

71

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

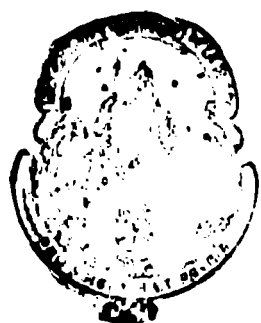
**Gradiente de Campo Eléctrico en Oxidos Binarios**

**TESIS DOCTORAL**

**Mario Rentería**

**La Plata 1992**





FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS  
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO  
DE FÍSICA

# Gradiente de Campo Eléctrico en Oxidos Binarios

Mario Rentería

**Tapa:** Negativo de una mano en la Cueva del Castillo (Puente Viesgo, España), correspondiente a un hombre del Paleolítico Superior (Auriñaciense, 40.000 años A.C.). Los colores rojizos provienen de óxidos naturales pulverizados, probablemente del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*hematite oligisto*), disueltos en grasa animal o suero sanguíneo.

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE FISICA**

**Gradiente de Campo Eléctrico en Oxidos Binarios**

**TESIS DOCTORAL**

**Mario Rentería**

**La Plata 1992**

---



# **TESIS**

realizada en el  
Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas  
del Departamento de Física

Presentada en la

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

para obtener el título de

**DOCTOR EN FISICA**

por

**Mario Rentería**

**Tema:** Gradiente de Campo Eléctrico en Oxidos Binarios

**Director:** Prof. Dra. C.P. Massolo

Sostenida el 9 de Diciembre de 1992, frente al jurado de Tesis

Prof. Dr. A.R. López García

Prof. Dr. L.A. Mendoza Zélis

Prof. Dr. M.C.G. Passeggi

Prof. Dr. O.E. Piro

Prof. Dra. M. Weissmann





*A Carina.*

*A Papá, Mamá y Fernando.*



## Prefacio

*" Puesto que la novedad de las hipótesis de esta obra es cosa que ya se ha difundido ampliamente, no abrigo dudas de que algunos hombres ilustrados se sientan seriamente ofendidos porque el libro declara que la Tierra se mueve, y que el Sol se halla quieto, en el centro del universo; esos hombres, indudablemente, creen que no debería introducirse la confusión en las artes liberales establecidas desde hace mucho sobre bases correctas; pero, si están dispuestos a examinar el asunto más atentamente, comprobarán que el autor de esta obra no ha hecho nada que merezca censura, pues es deber de un astrónomo componer la historia de los movimientos celestes a través de cuidadosas y diestras observaciones. Luego, al examinar las causas de esos movimientos o hipótesis sobre ellos debe concebir e inventar (puesto que de ninguna manera puede alcanzar las causas verdaderas) hipótesis tales que, siendo supuestas, permitan calcular correctamente los movimientos, de acuerdo con los principios de la geometría, tanto en el futuro como en el pasado. Este autor ha cumplido esos deberes de manera excelente. Porque, en efecto, estas hipótesis no son por fuerza verdaderas, y ni siquiera probables; si ofrecen un cálculo que esté de acuerdo con las observaciones, eso basta. Acaso haya quien ignore la geometría y la óptica hasta el punto de que considere el epiciclo de Venus como probable o piense que ésa es la razón por la cual Venus a veces precede y a veces sigue al Sol en 40° y aún más. ¿ Hay alguien que no se dé cuenta que de este supuesto se sigue necesariamente que el diámetro del planeta en perigeo aparezca cuatro veces más grande que en el apogeo, un resultado que contradice la experiencia de todas las edades ? En este estudio hay otros absurdos no menos importantes, a los que no necesitamos referirnos por el momento. Pues es bien claro que este arte desconoce completa y sencillamente las causas de los movimientos aparentemente desiguales. Y si todas las causas son inventadas por la imaginación, como en efecto muchas lo son, no se las expone para convencer a nadie de que sean verdaderas, sino tan solo para que suministren una base correcta de cálculo. Ahora bien, cuando de tiempo en tiempo se proponen para uno y el mismo movimiento diferentes hipótesis (como la de la excentricidad y la de los epiciclos para el movimiento del Sol) el astrónomo deberá aceptar sobre todas las otras aquella que sea más fácil de entender; el filósofo buscará, tal vez, en cambio, la apariencia de la verdad. Pero ninguno de los dos podrá comprender o afirmar algo como cierto, a menos que se le haya revelado por vía divina. Por eso, permitamos que sean conocidas, junto con las hipótesis antiguas, que no son más probables, estas nuevas. Hagámoslo especialmente porque las nuevas hipótesis son admirables, y también sencillas, y aportan un inmenso tesoro de observaciones muy sagaces. Pero, en la medida en que son hipótesis, que nadie espere nada seguro de la astronomía, la cual no puede ofrecer nada seguro, a menos que acepte como verdad ideas concebidas para otro fin y salga de la lectura de este estudio siendo más necio de lo que era cuando lo abordó. Adiós."*

*Prefacio de Osiander a la obra de Nicolás Copérnico "Sobre las Revoluciones de las Esferas Celestes", según traducción al inglés de E. Rosen.*



## INDICE

<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I Orígenes del Gradiente de Campo Eléctrico en Oxidos Binarios</b>	<b>3</b>
Referencias	8
<b>CAPITULO II Teoría del Método de las Correlaciones Angulares Perturbadas <math>\gamma</math>-<math>\gamma</math> (PAC) Diferenciales en Tiempo</b>	
2.1 Introducción.	11
2.2 Descripción Semi-clásica y Cuántica del Método PAC: Principios Básicos.	12
2.3 Interacción Cuadrupolar Eléctrica: Autovalores de Energía y el Tensor Gradiente de Campo Eléctrico $V_{ij}$ .	14
2.4 La Función $W(\Theta, t)$ en el Formalismo de la Matriz Densidad y el Factor de Perturbación $G_{KK}(t)$ . Interacciones Estáticas en Muestras Policristalinas.	20
2.5 Signo del Gradiente de Campo Eléctrico.	22
Referencias	24
<b>CAPITULO III Técnica Experimental</b>	
3.1 Medida de la Correlación Angular: Tratamiento y Análisis de Resultados Experimentales.	27
3.2 El Equipo Experimental.	31
3.3 La Sonda PAC: $^{111}\text{Cd}$ .	34
3.4 Preparación de los Oxidos y Técnicas de Introducción de la Sonda PAC.	35
3.5 Descripción de un Experimento PAC Típico en Oxidos Binarios: Interacción Hiperfina del $^{111}\text{Cd}$ en $\text{SnO}_2$ .	38
Referencias	44
<b>CAPITULO IV Oxidos Binarios</b>	
4.1 Características Generales de los Oxidos Binarios.	47
4.2 Estructuras Cristalinas de los Oxidos Binarios y Entornos de Primeros Vecinos Oxígeno en Sitios de Cation No Equivalentes.	52
Referencias	69

<b>CAPITULO V</b>	<b>Experimentos PAC en Oxidos Binarios</b>	
5.1	Grupo "A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ".	71
5.2	Grupo "Corundum".	72
5.3	Grupo "Bixbyita".	76
5.4	Grupo "Rutilo".	80
5.5	Grupo "Tetraédrico".	86
5.6	Grupos "Tenorita" y "Cuprita"	87
	Referencias	90
<b>CAPITULO VI</b>	<b>La Contribución de Red y el Modelo de Cargas Puntuales</b>	93
	Referencias	104
<b>CAPITULO VII</b>	<b>Contribución Local al Gradiente de Campo Eléctrico en Oxidos Binarios</b>	
7.1	Contribuciones al Gradiente de Campo Eléctrico. El Factor de Sternheimer.	105
7.2	Parámetros de Asimetría, Geometrías Locales y Signo del $V_{zz}^{Exp}$ .	106
7.3	Correlación Empírica entre la Contribución Local y la Contribución Iónica al Gradiente de Campo Eléctrico.	110
7.4	El Modelo de la "Esponja Esférica"	118
7.5	Comparación del Modelo con Cálculos Teóricos.	127
	Referencias	130
<b>CONCLUSIONES</b>		131
<b>APENDICE I</b>		133
<b>APENDICE II</b>		135
<b>APENDICE III</b>		137
<b>AGRADECIMIENTOS</b>		141

## INTRODUCCION

El gradiente de campo eléctrico (GCE) es una propiedad del sólido en su *estado fundamental*. Depende muy sensiblemente de la distribución de carga en el cristal y su determinación experimental no requiere la excitación del mismo. Las propiedades del sólido en su estado fundamental son, por otra parte, los únicos resultados calculados rigurosamente en la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), en la cual se basan muchos métodos de cálculo de estructura de bandas. El estudio experimental del GCE es importante entonces, para la verificación de los modelos teóricos del sólido cristalino. Esto es fundamental ya que numerosas espectroscopías aplicadas en este campo involucran estados excitados y, consecuentemente, cualquier intento de interpretación de los espectros sobre la base de cálculos del estado fundamental se apoya en la suposición de que los autovalores de energía pueden ser interpretados como energías de excitación.

La técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas es particularmente adecuada en este sentido, ya que provee una medida directa y extremadamente localizada del GCE.

En los últimos años, la técnica PAC ha sido extensamente aplicada como técnica nuclear no convencional al estudio de problemas en Física del Estado Sólido, Química y Biología Molecular. Dentro del campo de la materia condensada, que comprende a grandes rasgos los materiales con comportamiento metálico, semi-metálico, aislador y semi-conductor, los primeros han sido extensamente estudiados, experimental y teóricamente, desde el punto de vista de las interacciones hiperfinas, para obtener información sobre los distintos factores que contribuyen al gradiente de campo eléctrico (GCE) en estos materiales.

La determinación del GCE en sólidos permite la caracterización de especies o fases de un determinado compuesto, a través de la determinación de la interacción cuadrupolar nuclear entre un núcleo-sonda introducido en el material y los campos eléctricos circundantes originados en las densidades de carga presentes en el compuesto. Esta caracterización, altamente localizada y microscópica, permite detectar transformaciones de fase y determinar la presencia de una fase particular desarrollándose dentro de un material. El estudio de la dependencia del GCE con diversas variables físicas como la presión, temperatura, distintas atmósferas, etc., permite el desarrollo de nuevos modelos que, al dar cuenta de los mecanismos presentes en estos fenómenos, profundizan el conocimiento físico actual de la materia condensada.

Dentro del campo de los compuestos semiconductores y aisladores no existe un modelo convincente de orden cero en aproximación que dé cuenta de los distintos orígenes del GCE. A pesar del desarrollo de métodos de cálculo sofisticados para predecir el GCE, muy dependientes de la elección de parámetros externos (como por ejemplo la elección de los pseudo-potenciales), no existen aún resultados calculados para las sondas usualmente utilizadas en experimentos PAC.

El objetivo fundamental de esta Tesis ha sido investigar los orígenes del GCE en un conjunto representativo de compuestos aisladores y semiconductores. La calidad de resultados experimentales sobre GCE en óxidos binarios con la técnica PAC, mediante el uso del  $^{111}\text{Cd}$  como átomo-sonda, convierte a este grupo de compuestos en particularmente adecuado para tal propósito.

Los datos experimentales obtenidos por nuestro grupo han sido analizados junto a la totalidad de los resultados PAC publicados hasta el presente, en un estudio sistemático factible de revelar características comunes a todos los compuestos de esta familia.

La denominada componente local al GCE, que incluye el originado en los electrones de valencia dentro de la primera esfera de coordinación de la sonda, es determinada, investigándose la dependencia con la geometría de la coordinación de la sonda en la red. El conjunto de datos experimentales revela una vinculación entre la componente local y la simetría de los átomos de oxígeno ligantes. Esto permitió la deducción de una expresión general del GCE del  $^{111}\text{Cd}$  en óxidos binarios. Un simple modelo, basado principalmente en consideraciones electrostáticas, es capaz de explicar todos los rasgos fundamentales de la correlación empírica encontrada entre las contribuciones iónica y local al GCE total observado.

En el Capítulo I se explica la estrategia adoptada en esta investigación, describiendo los antecedentes más importantes, vinculados al tema, que se encuentran en la literatura.

En el Capítulo II de esta Tesis describimos en forma cualitativa y cuantitativa la teoría de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo, hasta llegar a la formulación de los parámetros hiperfinos relevantes en este estudio, el gradiente de campo eléctrico  $V_{zz}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  y, en el Capítulo III, el método experimental, junto con la descripción de un experimento y análisis típico en óxidos binarios.

En el Capítulo IV se describen las características generales de los óxidos binarios y se realiza una revisión detallada de las estructuras cristalinas de cada óxido y de la geometría de la coordinación de los cationes existentes en cada estructura con los oxígenos primeros vecinos (NN). Ya en ese capítulo la descripción se realiza en grupos, tomando a la simetría de los NN como elemento distintivo de cada grupo.

En el Capítulo V son descriptos los resultados experimentales de todos los óxidos de la sistemática, con el fin de presentar los valores y confiabilidad de los parámetros hiperfinos utilizados en este estudio para cada caso.

En el Capítulo VI es presentado el cálculo de la contribución iónica al gradiente de campo eléctrico en el marco del modelo de cargas puntuales. Son discutidos los detalles del cálculo y la aplicabilidad de éste como indicador de la unicidad de los sistemas de ejes principales de las contribuciones al GCE en el sólido.

En el Capítulo VII se desarrolla en detalle la determinación de la componente local al GCE y se analiza la correlación encontrada entre esta componente y la contribución iónica. Se presenta el modelo que explicaría el mecanismo de origen de la componente local y que da cuenta de los rasgos de la correlación encontrada, basado en la geometría de la coordinación del catión con los oxígenos NN. Se comparan también estos resultados con cálculos teóricos de la literatura realizados para óxidos con dos geometrías de coordinación NN diferentes.

Finalmente, se exponen las conclusiones de esta Tesis.



## CAPITULO I. Orígenes del Gradiente de Campo Eléctrico en Óxidos Binarios

Si bien en los últimos años el desarrollo de métodos de cálculos de densidades electrónicas en sólidos ha conducido a predicciones bastante acertadas del gradiente de campo eléctrico en sitios de red en cristales (Andersen y Jepsen, 1984; Nagel, 1985a,b; Marksteiner, 1986; Kelires et al., 1987; Blaha et al., 1988,1989; Lindgren, 1989; Schwarz et al., 1990; Saúl y Weissmann, 1990; Petrilli et al., 1990; Petrilli y Frota Pessôa, 1991), no existe hasta el presente una aproximación teórica confiable y completa de cálculos de gradiente de campo eléctrico en impurezas diluidas en sólidos, que describa acertadamente este fenómeno.

Por otra parte, los métodos teóricos más completos y basados en primeros principios, que requieren en general un volumen considerable de cálculo numérico, si bien representan el camino más adecuado para realizar predicciones numéricas del GCE, poseen la desventaja de no discriminar las distintas contribuciones que dan lugar al gradiente de campo eléctrico en un sólido.

Estos dos hechos concretos han impulsado el estudio de las contribuciones al GCE desde un punto de vista empírico o fenomenológico. Así ocurrió en el caso de los metales donde, en 1975, R.S. Raghavan, E.N. Kaufmann y P. Raghavan (1975) encuentran una correlación empírica entre las contribuciones iónica y electrónica al GCE en metales no cúbicos. Esto generó una serie de nuevos desarrollos teóricos encaminados a la predicción del gradiente de campo eléctrico en el sitio de la sonda en metales y de modelos semi-empíricos que profundizaron el entendimiento que se poseía en ese campo hasta el momento (Mahapatra et al., 1977; Bodenstedt y Perscheid, 1978; Kaufmann y Vianden, 1979; Bodenstedt, 1985; Das y Schmidt, 1986).

Un análisis análogo al mencionado en el campo de los materiales semiconductores y aisladores no se había realizado hasta el presente con resultados satisfactorios.

