.

Por lo tanto, si el cuanto γ_1 se detecta en una dirección $\vartheta = 0$, el cuanto γ_2 tendrá una distribución angular de emisión $W(\vartheta) = (1 - \cos^2 \vartheta)$. En la figura 1.8 mostramos dicho patrón de emisión.

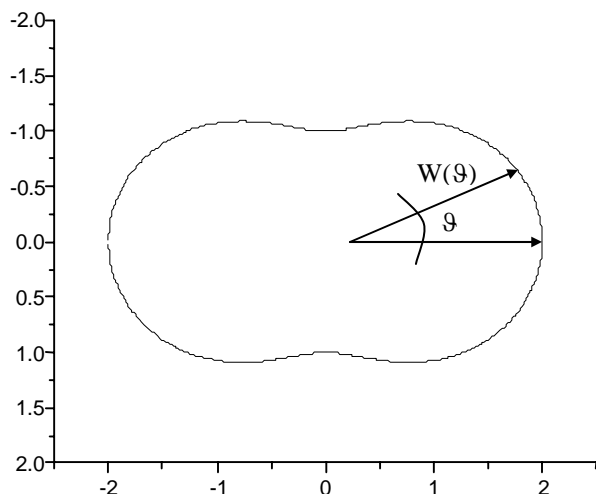


Figura 1.8: Patrón de radiación de la Correlación angular debida a una interacción dipolar.

Por último, vimos que si las poblaciones estaban igualmente pobladas, esto es si el campo extranuclear al núcleo emisor es nulo, la distribución angular de emisión es isotrópica. Además al elegir una dirección arbitraria que la llamamos Z y la hicimos coincidir con la dirección de detección de γ_1 , el cuanto γ_2 tendrá un patrón de emisión bipolar que en el plano de los detectores tendrá una forma similar a la figura 1.8,

donde θ es el ángulo entre los detectores. Y para este caso de campo extranuclear nulo, dicho patrón permanecerá constante en el tiempo y tendrá una dependencia con el tiempo para campo extranuclear diferente de cero.

1-2 Interacciones estáticas en muestras monocristalinas

Teniendo en cuenta que el GCE con el que interactúa el núcleo sonda en su estado intermedio I , no depende del tiempo, analizaremos la forma de la función de correlación perturbada y del factor de perturbación correspondiente a este tipo de interacción.

Por lo dicho en el párrafo anterior, H_Q no depende del tiempo, de modo que el operador de evolución toma la forma:

$$\Lambda(t) = e^{\frac{-i}{\hbar} H_Q t} \quad (1.6)$$

En general, tanto $\Lambda(t)$ como H_Q no son diagonales en la base $|m\rangle$, pero se expresan fácilmente en dicha base. Sea U la matriz que diagonaliza a H_Q ($E = UH_QU^{-1}$), de modo que la matriz E contenga en su diagonal los autovalores E_n , de modo que la exponencial de H_Q diagonalizada queda:

$$U e^{\frac{-i}{\hbar} H_Q t} U^{-1} = e^{\frac{-i}{\hbar} U H_Q U^{-1} t} = e^{\frac{-i}{\hbar} E t} \quad (1.7)$$

Y así el operador evolución nos queda:

$$\Lambda(t) = U^{-1} e^{\frac{-i}{\hbar} E t} U \quad (1.8)$$

Entonces, la expresión para el factor de perturbación para el caso en que la interacción entre el campo extranuclear y el núcleo es independiente del tiempo nos queda:

$$\begin{aligned} G_{K_1, K_2}^{N_1, N_2}(t) &= \sum_{m_1, m_2, n, n'} (-1)^{2I+m_1+m_2} [(2K_1+1)(2K_2+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_1 & m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_2 & m_2 & N_2 \end{pmatrix} \times \\ &\times \langle n | \hat{\Lambda}(t) | m_1 \rangle \langle n | \hat{\Lambda}(t) | m_2 \rangle^* \langle n' | \hat{\Lambda}(t) | m'_1 \rangle^* \langle n' | \hat{\Lambda}(t) | m'_2 \rangle, \end{aligned} \quad (1.9)$$

donde se ha desarrollado el operador evolución temporal en la base de los subestados $|m\rangle$ y en la base $|n\rangle$ en que H_Q es diagonal. De modo que en función de los autovalores E_n la ecuación anterior queda:

$$\begin{aligned} G_{K_1, K_2}^{N_1, N_2}(t) &= \sum_{m_1, m_2, n, n'} (-1)^{2I+m_1+m_2} [(2K_1+1)(2K_2+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_1 & m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_2 & m_2 & N_2 \end{pmatrix} \times \\ &\times \langle n | m_1 \rangle \langle n | m_2 \rangle^* \langle n' | m'_1 \rangle^* \langle n' | m'_2 \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'})t} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Si definimos:

$$G_{K_1, K_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = 4\pi [(2K_1+1)(2K_2+1)]^{-1/2} \sum_{N_1, N_2} G_{K_1, K_2}^{N_1, N_2}(t) Y_{K_1}^{N_1*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{K_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1.11)$$

podemos expresar la función de correlación de una forma mucho más compacta:

$$W(\overset{\mathbf{r}}{k_1}, \overset{\mathbf{r}}{k_2}, t) = \sum_{K_1, K_2} A_{K_1 K_2} G_{K_1 K_2}(\overset{\mathbf{r}}{k_1}, \overset{\mathbf{r}}{k_2}, t) , \quad (1.12)$$

donde $A_{K_1 K_2} = A_{K_1}(\gamma_1) A_{K_2}(\gamma_2)$ es la probabilidad de que se emita γ_1 de momento angular K_1 multiplicado por la probabilidad de que se emita γ_2 de momento angular K_2 . Teniendo en cuenta que K_1 y K_2 no pueden superar el valor de 4 y que, como se ha mencionado más arriba, la probabilidad de transición entre los estados nucleares decrece al aumentar el momento angular de la radiación emitida, entonces, los $A_{K_1 K_2}$ con K_1 y K_2 mayores que 4 serán despreciables, y para los coeficientes diferentes de cero se tiene: $A_{22} > A_{24}, A_{42}, A_{44}$

De este modo, la función de correlación angular se puede escribir como sigue:

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22} G(\vartheta, t) , \quad (1.13)$$

donde ϑ es el ángulo entre las direcciones $\overset{\mathbf{i}}{k_1}$ y $\overset{\mathbf{i}}{k_2}$ y depende de $\theta_1, \varphi_1, \theta_2$ y φ_2 . De esta forma el factor de perturbación $G(\vartheta, t)$ queda:

$$G(\vartheta, t) = G_{22}(\overset{\rho}{k_1}, \overset{\rho}{k_2}, t) + \frac{A_{24}}{A_{22}} G_{24}(\overset{\rho}{k_1}, \overset{\rho}{k_2}, t) + \frac{A_{42}}{A_{22}} G_{42}(\overset{\rho}{k_1}, \overset{\rho}{k_2}, t) + \frac{A_{44}}{A_{22}} G_{44}(\overset{\rho}{k_1}, \overset{\rho}{k_2}, t) \quad (1.14)$$

Y por último, podemos redefinir (1.11) de modo que nos quede un desarrollo en cosenos de $\omega_n t$, donde $\omega_n = (E_n - E'_n)/\hbar$ es la frecuencia de Larmor, y los coeficientes en función del parámetro de asimetría η , que es función del campo extranuclear, y de ϑ :

$$G_{K_1 K_2}(\vartheta, t) = \sum_{n=0}^3 S_{K_1 K_2}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) \quad (1.15)$$

Y reemplazando en (1.14) obtenemos el factor de perturbación para un monocristal:

$$\begin{aligned}
G(\vartheta, t) &= \sum_{n=0}^3 S_{22}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) + \frac{A_{24}}{A_{22}} \sum_{n=0}^3 S_{24}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) + \frac{A_{42}}{A_{22}} \sum_{n=0}^3 S_{42}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) + \\
&+ \frac{A_{44}}{A_{22}} \sum_{n=0}^3 S_{44}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) = \sum_{n=0}^3 \left[S_{22}^n(\vartheta, \eta) + \frac{A_{24}}{A_{22}} S_{24}^n(\vartheta, \eta) + \frac{A_{42}}{A_{22}} S_{42}^n(\vartheta, \eta) + \frac{A_{44}}{A_{22}} S_{44}^n(\vartheta, \eta) \right] \cos(\omega_n t) = \\
&= \sum_{n=0}^3 S_{Kn}(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) \quad (1.16)
\end{aligned}$$

1-3 Interacción cuadrupolar eléctrica

Supongamos que el núcleo sonda se encuentra en una red cristalina de modo que interactúe con el campo cristalino. Debido a la diferencia de magnitud de las componentes eléctrica y magnética del campo cristalino en su fase paramagnética, se puede asumir que el campo solo es eléctrico. Debido a que el núcleo no es puntual sino que tiene un tamaño finito, y debido a la anisotropía del campo extranuclear, la energía de interacción electrostática entre el núcleo y el campo será la convolución de la densidad de carga nuclear $\rho_n(\mathcal{P})$ con el potencial del campo eléctrico cristalino $V_{ext}(\mathcal{P})$:

$$E_{elec} = \int \rho_n(\mathcal{P}) V_{ext}(\mathcal{P}) d^3r \quad (1.17)$$

El potencial externo al núcleo puede desarrollarse en serie de Taylor [Jackson, 1964], quedando expresada la ecuación (1.17) en una suma donde cada término de orden n representa la multipolaridad n de la interacción:

$$E_{elec} = qV(0) - \vec{p} \cdot \vec{E} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j(0)}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \pi \int \rho_{el}(0) \rho_n(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \quad , \quad (1.18)$$

donde q es la carga total del núcleo y representa el momento monopolar, \vec{p} es el momento dipolar eléctrico y Q_{ij} es el momento cuadrupolar eléctrico nuclear de traza nula.

En (1.18) se puede apreciar que la carga nuclear se acopla con el potencial electrostático; el momento dipolar eléctrico, con el campo eléctrico; el momento cuadrupolar, con el GCE; y el último termino es la contribución de los electrones s que tienen una probabilidad no nula de penetrar en la región nuclear. Debido a que la simetría de la densidad carga de electrones s es esférica, el término es de orden cero y al igual que la interacción del momento monopolar y el potencial $V(0)$ solo produce un corrimiento en la energía electrostática de la interacción. La interacción dipolar se anula debido a la simetría de las funciones de onda nucleares. Por lo tanto, el único término que rompe la degeneración del estado intermedio I es el correspondiente a la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear y el tensor GCE.

Como ya se mencionó más arriba, la interacción entre el GCE y el momento cuadrupolar Q_{ij} del núcleo en el estado intermedio I, semiclásicamente provoca la precesión del espín nuclear entorno a la dirección del eje de cuantificación.

El tensor GCE se describe a partir de las nueve componentes $V_{ij} = \partial_{ij}^2 V, i, j = 1, 2, 3$. Y como $V(\mathcal{P})$ es continuo de orden dos, esto implica que la matriz real de 3x3 del tensor GCE sea simétrica y por ende diagonalizable, reduciéndose a las tres componentes principales V_{11} , V_{22} y V_{33} . Estas tres componentes se definen de manera que $|V_{33}| \geq |V_{22}| \geq |V_{11}|$ y debido a que satisfacen la ecuación de Laplace $V_{11} + V_{22} + V_{33} = 0$ (tensor de traza nula), el tensor GCE diagonalizado queda completamente definido por dos de sus elementos diagonales. Es conveniente definir un parámetro adimensional, el parámetro de asimetría η , que depende de las tres componentes del tensor de modo que el GCE quede completamente determinado a partir de η y V_{33} :

$$\eta = \frac{V_{11} - V_{22}}{V_{33}} \quad (1.19)$$

Este parámetro expresa la desviación del tensor GCE respecto de aquel que posee simetría axial ($\eta = 0$). Además, de la definición de los elementos diagonales del tensor y de η , se tiene $0 \leq \eta \leq 1$.

El hamiltoniano perturbativo que describe la interacción entre el GCE del campo extranuclear y el momento cuadrupolar del núcleo en el estado intermedio I viene dado por [Frauenfelder, 1968]:

$$\hat{H}_e = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{m=-K}^K \hat{Q}_K^m \hat{V}_K^{m*} \quad , \quad (1.20)$$

donde \hat{Q}_K^m es el operador momento cuadrupolar eléctrico nuclear y \hat{V}_K^m es el tensor gradiente de campo eléctrico del campo extranuclear. Debido a que trabajamos en la base $|Km\rangle$, ambos operadores se expresan en coordenadas esféricas, esto es $\langle \hat{r} | Km \rangle = Y_m^K(\theta, \varphi)$. De esta manera, se puede demostrar [Rentería, 1992] que los autovalores del hamiltoniano perturbativo de interacción cuadrupolar eléctrica \hat{H}_e toman la forma:

$$E_{\pm 5/2} = \frac{1}{\sqrt{3}} \hbar \omega_Q \alpha \cos\left(\frac{1}{3} \arccos \beta\right)$$

$$E_{\pm 3/2} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \hbar \omega_Q \alpha \cos\left(\frac{1}{3}(\pi + \arccos \beta)\right) \quad (1.20)$$

$$E_{\pm 1/2} = -\frac{1}{\sqrt{3}} \hbar \omega_Q \alpha \cos\left(\frac{1}{3}(\pi - \arccos \beta)\right) \quad ,$$

donde $\omega_Q \equiv \frac{eQV_{33}}{40\eta}$ es la frecuencia cuadrupolar, $\alpha \equiv 4\sqrt{7(3+\eta^2)}$ y $\beta \equiv 1920\sqrt{3}(1-\eta^2) / \alpha^{-3}$.

Debido a que los autovalores de \hat{H}_e no dependen del signo m, esto es, del signo de la proyección del espín nuclear I en el eje de cuantificación, entonces las frecuencias de interacción $\omega = \frac{E_m - E_{m'}}{\hbar}$, tampoco dependerán de dicho signo, por lo que solo habrá tres frecuencias diferentes:

$$\omega_1 = \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}) = \omega_Q \alpha \operatorname{sen} \left(\frac{1}{3} \arccos \beta \right)$$

$$\omega_2 = \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}) = \omega_Q \alpha \operatorname{sen} \left(\frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta) \right) \quad (1.21)$$

$$\omega_3 = \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}) = \omega_Q \alpha \operatorname{sen} \left(\frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta) \right)$$

En la figura 1.9 se grafican los autovalores de energía en unidades de $\hbar\omega_Q$ en función del parámetro de asimetría η .

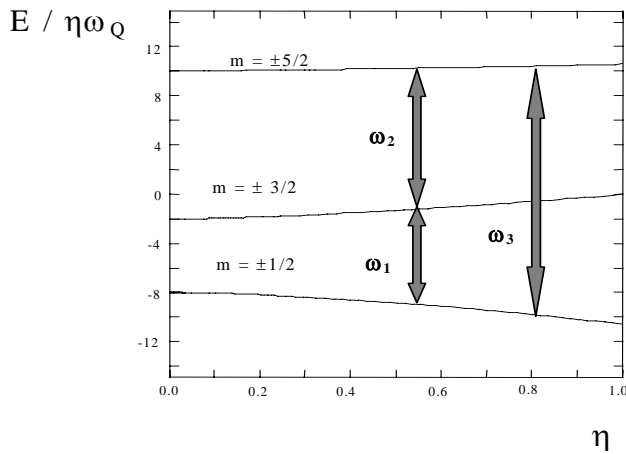


Figura 1.9: Autovalores de energía E vs. η . Se identifican las tres frecuencias de interacción.

Observando las energías (1.21) del desdoblamiento del estado intermedio I del núcleo de espín nuclear $I = 5/2$, vemos que la única información de la interacción cuadrupolar eléctrica necesaria para calcular dichos autovalores reside en η y ω_Q . Es por esto que el factor de perturbación $G(\vartheta, t)$ para un ángulo ϑ entre las direcciones de emisión, al tiempo t solo dependerá del parámetro η y de la frecuencia cuadrupolar ω_Q :

$$G(\vartheta, t) = S_{K0}(\vartheta, \eta) + \sum_{n=1}^3 S_{Kn}(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n(\eta, \omega_Q)t) \quad , \quad (1.23)$$

donde se remarca la dependencia de ω_n con η y ω_Q , y la dependencia de los coeficientes S_{Kn} con η y con el ángulo ϑ . Esta última dependencia es la principal diferencia del Factor de perturbación para monocristales respecto del de policristales, el factor de perturbación para policristales tiene una forma similar:

$$G(t) = S_{K_0}(\eta) + \sum_{n=1}^3 S_{K_n}(\eta) \cos(\omega_n(\eta, \omega_Q)t) \quad , \quad (1.24)$$

solo que no aparece la dependencia con \mathcal{G} debido a que un policristal consta de un gran número de microcristales (del orden de 10^{18} por mm^3) orientados al azar, con lo que esta simetría borra la información de la orientación relativa entre las direcciones de emisión.

Volviendo sobre ω_n , se suele escribir la forma funcional de ω_n en función de ω_Q y η como un producto de factores independientes, esto es:

$$\omega_n = g_n(\eta) \nu_Q = \frac{g_n(\eta)}{2\pi} \omega_Q, \quad n=1, 2, 3 \quad (1.25)$$

En la figura 1.10 se grafica las funciones g_n , con $n=1, 2, 3$, en función de η y los cocientes ω_2/ω_1 y ω_3/ω_1 también en función de η :

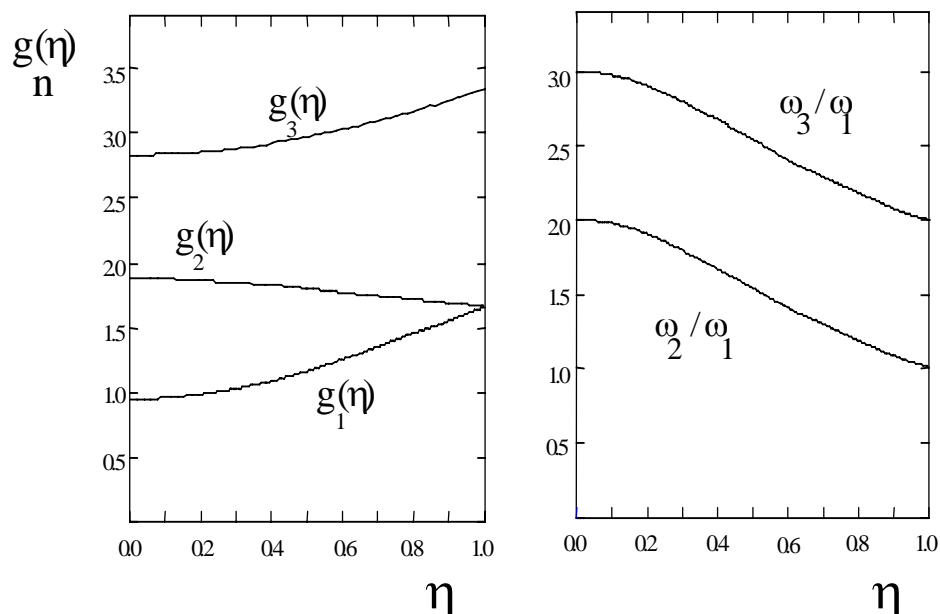


Figura 1.10: gráfico de $g_n(\eta)$ ($n=1,2,3$) vs. η y de los cocientes ω_2/ω_1 y ω_3/ω_1 vs. η

1-4 El signo del GCE

El signo de V_{ii} no puede determinarse a partir de un experimento PAC estándar puesto que la detección del γ_2 no tiene información de su polarización circular. Se puede demostrar que cuando existe interacción cuadrupolar eléctrica, el nivel intermedio se desdobra en $I+1$ subniveles para I entero, y en $I+1/2$ para I semientero.

Para determinar completamente la interacción cuadrupolar eléctrica, esto es, para obtener las dos cantidades que caracterizan el GCE, η y V_{33} , es necesario medir al menos uno de los desdoblamientos de energía del nivel intermedio I , y el orden de la degeneración en ausencia de campo extranuclear. Como $\Delta E_{mm'} \propto \omega_Q \propto V_{33}$, de $\Delta E_{mm'}$ se determina la magnitud de V_{33} , y del orden de la degeneración, el signo.

Los experimentos de interacciones hiperfinas pueden clasificarse en dos grupos: los de métodos energéticos y los de diferencia de fase o precesión.

En los experimentos de métodos energéticos, los desdoblamientos de energía están relacionados directamente con la medición y las autofunciones de los subestados involucrados pueden considerarse independientes del tiempo. En estos experimentos, el signo de V_{33} se determina midiendo el ordenamiento de los niveles desdoblados. Uno de tales experimentos es el que utiliza la técnica Mossbauer y posee la ventaja de determinar el signo aún para muestras policristalinas.

En los métodos de fase, la diferencia de energía de los desdoblamientos no se puede medir directamente y las autofunciones son necesariamente dependientes del tiempo. La información se obtiene a partir de los efectos de interferencia, esto es, a partir de los cambios introducidos por la precesión del espín en el patrón de emisión de la radiación nuclear. Estos métodos se basan en distinguir subestados $+m$ y $-m$. Semiclasicamente, el signo de m está directamente relacionado con el sentido de precesión del espín, el cual depende del signo del torque, es decir que los subestados $+m$ y $-m$ precesan en sentido opuesto. Esto se esquematiza en la figura 1.11.

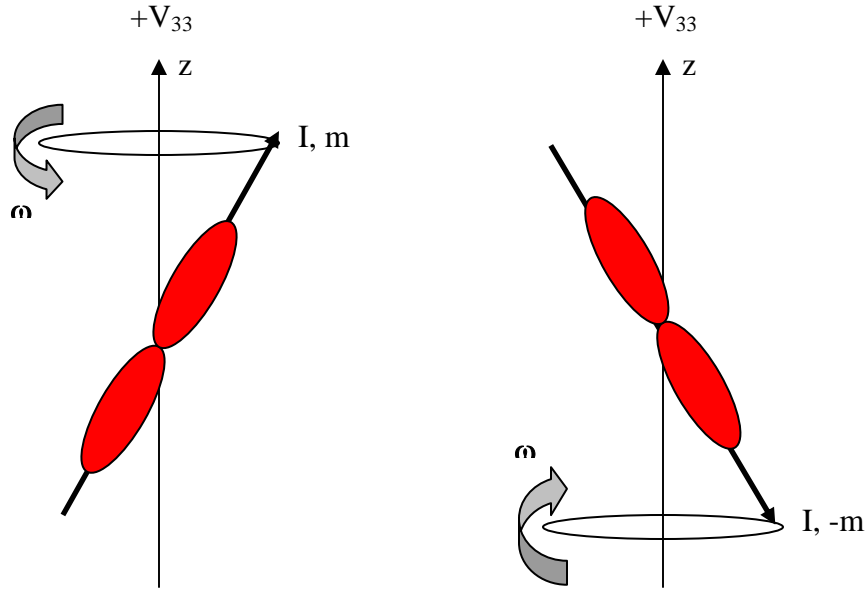


Figura 1.11: esquema semiclásico de un momento de espín I con orientaciones m y $-m$ precesando en direcciones opuestas en la dirección z del tensor GCE.

La detección de γ_2 en coincidencia con γ_1 tiene una distribución angular de radiación definida, esto hace que un conjunto de núcleos en su estado intermedio I tengan una orientación de espín definida. Describiendo el proceso en el formalismo de la matriz densidad, los subestados m se pueblan en función de la interacción entre el campo extranuclear y el núcleo, se dice que los núcleos que se encuentran en el mismo subestado m están alineados entre si. La interacción cuadrupolar hiperfina hace oscilatorias las polarizaciones y los alineamientos de los núcleos.

En el apéndice I se llega a una expresión de la función de correlación angular expresada en una sumatoria de factores:

$$W(\overset{p}{k}_1, \overset{p}{k}_2, t) = \sum_{\substack{m_a, m'_a \\ m_b, m'_b}} \langle m_a | \rho(\overset{p}{k}_1) | m'_a \rangle \langle m'_b | \rho(\overset{p}{k}_2) | m_b \rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle \quad (1.26)$$

donde se pueden apreciar todos los procesos involucrados en la cascada γ - γ : los elementos de matriz del operador evolución temporal contienen los efectos de la perturbación extranuclear; los elementos de matriz de las matrices densidad $\rho(\overset{p}{k}_1)$ y

$\rho(k_2^p)$ están relacionados con la probabilidad de detectar γ_1 en la dirección k_1^p y γ_2 en la dirección k_2^p , respectivamente. Explícitamente, queda la expresión (1.2) y el efecto de la perturbación del GCE sobre el estado intermedio nuclear I viene dado por el factor de perturbación $G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t)$. Se puede demostrar que la expresión para el factor de perturbación $G(\mathcal{G}, t)$ viene dada por (1.16), donde se ve claramente que cada término es proporcional a $\cos(n\omega t)$, estos términos contribuyen a los alineamientos, y por ende no son sensibles al signo de m , o lo que es lo mismo, al sentido de la precesión.

Los términos que contribuyen a la polarización son proporcionales a $\sin(n\omega t)$ permitiendo la determinación del signo.

La técnica PAC utilizada para caracterizar la interacción cuadrupolar eléctrica en muestras policristalinas no da información del signo del GCE, debido a que, como se ha dicho anteriormente, un policristal consta de un gran número de microcristales (del orden de 10^{18} por mm^3) orientados al azar, con lo que esta simetría borra la información relacionada con el signo de m , esto se aprecia claramente en la expresión del factor de perturbación $G(t)$ para policristales. En cambio, en la caracterización de monocristales con la técnica PAC, es posible medir el signo del GCE a partir de la medición de la polarización del segundo cuanto γ_2 , esto es consecuencia de que no se anule totalmente el efecto de la polarización en monocristales.

Capítulo N°2

Métodos de cálculo del tensor GCE

2-1 Modelo de cargas puntuales

El tensor gradiente de campo eléctrico V_{ij} en el origen de coordenadas puede expresarse como:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\text{cristal}}^{\text{vol}} \frac{\rho(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d^3r, \quad (2.1)$$

donde $\rho(\vec{r})$ representa la densidad de carga total en la posición \vec{r} del cristal y la integral se extiende a todo su volumen. Es decir que para determinar el tensor GCE en el sólido solo hace falta encontrar $\rho(\vec{r})$ en todo el cristal.

El modelo más simple que determina la densidad de carga $\rho(\vec{r})$, es el modelo de cargas puntuales (PCM por sus siglas en inglés, Point Charge Model), este modelo supone que el cristal está formado por cargas puntuales cuyas posiciones coinciden con los sitios atómicos de red. De esta manera, la integral (2.1) se transforma en una sumatoria debido a la suma de distribuciones delta de dirac de la densidad de carga. Cada sitio de red puede tener una carga $N e$, donde N es un número entero positivo o negativo según sea la carga del ión respectivo. En el caso particular de nuestro trabajo donde analizamos un monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, el oxígeno actúa como un anión con carga $-2e$, de modo que esta será la carga en los sitios O^{2-} y como el aluminio actúa con $+3e$ esta será la carga en los sitios de catión Al^{+3} . En general, para un cristal iónico de un óxido binario cuya fórmula estequiométrica sea $R_X^{N+} O_Y^{2-}$ la carga para los sitios de anión es $-2e$, mientras que para los sitios de catión es $N = +2eY / X$, de manera tal de asegurar la neutralidad eléctrica del cristal. Entonces, en el modelo PCM la forma general de la densidad de carga queda:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k_{\text{ion}}} N_{k_{\text{ion}}} e \delta(\vec{r} - \vec{r}_{k_{\text{ion}}}) \quad (2.2)$$

Y reinsertando (2.2) en la expresión (2.1), se obtiene el tensor GCE en el marco del modelo de cargas puntuales:

$$V_{ij}^{red} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k_{ion}} \frac{N_k |e| (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)}{r_k^5} \quad (2.3)$$

La sumatoria se extiende a todos los iones k de la red cristalina, excluyendo el núcleo sonda que por simplicidad se coloca en el origen de coordenadas. En (2.3) x_{ik}, x_{jk}, r_k simbolizan coordenadas y distancia del ión k -ésimo al átomo sonda, respectivamente.

Conociendo los parámetros de red del cristal (a, b, c), los ángulos α, β, γ y las posiciones de todos los átomos en la celda unidad, la red cristalina queda completamente determinada. De este modo se puede calcular cada componente V_{ij} del tensor GCE en cada sitio de la red a partir del modelo PCM. Los cálculos que se presentan en este trabajo se realizaron con el programa GITSUM [GITSUM, 1988]. Este programa lee los parámetros de la red cristalina y las posiciones atómicas, generando la red por traslación de la celda unidad. Luego de la construcción de la red, el programa toma una esfera de radio R , donde dicho parámetro es el radio de corte del cálculo. El programa calcula cada elemento de matriz V_{ij} sumando directamente las contribuciones de cada ión de acuerdo a la ecuación (2.3). Una subrutina del programa [EIGEN, 1962] diagonaliza la matriz del tensor, dando como resultado los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico, sus elementos diagonales V_{ii} y el parámetro de asimetría η .