Originado en estudios pioneros de oxidación interna de impurezas radioactivas en la matriz cúbica de Ag desarrollados por Pasquevich et al. (1981) y extendidos posteriormente hacia la oxidación de metales (Massolo et al., 1988; Bolse et al., 1987a), el estudio de la interacción hiperfina de la sonda PAC más popular, el  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ , en sitios de catión de óxidos binarios, nos brinda hoy el conjunto más simple y más completo, representativo del campo de los materiales aisladores y semiconductores. La simpleza de la constitución de las redes cristalinas de estos materiales así como el gran número y confiabilidad de las determinaciones experimentales realizadas hasta el presente, le confieren a este conjunto cualidades óptimas para realizar un estudio sistemático de esta naturaleza, con vistas a extraer información que trascienda a este grupo particular, profundizando de esta manera el conocimiento actual sobre las distintas contribuciones al GCE en semiconductores y aisladores.

Debido a que la mayoría de los óxidos presentan enlaces principalmente iónicos, desde los primeros trabajos experimentales en óxidos binarios se trató de correlacionar el gradiente de campo eléctrico medido experimentalmente,  $V_{zz}^{\text{Exp}}$ , con las estructuras de los óxidos, a través del cálculo del gradiente de campo

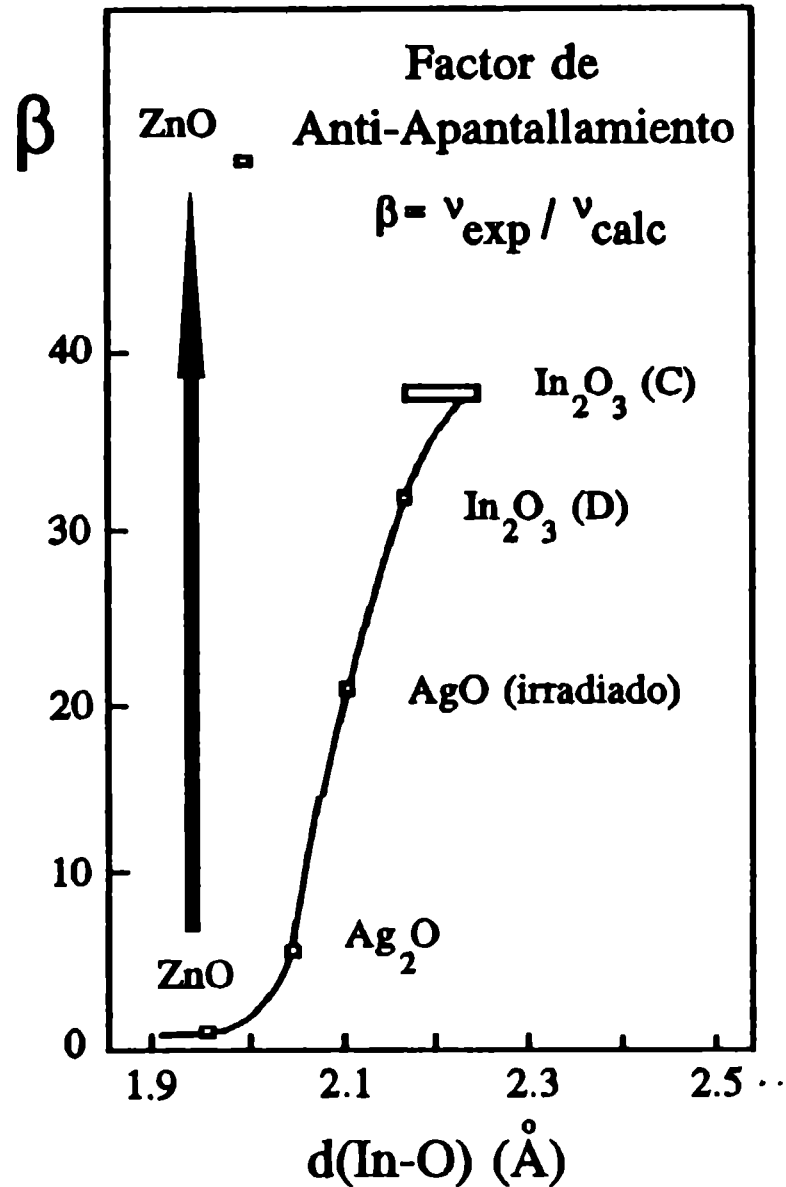


Fig.1 Dependencia del factor de anti-apantallamiento  $\beta$  con la distancia de enlace  $^{111}\text{Cd}-\text{O}$  (Bolse et al., 1987b).

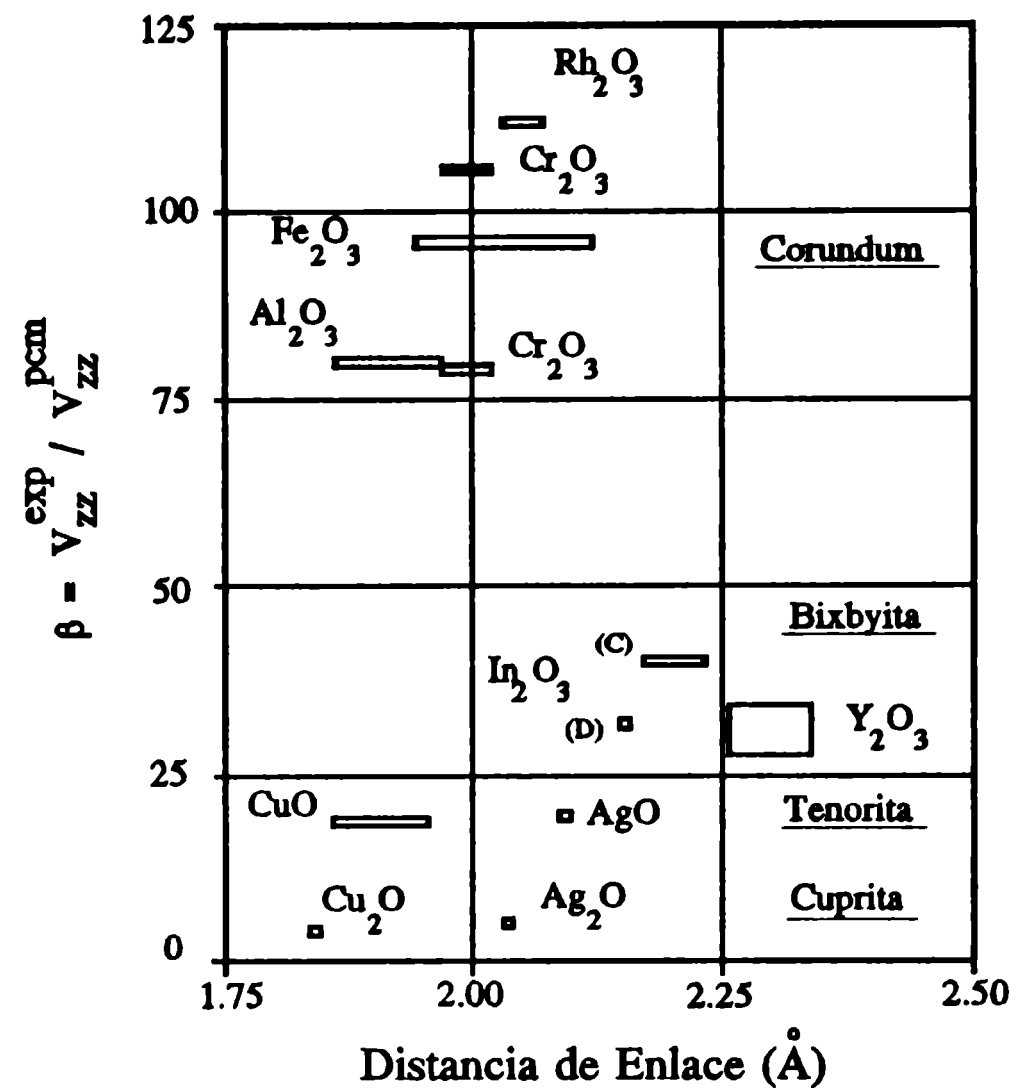


Fig.2 Factor  $\beta$  para el  $^{111}\text{Cd}$  en sitios de catión de los primeros óxidos medidos con distintas estructuras cristalográficas (Kesten et al., 1990).