Cabe aclarar que al excluir el átomo sonda en la sumatoria (2.3), no se tiene en cuenta la influencia del carozo electrónico de dicho átomo sobre el valor del tensor GCE. Se puede incluir la contribución del carozo al GCE introduciendo en el cálculo un factor que depende del átomo sonda y se denomina “factor de antiapantallamiento de Sternheimer (γ_∞)”, [Sternheimer, 1953]. Como la intensidad de la interacción cuadrupolar nuclear producida por un GCE externo a la sonda se ve modificada (en la mayoría de los casos amplificada) por los electrones ligados al núcleo sonda, entonces, este factor tiene

en cuenta esta modificación. El factor γ_∞ es negativo para la mayoría de los iones con capa cerrada, y su valor (para átomos medianos y pesados) oscila entre -10 y -80. Debemos destacar que este factor, calculado así por Sternheimer, depende sólo de la estructura electrónica del átomo-sonda y es independiente de la magnitud o simetría del campo externo y de su interacción con el resto de los iones de la red. Es decir, este factor supone que los electrones de carozo mantienen su simetría de carga esférica frente al GCE, sin tener en cuenta la polarización que puedan sufrir como consecuencia de su interacción con resto de los iones y electrones de la red. El valor reportado para el Cd^{+2} es $\gamma_\infty = -29,27$, mientras que para el Ta^{5+} , $\gamma_\infty = -61,42$ [Feiock, 1969]. Considerando este término, el GCE en el sitio del átomo-sonda viene dado por:

$$V_{ij} = (1 - \gamma_\infty) V_{ij}^{red} \quad (2.4)$$

En la expresión (2.4) el primer término representa el gradiente en el sitio del núcleo sonda calculado a partir de la ecuación (2.3) del modelo PCM y el segundo término es la contribución de los electrones de carozo al GCE con las hipótesis de Sternheimer.

En el marco de este modelo, la frecuencia cuadrupolar ω_Q y el parámetro de asimetría η se relacionan con las componentes V_{ii} a través de:

$$\omega_Q = \frac{eQ}{40h} (1 - \gamma_\infty) V_{ZZ}^{red} \quad ; \quad \eta = \frac{V_{XX}^{red} - V_{YY}^{red}}{V_{ZZ}^{red}} \quad , \quad (2.5)$$

siendo Q el momento cuadrupolar nuclear del núcleo-sonda en su estado intermedio I de la cascada γ - γ .

Por último, este modelo no tiene en cuenta el hecho que la sonda sea un átomo nativo de la estructura o una impureza debido a que se basa en sumas de red y solo considera la contribución al GCE de parte de los electrones de la sonda (a través del factor de Sternheimer), y los supone no interactuantes con el resto de los electrones del cristal. Es decir, bajo estas hipótesis, el único efecto de los electrones que posee el átomo localizado en dicho sitio es apantallar o antiapantallar el GCE. Por lo tanto, este modelo

no incluye posibles relajaciones que pueda introducir el átomo sonda, ni tampoco la aparición de estados de impureza por debajo de la banda conducción o por encima de la banda de valencia, ni la interacción de los electrones del átomo-sonda con su entorno.

2-2 Teoría de la Funcional Densidad

En la actualidad, los cálculos basados en el formalismo de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) son de gran utilidad en la Física de la Materia Condensada, y en particular, en la física de los materiales y sus aplicaciones, ya que permite obtener la densidad electrónica a partir de cálculos de primeros principios (o ab initio).

En el año 1927, siguiendo los trabajos pioneros de Hartree, en forma independiente Thomas [Thomas, 1926] y Fermi [Fermi, 1928] construyeron un modelo semiclásico para átomos pesados aislados en términos de la densidad electrónica $\rho(r)$ del estado fundamental. Esta teoría fue generalizada por Dirac [Dirac, 1930] razón por la cual se la conoce como “Teoría de Thomas-Fermi-Dirac” y es la precursora de la actual DFT.

En 1964, partiendo de la “Teoría de Thomas-Fermi-Dirac”, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total E de un sistema de electrones interaccionando entre sí y en presencia de potencial coulombiano creado por los núcleos localizados en los sitios atómicos de una red, puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$ [Hohenberg, 1964]:

$$E = E[\rho(\hat{r})] \quad , \quad (2.6)$$

Hohenberg y Kohn demostraron además que la densidad electrónica $\rho(\hat{r})$ correcta del estado fundamental es aquella que minimiza $E[\rho(\hat{r})]$. Esto se conoce como Teorema de Hohenberg y Kohn y es la base de la DFT.

El teorema demuestra que la densidad del estado fundamental es la que minimiza la energía pero no da información de las características de la densidad, solo da cuenta del carácter de potencial externo que tiene el potencial coulombiano de los núcleos, y de la misma forma, el potencial de interacción entre los electrones, por ende no permite obtener la forma de $E[\rho(r)]$. Es por esto que no se evalúa la utilidad de dicha teoría sino la utilidad de los diferentes métodos de cálculo basados en la DFT, es decir, cuán buenas

sean las predicciones dependerá de cuán buenas sean las aproximaciones del método. En la práctica, estas aproximaciones se realizan escribiendo la funcional desconocida $E[\rho(r)]$ como la suma de la energía total de Hartree $E_H[\rho(\vec{r})]$ y un término llamado *de correlación e intercambio*, $E_{xc}[\rho(r)]$ [Hohenberg, 1964]:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad , \quad (2.7)$$

donde la energía de Hartree viene dada por:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad , \quad (2.8)$$

$T[\rho(\vec{r})]$ representa la energía cinética de los electrones, $E_{en}[\rho(\vec{r})]$ es la energía coulombiana de interacción entre los electrones y los núcleos, $E_{nn}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de interacción entre los núcleos y $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de interacción electrón-electrón cuya forma explícita es:

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.9)$$

En la expresión (2.8) se utilizó la aproximación de Born-Openheimer para separar la energía cinética del sistema en la energía de los electrones y la de los núcleos [Kittel, 1996], despreciando esta última frente a la contribución de los electrones. Para el término de correlación e intercambio se utiliza la Aproximación de Densidad Local (LDA). Esta aproximación supone que $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se puede escribir en términos de una densidad local $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en la forma:

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.10)$$

Por lo general se elige $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ de manera que reproduzca la energía de un gas de electrones [Perdew, 1992].

Existe otra aproximación conocida como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), que básicamente establece que $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ depende de la densidad $\rho(\vec{r})$ y de la magnitud del gradiente de la densidad $|\nabla\rho(\vec{r})|$, esto es $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}),|\nabla\rho(\vec{r})|]$ [Perdew,1996].

Kohn y Sham demostraron a partir de la teoría variacional, que la funcional $E[\rho(\vec{r})]$ se hace mínima para la densidad de estados calculada con las funciones de onda electrónicas que son soluciones de las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$(T+V(\vec{r}))\vartheta_i(\vec{r})=(T+V_{en}(\vec{r})+V_H(\vec{r})+V_{xc}(\vec{r}))\vartheta_i(\vec{r})=\varepsilon_i\vartheta_i(\vec{r}) \quad , \quad (2.11)$$

donde ϑ_i y ε_i son las autofunciones y autovalores de la ecuación de Schrödinger de partícula independiente, T es el operador de energía cinética, V_{en} es el potencial de interacción coulombiana entre electrones y núcleos, V_H es el potencial de Hartree y V_{xc} es el potencial de correlación e intercambio, cuyas formas funcionales son:

$$V_H(\vec{r})=e^2\int d^3r'\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad V_{xc}(\vec{r})=\frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.12)$$

La forma explícita de la densidad electrónica viene dada por una suma de Fermi sobre los estados ocupados:

$$\rho(\vec{r})=\sum_i\vartheta_i^*(\vec{r})\vartheta_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

De este modo vemos que dada una densidad $\rho(\vec{r})$, con ésta se calculan los potenciales de interacción (2.12) y luego los orbitales $\vartheta_i(\vec{r})$ con (2.11), para nuevamente obtener $\rho(\vec{r})$ a partir de (2.13), y así iterativamente hasta lograr una autoconsistencia cuyo error sea menor que el que se pretende para los autovalores de energía. Cabe aclarar que si bien el cálculo puede realizarse con poca dispersión en las determinaciones de las funciones de onda y por ende en la densidad y en la energía, esto no tiene ninguna relación con la capacidad que tiene el método en predecir los resultados experimentales. Esta capacidad está relacionada con las aproximaciones y suposiciones que se hagan

sobre el potencial $V(\vec{r})$ y con la base de funciones de onda que se elija para desarrollar los orbitales $\mathcal{G}_i(\vec{r})$.

A continuación, describiremos el método Full-Potential Linearized - Augmented Plane Wave (FP-LAPW) utilizado para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham. En dicho método, las funciones de onda $\mathcal{G}_i(\vec{r})$ se desarrollan en una base particular $\{\Phi\}$:

$$\mathcal{G}_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} C_{i,\alpha} \Phi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

2-3 Método FP-LAPW

El método FP-LAPW es una modificación del método APW (Augmented Plane Wave) desarrollado por Slater [Slater, 1937]. En este apartado procederemos cronológicamente, es decir, describiremos el método APW de Slater y, posteriormente, introduciremos las modificaciones hechas por Andersen [Andersen, 1975], quien propuso la versión lineal del método (LAPW) aproximando las funciones no lineales del determinante secular con un desarrollo en serie quedándose con los términos de orden cero y uno.

En el método APW se consideran dos regiones, una región esférica centrada en los entornos de los sitios atómicos donde el potencial y las funciones de onda varían fuertemente, y la otra es la región intersticial donde el potencial y las autofunciones se comportan suavemente. El radio de las esferas centradas en los sitios atómicos se elige de modo tal que dichas esferas no se superpongan. Esto se esquematiza en la Figura 2.1.

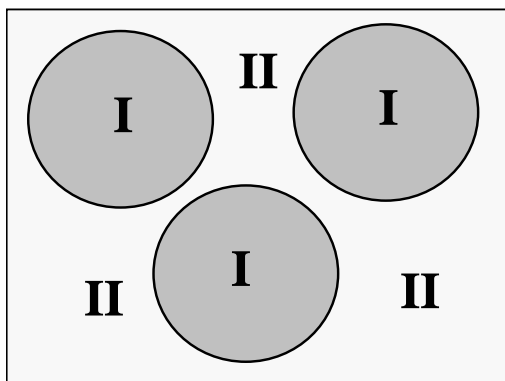


Figura 2.1: esquema de las regiones definidas en el método APW

En la región I se utiliza como base de funciones de onda $\{\Phi\}$ para el desarrollo de las autofunciones $\mathcal{G}_i(\vec{r})$, funciones de onda en coordenadas esféricas, soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\mathcal{G}_i(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} u_l(r) Y_{l,m}(\hat{r}) , \quad (2.15)$$

donde $u_l(r)$ es la solución regular de la ecuación radial de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad , \quad (2.16)$$

mientras que en la región II se utiliza un desarrollo en ondas planas:

$$\mathcal{G}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad , \quad (2.17)$$

donde \vec{G} son los vectores de red recíproca y \vec{k} es un vector de onda que se mantiene dentro de la primera zona de Brillouin. Debido a que en la región II las ondas planas no son solución del potencial cristalino sino que son solución de la ecuación de Schrödinger de partícula libre, el número de términos del desarrollo (2.17) debe ser tal que $\mathcal{G}(\vec{r})$ sea muy próxima a la solución real del problema, con menos de 10 términos se obtiene una solución cualitativamente buena, y con aproximadamente 100 ondas planas el desarrollo resulta satisfactoriamente bueno.

La continuidad de las funciones $\mathcal{G}(\vec{r})$ en los bordes de las esferas se logra desarrollando las ondas planas de la región II en funciones esféricas de Bessel la parte radial y en esféricos armónicos la parte angular. De este modo se consigue escribir los coeficientes A_{lm} en términos de los coeficientes de Fourier $C_{\vec{G}}$:

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(E_l, R_i)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} J_l\left(\left|\vec{G}+\vec{k}\right|R_i\right) Y_{l,m}^*\left(\vec{k}+\vec{G}\right) \quad (2.18)$$

Estos son los coeficientes variacionales en el método APW. Las funciones de ondas para cada \vec{G} que consisten en ondas planas en el intersticio y ligadas en el borde de cada esfera de forma tal de asegurar la continuidad con las funciones radiales (las que satisfacen la ecuación de Schrödinger radial en la región I), son las llamadas funciones APW.

Las funciones APW son solución de la ecuación radial de Schrödinger en la región I sólo para la energía E_l . Es por esto que las APW pierden libertad variacional, debido que E_l debe ser igual a la energía de cada banda, lo que implica que los cálculos deben realizarse (para cada punto k de la primer zona de brillouin) para cada banda de energía, lo cual es sumamente costoso en cuanto a tiempo computacional. En el método FP-LAPW, las funciones de la base en el interior de las esferas atómicas son combinaciones lineales de las funciones $u_l(r)Y_{l,m}(\bar{r})$ y de sus derivadas con respecto a la energía ϵ . Las funciones u_l se definen exactamente igual que en el caso del método APW satisfaciendo (2.16), con E_l fijo. Mientras que las funciones \mathcal{U}_l satisfacen:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \mathcal{U}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.19)$$

Estas funciones que se definen de forma tal de asegurar la continuidad con las funciones de onda plana y sus derivadas en los bordes de las esferas atómicas, son las funciones LAPW. En términos de esta base, las autofunciones son:

$$\mathcal{G}(\bar{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m} u_l(r, E_l) + B_{l,m} \mathcal{U}_l(r, E_l)] Y_{l,m}(\bar{r}) \quad (2.20)$$

$$\mathcal{G}(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} e^{i(\bar{G}+\bar{k})\bar{r}}$$

La primera de las expresiones en (2.20) corresponde a la solución en la región I y la segunda expresión a la región II, ambas regiones esquematizadas en la Figura 2.1.

Los coeficientes $B_{l,m}$ que multiplican a \mathcal{U}_l en (2.20) son análogos a los $A_{l,m}$. Por lo que las funciones LAPW son ondas planas en el intersticio al igual que las APW. En la esfera atómica, las funciones LAPW tienen un mayor grado de libertad variacional que las funciones APW. Esto se debe a que si E_l difiere del valor de la banda de energía ϵ en

una cantidad $|\varepsilon - E_l|$, una combinación lineal reproducirá las funciones radiales APW de una dada banda de energía:

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)u_l'(r) + O\left(\left(u_l(\varepsilon - E_l)\right)^2\right), \quad (2.21)$$

donde $O((\varepsilon - E_l)^2)$ denota el error, que es de orden dos en $|\varepsilon - E_l|$, cometido al realizar la aproximación lineal (2.21) para $u_l(\varepsilon, r)$. Así, para una dada base, el método APW da exactamente la autofunción correcta. En el caso del FP-LAPW, al realizar la aproximación (2.21) se introduce un error en la autofunción del orden de $(\varepsilon - E_l)^2$, y como la energía $E \propto |\mathcal{G}(\mathbf{r})|^2$ dicho error se transforma en errores del orden de $(\varepsilon - E_l)^4$ en la energía de la banda. Debido a este error de orden cuatro, las funciones LAPW forman una buena base en un rango relativamente amplio de energías, de modo tal que todas las bandas de valencia pueden ser tratadas con un único conjunto de parámetros E_l .

Suponiendo que hemos resuelto las ecuaciones derivadas de la DFT, podremos calcular la densidad electrónica del estado fundamental. En este método, como es de esperar tanto el potencial como la densidad electrónica se expanden en ondas planas en la región II y en esféricos armónicos en la región I [Blaha, 1988]:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(\hat{r}) & (I) \\ \sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & (II) \end{cases} \quad (2.22)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_{l,m}(\hat{r}) & (I) \\ \sum_{\mathbf{K}} \rho(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & (II) \end{cases}$$

De esta manera, al no realizarse aproximaciones de forma sobre el potencial y la densidad electrónica es por esto que recibe el nombre de “Full - Potential” (FP), el

método FP-LAPW logra ser ideal para calcular el GCE puesto que es una magnitud muy sensible a pequeñas asimetrías en la densidad de carga.

Esta aproximación es más realista que la que se usaba con anterioridad, la aproximación “muffin-tin”, la cual supone que el potencial en los intersticios tiene un valor constante corresponde a $l = m = K = 0$ en (2.22) y simetría esférica en la región I. Esto conlleva a que dicho potencial no tenga derivada en la frontera de las dos regiones, esto se esquematiza en la figura 2.2. La aproximación “muffin-tin” resulta ser muy buena para estructuras compactas (fcc o hcp), aceptable para las bcc y pierde confiabilidad para estructuras abiertas, asimétricas o de baja coordinación.

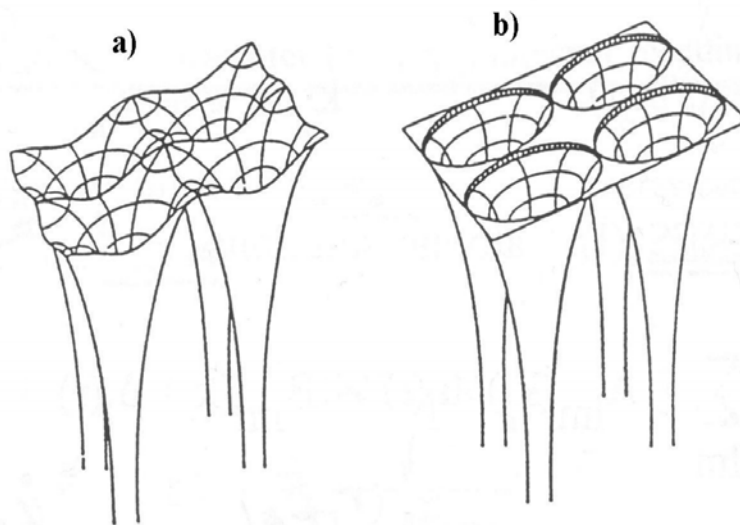


Figura 2.2: potencial $V(r)$ correspondiente a una red cuadrada bidimensional. (a) FP-LAPW. (b) “muffin-tin”

A partir del potencial autoconsistente podemos determinar las componentes del tensor GCE diagonalizado [Blaha, 1989]:

$$\begin{aligned}
V_{ZZ} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \frac{2}{r^2} \lim_{r \rightarrow 0} (V_{20}(r)) \\
V_{YY} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \frac{1}{r^2} \lim_{r \rightarrow 0} (-V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)) \\
V_{XX} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \frac{1}{r^2} \lim_{r \rightarrow 0} (V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)).
\end{aligned} \tag{2.23}$$

El potencial se calcula a partir de la densidad electrónica del sistema y ésta se determina vía las funciones LAPW que son solución del problema. Los coeficientes V_{lm} del desarrollo del potencial se obtienen a través de la solución del problema de condiciones de contorno [Weinert, 1981].

Otras magnitudes que pueden determinarse son las fuerzas sobre los átomos que componen el sólido, es decir, los gradientes de energía en función de las posiciones atómicas. Con el fin de determinar las posiciones de equilibrio, se “mapea” la superficie de energía calculada con DFT, en función de las posiciones atómicas y se minimiza dicha superficie. El inconveniente de este procedimiento es que se vuelve ineficiente a medida que aumenta el número N de átomos de la celda unidad, ya que el número de dimensiones de la superficie de energía aumenta como N^2 , con lo que el número de cálculos aumenta considerablemente. Si en cambio, se calculan las fuerzas sobre cada átomo y estos se desplazan hasta que se anulen dichas fuerzas, o hasta que sean menores que un valor dado de tolerancia, el número de cálculos disminuye considerablemente. Estas fuerzas sobre los átomos son:

$$\vec{F}_i = - \frac{dE_{total}}{d\vec{r}_i} \tag{2.24}$$

Cabe aclarar que haciendo cero las \vec{F}_i no estamos encontrando el mínimo de la energía total, sino que es el mínimo de la energía aproximada por un desarrollo de Taylor a primer orden en las posiciones atómicas.

2-4 Metodología del cálculo FP-LAPW para el caso de impurezas en semiconductores

Para calcular con el método FP-LAPW las componentes del tensor GCE en los sitios de impureza del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, simulamos la dilución de la impureza ^{181}Ta en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de la siguiente manera: la celda unidad del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ está constituida por 12 átomos de Al y 18 de O, aprovechando la simetría de la estructura, se utilizan cuatro aluminios, de los cuales, uno se reemplaza por Ta, luego por traslación espacial se construye la totalidad de la celda unidad, quedando ésta con tres átomos de Ta. En la figura 2.3 se muestra la celda empleada en el cálculo.

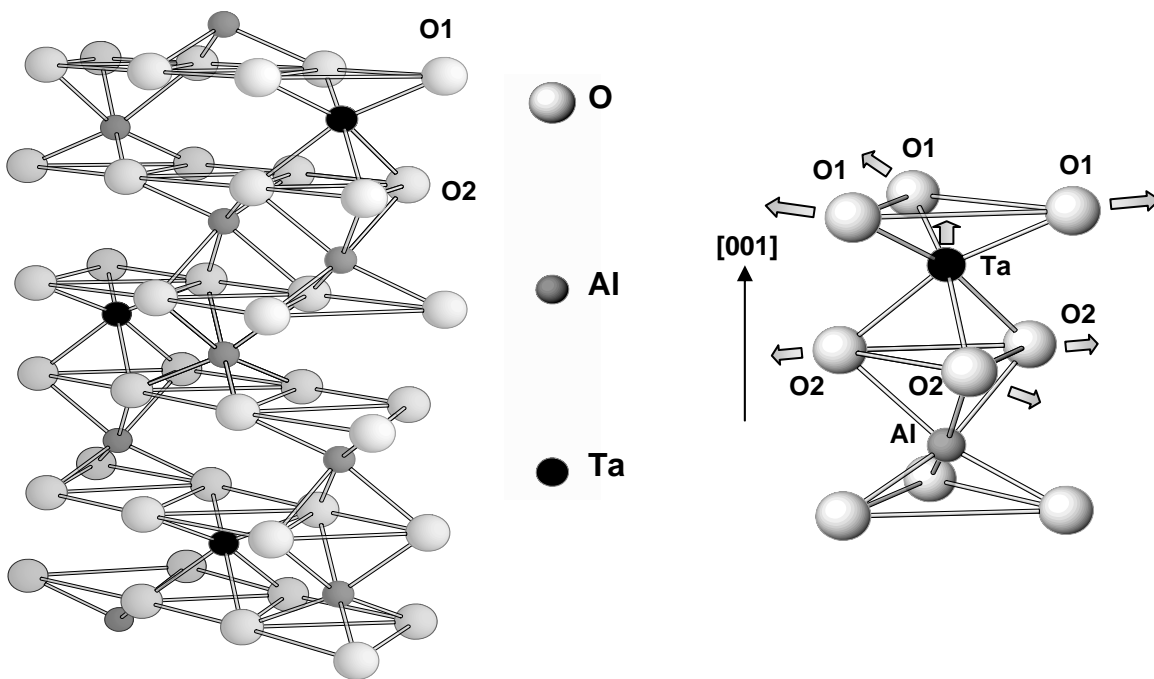


Figura 2.3: celda del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ utilizada en el cálculo FP-LAPW. Esquema de las relajaciones introducidas (predichas por FP-LAPW) por la sonda Ta al reemplazar un átomo de Al en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Como dijimos más arriba, al introducir la impureza Ta, los átomos pueden relajarse, esto se tiene en cuenta en el cálculo dando esta libertad a los oxígenos primeros vecinos (O1 y O2) del Ta.

Puesto que el ión Ta^{+5} es doble donador porque se lo introduce en un cristal de estequiometría $Al_2^{+3}O_3^{-2}$, en el cálculo se debe tener en cuenta el estado de carga del Ta en el semiconductor. Para considerar el estado de carga, reformulamos el cálculo primero reemplazando un Ta por un Al (celda neutra), y posteriormente, otro cálculo haciendo el mismo reemplazo pero removiendo dos electrones de la celda unidad para simular el estado ionizado (celda cargada).

Los cálculos se realizaron con el método FP-LAPW con la implementación del programa Wien 2K [Blaha, 1990]. El intercambio y la correlación se trataron con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [Perdew, 1996].

Los radios utilizados para las esferas atómicas en el cálculo fueron 0.87; 1.03; y 0.74 Å para Al, Ta, y O, respectivamente. Para el parámetro RK_{max} , que es el que controla el tamaño del conjunto base para el cálculo, tomamos el valor 6. La integración en el espacio recíproco se hizo tomando 10 puntos k para Al_2O_3 puro, 12 puntos k para el cálculo de celda cargada y 23 puntos k para el caso de celda neutra.

Para obtener los desplazamientos de los O1 y O2 debido a las relajaciones, a partir del potencial autoconsistente se calcularon las fuerzas entre cada Ta y los ONN. Las posiciones de equilibrio del Ta y de los O1 y O2, se consigue con el esquema de amortiguamiento de Newton [Kohler, 1996], el procedimiento se repitió hasta que la fuerza sobre cada ión sea menor al valor de 0.025 eV/Å. En cada paso se obtuvieron las componentes V_{ii} del tensor GCE a partir de las componentes V_{2M} de la expansión armónica del potencial autoconsistente [Errico, 2002].

La parte derecha de la figura 2.3 muestra las relajaciones introducidas por el Ta, los oxígenos O2 relajan hacia fuera sobre el plano que forman manteniendo la simetría hexagonal, Los oxígenos O1 también hacia fuera sobre su plano, conservando la simetría, y con una pequeña componente sobre la dirección [001] hacia arriba, y el Ta sufre un desplazamiento también hacia arriba, esto se puede atribuir a la diferencia de radios iónicos entre el ión nativo Al^{+3} , 0.5Å y el ión de impureza Ta^{+5} , 0.73Å.

A modo de ejemplo de como analizar la composición del estado de impureza localizado en el nivel de Fermi, presentamos los resultados ya existentes obtenidos para el caso de TiO_2 dopado con Cd [Errico, 2003]. Los cálculos se realizaron en una supercelda de 72 átomos, esto se esquematiza en la figura 2.4.

La figura 2.5 muestra las densidades de estados parciales (PDOS) para los átomos de Cd, y los oxígenos primeros vecinos O1 y O2 para celda neutra (72A-SC(0)) y celda cargada (72^a-SC(-2)) [Errico, 2003].

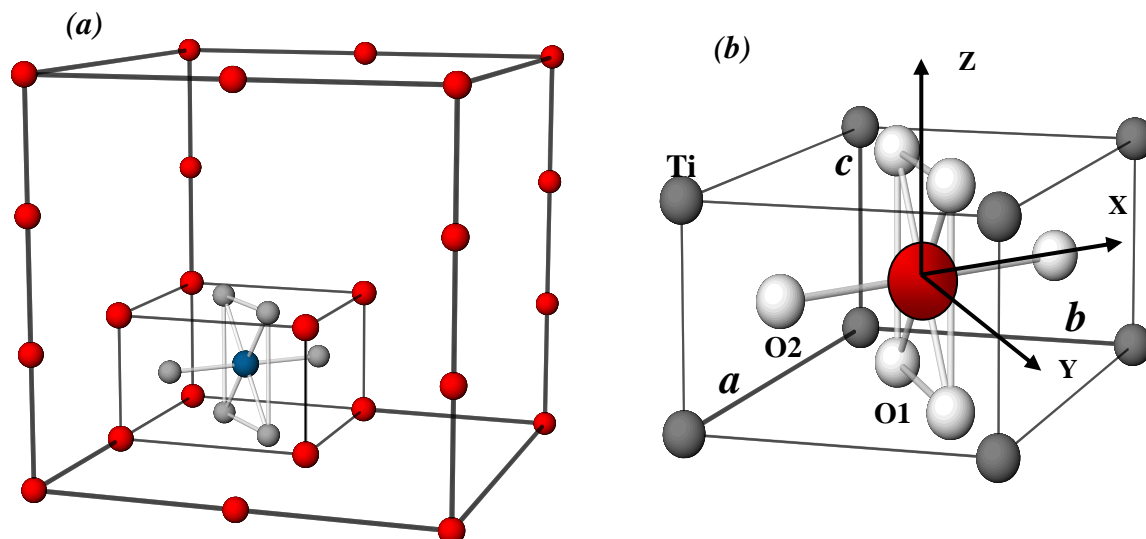


Figura 2.4: (a) Supercelda empleada en los cálculos de densidad de estados de TiO₂:Cd ($a' = 2a, b' = 2b$ y $c' = 3c$). Para simplificar solo se muestran los oxígenos primeros vecinos (esferas grises) a la impureza (esfera azul) y algunos de los TiO₂ (esferas rojas). (b) celda unidad del TiO₂ con su sistema de ejes cristalinos y constantes de red.

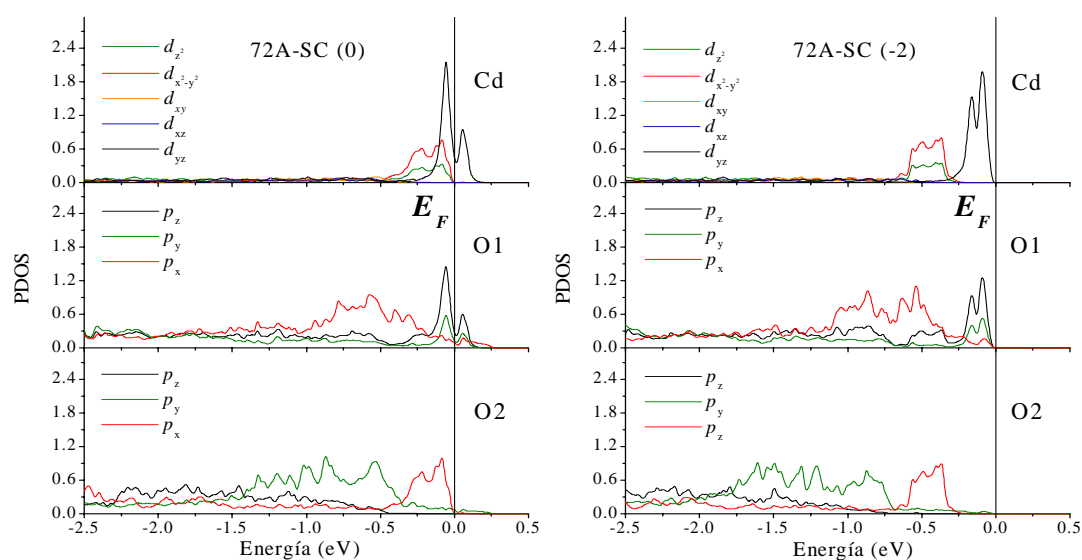


Figura 2.5: Densidades parciales de estados (PDOS) para Cd, O1 y O2, en los sistemas 72A-SC(0) (izquierda) y 72^a-SC(-2) (derecha). La energía se mide respecto del nivel de Fermi.