eléctrico de la red cristalina,  $V_{zz}^{\text{Red}}$ , calculado en el marco del modelo de cargas puntuales (PCM), modelo que supone al sólido como un arreglo de cargas iónicas dispuestas en los sitios de la red. Debido a la ionicidad mencionada, este modelo debería brindar resultados predictivos aceptables. En efecto, como veremos en el Capítulo VI, la gran mayoría de los parámetros de asimetría predichos se encuentran en muy buen acuerdo con los resultados experimentales, pero todos los GCE experimentales son sub-estimados por la teoría en un factor  $\beta = |V_{zz}^{\text{Exp}}| / |V_{zz}^{\text{Red}}|$ , que varía entre 4 y 218. En uno de los primeros trabajos sobre el tema, Bolse et al. (1987b) propusieron una correlación entre el llamado "factor de anti-apantallamiento"  $\beta$  con la distancia de enlace catión-anión. En la figura 1 se recrea la gráfica mostrada en aquella oportunidad con los óxidos medidos hasta ese momento. El punto fuera de la curva continua, correspondiente al ZnO, es el valor real del factor  $\beta$  para este óxido; el punto sobre la curva fue mal calculado en su momento debido a una lectura errónea de los resultados experimentales (Forkel et al., 1985 y Wolf et al., 1986). El nombre dado a este parámetro correctivo, que magnifica al  $V_{zz}^{\text{Red}}$ , deriva del acuerdo cualitativo de la curva de la figura 1 con el comportamiento del factor  $1-\gamma(r)$ , donde  $\gamma(r)$  es el factor de anti-apantallamiento radial de Sternheimer (Foley et al., 1954; Hygh y Das, 1966) parametrizado por Arends et al. (1982) para otras sondas. Este factor, cuyo límite asintótico es el factor de anti-apantallamiento de Sternheimer  $\gamma_{\infty}$ , da cuenta del GCE producido por la deformación del carozo electrónico del átomo-sonda. Esta deformación se origina en la presencia de campos externos, siendo la contribución correspondiente al GCE igual a  $-\gamma(r) V_{zz}^{\text{Red}}$ . Si las cargas que producen el GCE externo se encuentran a

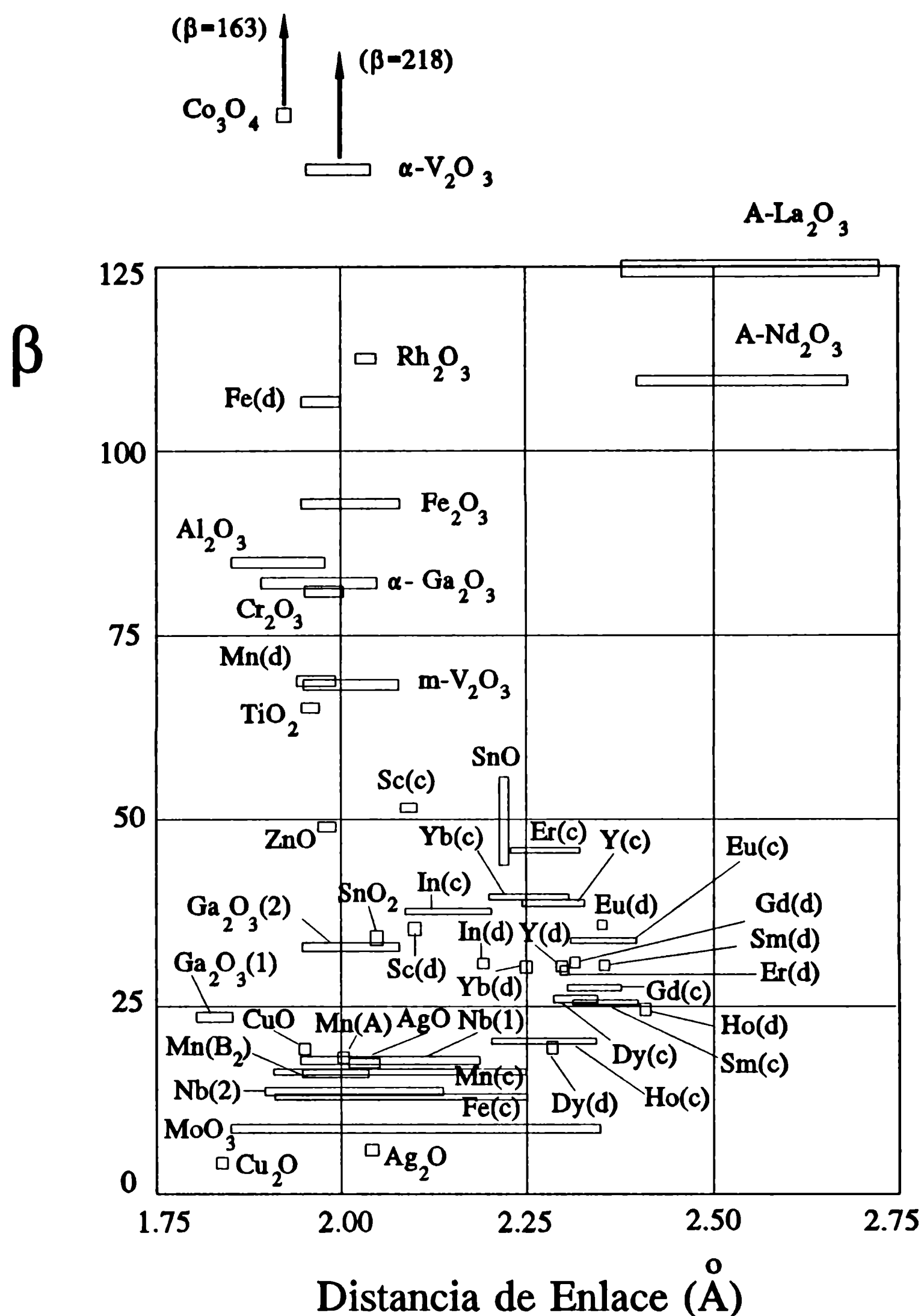


Fig.3 Factor de anti-apantallamiento  $\beta$  calculado para todos los óxidos medidos hasta el presente, en función de la distancia de enlace catión-oxígenos NN.

distancias menores que 1  $\text{\AA}$  aproximadamente,  $\gamma(r)$  es prácticamente nulo. Para distancias interatómicas usuales,  $\gamma(r)$  alcanza el 90% de su valor asintótico  $\gamma_\infty$ . Esto justifica el hecho de representar usualmente a la contribución iónica del GCE como  $(1-\gamma_\infty)V_{zz}^{\text{Red}}$ , siendo este factor multiplicativo del orden de 30 para la sonda  $^{111}\text{Cd}^{2+}$  (Feiock y Johnson, 1969). El sorprendente acuerdo del parámetro  $\beta$  con la dependencia del factor radial de Sternheimer, mostrado en la figura 1 para sólo estos 3 óxidos, no fue confirmado por los datos experimentales que se fueron agregando posteriormente.

Siguiendo esta línea de análisis, Bolse et al. (1988) propusieron, a partir de los resultados reproducidos en la figura 2, que el factor de anti-apantallamiento  $\beta$  depende de la estructura cristalográfica de los óxidos, evidenciado por el agrupamiento de los puntos en cuatro grupos, y que su valor aumenta con el número de coordinación del átomo-sonda con los iones oxígeno primeros vecinos (NN). En esta figura ya puede apreciarse la ausencia de una dependencia del factor  $\beta$  con la distancia de enlace catión-anión. Posteriormente, Kesten et al. (1990) y Rentería et al. (1990), para el caso de la sonda  $^{111}\text{Cd}$ , y Moreno et al. (1991) para el  $^{181}\text{Ta}$ , sostienen que el factor de anti-apantallamiento  $\beta$  está principalmente determinado por la **coordinación** con los oxígenos primeros vecinos, incrementándose con el número de los mismos.

En la figura 3 graficamos la totalidad de los óxidos binarios medidos hasta el presente con la sonda  $^{111}\text{Cd}$ , que forman parte del presente estudio sistemático. Sólo contados sitios hiperfinos poseen un factor  $\beta$  igual al valor  $(1-\gamma_\infty) \approx 30$ , con aproximadamente el mismo número de casos por encima y por debajo de este valor. En esta figura se confirma la ausencia de una dependencia del factor  $\beta$  con la distancia  $r$ . La correlación directa entre el factor  $\beta$  y el número de coordinación con los oxígenos NN, que se deducía de los datos mostrados en la figura 2, no es ya evidente en la figura 3, donde se entremezclan puntos correspondientes a óxidos con diferentes números de coordinación en el sitio de catión.