En la Figura 2.5 se ve claramente como aparecen niveles de impureza en las proximidades de la energía de Fermi (E_f), con la diferencia que en el caso de la celda cargada, todos los niveles de impurezas quedan ocupados. Para el Cd, los niveles de impureza están relacionados con orbitales de simetría d_{yz} , esto muestra que los electrones que ionizan al Cd van a la ligadura Cd-O1. El llenado y vaciado de estos orbitales de una determinada simetría en el nivel de impurezas, justifica que el GCE cambie de módulo, signo y dirección al tratar un tipo de celda o la otra. Esto se muestra en la Tabla 2.1.

SONDA		V_{33} [10^{21} V/m ²]	η	DIRECCIÓN DE V_{33}	
<i>Cd</i>	FP-LAPW SIN RELAJACIONES ^[1]	Cd^0	-12.84	0.54	Z
		Cd_2^d	-6.57	1	Z
	FP-LAPW CON RELAJACIONES ^[1]	Cd^0	-7.16	0.91	Z
		Cd_2^d	+4.52	0.27	Z

Tabla 2.1: Valore de dirección, signo y magnitud de V_{33} y η obtenidos con el método de cálculo FP-LAPW (en la aproximación LDA) para el caso de celda sin y con relajaciones.

[1] L.A. Errico, G. Fabricius, and M. Rentería, Phys. Rev. B **67**, 144104 (2003).

Capítulo N°3

Método experimental

3-1 Medición de la correlación angular

Como hemos analizado en los Capítulos 1 y 2, la introducción de una sonda o una impureza radiactiva en un sólido nos permite determinar características del cristal a partir de la medición de la interacción hiperfina entre el núcleo de la sonda y el campo cristalino del sólido.

En detalle, el ^{181}Hf decae a un estado metaestable de 17.8 μs de vida media por emisión β^- , y posteriormente al ^{181}Ta vía una emisión consecutiva de dos rayos gamma (γ_1 y γ_2), es decir que desde que el ^{181}Hf se encuentra en el estado metaestable hasta decaer a ^{181}Ta , pasa por tres estados nucleares: un estado inicial I_i , uno intermedio I (de momento cuadrupolar Q y vida media λ) y un estado final I_f , entonces el gradiente de campo eléctrico GCE del campo extranuclear interactúa con el momento cuadrupolar eléctrico nuclear Q del estado intermedio I. Esto se conoce como interacción cuadrupolar eléctrica y es la herramienta física que utilizamos para caracterizar el cristal en estudio. Cabe aclarar que solo se considera la interacción cuadrupolar eléctrica puesto que la interacción dipolar magnética es varios órdenes de magnitud menor en un material paramagnético.

Cuantitativamente, para determinar dicha interacción es necesario determinar la correlación angular entre los dos γ emitidos que es perturbada por el GCE. En la expresión (1.12), la función de correlación angular $W(\vartheta, t)$ quedó expresada en función del factor de perturbación monocristalino $G(\vartheta, t)$, el cual contenía toda la información cuadrupolar eléctrica, de modo que este factor es lo que queremos determinar en el experimento. Esto se logra midiendo el número de coincidencias γ_1 - γ_2 como función del tiempo t que transcurre desde que se detecta γ_1 hasta que se detecta γ_2 en dos posiciones diferentes, en nuestro caso los detectores están a $\vartheta = 90$ y 180° . Definiremos coincidencia

$C^{\text{exp}}(\vartheta, t)$ a la detección de γ_1 en el detector 1 en coincidencia con la detección de γ_2 en el detector 2 (un tiempo t posterior), ambos detectores formando un ángulo ϑ :

$$C^{\text{exp}}(\vartheta, t) = AP_1P_2\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_c W^{\text{exp}}(\vartheta, t)e^{-t/\lambda} + C^A, \quad (3.1)$$

donde A es la actividad de la muestra, P_1 es la probabilidad de emisión de γ_1 por cada desintegración del núcleo sonda, P_2 es la probabilidad de emisión de γ_2 habiéndose emitido γ_1 por cada desintegración, ε_1 y ε_2 son las eficiencias absolutas de los cristales para detectar γ_1 y γ_2 , respectivamente, ε_c es la eficiencia del circuito de coincidencias y λ es la vida media del estado intermedio de la cascada γ - γ . Las coincidencias accidentales C^A son aquellas en las que γ_1 y γ_2 provienen de diferentes núcleos, dichas coincidencias son proporcionales al cuadrado de la actividad de la muestra y a la resolución temporal del equipo. En la Figura 3.1 se muestra a modo de ejemplo, un espectro de coincidencias típico, las cuentas a la izquierda del máximo son las coincidencias accidentales, las que se deben descontar para determinar las coincidencias reales.

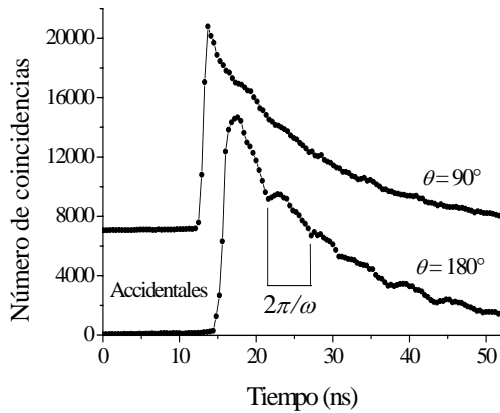


Figura 3.1: Espectros de coincidencias γ - γ para $\vartheta = 90^\circ$ y $\vartheta = 180^\circ$. Los espectros corresponden a ^{181}Ta en $\text{C-Ho}_2\text{O}_3$.

La función de correlación angular perturbada $W^{\text{exp}}(\vartheta, t)$ se determina a partir de la convolución temporal de la función de correlación perturbada teórica $W(\vartheta, t)$, cuya forma explícita se dedujo en la expresión (1.12), con la resolución temporal finita $r(t-t')$ del sistema analizador y el decaimiento exponencial $e^{-t/\lambda}$ del estado intermedio nuclear I:

$$W(\vartheta, t)^{\text{exp}} = \frac{\int_0^\infty r(t-t')W(\vartheta, t')e^{-t'/\lambda} dt'}{\int_0^\infty r(t-t')e^{-t'/\lambda} dt'} \quad (3.2)$$

De este modo, para la medida experimental de la correlación angular perturbada al tiempo t se tiene en cuenta la naturaleza probabilística del proceso a partir del factor de desintegración y el tiempo finito de detección del sistema analizador por medio de su resolución temporal. Teniendo en cuenta que la correlación solo depende del tiempo a través del factor de perturbación $G(\vartheta, t)$, la expresión (3.2) se puede escribir como:

$$W(\vartheta, t)^{\text{exp}} = 1 + A_{22}^{\text{exp}} \frac{\int_0^{\infty} r(t-t') G(\vartheta, t') e^{-\frac{t'}{\lambda}} dt'}{\int_0^{\infty} r(t-t') e^{-\frac{t'}{\lambda}} dt'} = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(\vartheta, t) \quad (3.3)$$

Para determinar experimentalmente la resolución temporal del equipo $r(t-t')$ se mide la respuesta temporal frente a una excitación tipo delta de dirac $\delta(t)$. Esto se logra a partir de la medición del decaimiento β^+ del ^{22}Na , en dicho decaimiento el positrón se aniquila con un electrón de la red, y por conservación del momento lineal y la energía se emiten dos gamma de 511 keV a 180° [Leo, 1994]. En la Figura 3.2 se esquematiza dicho decaimiento:

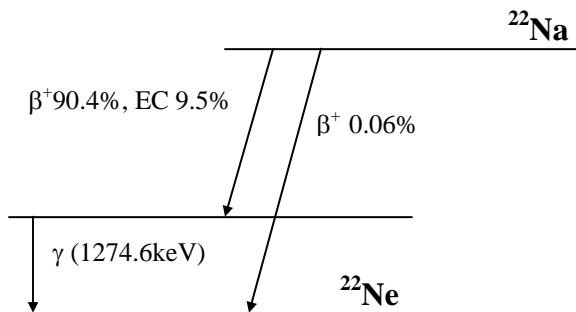


Figura 3.2: Esquema del decaimiento radiactivo del ^{22}Na .

En la Figura 3.3 se muestra el espectro de coincidencias del aniquilamiento entre el e^- y el e^+ , el tiempo de resolución del equipo experimental $2\tau_{\text{res}}$ es el ancho a mitad de altura.

Para determinar $G(\vartheta, t)$ se miden las coincidencias en dos posiciones diferentes de los detectores, esto es, para dos ángulos ϑ distintos, de este modo la expresión (3.1) para $C^{\text{exp}}(\vartheta, t)$ da un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (C^{A} y $W^{\text{exp}}(\vartheta, t)$). Comúnmente se eligen las posiciones $\vartheta = 90$ y 180° debido a que la distribución angular del patrón de radiación del núcleo presenta mayor diferencia de intensidad relativa entre estas dos posiciones.

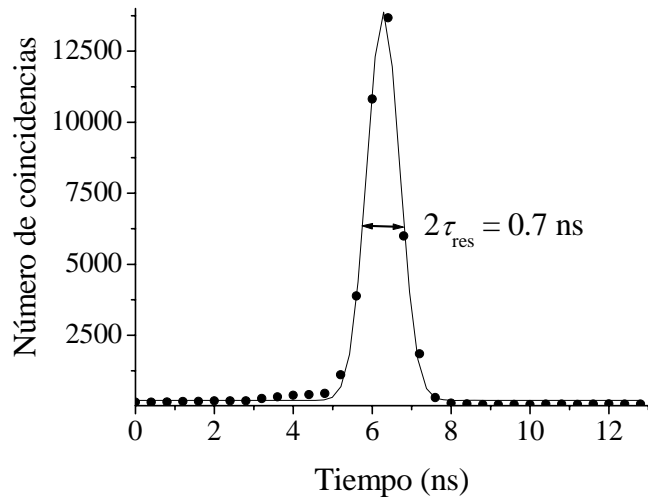


Figura 3.3: Resolución temporal de nuestro equipo. El ajuste se hizo con una función gaussiana

Se define la “relación de asimetría” o “espectro de precesión de espín” o espectro PAC $R(t)$ como:

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)}, \quad (3.4)$$

donde definimos:

$$C(\vartheta, t) = C^{\text{exp}}(\vartheta, t) - C^A \quad (3.5)$$

De esta manera, por la forma del $R(t)$, podemos independizarnos de las constantes y del decaimiento exponencial.

En la medición de coincidencias para muestras policristalinas, los términos con $K_1 \neq K_2$ y $N_1 \neq N_2$ se anulan y debido a que A_{44} es despreciable frente a A_{22} , en la función de perturbación (1.13) solo será apreciable el término G_{22} . Entonces, la función de correlación angular se resume a:

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22}G_{22}(t) = 1 + A_{22}G_{22}^0 P_2 \cos(\vartheta) \quad (3.6)$$

A partir de la forma de $C(\vartheta, t)$ encontrada en el apéndice II, tenemos:

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) \quad (3.7)$$

Esta expresión nos permite obtener $\tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)$ luego de que hallamos determinado A_{22}^{exp} a partir del espectro de $R(t)$ medido.

Ahora, para el caso de monocristales se deben tener en cuenta todos los términos de (1.13), a partir de (1.12):

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22}G(\vartheta, t)$$

Se puede ver en el apéndice II, que el espectro $R(t)$ queda en función de un factor de perturbación efectivo $G^{\text{exp,ef}}(t)$:

$$R(t) \cong A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp,ef}}(t) \quad , \quad (3.8)$$

donde dicho factor efectivo se determina a partir del factor de perturbación experimental $G^{\text{exp}}(\vartheta, t)$ medido para 90° y 180° entre las emisiones de los dos gamma:

$$G^{\text{exp,ef}}(\vartheta, t) = \frac{2}{3} \left[G_{180^\circ}^{\text{exp,ef}}(\vartheta, t) - G_{90^\circ}^{\text{exp,ef}}(\vartheta, t) \right] \quad , \quad (3.9)$$

y el factor experimental $G^{\text{exp,ef}}(\vartheta, t)$ es el deducido en la expresión (1.15):

$$G^{\text{exp,ef}}(\vartheta, t) = \sum_{n=0}^3 S_{Kn}^{\text{ef}}(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) \quad (3.10)$$

3-2 Tratamiento de datos

El resultado de un experimento PAC es un conjunto de ocho espectros de coincidencias $C_{ij}(\vartheta, t)$, de los cuales cuatro se obtienen con los detectores a 180° entre sí y los otros cuatro a 90° entre ellos. C_{ij} representa el número de coincidencias reales obtenidas a partir de detectar γ_1 en el detector i y coincidentemente, γ_2 en el detector j , con las coincidencias accidentales ya descontadas. A partir de estos espectros individuales C_{ij} se obtienen los espectros totales a 90° y 180° :

$$C(180^\circ, t) = \left[C_{13}(t) + C_{31}(t) \right]^{\frac{1}{2}} \left[C_{24}(t) + C_{42}(t) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

$$C(90^\circ, t) = \left[C_{12}(t) + C_{21}(t) \right]^{\frac{1}{2}} \left[C_{34}(t) + C_{43}(t) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

Los espectros C_{ij} y C_{ji} son equivalentes ya que provienen del mismo par de detectores, y entonces a partir de (3.11) y (3.12) podemos reconstruir el espectro $R(t)$ de (3.4):

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)}$$

A partir de la forma presentada para el espectro $R(t)$ en la sección 3-1, expresión (3.7) para policristales y expresión (3.8) para monocristales (deducidas en el apéndice II), tenemos:

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} G_{22}^{\text{exp}}(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\eta) \cos(\omega_n t) \quad (\text{policristal}) \quad (3.13)$$

$$R(t) \cong A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp, ef}}(\mathcal{G}, t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_{n=0}^3 S_{Kn}^{\text{ef}}(\mathcal{G}, \eta) \cos(\omega_n t) \quad (\text{monocristal}) \quad (3.14)$$

Y a partir de (3.9), tenemos:

$$S_{Kn}^{\text{ef}}(\mathcal{G}, \eta) = \frac{2}{3} \left[S_{Kn}^{180^\circ}(\mathcal{G}, \eta) - S_{Kn}^{90^\circ}(\mathcal{G}, \eta) \right] \quad , \quad (3.15)$$

donde se hace explícita la dependencia de los S_{Kn} con el tensor GCE y con las direcciones de emisión \vec{k}_1 y \vec{k}_2 , a través de η y θ , respectivamente.

Debido a que (3.14) tiene la misma forma funcional que (3.13), podemos utilizar el programa TDPAC [Ayala, 1994] comúnmente utilizado para analizar medidas PAC de policristales, para analizar las medidas de nuestro monocristal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para calcular los parámetros ω_Q , η , δ y f_i , dicho programa realiza un ajuste por cuadrados mínimos a partir de valores iniciales dados de los mismos parámetros, de forma tal de minimizar la diferencia entre el espectro $R(t)$ teórico y el experimental. La precisión del ajuste se verifica a partir del valor de χ^2 [Leo, 1994], incorporado en dicho programa. Y además, proporciona la transformada de Fourier de $R(t)$, dicha transformada brinda información

acerca de η y de la orientación de las componentes principales del GCE en el caso de monocristales.

Para el caso de policristales, para un dado valor del parámetro η existe una única cuaterna fija de los parámetros S_{2n} . En cambio para monocristales, debido a que los $S_{K_n}(\mathcal{G}, \eta)$ dependen de la orientación de la muestra respecto del sistema de detectores, los coeficientes tendrán un grado de libertad más comparado con los de policristales. Y como a priori, no se conoce la orientación de los ejes principales del tensor GCE respecto de los detectores, en el programa TDPAC se los deja libres para que dicha cuaterna varíe de modo de minimizar χ^2 , con la restricción de que sumen a uno. El programa ajusta los $S_{2n}^{libr}(\mathcal{G}, \eta)$ por lo que:

$$R(t) = A_{22} \sum_{n=0}^3 S_{2n}^{libr}(\mathcal{G}, \eta) \cos(\omega_n t) \quad (3.16)$$

Esto se debe identificar con la ecuación (3.13):

$$R(t) \cong A_{22}^{exp} \sum_{n=0}^3 S_{K_n}^{eff}(\theta, \eta) \cos(\omega_n t)$$

Una vez determinados los $S_{2n}^{libr}(\mathcal{G}, \eta)$ con el programa TDPAC, se los compara con los calculados por el programa SKNTA, el cual determina cada cuaterna para cada orientación relativa entre el GCE y el sistema de laboratorio. Conociendo la orientación del cristal respecto a los detectores se puede concluir, vía la mejor comparación entre los coeficientes calculados y medidos, cual es la orientación de los ejes principales respecto de los ejes cristalinos.

El programa SKNTA calcula los $S_{K_n}^{eff}(\theta, \eta)$ a partir de la expresión (3.15) para cada orientación del GCE respecto de los detectores y para cada η .

$$S_{K_n}^{eff}(\theta, \eta) = \frac{2}{3} \left[S_{K_n}^{180^\circ}(\theta, \eta) - S_{K_n}^{90^\circ}(\theta, \eta) \right] \quad , \quad (3.17)$$

donde $S_{Kn}^{180^\circ}(\theta, \eta)$ es el promedio de las dos posibles configuraciones no equivalentes con los detectores a 180° entre si, $S_{Kn}^{90^\circ}(\theta, \eta)$ el promedio para los detectores a 90° , y además, se explicita la dependencia con θ , este ángulo es función de la orientación de los ejes principales del tensor respecto de los detectores, en la deducción se utiliza el ángulo ϑ que representa el ángulo entre las direcciones de emisión es por esto que para los S_{Kn}^{eff} calculados con el programa SKNTA usamos θ en lugar de ϑ . En la Figura 3.4 se esquematiza la geometría utilizada para el equipo de cuatro detectores y la forma explícita de dichos promedios.

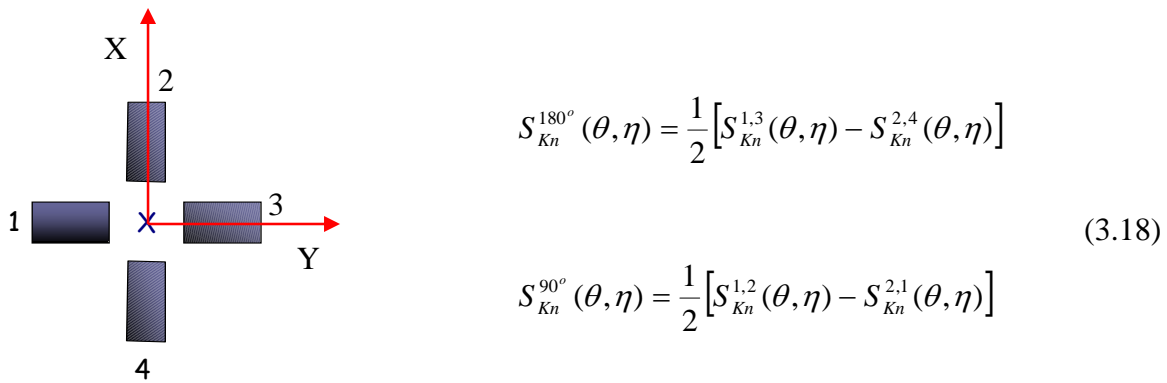


Figura 3.4: Esquema del sistema de cuatro detectores utilizado en el experimento. Promedios de los S_{Kn} para detecciones a 90° y 180° de configuraciones no equivalentes.

Si observamos la expresión (1.16) por un momento, veremos que los S_{Kn} se expresan en función de $S_{22}^n, S_{24}^n, S_{42}^n, S_{44}^n$ como:

$$S_{Kn}(\theta, \eta) = S_{22}^n(\theta, \eta) + \frac{A_{24}}{A_{22}} S_{24}^n(\theta, \eta) + \frac{A_{42}}{A_{22}} S_{42}^n(\theta, \eta) + \frac{A_{44}}{A_{22}} S_{44}^n(\theta, \eta) \quad (3.19)$$

Para la sonda utilizada ^{181}Ta , las anisotropías son (para medidas de los cristales de los detectores de 51mm x 51mm y posicionados a 5cm de la muestra):

$$\begin{aligned}
A_{22} &= -0.227_3 \\
A_{24} &= -0.036 \\
A_{42} &= -0.177 \\
A_{44} &= -0.028_4
\end{aligned}$$

y como el término de mayor peso en la sumatoria de (3.18) es A_{42}/A_{22} , este es el término que tiene en cuenta el programa SKNTA para calcular los coeficientes $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$, esto es:

$$S_{Kn}(\theta, \eta) = S_{22}^n(\theta, \eta) + \frac{A_{42}}{A_{22}} S_{42}^n(\theta, \eta) \quad (3.20)$$

Como ya hemos dicho, el programa SKNTA calcula los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ en función de la orientación de los ejes principales respecto del sistema de detectores. Comparando estos resultados con los puntos experimentales para varias orientaciones del cristal (es decir del GCE) respecto del laboratorio se obtiene la orientación del GCE en el sistema de ejes cristalinos.

Este programa ha sido modificado [Darriba, 2004] para utilizarlo con la sonda ^{181}Ta , puesto que con anterioridad se utilizaba la sonda ^{111}Cd que posee diferentes valores de anisotropía.

Por lo tanto, podemos analizar las coincidencias $\gamma_1\text{-}\gamma_2$ provenientes de un monocristal con un programa que analiza espectros $R(t)$ con una expresión para policristales. En la Figura 3.5 se muestran simulaciones de espectros $R(t)$ de una muestra policristalina con $I = 5/2$.

La anisotropía A_{22} , para un dado arreglo experimental puede determinarse a partir de su correspondiente espectro $R(t)$, midiendo la correlación angular en un compuesto que presente un GCE nulo en la posición del núcleo sonda, el cual se reduce para este caso particular a una recta de pendiente nula, cuyo valor es A_{22} , como muestra la Figura 3.5 izquierda (a).

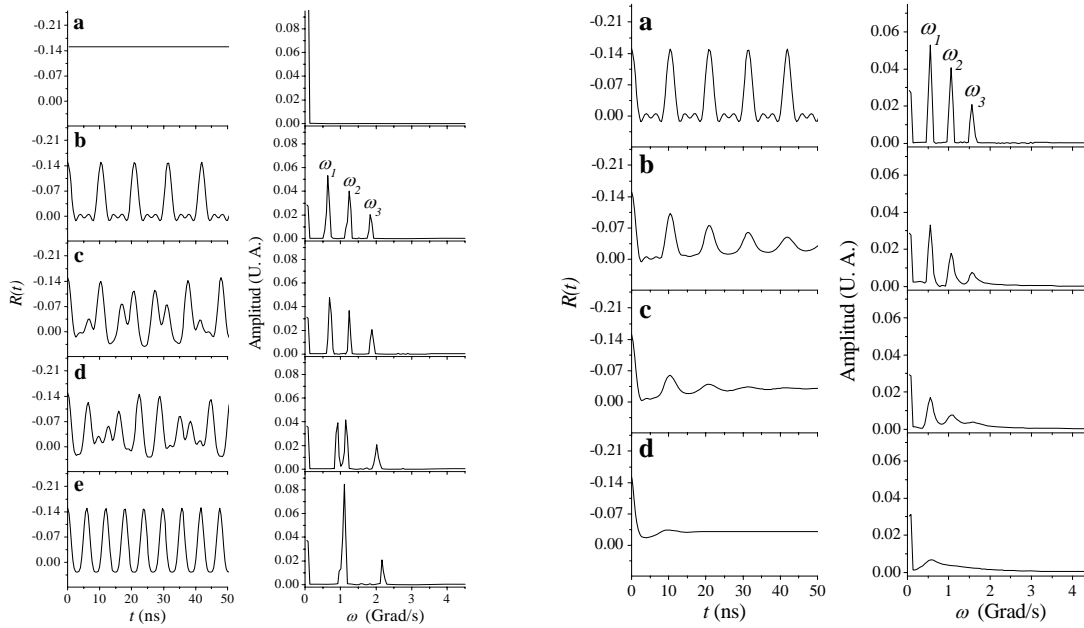


Figura 3.5: Espectros $R(t)$ simulados para una única interacción caracterizada por: Izquierda: a) GCE nulo; b) $\eta = 0$; c) $\eta = 0.3$; d) $\eta = 0.7$; e) $\eta = 1$. Para los casos b)-e) se consideró $\omega_Q = 100$ Mrad/s. Derecha: a) $\delta = 0$; b) $\delta = 0.05$; c) $\delta = 0.10$; d) $\delta = 0.15$. En todos los casos se consideró $\omega_0 = 100$ Mrad/s y $\eta = 0$.

Cabe aclarar que en vistas de llegar a una expresión que nos relacione el espectro $R(t)$ con el factor de perturbación $G_{22}^0(t)$ hicimos varias suposiciones como por ejemplo haber considerado la muestra y los cristales de los detectores como puntuales, suponer que el sólido real constituye una red cristalina perfecta o considerar que las sondas radiactivas solo ocupan sitios atómicos con los mismos entornos cristalográficos en cada sitio (esto es lo que llamamos sitios equivalentes). Debido a tantas idealizaciones es necesario introducir en el factor de perturbación $G_{22}^0(t)$ determinadas modificaciones que nos acerquen más al factor real:

- Como dijimos arriba, para el cálculo de la función de correlación angular $W(\vartheta, t)$ hemos supuesto puntuales los cristales centelladores de los detectores y la fuente radiactiva. Su tamaño finito y por ende la abertura de ángulo sólido no infinitesimal subtendida desde la muestra hasta los detectores provoca la atenuación de la anisotropía $A_{K_1 K_2}$, por lo que $W^{\text{exp}}(\vartheta, t)$ tendrá una amplitud

- menor que la teórica. Para reducir estas anomalías se utilizan fuentes lo más puntuales posible y se trata de reducir la abertura del ángulo sólido aumentando la distancia muestra-detector, pero teniendo en cuenta que el número de eventos detectados decrece con el cuadrado de dicha distancia.
- Un cristal real no puede considerarse como una red cristalina perfecta sin imperfecciones como ser impurezas, dislocaciones de planos, defectos puntuales como vacancias, átomos en los intersticios, daños debidos a la radiación.. Estas imperfecciones producen una distribución finita δ en las frecuencias cuadrupolares ω_n alrededor de sus valores medios. Dicha distribución puede suponerse una distribución gaussiana o lorentziana $P(\omega_n)$. En la figura 3.8 derecha se aprecia como estas distribuciones atenúan las oscilaciones del espectro $R(t)$. Por lo tanto, el factor de perturbación teórico debe ser pesado con las distribuciones $P(\omega_n)$ en la forma:

$$\mathcal{G}_{22}^{\%}(t) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) \mathcal{G}_{22}^{\%}(t) d\omega \quad (3.21)$$

- Las sondas pueden ubicarse en sitios con entornos cristalográficos distintos, esto es, en sitios no equivalentes, aún para el caso de una red cristalina perfecta. Entonces, el factor de perturbación $\mathcal{G}_{22}^{\%}(t)$ más general que podamos tener será una combinación lineal de la forma: $\mathcal{G}_{22}^{\%}(t) = f_0 + \sum_i f_i \mathcal{G}_{22}^{\%}(t)$ donde f_i es la fracción de núcleos sonda que experimentan una interacción hiperfina caracterizada por los parámetros ω_{Qi} y η_i en el sitio inequivalente i y f_0 es la fracción de núcleos sonda que experimenta un GCE nulo. Dichas fracciones deben cumplir $f_0 + \sum_i f_i = 1$
- Suponiendo que la respuesta temporal del equipo experimental (ver figura 3.3) es gaussiana, teniendo en cuenta la aproximación de la convolución de $W(\mathcal{Q},t)$ con dicha respuesta, y que una función gaussiana y su transformada de Fourier tiene el mismo aspecto funcional, nos lleva a introducir factores reales del tipo:

$$S_{2n}^{real} = S_{2n}(\eta) \cdot e^{-\frac{1}{2}\tau_{res}^2 \omega_n^2} \quad (3.22)$$

En la Figura 3.6 se muestra como varía el espectro $R(t)$ con la resolución temporal, a través de dos espectros $R(t)$ para la misma muestra, K_2ZrF_6 dopado con ^{181}Ta , medida con dos detectores de resolución temporal diferente, claramente puede apreciarse que las oscilaciones del espectro $R(t)$ tienden a desaparecer cuanto menor sea la resolución temporal.

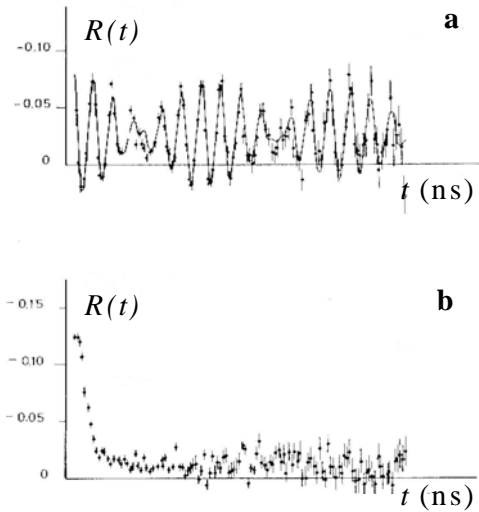


Figura 3.6: Espectros $R(t)$ de ^{181}Ta en K_2ZrF_6 tomados con equipos con diferente resolución temporal: a) CsF ($\sim 0,8$ ns); b) NaI(Tl) (~ 3 ns) [Martinez, 1981].