Como hemos mencionado, los valores de  $\beta$  difieren enormemente del factor  $(1-\gamma_\infty)$ . La inclusión del factor  $\gamma(r)$  en los cálculos del GCE iónico teniendo en cuenta la proximidad de los iones oxígeno NN al átomo-sonda, puede, con valores ad-hoc de este factor, reducir el valor del GCE iónico por debajo del valor  $(1-\gamma_\infty)V_{zz}^{\text{Red}}$ , pero difícilmente puede aumentar su valor en las cantidades observadas del factor  $\beta$  por encima de  $(1-\gamma_\infty)V_{zz}^{\text{Red}}$ . Se suma además el hecho de que no existen cálculos teóricos del factor radial  $\gamma(r)$  para la sonda  $^{111}\text{Cd}$ . Si nos atenemos a los únicos cálculos teóricos de  $\gamma(r)$  realizados por Foley et al. (1954) para el  $\text{Cu}^+$  y el  $\text{Rb}^+$ , iones con números atómicos inferior y superior respectivamente al del  $\text{Cd}^{2+}$ , los valores de  $\gamma(r)$  adecuados para reducir el valor del GCE iónico ocurrirían para distancias interatómicas excesivamente pequeñas (del orden de 1 Å) comparadas con el rango de los enlaces catión-anión en toda la sistemática (entre 1.8 y 2.7 Å). Este enfoque del problema no conduce hacia un entendimiento de los orígenes del GCE observado en óxidos binarios, ya que basa su análisis en el estudio de un parámetro que es en realidad un factor correctivo, variable en un rango de dos órdenes de magnitud, y que no permite el desarrollo de un modelo que lo explique físicamente.

Inspirados en el trabajo de Raghavan et al. (1975), emprendimos en esta Tesis un análisis de todos los GCE medidos a temperatura ambiente con la técnica PAC, utilizando la sonda  $^{111}\text{Cd}$ , restringiéndonos al conjunto de los óxidos binarios, que, como se mencionara anteriormente, posee una cantidad más que suficiente de datos para permitir un estudio sistemático representativo de los compuestos aisladores y semiconductores. Considerando en esta nueva línea de análisis que el gradiente de campo eléctrico experimental posee dos contribuciones principales: una componente "iónica" originada en todos los iones de la red cristalina, y una segunda contribución "local" originada en los electrones de valencia del átomo-sonda, el GCE experimental puede escribirse:

$$V_{zz}^{Exp} = (1-\gamma_{\omega}) V_{zz}^{Red} + V_{zz}^{Local} \quad (1)$$

Debido al carácter extremadamente local del gradiente de campo eléctrico, es esperable que la contribución de esta distribución de carga, denominada "contribución local" de aquí en más, posea un peso importante en el GCE observado, frente a otras contribuciones posibles. El procedimiento empleado en cálculos teóricos de densidades electrónicas, con las consiguientes predicciones de gradientes de campo eléctrico en óxidos, utilizando Orbitales Moleculares en la aproximación "Tight Binding" (Weissmann et al., 1988; Saúl et al., 1988; Saúl y Weissmann, 1990), coinciden con esta descripción del fenómeno, confirmando nuestra suposición que la contribución local o de valencia es una contribución importante al GCE experimental y, más aún, es mayor que la contribución iónica al GCE observado experimentalmente.

A partir de la determinación de la componente local del GCE encontramos una fuerte correlación entre las contribuciones iónica y local del gradiente de campo eléctrico experimental, que revela una característica común para todos los óxidos binarios. Basándonos en el agrupamiento inicial de los factores  $\beta$  (ver Fig.2) para sitios de óxidos que poseen la misma coordinación del catión con sus oxígenos NN, supusimos que estos factores deben depender no sólo de las distancias catión-oxígeno sino también de la **geometría de la distribución de los oxígenos NN alrededor de la sonda**, es decir de las distancias y ángulos relativos que presentan en la coordinación. Esto posibilitó el desarrollo de un escenario que describe los diferentes orígenes del GCE en óxidos y que da cuenta de todas las características presentes en la correlación encontrada: la distribución de los electrones de valencia vista como una "deformación" de una distribución esférica describe el origen de la componente local del GCE. Estas deformaciones, determinadas principalmente por la geometría de la disposición de los iones oxígeno primeros vecinos (NN) alrededor de la sonda, dan cuenta de los rasgos característicos de esta sistemática.

De la dependencia encontrada entre las contribuciones iónica y local al gradiente de campo eléctrico en sitios de catión con geometrías NN similares, es posible extraer una expresión general para el  $V_{zz}$  experimental:

$$V_{zz}^{Exp} = (1-\gamma_{\omega})(1-\mu^{NN}) V_{zz}^{Red} \quad , \quad (2)$$

donde quedan explícitos los efectos de deformación del carozo electrónico de la sonda en el primer factor y la distribución de los electrones de valencia dependiendo de la geometría del entorno de los primeros vecinos NN, vinculada al factor  $\mu^{NN}$  característico de cada tipo de sitio en la red cristalina.

Esta nueva aproximación al tema del gradiente de campo eléctrico en óxidos permite describir los orígenes del GCE en forma **conjunta** para todos los óxidos de la sistemática. De la ecuación 2 resulta evidente que este análisis contiene al del factor correctivo  $\beta$ , sólo que la aproximación al problema presentada en esta Tesis permite una primera discriminación entre los mecanismos que originan el GCE.

En el Capítulo II de esta Tesis describimos en forma cualitativa y cuantitativa la teoría de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (PAC), hasta llegar a la formulación de los

parámetros hiperfinos relevantes en este estudio, el gradiente de campo eléctrico  $V_{zz}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  y, en el Capítulo III, el método experimental junto con la descripción de un experimento y análisis típico en óxidos binarios.

En el Capítulo IV se describen las características generales de los óxidos binarios y se realiza un compendio detallado de las estructuras cristalinas de cada óxido y de la geometría de la coordinación de los sitios de catión existentes en cada estructura con los oxígenos primeros vecinos (NN). Ya en ese capítulo la descripción se realiza en grupos, tomando a la simetría de los NN como elemento distintivo de cada grupo.

En el Capítulo V son descriptos los resultados experimentales de todos los óxidos de la sistemática, con el fin de presentar los valores y confiabilidad de los parámetros hiperfinos utilizados en este estudio para cada caso.

En el Capítulo VI es presentado el cálculo de la contribución iónica al gradiente de campo eléctrico en el marco del modelo de cargas puntuales. Son discutidos los detalles del cálculo y la aplicabilidad de éste como indicador de la unicidad de los sistemas de ejes principales de las contribuciones al GCE en el sólido.

En el Capítulo VII se desarrolla en detalle la determinación de la componente local al GCE y se analiza la correlación encontrada entre esta componente y la contribución iónica. Se presenta el modelo que explicaría el mecanismo de origen de la componente local y que da cuenta de los rasgos de la correlación encontrada, basado en la geometría de la coordinación del catión con los oxígenos NN. Se comparan también estos resultados con cálculos teóricos de la literatura realizados para óxidos con dos geometrías de coordinación NN diferentes y con una sonda similar al  $^{111}\text{Cd}$ .

Finalmente, se exponen las conclusiones de esta Tesis.

## Referencias

O.K. Andersen y O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2571.

A.B. Arends y F. Pleiter, *Hyp. Int.* **12** (1982) 142.

P. Blaha, K. Schwarz y P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 2792.

P. Blaha, P. Sorantin, C. Ambrosch y K. Schwarz, *Hyp. Int.* **51** (1989) 917.

E. Bodenstedt y B. Perscheid, *Hyp. Int.* **5** (1978) 291.

E. Bodenstedt, *Hyp. Int.* **24** (1985) 521.

W. Bolse, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *Phys. Rev. B* **36** (1987a) 1818.

W. Bolse, M. Uhrmacher y J. Kesten, *Hyp. Int.* **35** (1987b) 931.

W. Bolse, A. Bartos, J. Kesten, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *XXIII Zakopane School on Physics*, editado por K. Krolas (Cracovia, 1988).