Por lo tanto, considerando todas las modificaciones introducidas tendientes a acercar la expresión de $R(t)$ a la mayor realidad posible, dicha expresión queda:

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \left(f_0 + \sum_i f_i G_{22}^i(t) \right) \quad (3.23)$$

El factor de perturbación para cada sitio inequivalente i tiene la forma:

$$G_{22}^i(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n}^{ireal}(\eta^i) \cdot \cos(\omega_n^i t) \cdot e^{-(\omega_n^i \delta_0^i)^p / p} \quad (3.24)$$

El factor exponencial proviene de convolucionar $G_{22}^i(t)$ con la distribución de frecuencias $P(\omega)$. Si dicha distribución es lorentziana ($p=1$), toma la forma:

$$P(\omega) = \frac{\delta}{\pi \left(\delta^2 + \frac{(\langle \omega \rangle - \omega)^2}{\omega^2} \right)}, \quad (3.25)$$

y si es gaussiana ($p=2$), se tiene:

$$P(\omega) = \frac{1}{\delta \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-((\omega)-\omega)^2/2\delta^2} \quad (3.26)$$

3-3 Equipo Experimental

La determinación experimental de $\tilde{G}_{22}(t)$ da como resultado la determinación de los parámetros hiperfinos característicos de la interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar Q del núcleo sonda y el tensor GCE del campo extranuclear del sólido donde dicha sonda se aloja. Por lo visto más arriba, para realizar esta medición indirecta es necesario medir las coincidencias $C(\mathcal{G}, t)$ de la cascada γ - γ del núcleo sonda para dos ángulos distintos. Esto es, medir γ_1 en el detector 1 y, coincidentemente, γ_2 en el detector 2. Dicha medición está caracterizada por la energía de los dos rayos γ_1 y γ_2 , y por la determinación precisa de la diferencia temporal entre la emisión del primer gamma y la del segundo gamma, puesto que de ella depende la precisión en determinar V_{33} y η .

Los detectores están compuestos por cristales centelladores de BaF_2 . La forma de los cristales es de cono truncado con una base de 44 mm de diámetro, una altura de 30 mm, un diámetro en la zona superior de 20 mm y un ángulo cónico de 90° , esto se muestra en la Figura 3.7.

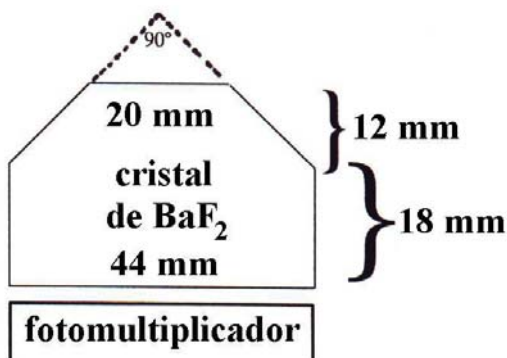


Figura 3.7: geometría de los cristales centelladores cónicos de BaF_2 diseñados especialmente para nuestro equipo PAC.

La cara inferior fue ópticamente pulida para lograr una buena transmisión de los fotones ultravioletas del cristal al tubo fotomultiplicador, las superficies restantes son opacas, lijadas con esmeril y revestidas con cinta de teflón para evitar la transmisión no deseada de luz por dichas caras. Esta forma geométrica de los centelladores mejora la respuesta temporal de los detectores minimizando el tiempo de colección de luz en el cristal [Butz, 1989] Además, pueden situarse a

una distancia de 10 mm de la muestra y detectar en forma eficiente rayos γ con energía de hasta 1 MeV.

En la figura 3.8 se muestra el espectrómetro PAC utilizado el cual consiste en un arreglo experimental de cuatro detectores fijos con una electrónica del tipo rápida-rápida. Las medidas PAC pueden realizarse, en principio, en equipos de dos, tres, cuatro, seis u ocho detectores.

Cuando un rayo γ es detectado por uno de los detectores, éste genera dos pulsos de salida, uno de ánodo y otro de cátodo. El alto del pulso de ánodo es proporcional a la energía del fotón detectado, mientras que el pulso de cátodo es de rápido crecimiento y lleva información de su tiempo de detección. Durante la medida trabajamos con la salida de ánodo, mientras que la de cátodo se la utiliza para seleccionar las energías de los γ 's deseados ("ventaneo"). La información que sale del ánodo de cada detector se divide en dos pulsos, posteriormente cada uno es procesado por un discriminador rápido con ventana (DV).

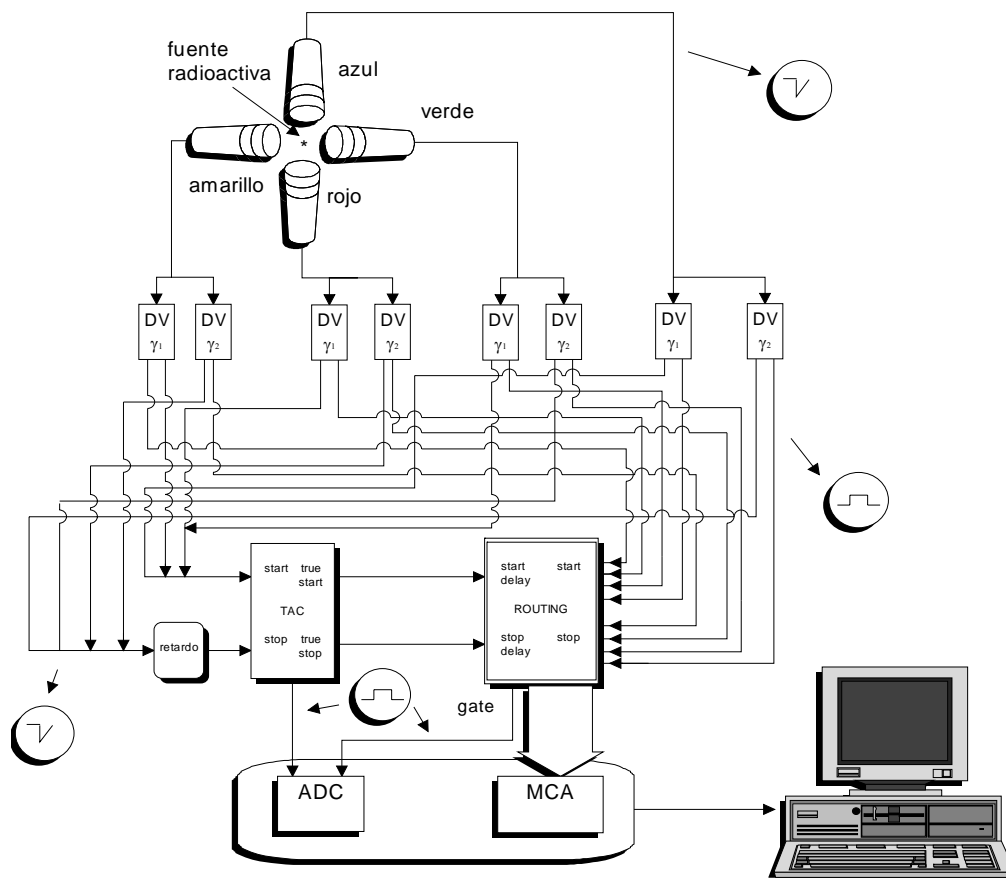


Figura 3.8: esquema del equipo PAC, arreglo de cuatro detectores sobre el mismo plano, electrónica tipo rápida-rápida-

Estos módulos permiten seleccionar los pulsos asociados a los rayos γ_1 y γ_2 de la cascada. Al discriminador que selecciona los pulsos de altura correspondiente a γ_1 lo llamaremos “start” y al que selecciona los pulsos de altura que corresponden a γ_2 “stop”, debido a que γ_1 provee la señal de comienzo de la coincidencia y γ_2 el de finalización de la misma. Las ventanas de los 8 discriminadores son seleccionadas antes de realizar las medidas.

Cada vez que arriba un pulso γ_1 (γ_2) a un discriminador “start” (“stop”) genera dos salidas: una positiva, cuadrada y lenta, que va a la unidad de direccionamiento (“routing”); y una negativa rápida. Los pulsos rápidos pasan por un mezclador (“mixer”), el cual funciona básicamente como una compuerta OR, recibiendo los pulsos de los discriminadores y entregando un pulso negativo a la entrada “start” (“stop”) del TAC (“time amplitude converter”) cada vez que arriba un pulso γ_1 (γ_2). De este modo, todas las señales “start” y “stop” rápidas convergen al TAC, aunque las “stop” primero pasan por un retardo fijo, mientras que las señales lentas convergen todas al routing. La función del retardo es correr el tiempo cero del espectro de coincidencias hacia la derecha, para poder registrar las coincidencias accidentales en los canales situados a la izquierda del máximo. De esta forma, restando al espectro experimental las coincidencias accidentales, obtenemos posteriormente el espectro de coincidencias reales.

Los pulsos rápidos ingresan al TAC por las entradas “start input” y “stop input”. A la entrada “start input” llegan las señales provenientes de los discriminadores “start”, y por ende, a la “stop input” las provenientes de los “stop”. El TAC cumple la función de generar pulsos rectangulares cuya altura es proporcional a la diferencia temporal entre la llegada de los pulsos al “start input” y al “stop input”. Cada pulso “start” (“stop”) que llega al TAC produce un pulso de validación “true start” (“true stop”), el cual es enviado al routing para validar, en coincidencias temporal, los pulsos lentos que llegan al mismo, provenientes de los discriminadores. La complejidad de los circuitos electrónicos involucrados en el proceso de coincidencia hace necesaria una sincronización en tiempos entre el “true start” (y el “true stop”) y los pulsos provenientes de los discriminadores γ_1 (γ_2) que llegan al routing. De esta forma, cada vez que se produce una coincidencia validada (de las ocho posibles) el routing da un pulso de compuerta (“gate”).

Las salidas del TAC y del routing, la cual debe ser validada por el TAC, ingresan a un analizador multicanal de altura de pulsos (MCA), la cual, en nuestro equipo consiste de una plaqueta ISA que se halla inserta en una computadora PC-AT 486. Esta plaqueta contiene un convertidor analógico digital (ADC) y una memoria de almacenamiento de datos (RAM) cuya capacidad es de 8192 canales, con 1024 canales para cada uno de los ocho espectros de coincidencias adquiridos simultáneamente.

Cuando se registra una coincidencia en el routing, éste entrega un pulso de compuerta al MCA para habilitar la entrada de los pulsos provenientes del TAC, que contienen la información referida a la diferencia de tiempos entre emisiones sucesivas. Los pulsos digitalizados por el ADC (en presencia del “*gate*” para su validación) son enviados a la memoria RAM y almacenados en canales proporcionales a la altura del pulso, en el octavo de memoria correspondiente a la información provista por el routing sobre el par de detectores que ha intervenido en la coincidencia. De esta manera, se almacenan simultáneamente en el MCA ocho espectros de coincidencias, correspondientes a las ocho posibles combinaciones $\gamma_1 - \gamma_2$ que es capaz de analizar nuestro routing. En este punto es necesario hacer la siguiente aclaración: si bien un espectrómetro PAC de cuatro detectores da lugar a doce posibles espectros de coincidencias (cuatro entre detectores posicionados a 180° y ocho entre detectores a 90°), nuestra unidad de routing está diseñada para procesar ocho pares de coincidencias, obteniendo sólo ocho espectros: cuatro a 180° y cuatro de los ocho posibles a 90° .

Por lo tanto, en nuestro experimento, el resultado de una medida PAC es un conjunto de ocho pares de coincidencias que, montados sobre un umbral constante de coincidencias accidentales, nos dan la curva de decaimiento exponencial caracterizada por la vida media λ del estado intermedio nuclear I de la sonda radiactiva, y como resultado de la interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar Q y el tensor GCE del campo extranuclear, la señal de precesión $A_{22}\tilde{G}_{22}(t)$ estará superpuesta sobre dicho decaimiento exponencial (como muestra la Figura 3.1).

Capítulo N°4

Oxido estudiado y medidas PAC

4-1 Propiedades estructurales y electrónicas del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

El óxido Al_2O_3 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, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, es la corundum (zafiro), se simboliza con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de aquí que el grupo de óxidos binarios que el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 semiclásicamente significa que períodos 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.

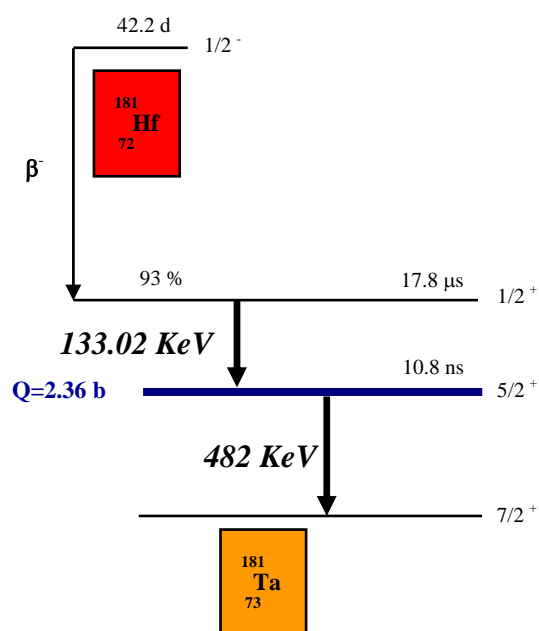


Figura 4.1: Esquema simplificado del decaimiento del ^{181}Hf

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 \hat{a} y \hat{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 5μCi. Esto se esquematiza en la Figura 4.2.

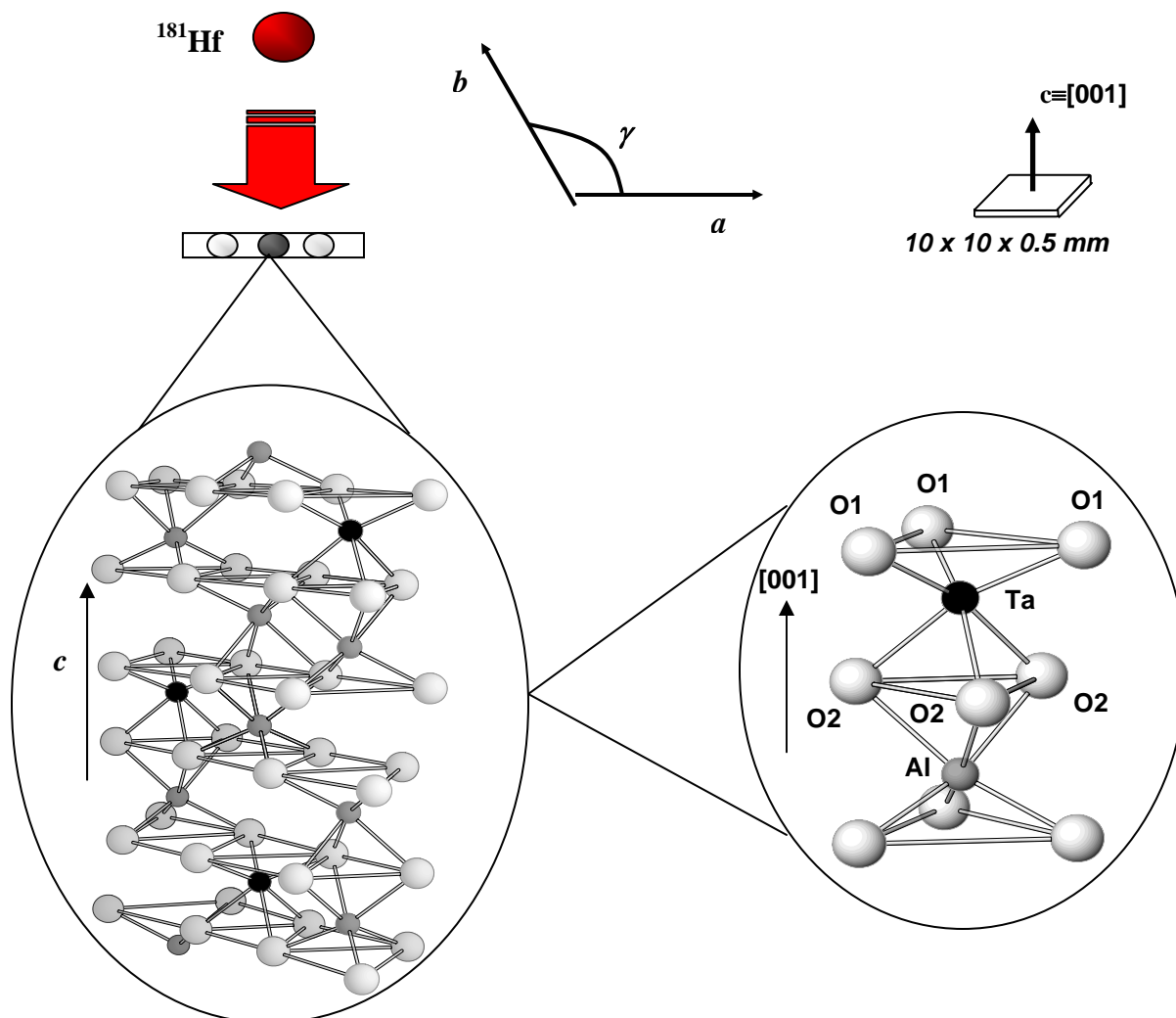


Figura 4.2: Esquema de la implantación (iónica) de la muestra. $E = 160 \text{ keV}$, $I = 10^{13} \text{ iones/cm}^2$. Se muestra la celda utilizada en el cálculo FP-LAPW, el sitio de catión que ocupa el Ta en dicho cálculo y un esquema de la forma macroscópica del cristal.

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.

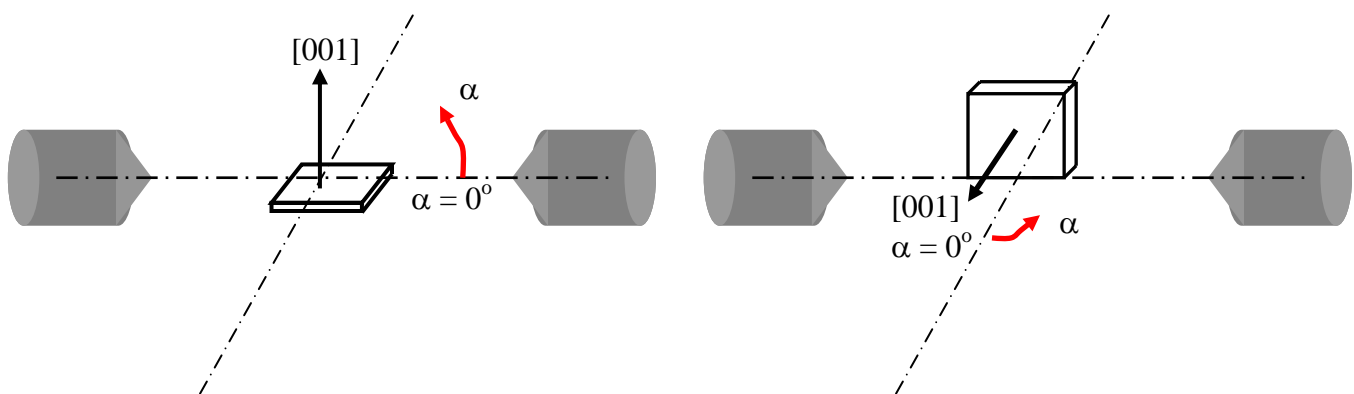


Figura 4.3: esquema de las dos configuraciones en las que se midió la muestra. Se identifica el ángulo de rotación de la muestra respecto del sistema de detectores α . La 1ª configuración tiene el eje [001] perpendicular al plano de los detectores y la 2ª tiene el [001] en dicho plano.

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.

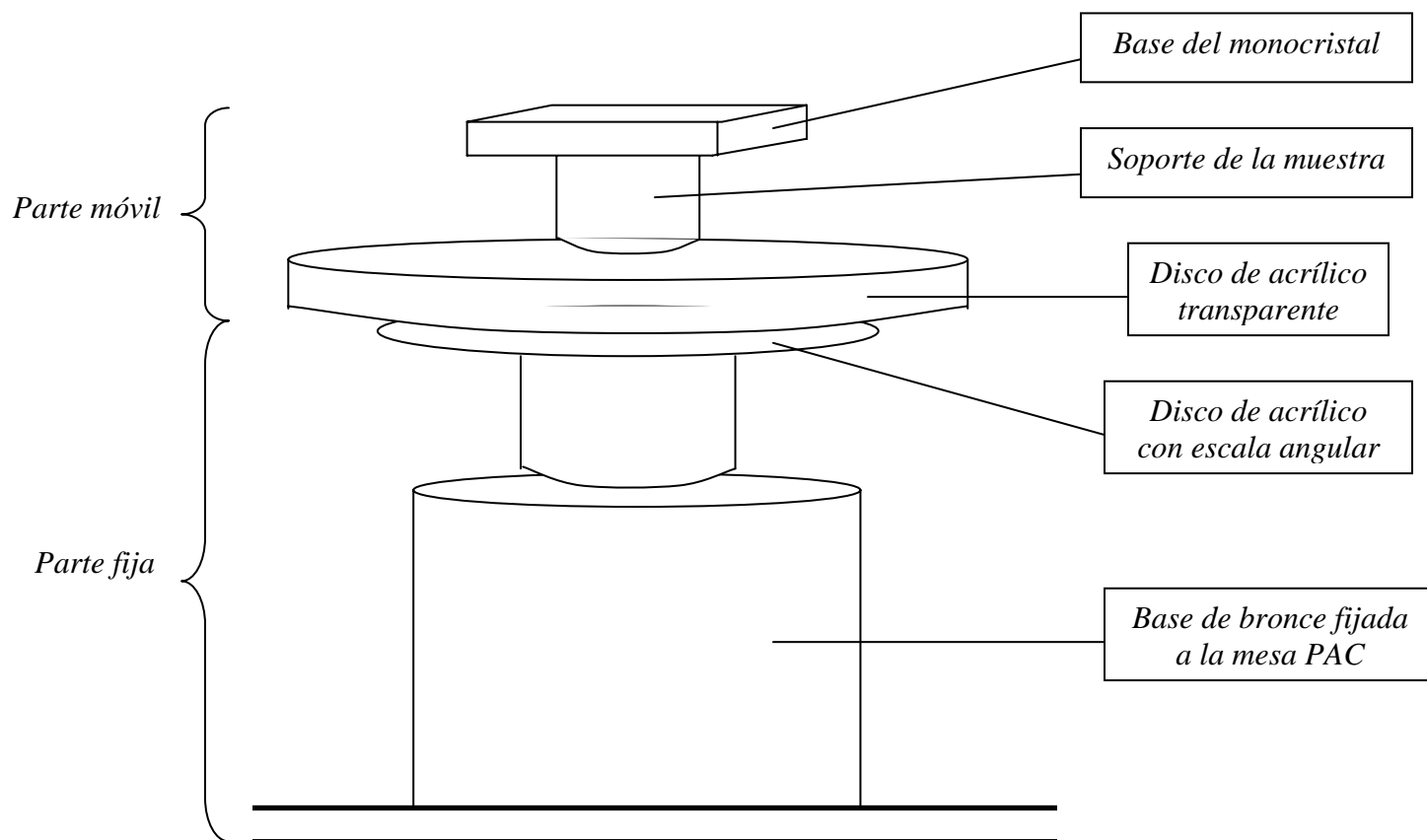


Figura 4.5: Esquema del soporte de la muestra utilizado durante la adquisición de datos. Las distintas posiciones angulares se consiguen rotando la parte móvil a partir del disco de acrílico transparente.

Capítulo N°5

Resultados experimentales

5-1 Reseña del primer experimento PAC

El presente trabajo engloba los resultados de dos experimentos PAC realizados con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, los resultados del primer experimento fueron publicados en [Rentería, 2005]. En este apartado resumiremos los resultados más importantes del primero de ellos para centrarnos luego en el segundo experimento.

Se realizaron dos series de medidas PAC, una luego de un tratamiento térmico a 800°C en aire durante una hora y la segunda, después del segundo tratamiento térmico a 900°C durante una hora.

La disposición de la muestra respecto a los detectores se esquematizó en la Figura 4.3, donde además se indica el ángulo de rotación α para las distintas posiciones. La medición se realizó en las siguientes posiciones: después del primer tratamiento se midió la muestra acostada a $\alpha = 0$ y 45° ; luego del segundo tratamiento, se midió estando acostada la muestra en las posiciones $\alpha = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ$ 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° .

Los espectros fueron analizados por medio de un ajuste por cuadrados mínimos siguiendo la ecuación (3.7) mediante el programa TDPAC, el cual nos permite obtener las fracciones f_i , la distribución δ_i , los parámetros hiperfinos η_i y ω_{Qi} , y los coeficientes $S_{2n i}^{libr}$ de la interacción i .

Los espectros $R(t)$ resultantes de las medidas tomadas después del primer tratamiento fueron ajustadas con dos interacciones (HFI1 y HFI2) con un 70% de población para la interacción HFI1 y un 30% para HFI2.

En la Figura 5.1 mostramos los espectros $R(t)$ y sus respectivas transformadas de Fourier correspondientes a las medidas tomadas después del primer tratamiento térmico.

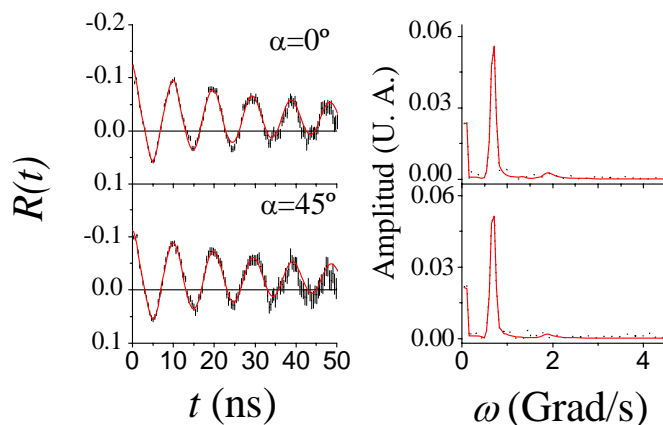


Figura 5.1: Espectros $R(t)$ (izquierda) y sus transformadas de Fourier (derecha) después del primer tratamiento (**configuración acostada**).

En la tabla 5.1 se muestran los parámetros hiperfinos de las interacciones HF11 y HF12.

	α [Grados]	ω [Mrad/seg]	η	δ (%)	f (%)
<i>HF11</i>	0_1	102.4 ₇	0.11 ₂	6.8 ₈	70 ₆
	45_1	101.1 ₄	0.07 ₃	6.0 ₈	67 ₃
<i>HF12</i>	0_1	109.3 ₅	0.03 ₃	0.0 ₄	30 ₃
	45_1	108.6 ₃	0.0	0.0 ₄	33 ₂

Tabla 5.1: Parámetros hiperfinos ω_Q , η , y δ de las dos interacciones observadas en función del ángulo θ (**configuración acostada, primer tratamiento**).

En la Tabla 5.1 se aprecia que la población de la interacción HF11 es 70%, mientras que la población de HF12 es 30%. En los espectros $R(t)$ de la Figura 5.1 se observa que los espectros permanecen inalterados ante la rotación de la muestra entorno a un eje perpendicular al plano de los detectores. Esto da cuenta de que η es cercano a cero y que V_{33} es aproximadamente paralelo a dicho eje. A partir de la expresión (3.16) del espectro $R(t)$, pueden relacionarse las transformadas de Fourier con los espectros. La constancia del S_{20}^{libr} se relaciona con que la posición vertical del espectro $R(t)$ respecto del

cero no cambia (para ambas interacciones). El hecho de que S_{21}^{libr} sea el más apreciable, mientras que S_{22}^{libr} y S_{23}^{libr} son prácticamente despreciables explica la forma prácticamente sinusoidal del espectro, cuya amplitud no cambia de 0 a 45° porque no cambia el S_{21}^{libr} y la poca pérdida de amplitud respecto de t se relaciona con la baja distribución δ de ambas interacciones. Por último, el hecho que solo aparezca una sola frecuencia de interacción (ω_1) predice que la orientación de V_{33} es aproximadamente perpendicular al plano de los detectores. De este modo, los valores de los S_{2n}^{libr} de las dos interacciones (HFI1 y HFI2) muestran, como demostraremos más adelante, que la orientación del V_{33} coincide con el [001] del monocristal, en acuerdo con las predicciones PCM y FP-LAPW.

Los $R(t)$ correspondientes a las medidas tomadas luego del segundo tratamiento se ajustaron con dos interacciones (HFI1 y HFI3), la interacción HFI1 con un 40% de población y la interacción HFI3 con un 60% de población. Debido a esta disminución abrupta en la población de la interacción HFI1, nos llevo a realizar el segundo experimento para tratar de caracterizar al α -Al₂O₃:Ta con mayor población en la interacción HFI1. En la Figura 5.2 se muestran los espectros $R(t)$ y sus transformadas correspondientes a la muestra medida luego del segundo tratamiento térmico en la configuración acostada.

La disminución del coeficiente S_{21}^{libr} en las transformadas de la Figura 5.2 se debe esencialmente a la disminución en la población de las sondas que experimentan la interacción HFI1, mayoritaria antes del tratamiento. La disminución de la población de la interacción HFI1 explica la disminución en la altura del pico correspondiente a ω_1 (ver Figuras 5.1 y 5.2). El cambio en la altura de S_{20}^{libr} es atribuible a la aparición de la nueva interacción HFI3, debido a que al ser similares las interacciones HFI1 y HFI2, la población total cambia de un 100% a un 40% luego del segundo tratamiento. A medida que α va de 0° a 45°, la forma del espectro como su transformada permanecen inalterados, de acuerdo con el hecho de que η es cercano a cero para HFI1, no se puede decir lo mismo de HFI3 debido a que presenta una mayor distribución.

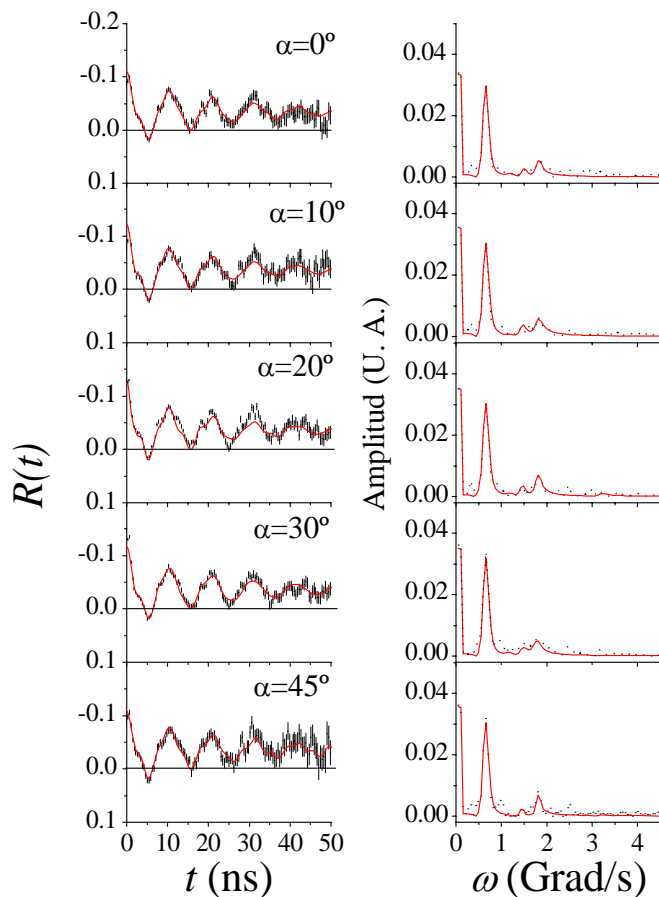


Figura 5.2: Espectros $R(t)$ (izquierda) y transformadas de Fourier (derecha) después del segundo tratamiento (**configuración acostada**) en función del ángulo de rotación α (definido en figura 4.3).

En la Figura 5.3 se muestran los espectros $R(t)$ y las transformadas correspondientes a la muestra medida luego del segundo tratamiento térmico en la configuración parada. En la Figura 5.3 se observa que los S_{2n}^{libr} que sufren mayor variación son S_{20}^{libr} (máximo en $\alpha = -5^\circ$) y S_{22}^{libr} (máximo en $\alpha = 42.5^\circ$), esto seguramente se debe a que V_{33} se encuentra en el plano de los detectores o cercano a éste, en la configuración muestra parada (ver figura 5.7 al final de esta sección).

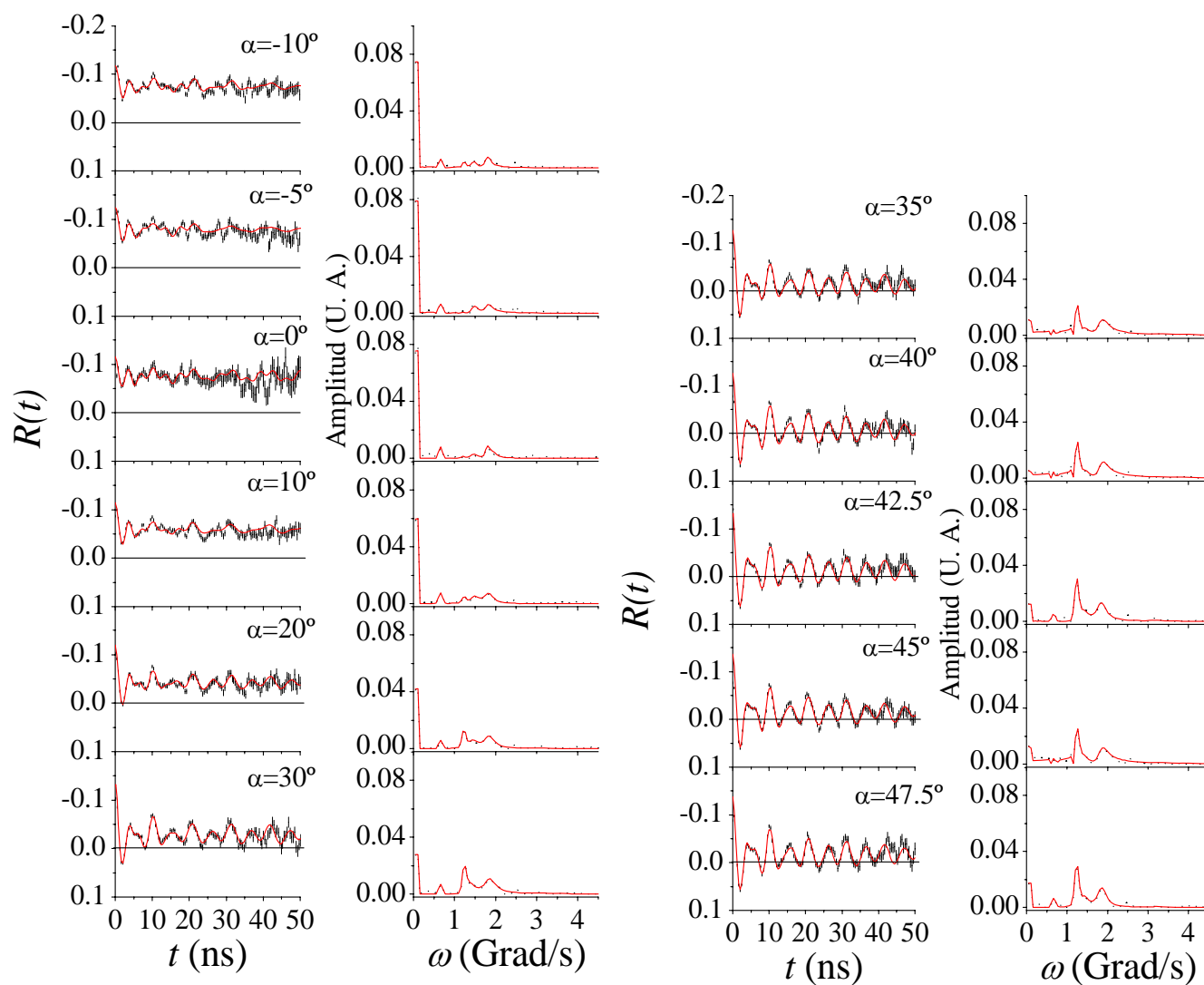


Figura 5.3: Espectros $R(t)$ y sus transformadas de Fourier después del segundo tratamiento (**configuración parada**).

En la Tabla 5.2 se resumen los parámetros correspondientes al ajuste de los $R(t)$ de las Figuras 5.2 y 5.3.

Comparando los espectros obtenidos después de realizarse el primer tratamiento con los espectros resultantes luego de tratarse la muestra por segunda vez, y analizando los parámetros de las interacciones HFI1, HFI2 y HFI3 (ver Tablas 5.1 y 5.2), se aprecia

una disminución en la población de la interacción HFI1 sumado a una disminución en la distribución δ . Además, desaparece la interacción minoritaria monocristalina HFI2 y aparece una nueva interacción muy distribuida y cuya población (60%) supera la de la interacción HFI1 (40%). Y como los parámetros hiperfinos de la interacción monocristalina HFI3 no están de acuerdo con las predicciones FP-LAPW, no se estudió la dirección del tensor GCE de dicha interacción.

	ω [Mrad/seg]	η	δ (%)	f (%)
HFI1	99 ₂	0.17 ₃	1.4 ₁	40 ₂
HFI3	163.1 ₃	0.71 ₅	7.0 ₁	60 ₃

Tabla 5.2: Promedio de los parámetros hiperfinos ω_Q , η , y δ de las dos interacciones HFI1 y HFI3 de los espectros R(t) de las figuras 5.2 y 5.3.

Para determinar la orientación de los ejes principales del tensor GCE respecto de los ejes del cristal, se calculan los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ con el programa SKNTA (descrito en el capítulo 3). Este programa los calcula en función del parámetro de asimetría η y en función de la orientación de los ejes principales respecto de las direcciones \hat{k}_1 y \hat{k}_2 en que γ_1 y γ_2 son detectados. Es decir, que vía la mejor comparación de los S_{2n}^{libr} ajustados con el programa TDPAC con los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados por el programa SKNTA, podemos determinar la orientación de los ejes principales del tensor respecto de los detectores y conociendo la orientación de los ejes cristalinos respecto del laboratorio, se puede determinar la orientación de los ejes principales con respecto al cristal. En este experimento se determinó sólo la dirección del eje principal que contiene la componente V_{33} del tensor GCE de las interacciones HFI1 y HFI2 respecto a los ejes cristalinos porque se desconocen las direcciones de \hat{a} y \hat{b} en el monocristal (sin embargo, se puede determinar la orientación del eje V_{22} respecto del cristal). La celda unidad consta de 12 sitios equivalentes de catión, es decir con el mismo η e igual V_{33} . A partir de la estructura de la celda, en los sitios de catión se tiene que $\eta = 0$ (presentan simetría axial) y la dirección de V_{33} coincidente con el eje [001]. Para el caso de aquellas interacciones

ajustadas con η diferente de cero, es necesario estudiar las dos configuraciones que generan la red (Figura 5.4). La estructura cristalina del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ consta de dos grupos de configuraciones diferentes para el catión, las que se pueden describir fácilmente observando un catión Al con sus seis primeros vecinos oxígenos que forman dos tetraedros unidos por un vértice en común que contiene al catión. Desde una vista superior, ambos grupos se relacionan a través de una transformación de inversión. Esto se muestra en la Figura 5.4.

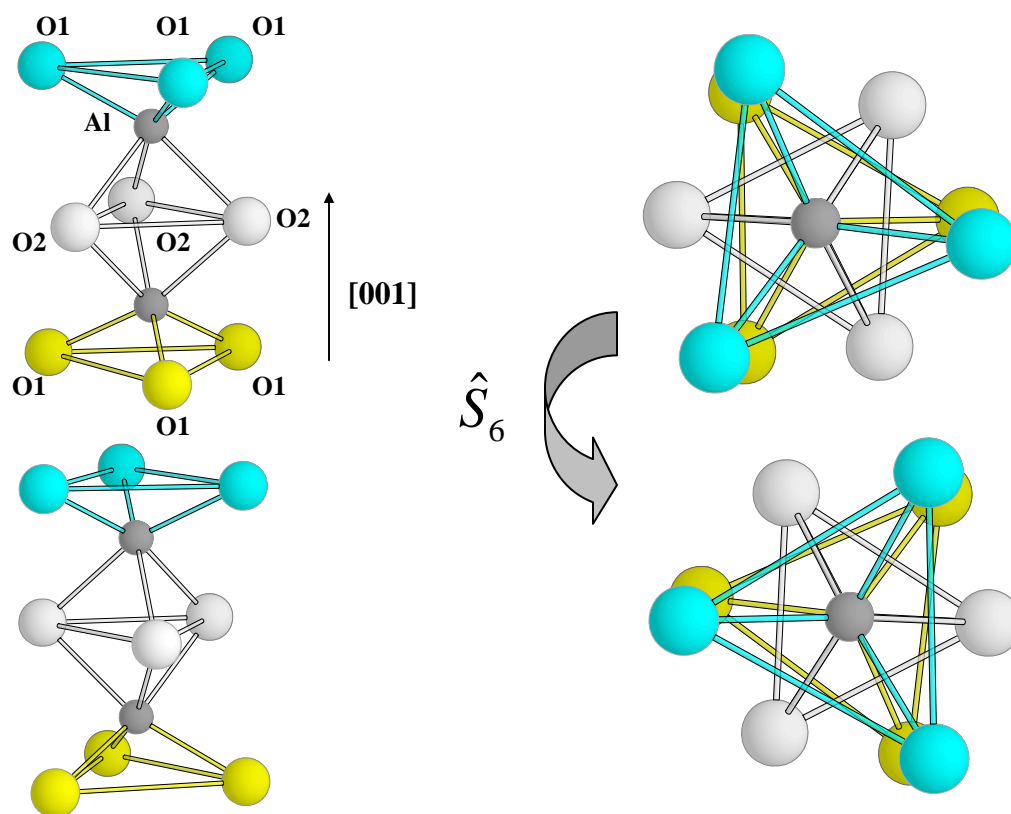


Figura 5.4: Esquema de los dos grupos de configuraciones se relacionados a través de una transformación \hat{S}_6 .

Para el cálculo de los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ se tomó $\eta = 0.17$, y respecto de la orientación de los ejes principales del tensor GCE respecto de los detectores se tomó para la configuración acostada el V_{22} apuntando hacia uno de los detectores ($\alpha = 0$), y en la configuración parada, el V_{33} apuntado a uno de los detectores ($\alpha = 0$). Esto se esquematiza en la Figura 5.5.

Esta distinción de dos grupos de configuraciones entre primeros vecinos relacionados a través de una transformación de inversión (Figura 5.4), debe tenerse en cuenta al realizar el cálculo teórico de los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ cuando η es diferente de cero. Debido a que si $\eta=0$ la simetría axial borra la dependencia del tensor GCE respecto de algún eje en un plano perpendicular a V_{33} . Para cada configuración de la muestra se promedian los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ correspondientes a los ejes principales del tensor GCE orientados como en la figura 5.5, con los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ de las componentes del tensor GCE cuyos ejes principales están orientados (respecto de los ejes principales de la figura 5.5) a 60° en el plano de los detectores para la configuración acostada, y a 60° en un plano perpendicular al de los detectores para la configuración parada. Si bien, en la configuración parada, hay infinitas elecciones posibles de la orientación de $V_{22}^{0^\circ}$, elegimos arbitrariamente que apunte hacia uno de los detectores y al ser el valor de η cercano a cero, las variaciones que introducen las orientaciones posibles del $V_{22}^{0^\circ}$ son prácticamente despreciables frente a la dispersión de los puntos experimentales.

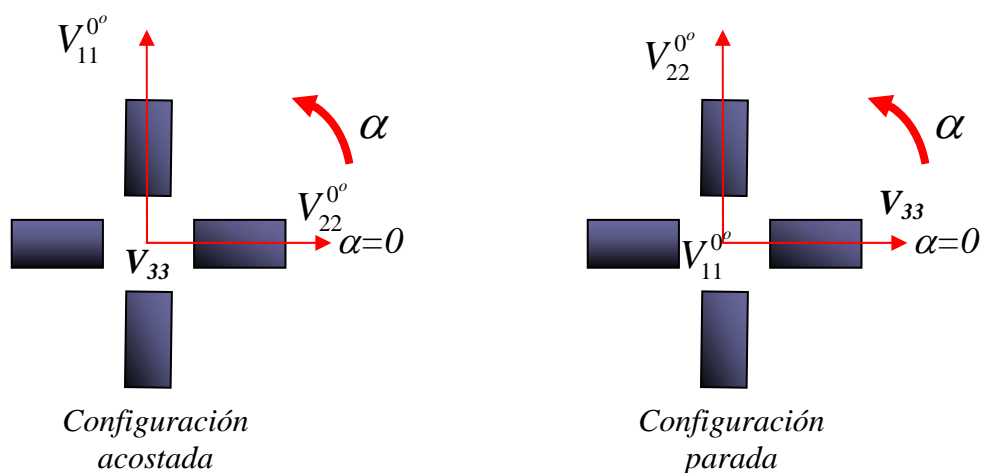


Figura 5.5: Orientaciones de las componentes principales del GCE respecto de los detectores.

La Figura 5.6 muestra la comparación de los resultados experimentales S_{2n}^{libr} para la configuración acostada (después del segundo tratamiento térmico) con los valores calculados $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ para la orientación de los ejes principales respecto de las direcciones de detección que mejor predicen los S_{2n}^{libr} .

La figura 5.7 muestra la comparación de los resultados experimentales S_{2n}^{libr} para la configuración parada (después del segundo tratamiento térmico) con los valores calculados $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$. A partir de las figuras 5.6 y 5.7, la comparación es concluyente respecto de la dirección de V_{33} , es decir que la dirección de la componente mayor del tensor GCE coincide con el eje \hat{c} del cristal. Respecto de las orientaciones de V_{11} y V_{22} no se puede deducir su orientación respecto de los ejes del cristal, obviamente que solo es concluyente decir que están en un plano perpendicular al eje \hat{c} . Sí podemos afirmar que $V_{22}^{0^\circ}$ en la configuración acostada, apunta hacia uno de los detectores cuando la muestra está en la posición $\alpha = 0^\circ$ (es decir, perpendicular a un lado del monocristal) y sobre el mismo plano de los detectores a 60° de éste se encuentra la componente $V_{22}^{60^\circ}$, y en la configuración parada, $V_{22}^{0^\circ}$ está apuntando a uno de los detectores cuando la muestra está en la posición $\alpha = 0^\circ$ y a 60° de él, en un plano perpendicular al de los detectores, el cual contiene a $V_{22}^{0^\circ}$ y a $V_{11}^{0^\circ}$ (ver Figura 5.5), se ubica $V_{22}^{60^\circ}$.

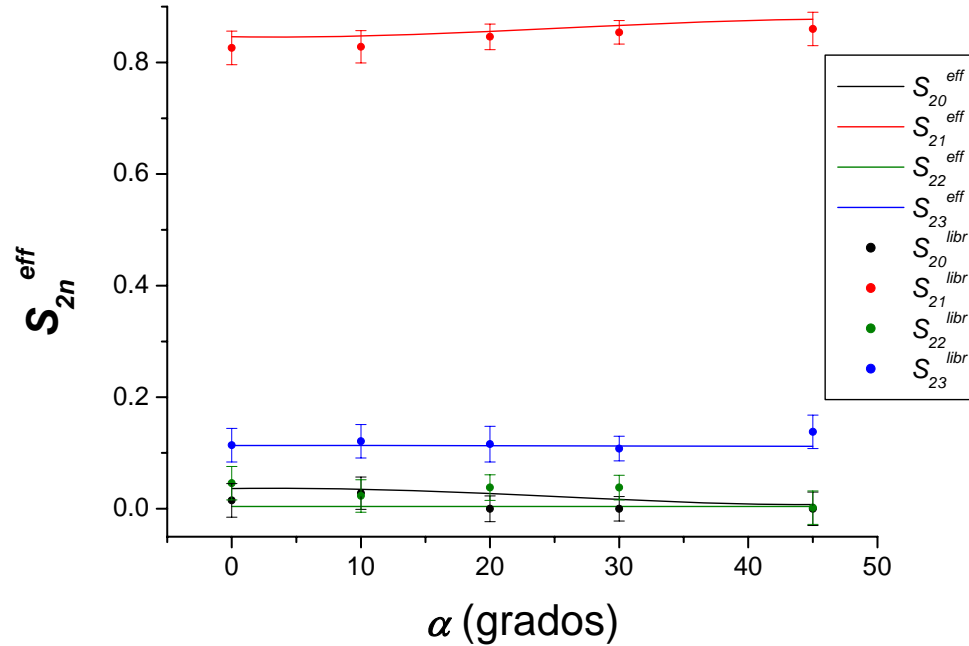


Figura 5.6: Comparación de los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para $\eta=0.17$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción HF11 ajustados con el programa TDPAC (**configuración acostada, segundo tratamiento**).

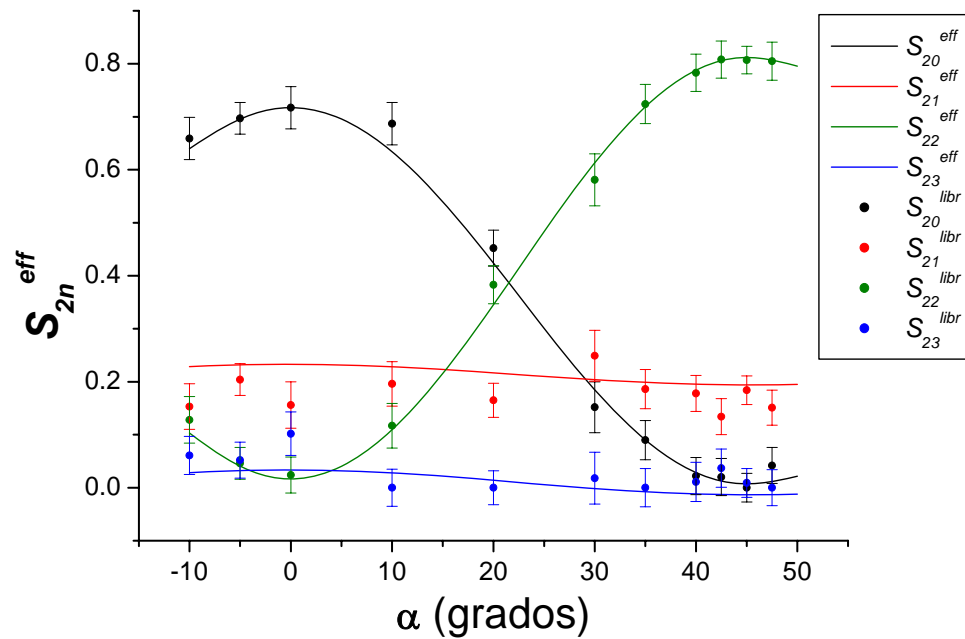


Figura 5.7: Comparación de los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un $\eta=0.17$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción HF11 ajustados con el programa TDPAC (**configuración parada, segundo tratamiento**).

5-2 Segundo experimento PAC

En este apartado se muestran los resultados inherentes al segundo experimento. Este experimento se realizó con la finalidad de analizar y caracterizar las interacciones HFI1 y HFI2, las cuales redujeron abruptamente su población luego del segundo tratamiento térmico del primer experimento. En la sección 2 del Capítulo 6 se encuentra una discusión detallada de ambos experimentos.

A la muestra se le realizaron tres tratamientos térmicos, de treinta minutos cada uno y a 400, 600 y 800°C, respectivamente. La muestra fue medida en las dos configuraciones, acostada y parada, después del tercer tratamiento, en las posiciones $\alpha = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ y 45° . También se midió después del primer y segundo tratamiento, en la configuración parada, en las posiciones $\alpha = 22^\circ, 45^\circ$ para analizar como evolucionaban las poblaciones de las interacciones HFI1 y HFI2 después de cada tratamiento (en la Tabla 6.6 del Capítulo 6 se discute el efecto de los tratamientos térmicos sobre las interacciones). El tratamiento de los resultados es similar al del primer experimento. A continuación se muestran los resultados PAC luego del 3° tratamiento.

5-2-1 Muestra acostada

En la Figura 5.8 se muestran los espectros $R(t)$ y sus transformadas de Fourier correspondientes a las medidas adquiridas con la muestra en la configuración acostada.

La similitud de los espectros en todas las posiciones muestra que η es próximo a cero. El análisis de los espectros $R(t)$ y sus transformadas es similar al realizado con los espectros de la Figura 5.1. Esto queda más claro si observamos los parámetros hiperfinos de la interacción mayoritaria (HFI1), los cuales se muestran en la Tabla 5.3. En la Tabla 5.4 se muestran los parámetros S_{2n}^{libr} en función de la posición de la muestra respecto a los detectores.

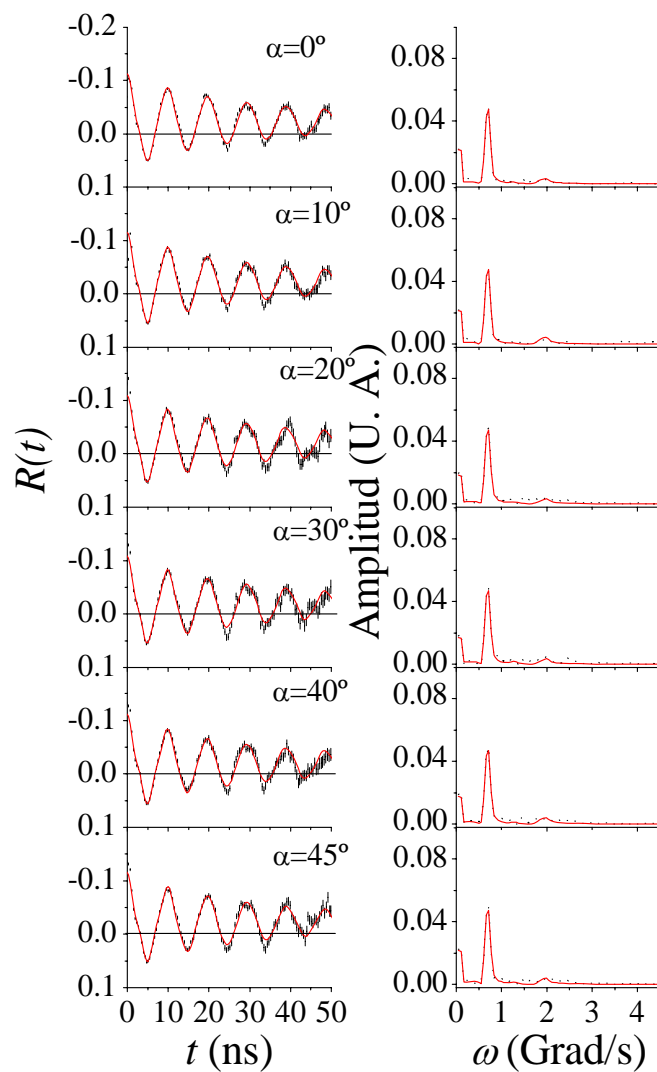


Figura 5.8: Espectros $R(t)$ (izquierda) y sus transformadas de Fourier (derecha) correspondientes al segundo experimento (**configuración acostada**).

α [Grados]	ω [Mrad/seg]	η	δ (%)	f (%)
0 ₁	101.6 ₃	0.15 ₁	5.6 ₈	74 ₆
10 ₁	102.4 ₄	0.15 ₁	5.6 ₈	74 ₅
20 ₁	102.5 ₅	0.17 ₁	5.6 ₈	71 ₇
30 ₁	101.8 ₄	0.16 ₁	5.6 ₈	75 ₈
40 ₁	101.1 ₅	0.17 ₁	5.6 ₈	73 ₇
45 ₁	101.8 ₈	0.15 ₁	5.6 ₈	72 ₇

Tabla 5.3: Parámetros hiperfinos ω_Q , η , y δ de la interacción **HFI1** en función del ángulo α (**configuración acostada**).

α [Grados]	S_{20}^{libr}	S_{21}^{libr}	S_{22}^{libr}	S_{23}^{libr}
0 ₁	0.000 ₇	0.840 ₇	0.032 ₇	0.128 ₇
10 ₁	0.016 ₆	0.842 ₆	0.013 ₆	0.128 ₆
20 ₁	0.000 ₇	0.840 ₇	0.032 ₇	0.128 ₇
30 ₁	0.031 ₁	0.825 ₇	0.031 ₁	0.146 ₈
40 ₁	0.002 ₂	0.810 ₇	0.037 ₁	0.152 ₂
45 ₁	0.004 ₇	0.832 ₇	0.022 ₇	0.142 ₇

Tabla 5.4: Valores de los parámetros $S_{2n}^{libr}(\eta)$ de la interacción **HFI1** en función del ángulo α , ajustados con el programa TDPAC (**configuración acostada**) correspondientes a las interacciones mostradas en la Tabla 5.3.

En la Figura 5.9 se muestra la comparación de los S_{2n}^{libr} de la interacción mayoritaria (HFI1) con los valores $S_{kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados con el programa SKNTA para la configuración acostada. Para el cálculo se utilizó un valor de $\eta = 0.15$.

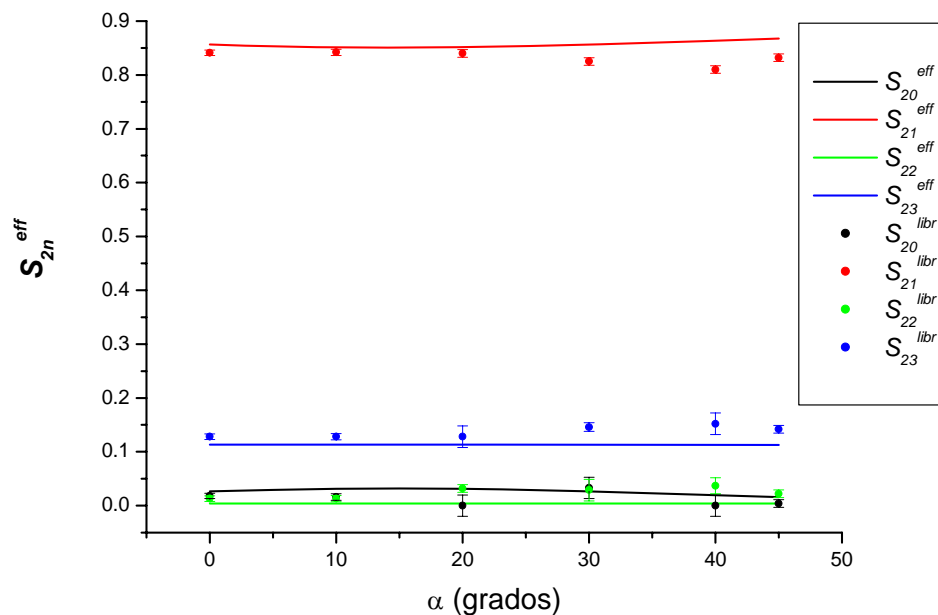


Figura 5.9: Comparación de los $S_{kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un $\eta=0.15$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción mayoritaria **HFI1** ajustados con el programa TDPAC (**configuración acostada**).