- T.P. Das y P.C. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **41a** (1986) 47.
- F.D. Feiock y W.R. Johnson, *Phys. Rev.* **187** (1969) 289.
- H.M. Foley, R.M. Sternheimer y D. Tycko, *Phys. Rev.* **93** (1954) 734.
- D. Forkel, H. Foettinger, M. Iwatschenko Borho, F. Meyer, W. Witthuhn y H. Wolf, *Europhys. Conf. Abstr.* **9A** (1985) pTu-3-062.
- E.H. Hygh y T.P. Das, *Phys. Rev.* **143** (1966) 452.
- E.N. Kaufmann y R.J. Vianden, *Rev. Mod. Phys.* **51** (1979) 161.
- P.C. Kelires, K.C. Misha y T.P. Das, *Hyp. Int.* **34** (1987) 289.
- J. Kesten, W. Bolse, K.P. Lieb y M. Uhrmacher, *Hyp. Int.* **60** (1990) 683.
- B. Lindgren, *Hyp. Int.* **49** (1989) 357.
- N.C. Mahapatra, P.C. Pattnaik, M.D. Thompson y T.P. Das, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3001.
- P. Marksteiner, P. Blaha y K. Schwarz, *Z. Phys. B - Cond. Matt.* **64** (1986) 119.
- C.P. Massolo, M. Rentería, J. Desimoni y A.G. Bibiloni, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 4743.
- M.S. Moreno, J. Desimoni, A.G. Bibiloni, M. Rentería y C.P. Massolo, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10086.
- S. Nagel, *J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985a) 743.
- S. Nagel, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** (1985b) 3673.
- A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, F.H. Sánchez y A.R. López García, *Phys. Lett. A* **82** (1981) 34.
- H.M. Petrilli, S. Frota Pessôa y M. Methfessel, *Hyp. Int.* **60** (1990) 647.
- H.M. Petrilli y S. Frota Pessôa, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 10493.
- R.S. Raghavan, E.N. Kaufmann y P. Raghavan, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1280.
- M. Rentería, D. Wiarda, A.G. Bibiloni y K.P. Lieb, *Hyp. Int.* **60** (1990) 679.
- A. Saúl, A.M. Llois, A. Levi Yeyati y M. Weissmann, *Sol. Stat. Comm.* **66** (1988) 491.
- A. Saúl y M. Weissmann, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4196.
- K. Schwarz, C. Ambrosch Draxl y P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2051.
- J. Shitu, M. Rentería, C.P. Massolo, A.G. Bibiloni y J. Desimoni, *Int. J. of Mod. Phys. B* **6** (1992) 2345.
- M. Weissmann, A. Saúl, A. Levi Yeyati y A.M. Llois, *Proceedings of the Latin American Conference on High  $T_c$  Superconductors*, (World Scientific, 1988).
- H. Wolf, S. Deubler, D. Forkel, H. Foettinger, M. Iwatschenko Borho, M. Meyer, M. Renn y W. Witthuhn, *Mat. Sci. Forum* **10-12** (1986) 863.

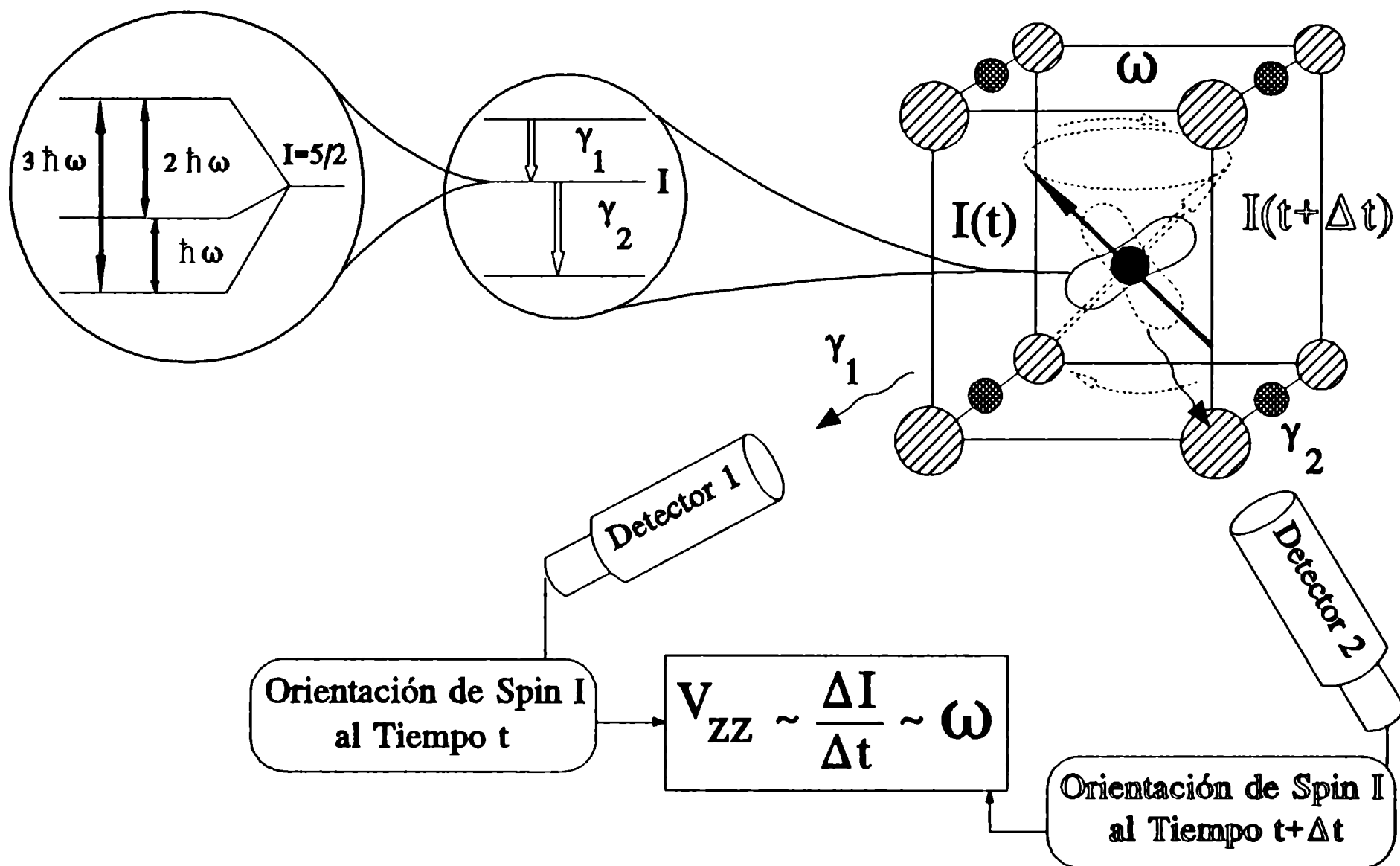




**CAPITULO II. Teoría del Método de las Correlaciones Angulares Perturbadas  $\gamma$ - $\gamma$  (PAC) Diferenciales en Tiempo.**

**2.1 Introducción.**

La información que esta técnica puede aportar proviene del estudio de la interacción hiperfina de un núcleo-sonda radioactivo, en el interior del sistema que se desea investigar, con los campos electromagnéticos externos actuantes sobre dicho núcleo. En el caso de campos eléctricos (como ocurre en el presente trabajo), conocidos los parámetros nucleares del átomo-sonda, es posible la determinación experimental del tensor gradiente de campo eléctrico (su magnitud, simetría y orientación), el cual se halla vinculado directamente con la distribución de la densidad de carga a escala atómica.



*Fig.1 La precesión del spin nuclear  $I$ , inducida por los campos externos en el sitio del átomo-sonda radioactivo, modula en tiempo con una frecuencia  $\omega$  la probabilidad de detectar en coincidencia a  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ .*

El método experimental requiere la determinación de la diferencia angular y temporal de las radiaciones sucesivas emitidas por el núcleo-sonda en su desexcitación a través de una cascada  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  hacia el estado fundamental.