En las Tablas 5.5 y 5.6 se muestran los parámetros hiperfinos de la interacción minoritaria (HFI2) y los correspondientes S_{2n}^{libr} , respectivamente.

α [Grados]	ω [Mrad/seg]	η	δ (%)	f (%)
0 ₁	109.2 ₄	0.0	0.0 ₈	23 ₄
10 ₁	109.2 ₅	0.0	0.0 ₈	24 ₃
20 ₁	108.5 ₅	0.0	0.0 ₈	25 ₄
30 ₁	108.8 ₇	0.07	0.0 ₈	25 ₂
40 ₁	109.2 ₄	0.0	0.0 ₈	23 ₂
45 ₁	109.3 ₇	0.05	0.0 ₈	28 ₃

Tabla 5.5: Parámetros hiperfinos ω_0 , η , y δ de la interacción minoritaria **HFI2** en función del ángulo α (**configuración acostada**). Los parámetros que no tienen error fueron fijados durante el ajuste.

α [Grados]	S_{20}^{libr}	S_{21}^{libr}	S_{22}^{libr}	S_{23}^{libr}
0 ₁	0.01 ₂	0.90 ₂	0.00 ₂	0.09 ₂
10 ₁	0.00 ₂	0.90 ₂	0.00 ₂	0.09 ₂
20 ₁	0.00 ₂	0.94 ₁	0.00 ₁	0.05 ₂
30 ₁	0.00 ₂	0.91 ₂	0.00 ₂	0.09 ₂
40 ₁	0.00 ₂	0.95 ₂	0.00 ₂	0.05 ₂
45 ₁	0.00 ₂	0.90 ₂	0.00 ₂	0.06 ₂

Tabla 5.6: Valores de los parámetros $S_{2n}^{libr}(\eta)$ de la interacción **HFI2** en función del ángulo α , ajustados con el programa TDPAC (**configuración acostada**) correspondientes a las interacciones mostradas en la tabla 5.5.

En la Figura 5.10 se comparan los S_{2n}^{libr} de la interacción HFI2 ajustadas con TDPAC con los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados con SKNTA. En el cálculo se utilizó $\eta = 0$.

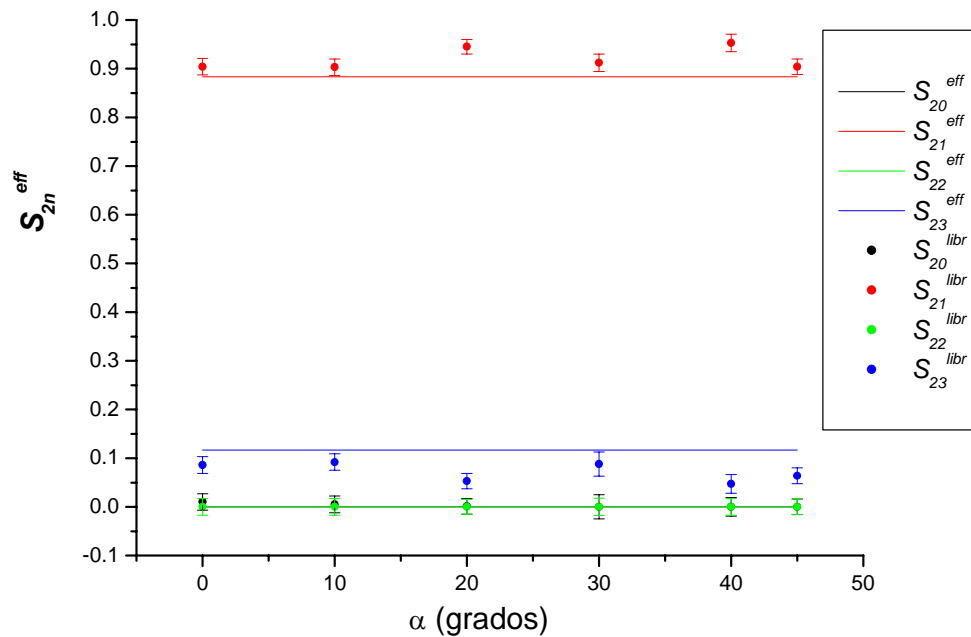


Figura 5.10: Comparación de los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un $\eta=0$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción minoritaria **HFI2** ajustados con el programa TDPAC (**configuración acostada**).

A partir de las Figuras 5.9 y 5.10 puede afirmarse que las componentes V_{33} del GCE correspondientes a las interacciones HFI1 y HFI2 son aproximadamente perpendiculares a la superficie de la muestra, y como se sabe que el eje \hat{c} del cristal es perpendicular a la misma, entonces ambas direcciones son coincidentes dentro de la dispersión de los datos experimentales. En este experimento tenemos la misma situación que en el anterior: al desconocer las orientaciones de \hat{a} y \hat{b} respecto del monocristal, no se pueden deducir las orientaciones de V_{11} y V_{22} respecto de los ejes del cristal. Nuevamente se confirma que están en un plano perpendicular al eje \hat{c} , y sí podemos afirmar (a partir de la coincidencia dentro del error experimental de los S_{2n}^{libr} de las interacciones HFI1 y HFI2 con los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados) que $V_{22}^{0^\circ}$, en la configuración acostada, apunta hacia uno de los detectores cuando la muestra está en la posición $\alpha = 0^\circ$ (perpendicular a un lado del monocristal) y sobre el mismo plano de los detectores a 60° de ésta se encuentra la componente $V_{22}^{60^\circ}$ (solo para el caso de $\eta=0$).

5-2-2 Muestra parada

En este apartado se muestran los espectros $R(t)$ y sus transformadas de Fourier en la configuración parada. Se realizó el mismo análisis que para la muestra acostada, para ambas interacciones (HFI1 y HFI2). Como era de esperar, ambas interacciones dan cuenta de los espectros $R(t)$, obviamente cambiando los valores de los S_{2n}^{libr} .

En la Figura 5.11 se muestran los $R(t)$ y sus transformadas para la configuración parada. En las Tablas 5.7 y 5.8 se muestran los parámetros hiperfinos y los S_{2n}^{libr} de la interacción HFI1 para la configuración parada.

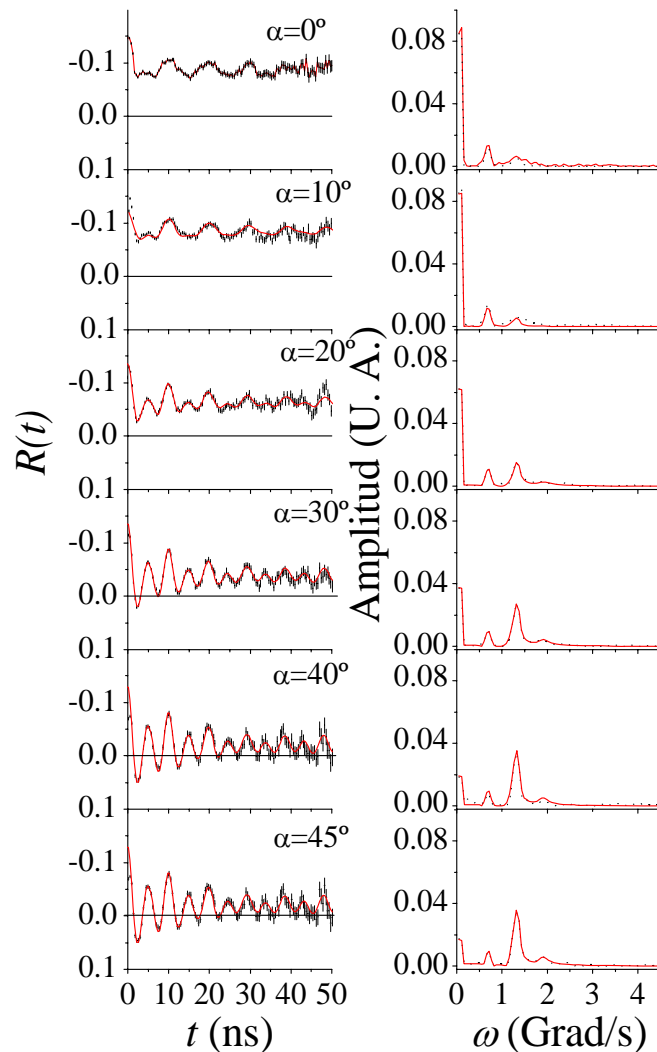


Figura 5.11: Espectros $R(t)$ y transformadas de Fourier del segundo experimento (**configuración parada**).

α [Grados]	ω [Mrad/seg]	η	δ (%)	f (%)
0 ₁	101.7 ₉	0.11 ₄	6.0 ₈	81 ₅
10 ₁	101.5 ₉	0.11 ₉	4 ₁	83 ₆
20 ₁	103.8 ₆	0.11 ₄	6.8 ₄	82 ₅
30 ₁	103.7 ₄	0.12 ₃	6.8 ₄	82 ₃
40 ₁	103.7 ₄	0.10 ₅	5.6 ₄	77 ₃
45 ₁	103.0 ₃	0.14 ₃	5.2 ₄	76 ₃

Tabla 5.8: Valores de los parámetros S_{2n}^{libr} de la interacción **HFI1** en función del ángulo α ajustados con el programa TDPAC (**configuración parada**) correspondientes a las interacciones mostradas en la tabla 5.7.

α [Grados]	S_{20}^{libr}	S_{21}^{libr}	S_{22}^{libr}	S_{23}^{libr}
0 ₁	0.690 ₆	0.190 ₅	0.089 ₅	0.028 ₆
10 ₁	0.667 ₆	0.188 ₅	0.138 ₆	0.004 ₆
20 ₁	0.363 ₄	0.170 ₄	0.356 ₄	0.111 ₄
30 ₁	0.156 ₃	0.150 ₃	0.560 ₃	0.137 ₃
40 ₁	0.017 ₅	0.130 ₅	0.710 ₅	0.145 ₅
45 ₁	0.012 ₄	0.136 ₄	0.708 ₄	0.145 ₄

Tabla 5.7: Parámetros hiperfinos ω_Q , η , y δ de la interacción **HFI1** en función del ángulo α (**configuración parada**).

En la Figura 5.12 se comparan los S_{2n}^{libr} experimentales con los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados correspondientes a la interacción HFI1, para $\eta = 0.12$.

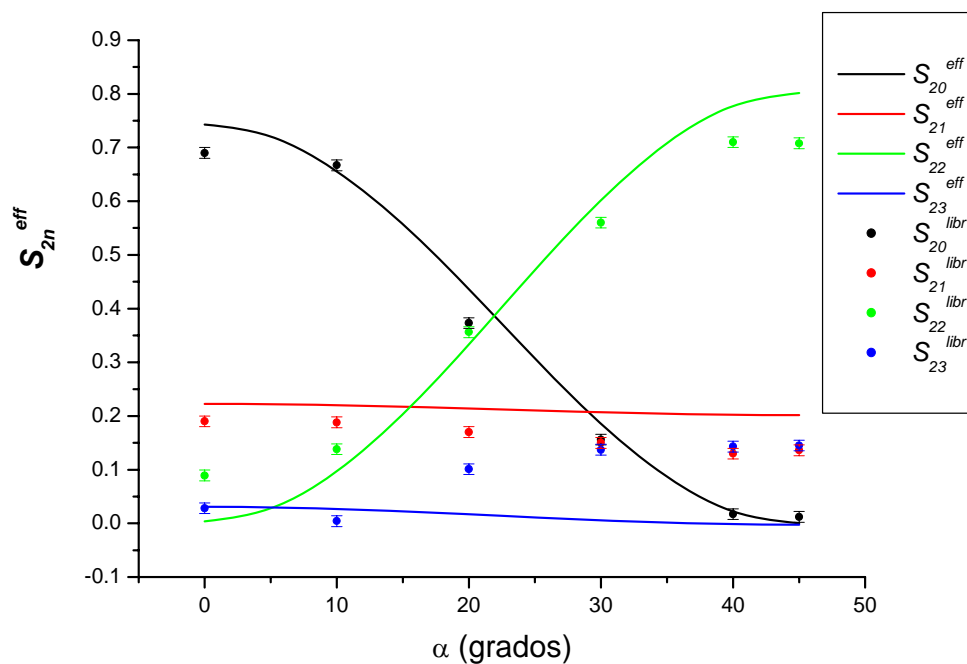


Figura 5.12: Comparación de los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un $\eta=0.12$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción mayoritaria **HFI1** ajustados con el programa TDPAC (**configuración parada**).

En las Tablas 5.9 y 5.10 se muestran los parámetros hiperfinos y los $S_{2n}^{libr}(\eta)$ de la interacción minoritaria HFI2.

α [Grados]	ω [Mrad/seg]	η	δ (%)	f (%)
0 ₁	108.2 ₉	0.000	0.0 ₈	19 ₁
10 ₁	108.2 ₉	0.000	0.0 ₈	17 ₁
20 ₁	108.7 ₄	0.000	0.0 ₈	18.4 ₉
30 ₁	109.1 ₅	0.047	0.0 ₄	15.4 ₅
40 ₁	109.6 ₂	0.11 ₅	0.0 ₄	18.3 ₇
45 ₁	109.2 ₂	0.10 ₅	0.0 ₄	17.1 ₇

Tabla 5.9: Parámetros hiperfinos ω_Q , η , y δ de la interacción **HFI2** en función del ángulo α , (**configuración parada**). Los parámetros que no tienen error fueron fijados durante el ajuste.

α [Grados]	S_{20}^{libr}	S_{21}^{libr}	S_{22}^{libr}	S_{23}^{libr}
0 ₁	0.69 ₂	0.21 ₂	0.10 ₂	0.00 ₂
10 ₁	0.61 ₂	0.25 ₂	0.14 ₂	0.00 ₂
20 ₁	0.37 ₂	0.25 ₃	0.38 ₂	0.01 ₂
30 ₁	0.23 ₁	0.18 ₁	0.59 ₁	0.00 ₁
40 ₁	0.06 ₃	0.25 ₃	0.68 ₁	0.00 ₂
45 ₁	0.02 ₁	0.22 ₁	0.76 ₁	0.00 ₁

Tabla 5.10: Valores de los parámetros S_{2n}^{libr} de la interacción **HFI2** en función del ángulo α ajustados con el programa TDPAC (**configuración parada**) correspondientes a las interacciones mostradas en la tabla 5.9.

En la Figura 5.13 se comparan los S_{2n}^{libr} experimentales con los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados correspondientes a la interacción HFI2. En el cálculo de los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ con el programa SKNTA se utilizó como valor para la asimetría $\eta = 0.0$.

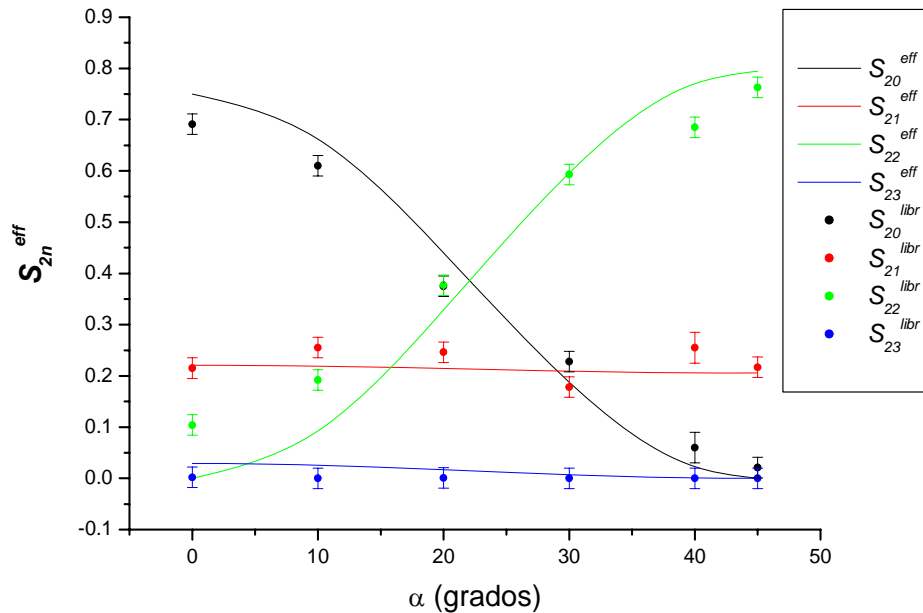


Figura 5.13: Comparación de los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un $\eta=0.0$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción minoritaria **HFI2** ajustados con el programa TDPAC (**configuración parada**).

A partir de la comparación de las Figuras 5.12 y 5.13 puede concluirse que para ambas interacciones, dentro de la dispersión experimental, la componente V_{33} del tensor GCE coincide con el eje \hat{c} . Y la orientación de V_{22} respecto del cristal es tal que $V_{22}^{0^\circ}$ está apuntando a uno de los detectores cuando la muestra está en la posición $\alpha = 0^\circ$ (perpendicular a un lado del monocristal) y a 60° de él, en un plano perpendicular al de los detectores (que contiene a $V_{22}^{0^\circ}$ y $V_{22}^{60^\circ}$), se ubica $V_{22}^{60^\circ}$.

En las Figuras 5.14 y 5.15 se muestran los valores del parámetro de asimetría η y de la frecuencia cuadrupolar ω_Q ajustados con el programa TDPAC para las interacciones HFI1 y HFI2 (para ambas configuraciones), respectivamente.

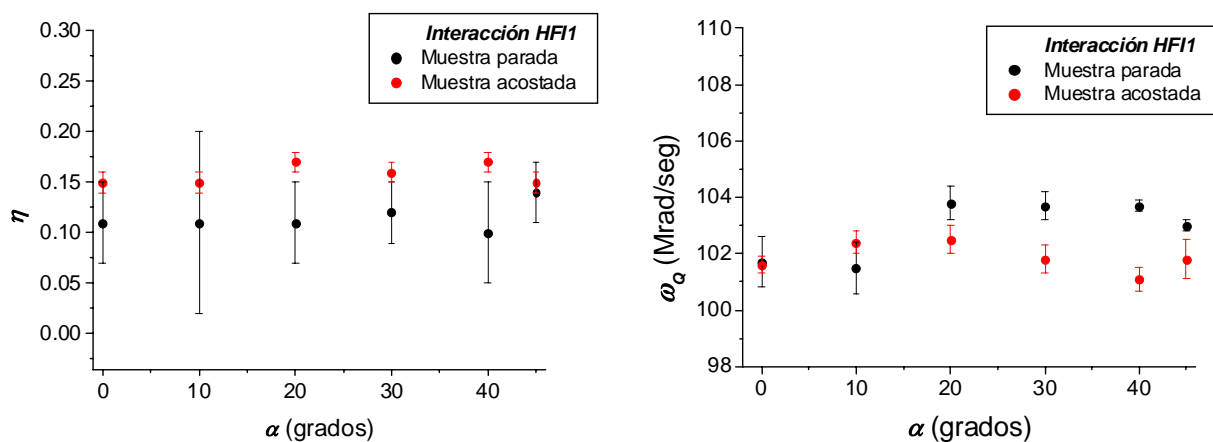


Figura 5.14: Parámetro de asimetría η y frecuencia cuadrupolar ω_Q en función de la orientación de la muestra en las configuraciones parada y acostada para la interacción **HFI1**.

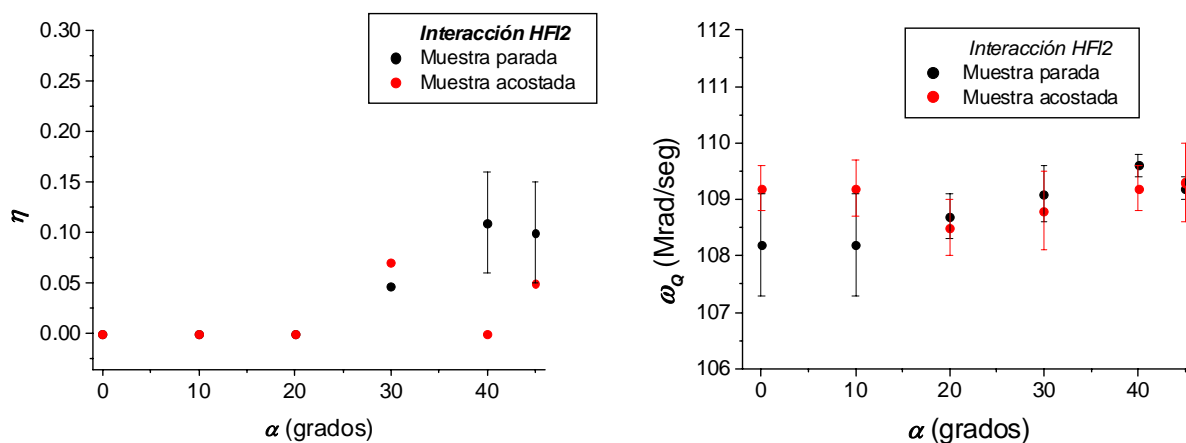


Figura 5.15: Parámetro de asimetría η y frecuencia cuadrupolar ω_Q en función de la orientación de la muestra en las configuraciones parada y acostada para la interacción **HFI2**.

En la Tabla 5.11 se resumen los valores experimentales obtenidos para la componente principal V_{33} del tensor GCE, su orientación, la frecuencia cuadrupolar ω_Q , la población f , la distribución δ y el parámetro de asimetría η para las interacciones mayoritaria (HF11) y minoritaria (HF12).

	ω_Q [Mrad/s]	η	V_{33} [10^{21} V/m ²]	Dirección de V_{33} *	δ [%]	f [%]
HF11	102.4 ₉	0.14 ₅	11.4 ₁	[001]	5.7 ₈	77 ₈
HF12	108.9 ₉	0.03	12.1 ₁	[001]	0.0 ₈	21 ₄

Tabla 5.11: Valores experimentales de ω_Q , η , f , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes del cristal para el segundo experimento.

* La dispersión de los puntos experimentales se explica en los párrafos siguientes.

A continuación se estima la dispersión de los coeficientes experimentales S_{2n}^{libr} para cada una de las configuraciones y para cada interacción, comparándolos con los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ correspondientes a ejes principales del tensor GCE inclinados un cierto ángulo respecto de las orientaciones tenidas en cuenta anteriormente. En este caso, fueron calculados con una inclinación de 10° en la orientación del V_{33} respecto del eje [001] con la finalidad de estimar la incerteza en la orientación de V_{33} . En la Figura 5.16 se esquematiza esta inclinación, y en la Figura 5.17 se muestran las comparaciones. A partir de estas comparaciones se puede concluir que V_{33} coincide con el eje \hat{c} del cristal dentro de una dispersión experimental de 10° . Como se verá en el capítulo siguiente, esto podrá tener en cuenta un error en la predicción teórica ab initio de la dirección del tensor GCE o bien deberse a una inclinación del eje [001] respecto del monocristal.

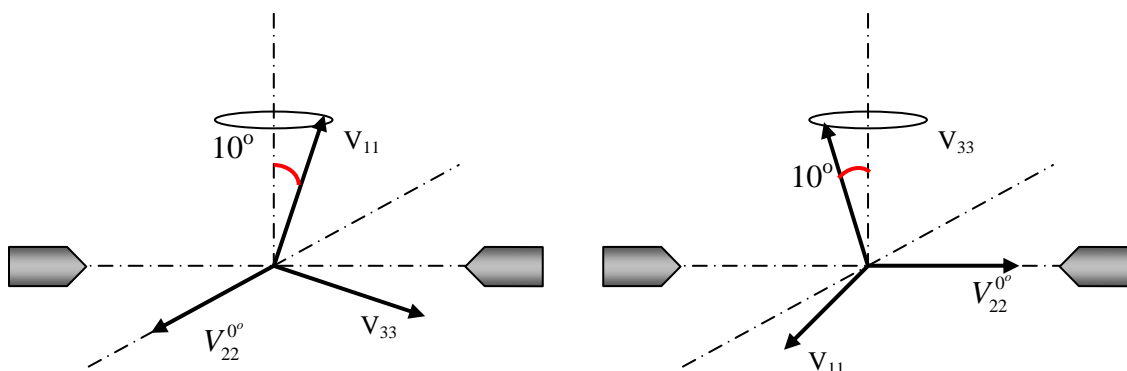


Figura 5.16: Estimación de la incerteza en la determinación de la orientación de V_{33} . La figura de la izquierda corresponde a la configuración parada, se giró alrededor de $V_{22}^{0^\circ}$, mientras que la figura de la derecha corresponde a la configuración acostada y también se giró alrededor de $V_{22}^{0^\circ}$.

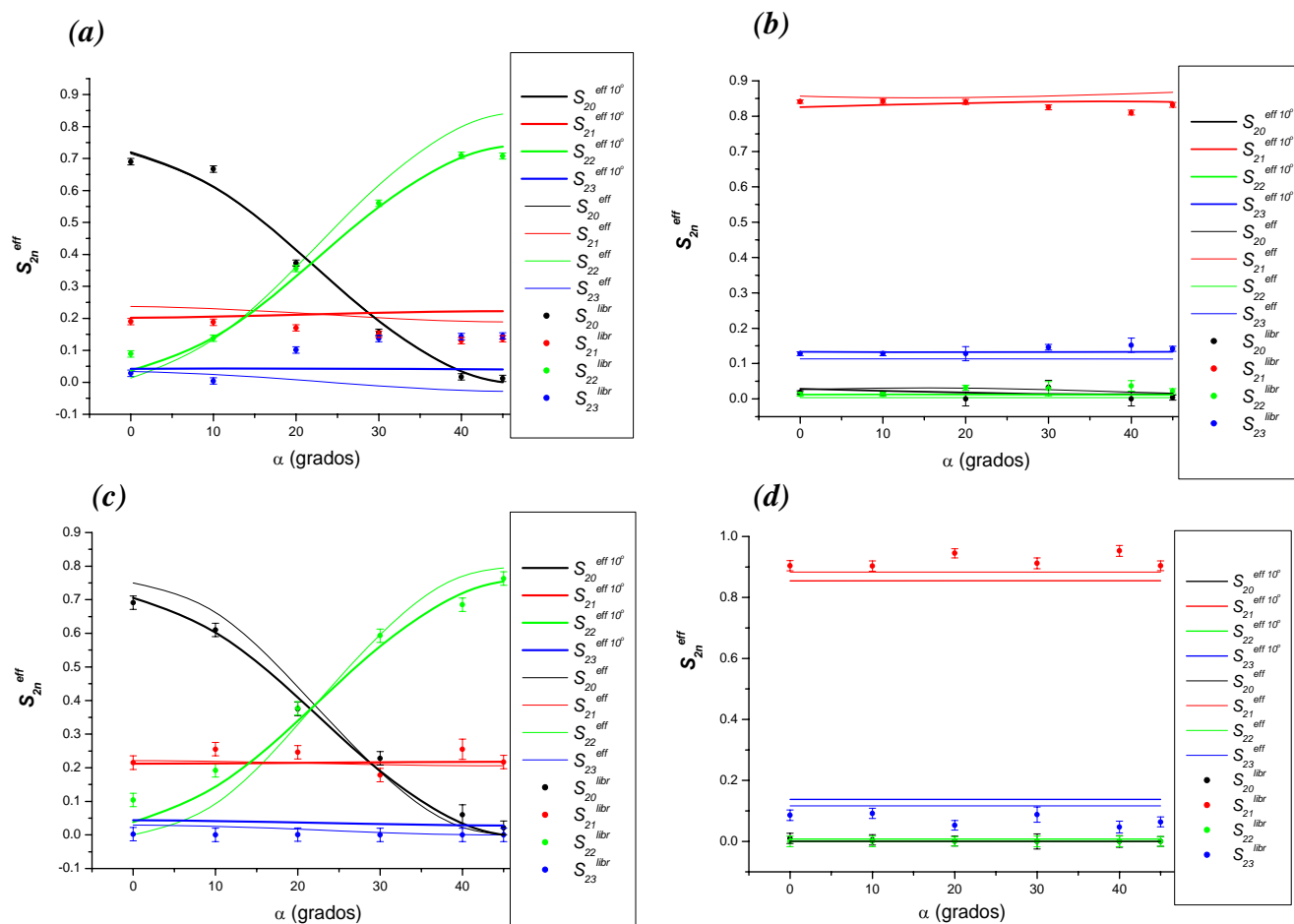


Figura 5.17: Estimación de la incerteza en la determinación de la orientación de V_{33} . Se comparan los S_{2n}^{libr} con los $S_{Kn}^{eff}(\theta, \eta)$ para distintas inclinaciones de V_{33} respecto al eje cristalino [001] para las dos configuraciones (ver figura 5.16). (a) Interacción HFI1, configuración parada. (b) Interacción HFI1, configuración acostada. (c) Interacción HFI2, configuración parada. (d) Interacción HFI2, configuración acostada.

Capítulo N°6

Discusión

6-1 Comparación de los resultados experimentales con los cálculos teóricos

En este apartado se comparan los resultados experimentales de los parámetros hiperfinos presentadas en el capítulo anterior con las predicciones teóricas de dichos parámetros calculados con el modelo de cargas puntuales (PCM) y a partir de primeros principios en el marco de la DFT con el método ab initio FP-LAPW (ver Capítulo 2), tanto para la impureza ^{181}Ta como para ^{111}Cd .

6-1-1 Relajaciones predichas por FP-LAPW

En la Tabla 6.1 se muestran las relajaciones estructurales que sufren los O1 y O2 cuando se reemplaza el catión Al por las impurezas Cd y Ta, para el caso de la celda del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ neutra (todos los átomos de la celda son neutros) y cargada (se agregan o quitan electrones en la celda).

	Distancia Cation-O1 (Å)	Distancia Cation-O2 (Å)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puro [Exp.]	1,855	1,968
Ta^0	2,012	2,098
Ta^{+1}	1,955	2,080
Ta^{+2}	1,907	2,047
Cd^0	2,040	2,226
Cd^{-1}	2,040	2,325

Tabla 6.1: Relajaciones de los oxígenos O1 y O2 en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.2) debidas al reemplazo del Al por Cd y Ta. Para el caso de celda neutra (Ta^0 y Cd^0) y celda cargada (Ta^{+1} , Ta^{+2} y Cd^{-1}).

Observando las relajaciones mostradas en la Tabla 6.1, se ve que el Cd introduce relajaciones mucho mayores que las del Ta. Esta diferencia en las relajaciones puede explicarse a partir de los radios iónicos del catión y de las impurezas. El hecho que el radio iónico del Al^{+3} (0.5\AA) sea más pequeño que el de las impurezas Ta^{+5} y Cd^{+2} (0.73\AA y 1.09\AA , respectivamente), explica las relajaciones de ambos grupos de átomos oxígeno (O1 y O2) y como el radio del Cd^{+2} es superior al del Ta^{+5} , las relajaciones introducidas por el Cd son mayores que las introducidas por el Ta. Cabe destacar que el Ta^{+5} y Cd^{+2} relajan acercándose a la distancia catión-oxígeno que presentan en sus óxidos (TaO_2 y CdO , respectivamente), este comportamiento también ha sido observado en otros óxidos binarios con Ta^{+5} y Cd^{+2} como impurezas [Errico, 2004].

6-1-2 Comparación de predicciones PCM y FPLAPW con resultados experimentales

En la Tabla 6.2 se comparan los valores experimentales de V_{33} y η para las dos interacciones HFI1 y HFI2 observadas en el segundo experimento PAC, con las predicciones PCM y FP-LAPW.

Puede apreciarse que existe un gran acuerdo entre los valores de V_{33} de las dos interacciones presentes en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y los valores calculados por el método FP-LAPW. Si bien, tanto los valores calculados para la celda neutra (Ta^0) con y sin relajaciones, como para el caso de celda cargada sin relajaciones se aproximan bastante a las medidas experimentales, es de esperar que al introducir la sonda radiactiva en el monocristal, los oxígenos O1 y O2 relajan en alguna dirección minimizando la energía del sistema impureza-huésped, como se ha demostrado en otros óxidos semiconductores dopados con Ta y Cd [Errico, 2002-2005]. De este modo, la coincidencia de los cálculos FP-LAPW para el caso de Ta^{+2} no relajada con el experimento es solo casual. Entonces, se puede concluir que FP-LAPW predice que la impureza se encuentra en un estado no ionizado. No obstante sería interesante realizar una medida EXAFS en el borde L del Ta para medir las distancias Ta-O1 y Ta-O2 y verificar esta predicción en la que se ha tenido en cuenta las relajaciones de O1 y O2.

También existe un buen acuerdo entre las medidas de ambas interacciones y el valor de V_{33} predicho por PCM cuando las relajaciones predichas por FP-LAPW se tienen en cuenta.

SONDA		V_{33} [10^{21} V/m ²]	η	DIRECCIÓN DE V_{33}	
<i>Ta</i>	PCM	+ 7.79	0.0	[001]	
	PCM + RELAJACIONES	+ 10.34	0.09	[001]	
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES	Ta^0	+ 12,02	0.00	[001]
		Ta^{+2}	+ 10,96	0.00	[001]
	FP-LAPW CON RELAJACIONES	Ta^0	+ 10,61	0.00	[001]
		Ta^{+2}	+ 19,85	0.00	[001]
	EXP. (Interacción HFI1)	11.4 ₁	0.14 ₅	[001]	
EXP. (Interacción HFI2)	12.1 ₁	0.03 ₁	[001]		
PURO	FP-LAPW	+ 0.59	0.00	[001]	
<i>Cd</i>	PCM	+ 3.78	0.00	[001]	
	PCM + RELAJACIONES	+ 5.02	0.09	[001]	
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES	Cd^0	+ 3.21	0.00	[001]
		Cd^1	+ 4.76	0.00	[001]
	FP-LAPW CON RELAJACIONES	Cd^0	+ 6,26	0.00	[001]
		Cd^1	+ 14.38	0.00	[001]
	EXP. (MONOCRISTAL) (a)	9.9 ₄	0.0 ₂	[001]	

Tabla 6.2: Valores de la dirección y magnitud de V_{33} y η , obtenidos experimentalmente y con los métodos de cálculos PCM y FP-LAPW (en la aproximación LDA). En las predicciones teóricas también se indica el signo de V_{33} . En el caso de PCM + RELAJACIONES, lo que se hizo fue calcular las magnitudes con el modelo de cargas puntuales usando las posiciones de los átomos relajados predichas con FP-LAPW. Todos los cálculos teóricos fueron realizados por nuestro grupo, las medidas experimentales con Ta corresponden a este trabajo y las de Cd fueron extraídas de (a). Las experimentales de V_{33} no poseen signo.

(a) [Habenicht, 1999]

Ambos métodos de cálculo dan un valor de η nulo, salvo para el caso de PCM con celda relajada. Esto se debe a que en el cálculo FP-LAPW, de donde se extraen las relajaciones utilizadas en cálculos PCM, la estructura mantiene la simetría axial del α -Al₂O₃ en el proceso de relajación. El valor de η calculado con el modelo PCM para celda relajada, seguramente se debe a que las coordenadas ingresadas no son exactas, sino que se extraen del FP-LAPW con un número finito de decimales (siete decimales) mientras que FP-LAPW realiza el cálculo con un mayor número de decimales. Hemos verificado que esta falta de precisión en las posiciones atómicas incide en el cálculo de η (en el modelo PCM), al menos para este compuesto.

En la siguiente sección del estudio de las densidades de estados se verá que el nivel de impureza es todo de simetría d y que su vaciado o llenado es el responsable del cambio del 100% en el módulo de V_{33} , sin cambiar dirección ni signo. Pero es probable que el orbital p juegue un rol muy importante en cuanto a la magnitud de V_{33} , debido a su cercanía con el núcleo del átomo sonda.

6-1-3 Densidades de estados calculadas con FP-LAPW

En la Figura 6.1 se muestran las densidades de estados (DOS) totales correspondientes al α -Al₂O₃ puro, las densidades totales de α -Al₂O₃:Ta y α -Al₂O₃:Cd y las densidades parciales (PDOS) del α -Al₂O₃ puro en la esfera del Al y del O, todos para celda neutra sin relajación en los casos dopados.

En la Figura 6.1 se aprecia que la presencia del Ta en la red introduce niveles de impureza en el gap de energía, próximo a la banda de conducción, de simetría 5d, el cual se halla parcialmente ocupado en el caso de la celda neutra sin relajación (para el caso de α -Al₂O₃:Ta). En el caso del α -Al₂O₃:Cd, sucede algo similar, el Cd introduce estados de impureza cerca de la banda de valencia. Esto se puede entender observando las configuraciones electrónicas del Al, el Ta y el Cd en estado libre: Al: [Ne] 3s² 3p¹, Ta: [Xe] 4f¹⁴ 5d³ 6s², Cd: [Kr] 4d¹⁰ 5s². Entonces, al reemplazar al Al en el α -Al₂O₃, el Ta⁺⁵ actúa como doble donador y el Cd⁺² como simple aceptor. De este modo es entendible que el Ta introduzca estados de impureza cerca de la banda de conducción y el Cd cerca de la banda de valencia.

En la Figura 6.2 se muestran las DOS del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y las PDOS del Ta y su contribución 5d (para los casos de celda cargada y celda neutra, ambas con y sin relajaciones). Se aprecia claramente que en la DOS correspondiente a celda cargada, el nivel de impureza 5d del Ta está vacía mientras que la DOS de la celda neutra, nos muestra que dicho nivel está parcialmente ocupado. Y si volvemos a la Tabla 6.2, y asumiendo que al introducir una impureza de mayor radio iónico que el Al como lo es el Ta, los oxígenos O1 y O2 relajarán, entonces se puede afirmar que el estado de carga de la impureza Ta en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ es neutro (impureza no ionizada). El llenado o vaciado del nivel de impureza dependiendo de su estado de carga, hace cambiar el GCE en magnitud, a pesar de que el GCE en el sitio de catión es producido mayoritariamente por los electrones 6p del Ta.

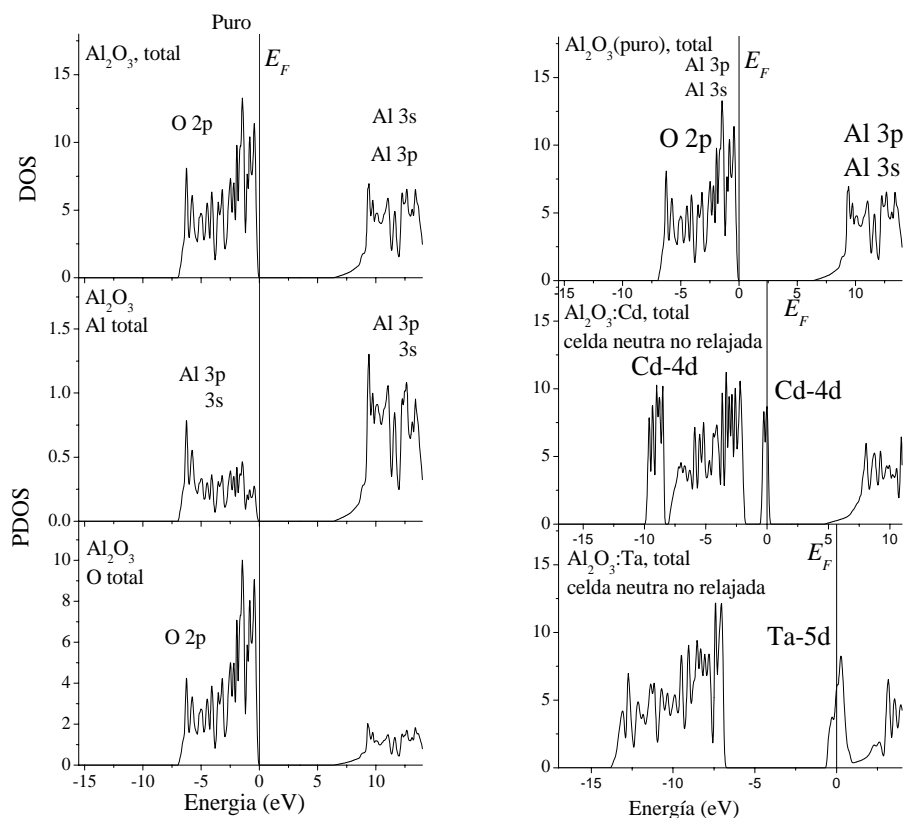


Figura 6.1: Densidades de estados totales (DOS) correspondientes al $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puro, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ para el caso de celda neutra no relajada, y las densidades parciales (PDOS) del Al_2O_3 puro en la esfera del Al y del O.

Para estimar el peso de la contribución de los electrones 5d y 6p, bastará calcular el número de nodos N de los correspondientes orbitales o funciones de onda, a partir de $N = n - l - 1$, entonces tenemos $N_{5d} = 2$ y $N_{6p} = 4$. De modo que la función de onda de los electrones 6p tiene mayor número de nodos, y por ende, dichos electrones estarán más cerca del núcleo contribuyendo mayoritariamente al GCE [Rentería, 1999], [Blaha, 1991].

En la Figura 6.2 puede observarse el efecto que tiene la relajación de la celda sobre la DOS. En ambos casos, tanto para celda cargada como para celda neutra se aprecia que el nivel 5d del Ta se aleja de la banda de conducción y se acerca a la de valencia cuando la celda relaja. Esto puede entenderse analizando la energía electrostática del sistema. La repulsión electrostática entre los electrones 5d del Ta y los electrones 2p del O será mayor para el caso de celda no relajada que para el caso de celda relajada. De este modo, la energía electrostática del sistema disminuirá a medida que aumente la distancia Ta-O1 y Ta-O2, acercándose el nivel 5d del Ta a la banda de valencia (esto se traduce en la DOS como un aumento de la energía de ionización del nivel de impureza).

En la Figura 6.3 se muestran las DOS correspondientes al $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$, para ambos estados de carga y para el caso de celda relajada y no relajada. Debido a que las predicciones teóricas del valor de V_{33} calculado para el Cd para los estados de carga neutra y cargada con relajaciones tienen aproximadamente la misma dispersión respecto del valor experimental reportado por [Habenicht, 1999], es de esperar que el Cd esté con cierto grado de ionización (intermedio con respecto a los casos de celda cargada y neutra, ver Tabla 6.2). Los efectos que introduce la relajación de la celda en la DOS del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$, se pueden relacionar, como en el caso del Ta, a partir de la repulsión electrostática de los electrones 4d del Cd con los 2p del O. La energía electrostática del sistema disminuirá a medida que aumente la distancia Cd-O1 y Cd-O2, acercándose el nivel 4d del Cd a la banda de valencia.

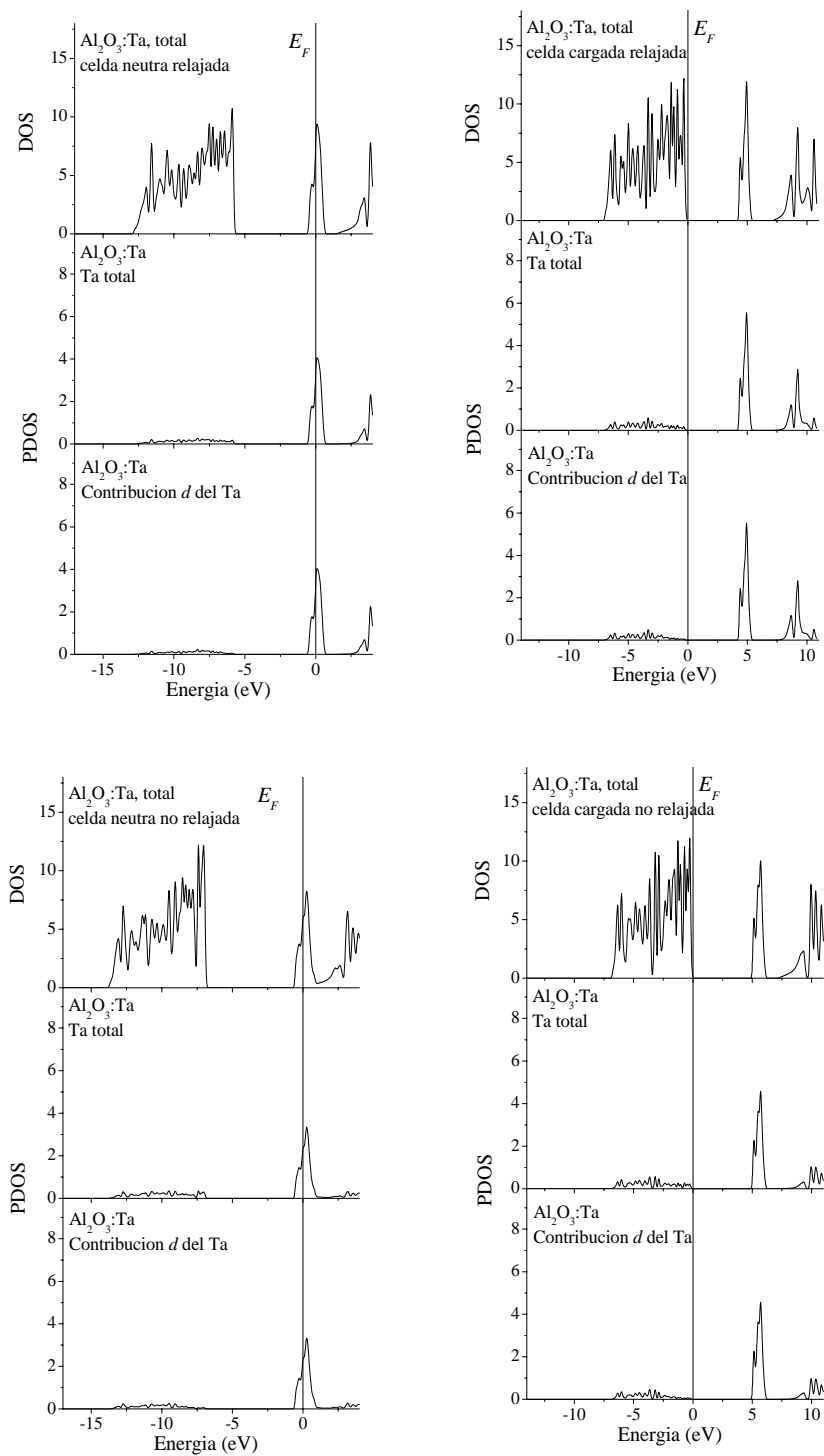


Figura 6.2: DOS y PDOS correspondientes al $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ con celda cargada y neutra, en la parte superior se muestran para el caso de celda relajada, y en la parte inferior para el caso de celda sin relajar.

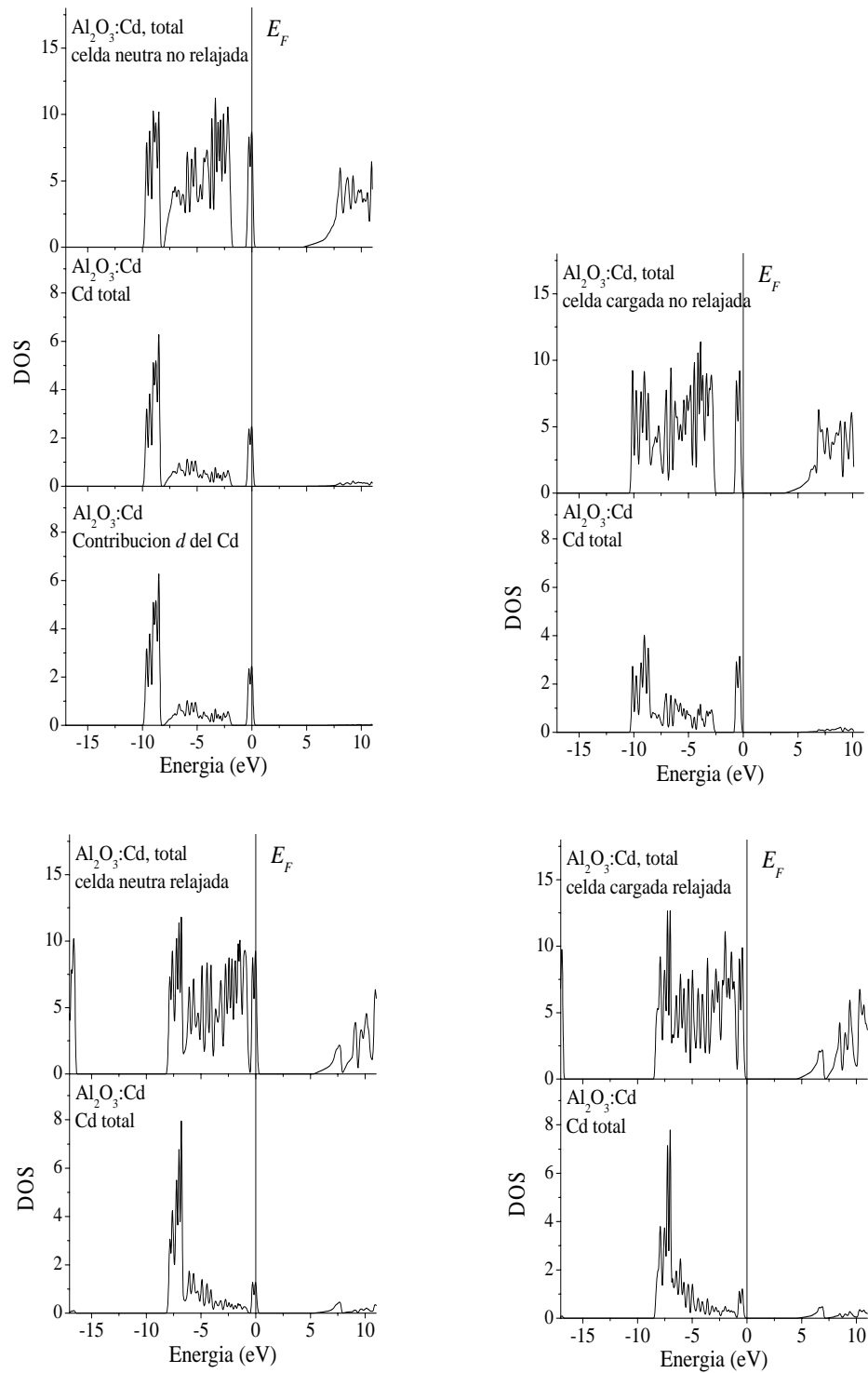


Figura 6.3: DOS correspondientes al $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ con celda cargada y neutra, en la parte superior se muestran para el caso de celda no relajada, y en la parte inferior para el caso de celda relajada.

6-2 Asignación de las interacciones hiperfinas

Para tener presentes las dos interacciones HFI1 y HFI2, que dan cuenta de los espectros $R(t)$ de los dos experimentos, mostramos nuevamente las tablas correspondientes a sus parámetros hiperfinos.

	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)	V_{33} (10^{21} V/m ²)	Dirección de V_{33}
HFI1	102.4 ₉	0.14 ₅	5.7 ₈	77 ₈	11.4 ₁	[001]
HFI2	108.9 ₉	0.03	0.0 ₈	23 ₄	12.1 ₁	[001]

Tabla 6.3: Valores experimentales de ω_q , η , f , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes del cristal correspondientes al **segundo experimento**.

	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)	V_{33} (10^{21} V/m ²)	Dirección de V_{33}
HFI1	101.7 ₇	0.09 ₂	6.4 ₈	68 ₆	11.3 ₁	[001]
HFI2	108.9 ₅	0.01 ₃	0.0 ₄	32 ₃	12.1 ₁	[001]

Tabla 6.4: Valores experimentales de ω_q , f , η , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes cristalinos del **primer experimento (luego del primer tratamiento térmico)**.

	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)	V_{33} (10^{21} V/m ²)	Dirección de V_{33}
HFI1	99 ₂	0.17 ₃	1.4 ₁	40 ₂	11.0 ₂	[001]
HFI3	163.1 ₃	0.71 ₅	7.0 ₁	60 ₃	18.19 ₃	-

Tabla 6.5: Valores experimentales de ω_q , f , η , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes cristalinos del **primer experimento (luego del segundo tratamiento térmico)**.

La Tabla 6.3 expresa que en el segundo experimento la población de núcleos sonda que experimentan una interacción HFI1 es del 77%, mientras que un 23% de la población experimenta la interacción HFI2. Esto está de acuerdo con la medida del primer experimento realizada luego del primer tratamiento térmico, donde los espectros se ajustaron con un 68% de población con interacción HFI1 y un 32% con HFI2. A pesar de que los tratamientos térmicos difieren en los dos experimentos (en el primero, se

calentó el monocristal al aire durante una hora a 800°C y en el segundo experimento, 30 minutos a 400°C, 600°C y 800°C), estos valores coinciden dentro del error experimental. Esta igualdad también se observa en los demás parámetros hiperfinos (ω_Q , η y δ).

Ahora, si comparamos la Tabla 6.4 con 6.5, vemos que en el primer experimento al tratar térmicamente la muestra por segunda vez pero a 900°C, la población de la interacción HFI1 se redujo del 68% al 40%, mientras que desaparece la HFI2 y aparece una nueva interacción mayoritaria (HFI3) de mayor frecuencia cuadrupolar, mayor distribución y un parámetro de asimetría η relativamente alto. Por último, se muestra en la Tabla 6.6 los parámetros hiperfinos correspondientes a los ajustes de los espectros PAC medidos en el segundo experimento luego de los tres tratamiento térmicos iniciales realizados con el fin de localizar las sondas en sitios catiónicos libres de defectos.

<i>HFI1</i>	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)
<i>Después del 1° tratamiento</i>	104.6 ₉	0.19 ₅	13 ₁	93 ₃
<i>Después del 2° tratamiento</i>	103.9 ₇	0.11 ₆	7.2 ₈	86 ₃
<i>Después del 3° tratamiento</i>	102.4 ₉	0.14 ₅	5.7 ₈	77 ₈
<i>HFI2</i>	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)
<i>Después del 1° tratamiento</i>	108.9 ₉	0.002	6 ₄	7.0 ₂
<i>Después del 2° tratamiento</i>	108.5 ₉	0.01	0.0 ₈	14.0 ₃
<i>Después del 3° tratamiento</i>	108.9 ₉	0.03	0.0 ₈	23 ₄

Tabla 6.6: Valores experimentales de ω_Q , η , δ y f correspondientes a las medidas realizadas después de cada tratamiento térmico del segundo experimento.

Si comparamos estos resultados con los volcados en la Tabla 6.3 y 6.5, se aprecia un comportamiento similar en la población y en la distribución de la interacción HFI1 en ambos experimentos: a medida que se realizan más tratamientos térmicos disminuyen f y δ . En el caso del primer experimento, esto ocurre a expensas de una interacción nueva (HFI3) que no se puede asignar a sitios sustitucionales ya que no está presente en el

segundo experimento, el cual se realizó cuidadosamente siguiendo una secuencia de tratamientos térmicos a temperatura intermedia, y los parámetros hiperfinos (de HFI3) ajustados no están de acuerdo con las predicciones FP-LAPW. En el caso del segundo experimento, HFI1 decrece poco (de 93% a 77%) a expensas de HFI2. De este modo encontramos que estas dos interacciones presentan simetría axial ($\eta \cong 0$), ambas son suficientemente monocromáticas ($\delta \leq 6\%$), y su dirección está en acuerdo con las predicciones FP-LAPW.

Medidas en temperatura de la muestra en el primer experimento (luego de haberse realizado el segundo tratamiento) determinan que a una temperatura intermedia de 400°C, η de la interacción HFI1 alcanza el valor nulo, la fracción de dicha interacción llega a un 80% y ω_Q es de 102 Mrad/s. Es de esperar que medidas en temperatura (en el segundo experimento) muestren un comportamiento similar de la interacción HFI1, esto es que η tienda a cero con el incremento de la temperatura, en un rango de 0°C a 400°C.

El corrimiento del valor de η de la interacción mayoritaria (HFI1) respecto de la simetría axial ideal del cristal se puede entender a partir de los cálculos realizados por M. Forker [Forker, 1973]. En dichos cálculos se investiga qué influencia tienen las distribuciones de las componentes del tensor GCE sobre los parámetros ajustados η y ω_Q . Las predicciones muestran que un aumento de la distribución de frecuencias δ conduce a un aumento del 10% en el valor ajustado de η , respecto de su valor ideal ($\eta_0 = 0$). También predicen que para η_0 ideal tal que $0 \leq \eta_0 \leq 0.1$, un aumento en la distribución del orden del 5% predice un aumento en la frecuencia cuadrupolar ω_Q aproximadamente del 1% respecto de la ω_{Q0} ideal. Para la HFI1 del segundo experimento se tiene que para la distribución medida ($\delta = 5.7\%$), predice un valor ajustado de $\eta = 0.12_1$ (asumiendo como valor $\eta_0 = 0$), y un valor de la frecuencia de $\omega_Q = 110_1$ (tomando como valor $\omega_{Q0} = 108.9_0$). Es decir que el valor ajustado de η de HFI1 coincide con el valor $\eta = 0.03$ de HFI2 ($\delta = 0$). El corrimiento del 1% predicho para la frecuencia de HFI1 según este modelo está dentro del error experimental y no merece ser discutido. Sin embargo, algún otro mecanismo parece estar incidiendo para que la frecuencia de HFI1 sea unos 6 Mrad/s más pequeña que la HFI2.

Por estas razones proponemos a las dos interacciones HF11 y HF12 originadas en sondas ^{181}Ta localizadas en sitios de catión libres de defectos en el caso de HF12 y con un daño remanente y de baja intensidad, para el caso de HF11.