Debido a la conservación del momento angular, la dirección de emisión de una partícula en un decaimiento nuclear está estrictamente correlacionada con la orientación del spin nuclear y la multipolaridad de las radiaciones emitidas. La diferencia máxima de intensidad en el patrón de radiación, que se produce

en ausencia de campos externos, puede observarse bajo ciertas condiciones experimentales: esta diferencia es llamada *anisotropía*. El estudio de los cambios en la anisotropía producidos por los campos externos actuantes sobre el núcleo, en función del tiempo  $t$  de emisión de  $\gamma_2$  respecto de  $\gamma_1$ , permite determinar los parámetros que caracterizan a estos campos externos.

Las correlaciones angulares direccionales fueron predichas teóricamente por Hamilton (1940) y demostradas experimentalmente por Brady y Deutch (1947, 1950). La influencia de campos extranucleares sobre la correlación angular fue investigada por Goertzel (1946) y la primera sonda utilizada integralmente y diferencialmente en tiempo fue el  $^{111}\text{Cd}$  (Aeppli et al., 1951; Lehmann y Miller, 1956). Esta sonda PAC es una de las más utilizadas debido a que, por sus características nucleares (descriptas en la sección III.3), es adecuada en un amplio rango de intensidades de campos eléctricos y producible por diferentes vías. El gran número existente de experimentos PAC en óxidos binarios posibilita la realización del presente estudio sistemático.

En las secciones siguientes se realiza una descripción de las ideas básicas del método PAC con el objetivo de mostrar de manera sencilla su factibilidad experimental y la relación entre los parámetros que caracterizan al gradiente de campo eléctrico que se desea estudiar y los resultados experimentales.

## 2.2 Descripción Semi-clásica y Cuántica del Método PAC: Principios Básicos.

Dos hechos bien conocidos forman la base de la técnica PAC:

a) Átomos, núcleos y partículas con spines orientados emiten radiación electromagnética (u otras partículas) con una distribución angular (anisotropía) respecto de un eje arbitrario de cuantificación. La orientación de los spines puede lograrse por diferentes medios (métodos de bajas temperaturas como Orientación Nuclear; por la aplicación de campos magnéticos externos: NQR, NMR; utilizando el momento angular en reacciones nucleares: PADistribution), y en nuestro caso particular se obtiene por la detección de la primera radiación ( $\gamma_1$ ), emitida en la cascada de interés  $\gamma_1$ - $\gamma_2$ . Semi-clásicamente la detección de  $\gamma_1$  en una dada dirección selecciona un conjunto de núcleos con spines alineados entre sí, posibilitando la determinación de la anisotropía de emisión.

b) La interacción hiperfina de los momentos del núcleo con los campos extranucleares puede cambiar la orientación del spin ("precesión") provocando un cambio temporal en el patrón de emisión. Esta visión semi-clásica se esquematiza en la Fig.1. Si los campos externos son nulos, la diferencia de conteo en el detector 2 posicionado a  $90^\circ$  y a  $180^\circ$  con respecto al detector 1, mide la anisotropía. Supongamos ahora que la simetría de la red cristalina es tal que produce un campo eléctrico cuyo gradiente interactúa con el momento cuadrupolar del núcleo. Para un tiempo  $t=0$  entre las emisiones de los cuantos  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , la diferencia de conteo sigue dando la anisotropía. Pero a medida que el spin precesa, el patrón de emisión

cambia junto a él, produciendo una reducción en la anisotropía observada en función del tiempo  $t$  entre las dos emisiones. Esta será recuperada para  $t=2\pi/\omega$ , donde  $\omega$  es la frecuencia de "precesión" del spin. Esta frecuencia nos da información del campo externo ya que  $\omega$  es proporcional al gradiente de campo (a mayor gradiente mayor velocidad de rotación). Esta frecuencia determinada experimentalmente se halla relacionada con la separación de los sub-estados del nivel intermedio  $I$  cuando el campo externo rompe su degeneración (figuras 1 y 2).

Cuánticamente, los campos extranucleares estáticos producen una evolución de las poblaciones de los sub-estados del nivel intermedio nuclear  $I$ , provocando un cambio temporal en la probabilidad de emisión del segundo cuanto. La determinación de la probabilidad  $W(\Theta, t)$  de detectar en un tiempo  $t$ , posterior a la detección de  $\gamma_1$ , a  $\gamma_2$  en un ángulo  $\Theta$  con respecto a la dirección de detección del primer cuanto, proveerá la información característica del campo exterior. El simple ejemplo de la radiación dipolar ( $L=1$ ) puede ilustrar este principio (Evans, 1955). En la Fig.2 se esquematiza un estado nuclear de spin  $I=1$  que decae a un estado intermedio final  $I_f=0$  por emisión de una radiación dipolar ( $L=1$ ) con una vida media  $\tau$ , y que fue poblado por una transición dipolar desde un estado inicial  $I_i=0$ . Ante la ausencia de un campo magnético, los subestados  $m$  del nivel intermedio  $I$  se hallan degenerados. La probabilidad de emisión para multipolaridad de la radiación  $M=0$  es  $3/(8\pi) (1-\cos^2\Theta)$  y  $3/(16\pi) (1+\cos^2\Theta)$  para  $M=+1$  y  $M=-1$ . Vemos que tanto la emisión de  $\gamma_1$  como de  $\gamma_2$  será isótropa si los subestados  $m$  del nivel intermedio se hallan igualmente poblados (suma de las probabilidades).

Una vez detectado  $\gamma_1$  y definida esta dirección como eje  $z$  de cuantificación, vemos que la transición  $M=0$  al sub-estado  $m=0$  no puede producirse, anulando la transición con  $M=0$  al estado final  $I_f=0$ . La emisión de  $\gamma_2$  será anisotrópica con el patrón de radiación correspondiente a  $M=+1$  y  $M=-1$ , es decir proporcional a  $(1+\cos^2\Theta)$ , como se grafica en la Fig.2. Vemos que este patrón se corresponde con la forma general de la función de correlación angular  $W(\Theta)$  entre dos radiaciones sucesivas:

Una vez detectado  $\gamma_1$  y definida esta dirección como eje  $z$  de cuantificación, vemos que la transición  $M=0$  al sub-estado  $m=0$  no puede producirse, anulando la transición con  $M=0$  al estado final  $I_f=0$ . La emisión de  $\gamma_2$  será anisotrópica con el patrón de radiación correspondiente a  $M=+1$  y  $M=-1$ , es decir proporcional a  $(1+\cos^2\Theta)$ , como se grafica en la Fig.2. Vemos que este patrón se corresponde con la forma general de la función de correlación angular  $W(\Theta)$  entre dos radiaciones sucesivas:

$$W(\Theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\Theta) \quad , \quad (1)$$

donde el subíndice  $k$  puede tomar sólo valores pares y los  $P_k$  son los polinomios de Legendre de orden  $k$ .

Si durante la vida media del estado  $I$  actúa un campo exterior, las poblaciones relativas de los subestados  $m$  del nivel intermedio evolucionarán con el tiempo al igual que el patrón de emisión y la función  $W(\Theta)$  será dependiente del tiempo  $t$ , con una forma general (para muestras policristalinas):