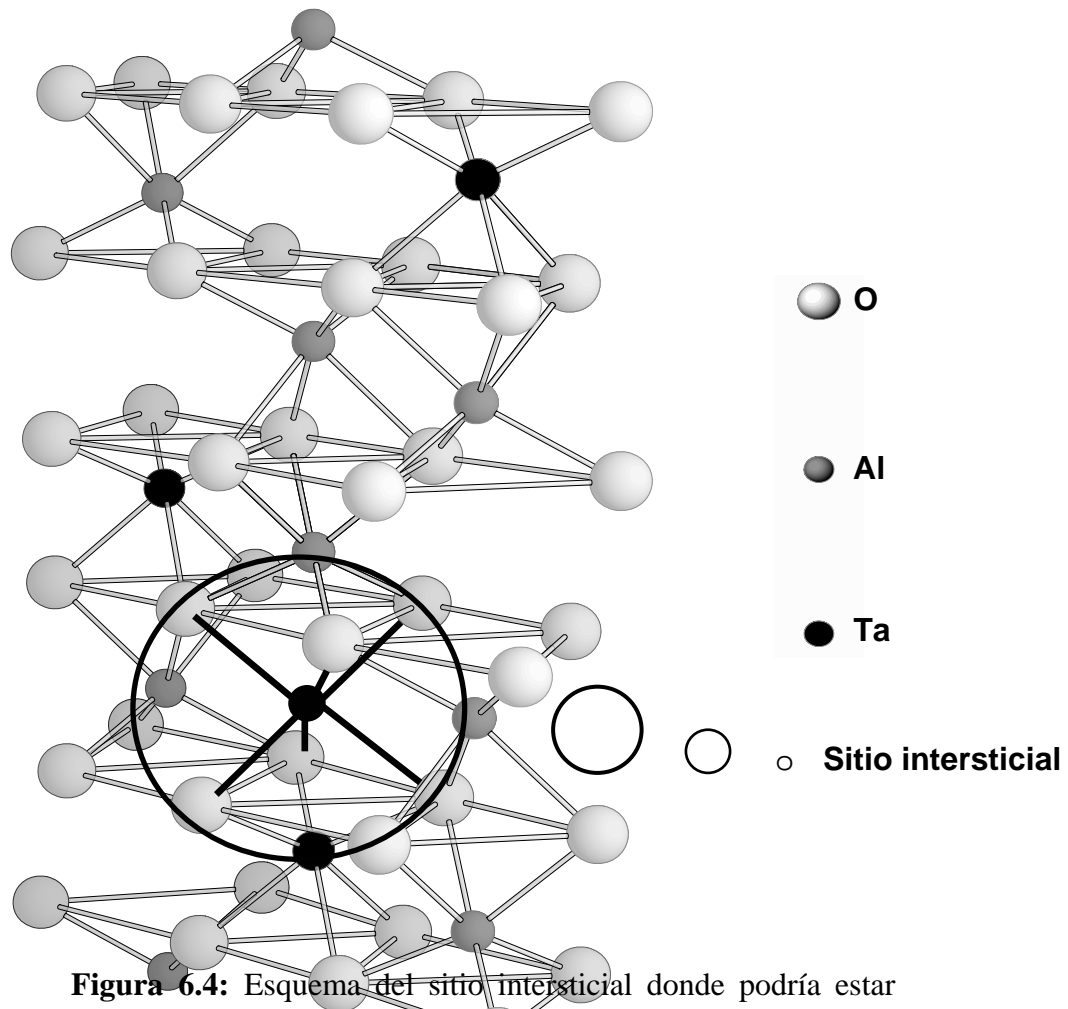


Figura 6.4: Esquema del sitio intersticial donde podría estar alojada la sonda. La celda mostrada corresponde a la utilizada en los cálculos FP-LAPW. Se muestra la coordinación entre primeros vecinos (igual a la del sitio catiónico).

La hipótesis de que alguna de estas dos interacciones representa a impurezas en sitios intersticiales deberá ser estudiada a la luz de nuevos cálculos ab initio. Esta hipótesis podría tener sustento en el hecho de que la orientación de la componente principal V_{33} en dichos sitios está en el eje $[001]$ del cristal, debido a que dicho sitio posee una coordinación de primeros vecinos muy similar a los sitios de catión del α -

Al_2O_3 . Además, esta similitud fue corroborada con cálculos PCM, los cuales dan resultados de η , V_{33} y su dirección similares a los cálculos en sitios de catión. En la Figura 6.4 se indica el sitio intersticial en la celda utilizada para el cálculo FP-LAPW.

	$V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta}$
PCM	0.48
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (experimental)(a)	0.9
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (experimental)(b),(c)	0.98

Tabla 6.7: Comparación del cociente $V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta}$ para las medidas experimentales de los corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con las predicciones PCM.(a) [Habenicht 1999].[2] [Pasquevich, 2004].[3] [Asai, 1990].

Para verificar la validez de los cálculos PCM se calculan los cocientes $V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta}$ para los dos compuestos corundum caracterizados con ambas sondas, con la finalidad de independizarnos de la dependencia con los momentos cuadrupolares de las sondas.

Puede comprobarse que los cocientes experimentales están en muy buen acuerdo entre ellos. Este comportamiento en los óxidos del grupo corundum es muy diferente al encontrado en los sesquióxidos pertenecientes al grupo de las bixbitas, donde la magnitud del GCE para óxidos dopados con Ta es 2 o 3 veces mayor que los dopados con Cd. Por otra parte, puede corroborarse el desacuerdo de las predicciones PCM. Aún teniendo en cuenta las relajaciones predichas por FP-LAPW en el caso del Al_2O_3 con Cd y Ta, esta predicción ($V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta} = 0.49$) también está en desacuerdo con el cociente experimental ($V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta} = 0.9$). Esto se atribuye a que en el cálculo de las componentes del tensor GCE en PCM, la contribución de los electrones de carozo del átomo de impureza se tienen en cuenta a través del factor γ_∞ de Sternheimer. Es decir, este modelo se basa en sumas de red y solo considera la contribución al GCE de parte de los electrones de la sonda (a

través del factor de Sternheimer), y los supone no interactuantes con el resto de los electrones del cristal. Entonces, el único efecto de los electrones del átomo localizado en dicho sitio es apantallar o antiapantallar el GCE. Por todo esto el acuerdo con el valor predicho por PCM para el caso de celda relajada es mera coincidencia.

Conclusiones

En este trabajo se determinó experimentalmente, utilizando la técnica de las “*Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo*” (TDPAC), la magnitud, simetría y dirección del tensor GCE, en el sitio de impureza Ta sustituyendo al catión en un monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopado con Ta (con una concentración de ppm). Estos resultados se compararon con predicciones teóricas obtenidas con el modelo de cargas puntuales (PCM) y con cálculos de primeros principios a partir del método FP-LAPW (en el marco teórico de la DFT). Se realizó una estudio teórico-experimental exhaustivo para este sistema impureza-huésped y también para el sistema $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$.

Existe un excelente acuerdo entre las medidas experimentales para el caso de las dos interacciones hiperfinas encontradas (HFI1 y HFI2) y las predicciones FP-LAPW para la situación en que la impureza donora Ta no está ionizada y considerando las relajaciones estructurales introducidas por la impureza Ta en la red huésped, predichas por FP-LAPW de manera autoconsistente. En el futuro, es necesario un estudio EXAFS en el borde L del Ta para poder medir las distancias Ta-O1 y Ta-O2 y corroborar los valores de la relajación estructural predichas por FP-LAPW.

Las dos interacciones HFI1 y HFI2 son originadas en sondas ^{181}Ta localizadas en sitios de catión libres de defectos en el caso de HFI2 ($\delta = 0.08\%$), y con un daño remanente y de baja intensidad, para el caso de HFI1 ($\delta = 5.78\%$).

Experimentalmente se concluye que la dirección de V_{33} coincide con el eje [001] del cristal, en excelente acuerdo con el cálculo *ab initio*, y que V_{22} se encuentra en el plano del monocristal y perpendicular a uno de sus lados (en el caso de HFI1). De la comparación entre teoría y experimento se puede determinar que el signo del GCE (V_{33}) es positivo.

Sería interesante en el futuro realizar cálculos en sitios intersticiales simulando la localización de la impureza para validar o descartar la hipótesis de que alguna de las dos interacciones HFI1 y HFI2 pudieren corresponder a impurezas localizadas en dichos sitios.

Las predicciones PCM quedan invalidadas una vez más por los desacuerdos encontrados con las medidas experimentales quedando demostrado que el modelo de

cargas puntuales y el uso de un factor de antiapantallamiento (único para cada átomo sonda) son inadecuados para describir el tensor GCE en este tipo de compuestos.

De la comparación de los resultados experimentales del GCE con las predicciones FP-LAPW se concluye que la impureza Ta introduce un nivel doble donador en el gap del semiconductor cercano a la banda de conducción, el cual no se encuentra ionizado a temperatura ambiente. Mientras que del estudio de las predicciones calculadas y los valores experimentales del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$, reportados por Habenicht et. al. [Habenicht, 1999], se concluye que la impureza Cd, que introduce un nivel simple aceptor en el gap del semiconductor, está parcialmente ionizada.

Al igual que en otros óxidos dopados con impurezas donoras y aceptoras, los cálculos de primeros principios muestran que el nivel de impureza introducido en el gap del semiconductor se corre hacia la banda de valencia (profundizando el nivel de impureza para su ionización) cuando se permite a los oxígenos primeros vecinos que relajen estructuralmente, reduciendo la energía del sistema. Para distancias no relajadas, el nivel de impureza se acerca a la banda de conducción, aumentando la energía del sistema, y en acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.

Por último, de los resultados PAC se pudo observar que mientras que el cociente de V_{33} para las sondas Ta y Cd es cercano a la unidad en el grupo corundum, en el grupo de las bixbitas es del orden de 2 o 3. Estos comportamientos deberán explicarse en el futuro a partir de cálculos *ab initio* ya en desarrollo. Cabe remarcar que en el marco del PCM dichos valores no pueden predecirse correctamente.

Apéndice I

I-1 Formalismo de la Matriz Densidad

Teniendo en cuenta el carácter estadístico del proceso de decaimiento nuclear de un determinado material dopado con una sonda radiactiva y la posible interacción hiperfina entre el núcleo y el campo extranuclear, trabajaremos en el formalismo de la matriz densidad. La idea de este apartado es llegar a una expresión sencilla para el factor de perturbación donde pueda factorizarse la parte que dependa solo del campo extranuclear.

Supongamos que un determinado número de núcleos que están decayendo del estado inicial I_i (con espín I_i) al estado intermedio I (con espín I) están descritos por la matriz densidad ρ_i . El proceso se lleva a cabo luego de emitir cada núcleo radiación γ_1 en la dirección \hat{k}_1 . El estado intermedio I está descrito por la matriz $\rho(\hat{k}_1)$. La transición del estado I al estado final I_f se analiza de la misma forma, entonces la matriz en este estado será $\rho_f(\hat{k}_1, \hat{k}_2)$.

En el estado inicial I_i , se supone que los subestados $|I_i m_i\rangle$ están igualmente poblados debido a que solo consideramos que existe una interacción hiperfina luego de haberse emitido γ_1 . Si H_1 es el hamiltoniano de interacción entre el campo cristalino y el núcleo correspondiente a la transición $I_i \rightarrow I$, entonces, los elementos de matriz de $\rho_a(\hat{k}_1)$ pueden expresarse como (Rentería, trabajo de diploma):

$$\langle m | \rho_a(\hat{k}_1) | m' \rangle = S_1 \sum_{m_i} \langle m | H_1 | m_i \rangle \langle m_i | H_1^+ | m' \rangle \quad (\text{I.1})$$

donde S_1 simboliza sumatoria sobre las propiedades que no se miden en el experimento (espín, polarización de la radiación, etc).

Debido a que existe una interacción entre el GCE y el momento cuadrupolar del núcleo en el estado intermedio, la matriz $\rho_a(\hat{k}_1)$ al final de la primera transición $I_i \rightarrow I$ no es igual a la matriz $\rho_b(\hat{k}_1)$ que describe el estado inicial de la segunda transición $I \rightarrow I_f$. El campo extranuclear causa transiciones entre los subestados m del estado I , este proceso se puede esquematizar como sigue:

$$\rho_a(\hat{k}_1) \quad \rightarrow \quad \rho_b(\hat{k}_1)$$

interacción
hiperfina

Esta interacción transcurre durante el intervalo de tiempo que el núcleo se encuentra en el estado intermedio.

Este cambio puede atribuirse a una transformación unitaria $\Lambda(t)$ que describa la evolución temporal de los subestados $|m\rangle$ en el estado I. Si H_Q es el hamiltoniano de la perturbación extranuclear, entonces, $\Lambda(t)$ cumple:

$$\frac{\partial \hat{\Lambda}(t)}{\partial t} = \frac{-i}{\hbar} \hat{H}_Q \hat{\Lambda}(t) \quad (\text{I.2})$$

De modo que la solución es:

$$\hat{\Lambda}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}_Q(t') dt'} \quad (\text{I.3})$$

Según se han definido $\rho_a(\mathcal{k}_1)$ y $\rho_b(\mathcal{k}_1)$, suponiendo que el núcleo se encuentra un tiempo t en el estado I, se puede escribir $\rho_a(\mathcal{k}_1) = \rho(\mathcal{k}_1)$ y $\rho_b(\mathcal{k}_1) = \rho(\mathcal{k}_1, t)$. De este modo, la matriz densidad que describe el sistema en el estado inicial del segundo proceso se puede expresar en función del operador evolución temporal $\Lambda(t)$ como [Frauenfelder, 1965]:

$$\hat{\rho}(\mathcal{k}_1, t) = \hat{\Lambda}(t) \hat{\rho}(\mathcal{k}_1) \hat{\Lambda}^\dagger(t) \quad (\text{I.4})$$

$$\langle m | \rho(\mathcal{k}_1, t) | m' \rangle = \sum_{m_a m'_a} \langle m | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_a | \rho(\mathcal{k}_1) | m'_a \rangle \langle m'_a | \Lambda^\dagger(t) | m' \rangle \quad (\text{I.5})$$

Ahora, si H_2 es el hamiltoniano de la transición $I \rightarrow I_f$ y si $\rho_f(\mathcal{k}_1, \mathcal{k}_2, t)$ es la matriz densidad del sistema luego de haber transcurrido la cascada γ - γ . Entonces, sus elementos de matriz serán [Frauenfelder, 1965]:

$$\langle m | \rho_f(\mathcal{k}_1, \mathcal{k}_2, t) | m' \rangle = \sum_{m_b m'_b} \langle m | H_2 | m_b \rangle \langle m_b | \rho(\mathcal{k}_1, t) | m'_b \rangle \langle m'_b | H_2^\dagger | m' \rangle \quad (\text{I.6})$$

La función de correlación angular es la traza de la matriz densidad $\rho_f(\mathcal{k}_1, \mathcal{k}_2, t)$ [Darriba, 2004]:

$$W(\mathcal{k}_1, \mathcal{k}_2, t) = \sum_{\substack{m_a m'_a \\ m_b m'_b}} \langle m_a | \rho(\mathcal{k}_1) | m'_a \rangle \langle m'_b | \rho(\mathcal{k}_2) | m_b \rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m'_b | \Lambda(t) | m'_a \rangle \quad (\text{I.7})$$

En la última expresión se pueden apreciar todos los procesos involucrados en la cascada γ - γ : los elementos de matriz del operador evolución temporal contienen los efectos de la perturbación extranuclear; los elementos de matriz de las matrices densidad $\rho(\vec{k}_1)$ y $\rho(\vec{k}_2)$ están relacionados con la probabilidad de detectar γ_1 en la dirección \vec{k}_1 y γ_2 en la dirección \vec{k}_2 , respectivamente.

Si reemplazamos en la ecuación (I.4) la forma explícita de los elementos de matriz de $\rho(\vec{k}_1)$ y $\rho(\vec{k}_2)$ [Rentería, 1987]:

$$\langle m | \rho(\vec{k}_1) | m' \rangle = \sqrt{4\pi} \sum_{K_1, N_1} (-1)^{I+m} A_{K_1}(\gamma_1) \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m' & -m & N_1 \end{pmatrix} Y_{K_1}^{N_1} * (\theta_1, \varphi_1) \quad (\text{I.8})$$

$$\langle m | \rho(\vec{k}_2) | m' \rangle = \sqrt{4\pi} \sum_{K_2, N_2} (-1)^{I+m'} A_{K_2}(\gamma_2) \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m & -m' & N_2 \end{pmatrix} Y_{K_2}^{N_2} * (\theta_2, \varphi_2) \quad (\text{I.9})$$

La forma explícita para la función de correlación angular queda [Darriba, 2004]:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = 4\pi \sum_{K_1, K_2} A_{K_1}(\gamma_1) A_{K_2}(\gamma_2) [(2K_1+1)(2K_2+1)]^{-1/2} \sum_{N_1, N_2} G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t) Y_{K_1}^{N_1} * (\theta_1, \varphi_1) Y_{K_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (\text{I.10})$$

donde $G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t)$ es lo que se llama factor de perturbación y contiene la información de la interacción hiperfina, que usando (I.5) y (I.6) queda:

$$G_{K_1, K_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_{m_1, m_2} (-1)^{2I+m_1+m_2} [(2K_1+1)(2K_2+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m_1' & m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m_2' & m_2 & N_2 \end{pmatrix} \times \\ \times \langle m_2 | \hat{\Lambda}(t) | m_1 \rangle \langle m_2' | \hat{\Lambda}(t) | m_1' \rangle^* \quad (\text{I.11})$$

donde los símbolos $\begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m_1' & m_1 & N_1 \end{pmatrix}$ y $\begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m_2' & m_2 & N_2 \end{pmatrix}$ son los símbolos 3-j de Wigner y

se definen a partir de los coeficientes de Clebsch-Gordan por:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-j_3} (2j_3+1)^{-1/2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3 \rangle \quad (\text{I.12})$$

Ahora dadas las autofunciones $\langle \overset{\circ}{K}\sigma | Lm\pi \rangle$, donde $\overset{\circ}{K}$ y σ son la dirección y polarización de una dada emisión y L , m y π son los autovalores de los operadores de momento angular, componente z del momento angular y paridad, respectivamente, definidas respecto de un sistema Z cuyo origen coincide con la fuente de radiación, vamos a relacionarlas con las mismas autofunciones pero en un sistema donde $\overset{\circ}{K} \equiv Z$, y así ver el significado de los coeficientes 3-j de Wigner. Para esto se utilizan las matrices $D_{\mu m}^L(\overset{\circ}{K} \rightarrow \overset{\circ}{Z})$ del grupo de rotación tridimensional en la representación irreducible D^L $2L+1$ dimensional, de este modo:

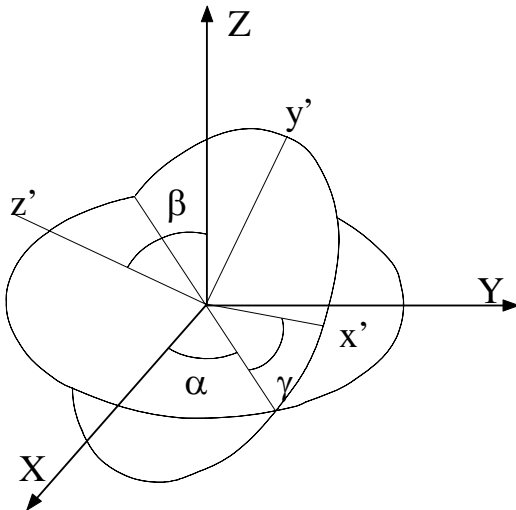
$$\langle \overset{\circ}{K}\sigma | Lm\pi \rangle = \sum \langle 0\sigma | L\mu\pi \rangle D_{\mu m}^L(\overset{\circ}{K} \rightarrow \overset{\circ}{Z}) \quad (\text{I.13})$$

Las matrices D^L del grupo de rotación tridimensional cumplen las siguientes propiedades útiles, de las cuales se deducen las propiedades de los símbolos 3-j:

$$D_{\mu m}^L(\overset{\circ}{K} \rightarrow \overset{\circ}{Z}) = D_{m\mu}^L * (\overset{\circ}{Z} \rightarrow \overset{\circ}{K}) \quad (\text{I.14})$$

$$D_{\mu m}^L D_{\mu' m'}^{L'} = \sum_K \langle L\mu L'\mu' | K\tau \rangle \langle Lm L'm' | KN \rangle D_{\tau N}^K$$

donde K varía desde $|L-L'|$ hasta $L+L'$, $N = m-m'$ y $\tau = \mu-\mu'$. Y la forma explícita para $m = 0$ y $\mu = 0$ es:



$$\begin{aligned} D_{\mu 0}^L(\alpha, \beta, \gamma) &= \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} Y_L^{\mu *}(\alpha, \beta) \\ D_{0 m}^L(\alpha, \beta, \gamma) &= \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} Y_L^{-m}(\alpha, \beta) \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

donde α , β y γ son los ángulos de Euler que definen la rotación de un sistema Z' ($\overset{\circ}{K}$ antes de la rotación) a un sistema Z (ver Figura I.1).

Figura I.1: ángulos de Euler α , β y γ que rota $\overset{\circ}{K}$ al sistema Z .

A partir de las propiedades (I.14) de las matrices D^L , los símbolos 3-j cumplen:

$$\sum_{j_3 m_3} (2j_3 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}$$

$$\sum_{m_4 m_2} (2j_3 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \delta_{j_3 j'_3} \delta_{m_3 m'_3}$$

(I.16)

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix}$$

$$(-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = K$$

Apéndice II

II-1 Expresión de R(t) para muestras policristalinas

En este apartado del apéndice II hallaremos una expresión analítica para el espectro PAC R(t).

La expresión que define al espectro R(t) en función de las coincidencias tomadas a 90 y 180° entre las detecciones es:

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} \quad (\text{II.1})$$

donde C(ϑ,t) se calculan en función de las experimentales descontándoles las coincidencias accidentales, esto es:

$$C(\vartheta, t) = C^{\text{exp}}(\vartheta, t) - C^A \quad (\text{II.2})$$

donde C^{exp}(ϑ,t) viene dada por:

$$C(\vartheta, t)^{\text{exp}} = A P_1 P_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_C W(\vartheta, t)^{\text{exp}} e^{-\lambda/t} + C^A \quad (\text{II.3})$$

donde W(ϑ,t)^{exp} es la función de correlación angular experimental y que para policristales tiene la forma:

$$W^{\text{exp}}(\vartheta, t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G_{22}^{\text{exp}}(t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}} P_2 \cos(\vartheta) \quad (\text{II.4})$$

Insertando sucesivamente las expresiones hasta llegar a (II.1), R(t) queda:

$$R(t) = \frac{2[1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(-1) - 1 - A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(0)]}{1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(-1) + 2 + 2A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(0)} \quad (\text{II.5})$$

Recordando que el polinomio de Legendre $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$, tenemos que $P_2(-1) = 1$ y

$P_2(0) = -1/2$, tenemos para R(t):

$$R(t) = \frac{2 \left[1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) - 1 + \frac{1}{2} A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) \right]}{1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2 + 2 - 2 \frac{1}{2} A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)} = \frac{2 \left[\frac{3}{2} A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) \right]}{3} = A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) \quad (\text{II.6})$$

Y finalmente:

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) \quad (\text{II.7})$$

II-2 Expresión de R(t) para muestras monocristalinas

La definición de R(t), C(ϑ,t) y la forma funcional de C^{exp}(ϑ,t) para el caso de monocristales es similar al de policristales, lo que es diferente es la dependencia de la función de correlación angular con el ángulo ϑ. Esto se debe a que el factor de perturbación G^{exp}(ϑ,t) de la interacción cuadrupolar eléctrica ahora depende de dicho ángulo. En cambio, como los microcristales que forman el policristal se encuentran orientados al azar, como ya hemos dicho esa simetría borra la dependencia del factor de perturbación del policristal $\tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)$ con ϑ. Entonces:

$$W^{\text{exp}}(\vartheta, t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(\vartheta, t) \quad (\text{II.7})$$

Reemplazando en la expresión para R(t):

$$\begin{aligned} R(t) &= \frac{2[1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) - 1 - A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + 2 + 2A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)} = \frac{2[A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) - A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{3 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + 2A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)} = \\ &= \frac{2}{3} \frac{[A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) - A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{\left[1 + \frac{1}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)\right]} \quad (\text{II.8}) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que el término $\frac{1}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)$ del denominador de (II.8) es muy pequeño comparado con la unidad, podemos hacer un desarrollo en series de Taylor de $\frac{1}{1+x} = 1 - x + \dots$, y quedarnos con el término de orden cero, con $x = \frac{1}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)$. Entonces la expresión (II.8) nos queda:

$$R(t) \cong \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} [G^{\text{exp}}(180, t) - G^{\text{exp}}(90, t)] \quad (\text{II.9})$$

Si ahora definimos: $G_{22}^{\text{exp},ef}(t) = \frac{2}{3} [G^{\text{exp}}(180, t) - G^{\text{exp}}(90, t)]$ (II.10)

finalmente tendremos para el espectro R(t) para muestras monocristalinas:

$$R(t) \cong A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp},ef}(t) \quad (\text{II.11})$$

Referencias

- [**Abragam, 1953**] A. Abragam and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **92**, 943 (1953).
- [**Alder, 1963**] Alder et. al., *Phys. Rev.* **129**, 1199 (1963).
- [**Andersen, 1975**] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **12**, 3060 (1975).
- [**Asaj, 1990**] K. Asai et. al., *Phys. Rev. B* **41**, 6124 (1990).
- [**Ayala, 1995**] A. Ayala, *Tesis Doctoral*, Apéndice C, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1995).
- [**Blaha, 1988**] P. Blaha, K. Schwarz y P. Herzig, *Phys. Rev. B* **37**, 2792 (1988).
- [**Blaha, 1989**] P. Blaha, P. I. Sorantin, C. Ambrosch y K. Schwarz, *Hyp. Int.* **51**, 917 (1989).
- [**Blaha, 1991**] P. Blaha, *J. Phys. Condens. Matter.* **3**, 9381 (1991).
- [**Butz, 1983**] T. Butz y A. Lerf, *Phys. Lett. A* **97**, 217, (1983).
- [**Butz, 1989**] T. Butz, S. Saibene, Th. Fraenzke y M. Weber, *Nuc. Instr. and Meth. A* **284**, 417 (1989).
- [**Darriba, 2004**] G. Darriba, Trabajo de Diploma, cap.3, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1987).
- [**Dirac, 1930**] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930)
- [**Errico TD, 2002**] L. A. Errico, Tesis Doctoral, cap.2, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2002).
- [**Errico, 2002**] L. A. Errico, G. Fabricius y M. Rentería, P. De La Presa y M. Forker, *Phys. Rev. Lett* **89**, 55503 (2002).
- [**Errico, 2003**] L. A. Errico, G. Fabricius y M. Rentería, *Phys. Rev. B* **67**, 144104 (2003).

[Errico, 2004] L.A. Errico, G. Fabricius, and M. Rentería, *Phys. Stat. Sol. B* **241**, 2394 (2004).

[Errico, 2005a] L. A. Errico, M. Rentería, G. Fabricius, and G. N. Darriba, *Hyp. Int.* **158**, 63 (2005).

[Errico, 2005b] L.A. Errico, M. Rentería, A. G. Bibiloni, and G. N. Darriba. *Phys. Stat. Sol. C* **2**, 3576 (2005)

[Feiock, 1969] F. D. Feiock y F. W. Johnson, *Phys. Rev. B* **39**, 187 (1969). En el caso del Ta^{5+} los valores provienen de la interpolación entre los correspondientes a Hf^{5+} y W^{6+} .

[Fermi, 1928] E. Fermi, *Zeit. fur. Physik* **48**, 73 (1928)

[Forker, 1973] M. Forker, *Nuclear Instruments and Methody*, **106**, 121, (1973).

[Frauenfelder, 1965] H. Frauenfelder y R. M. Steffen en “Alpha-Beta-and Gamma-Ray Spectoscopy”, vol.2 (North- Holland, Amsterdam 1968) P.997.

[Goertzel, 1946] G. Goertzel, *Phys. Rev.*, **70** (1946) 122.

[Habenicht, 1999] S. Habenicht et al., *Hyperfine Interact.* **120/121**, 445 (1999).

[Hamilton, 1940] D. R. Hamilton, *Phys. Rev.* **58**, 122 (1940).

[Hohemberg, 1964] H. Hohemberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[Izumi, 1987] F. Izumi, H. Asano, H. Murata, and N. Watanabe, *J. Appl. Cryst.* **20**, 411 (1987).

[Jackson, 1964] J. D. Jackson, “*Classical Electrodynamics*”, John Wiley & Sons, New York (1964).

[Jeong, 2001] S. Jeong and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3574 (2001).

[Kittel, 1996] Kittel, Charles. “*Introduction To Solid State Physics*”, John Wiley & Sons, New York (1996)

- [**Kohler, 1996**] B. Kohler, S. Wilke, M.Scheffler, R. Kouba y C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Comm.* **94**, 31 (1996).
- [**Lany, 2000**] S. Lany *et al.* *Phys. Rev. B.* **62**, R2259 (2000).
- [**Lederer, 1978**] C. M. Lederer y V. C. Shirley, “*Table of Isotopes*”, John Wiley & Sons, Apéndice 51, New York, (1978).
- [**Leo, 1994**] W. R. Leo, “*Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*”, 2° edición, Springer Verlag, New York (1994).
- [**Pasquevich, 2004**] A. F. Pasquevich *et. al.* Comunicación privada (2004).
- [**Pavlov, 1987**] Pavlov, P. V. , Jojlov, A. F. , “*Física del estado sólido*”, editorial Mir (1987).
- [**Pedrew, 1992**] J. P. Perdew y Y.Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [**Pedrew, 1996**] J. P. Perdew, K. Burke, M. Erzenhorf y Y.Wang, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [**Rentería, 1987**] M. Rentería, Trabajo de Diploma, cap.1, ap.2, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1987).
- [**Rentería, 1992**] M. Rentería, Tesis Doctoral, cap.2, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1992).
- [**Rentería, 1999**] M. Rentería, K. Freitag, L. A. Errico, *Hyp. Interact.* **120**, 449 (1999).
- [**Rentería, 2005**] M. Rentería, G. Darriba, L. A. Errico, E. L. Muñoz, and P. D. Eversheim, *Phys. Stat. Sol.* **242**, 1928 (2005).
- [**Settels, 1999**] A. Settels *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4369 (1999).
- [**Slater, 1937**] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [**Stampfl, 2000**] C. Stampfl *et al.*, *Phys. Rev. B.* **61**, R7846 (2000).

[**Sternheimer, 1953**] R. M. Sternheimer y H. M. Foley, *Phys. Rev.* **92**, 1460 (1953); R. M. Sternheimer y H. M. Foley, *Phys. Rev.* **102**, 731 (1956); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **95**, 736 (1954); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **96**, 951 (1954); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **130**, 1423 (1963); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **132**, 1637 (1963); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **146**, 140 (1966); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **159**, 266 (1967).

[**Thomas, 1926**] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1926)

[**Verdozzi, 1998**] C. Verdozzi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5615 (1998).

[**Weinert, 1981**] M. Weinert, *J. Math Phys.* **22**, 2433 (1981).

[**Wrede, 1986**] U. Wrede, *Tesis Doctoral*, Universidad de Bonn, Alemania (1986).