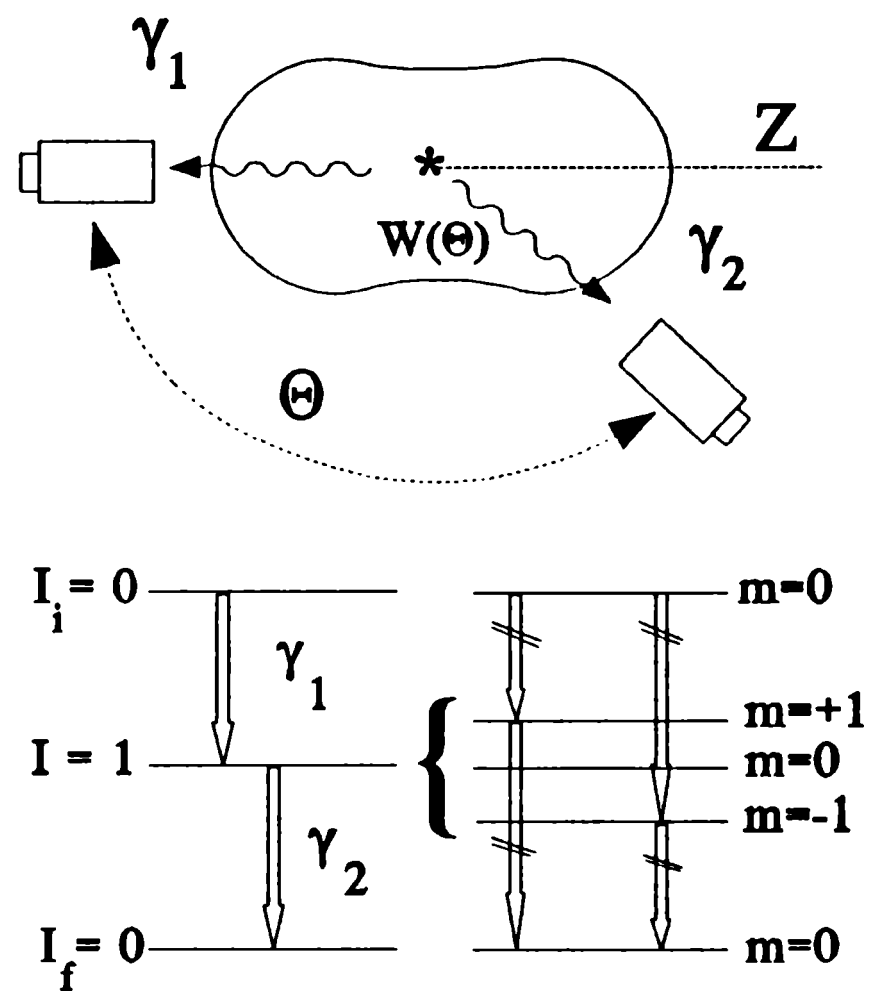


Fig.2 Alineación de spin y emisión anisotrópica de radiación  $\gamma$  en una cascada dipolar.

$$W(\Theta, t) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\Theta) G_{kk}(t) \quad , \quad (2)$$

donde el  $G_{kk}(t)$  es el llamado factor de perturbación y contiene toda la información de la interacción hiperfina entre el campo externo y el núcleo.

En las secciones siguientes describiremos el hamiltoniano de interacción entre el núcleo-sonda y un campo eléctrico exterior, la función de correlación angular y el factor de perturbación para interacciones estáticas en fuentes policristalinas, ya que ésta es la situación de los experimentos que serán descriptos y analizados.

### 2.3 Interacción Cuadrupolar Eléctrica: Autovalores de Energía y el Tensor Gradiente de Campo Eléctrico $V_{ij}$ .

En un sólido, la principal interacción entre un núcleo y el campo eléctrico externo en el cual se encuentra viene dada por la interacción coulombiana  $ZeV(0)$ , que surge de considerar al núcleo como una carga puntual  $Ze$ . Debido al tamaño finito del núcleo y a las distribuciones no esféricas de carga presentes en él y ante la presencia de un campo eléctrico, surgen las llamadas interacciones hiperfinas, que desdoblan el nivel nuclear sobre el que actúa el campo y producen términos correctivos en la energía.

Esto puede verse fácilmente en la expresión de la energía electrostática de una distribución nuclear finita de carga, sometida a la acción de un potencial eléctrico externo (Jackson, 1964):

$$E_{elec} = \int \rho_N(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3)$$

Si se desarrolla  $V_{ext}$  en serie de Taylor en el origen (suponiendo una suave variación del potencial en el centro de la distribución de  $\rho_N(\vec{r})$ ) y se desprecian posibles cargas electrónicas en el origen (como ocurre con los electrones  $s$  que penetran en el núcleo):

$$E_{elec} = qV(0) - \vec{p} \cdot \vec{E} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j(0)}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \pi \int \rho_{el}(0) \rho_N(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \quad , \quad (4)$$

donde  $q$  es la carga total nuclear o momento monopolar,  $\vec{p}$  el momento dipolar eléctrico y  $Q_{ij}$  es el tensor momento cuadrupolar de traza nula. El último término es la energía de interacción coulombiana entre la carga finita nuclear y los electrones que pudiesen estar presentes en el origen. Este término no produce desdoblamiento y sólo ocasiona un corrimiento en los niveles de energía nuclear. La interacción dipolar eléctrica se anula debido a que  $\vec{p}$  es nulo, por razones de simetría de las funciones de onda nucleares. Puede verse entonces que el único término que contribuye al desdoblamiento de la energía es la interacción entre

el tensor momento cuadrupolar y el tensor gradiente de campo eléctrico.

Para hallar una expresión explícita del operador hamiltoniano de interacción electrostática  $\hat{H}_e$  aplicaremos el principio de correspondencia (Lucken, 1969) a la energía electrostática entre dos distribuciones de carga clásicas nuclear y exterior (electrones + iones de la red), como se muestra en la figura 3:

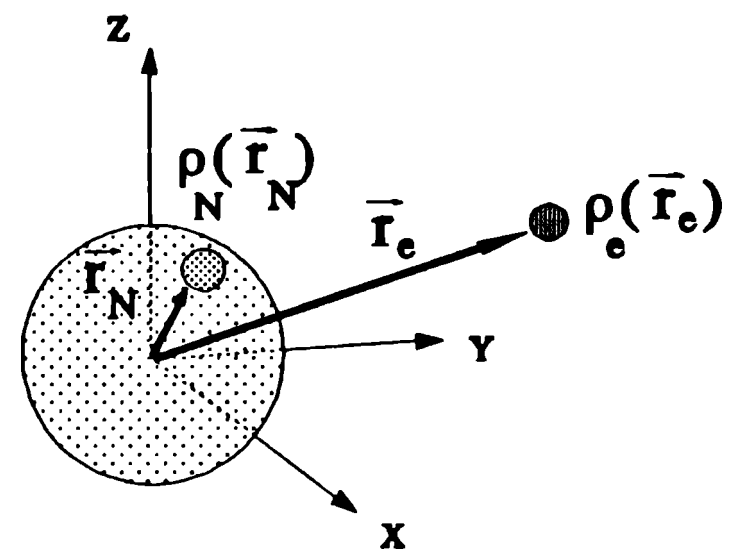


Fig.3 Parámetros descriptivos de las densidades de carga nuclear y exterior.

$$E_{elec} = \iint \frac{\rho_N(\vec{r}_N)\rho_e(\vec{r}_e)}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|} d\vec{r}_e d\vec{r}_N, \quad (5)$$

donde el valor esperado del operador  $\hat{H}_e$  debe coincidir con el valor de la energía  $E_{elec}$ . Desarrollando a

$\frac{1}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|}$  en armónicos esféricos, y despreciando el efecto ya mencionado de la penetración de los electrones

s en el núcleo, se obtiene el operador hamiltoniano:

$$\hat{H}_e = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \hat{Q}_l^m \hat{V}_l^{m*}, \quad (6)$$

donde

$$\hat{Q}_l^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_j e_j R_j^l Y_l^m(\Theta_j, \Phi_j), \quad (7)$$

es la componente esférica del operador momento multipolar nuclear ( $e_j=0$  para neutrones y  $e_j=e$  para protones) y

$$\hat{V}_l^m = e \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_k r_k^{-(l+1)} Y_l^m(\Theta_k, \Phi_k), \quad (8)$$

es la componente  $l,m$  del operador de campo. El término de primer orden ( $l=0$ ) es la interacción coulombiana entre cargas puntuales. Los términos impares se anulan pues las integrales del operador  $\hat{Q}_l^m$  con  $l$  impar son integrales de funciones impares. Nos quedaremos entonces con el término cuadrupolar ya que la energía correspondiente al término con  $l=4$  es del orden de  $10^{-8}$  de la contribución cuadrupolar. Sólo

estados nucleares con spin  $2I \geq l$  presentan momentos  $l$ -polares, debido a propiedades de los coeficientes Clebsch-Gordon. Luego sólo spines  $I \geq 1$  presentarán momento cuadrupolar. El teorema de Wigner-Eckart permite expresar al operador momento cuadrupolar nuclear  $\hat{Q}_2^m$  en función de componentes adecuadas del operador momento angular  $\hat{I}$ :

$$\begin{aligned}\hat{Q}_2^0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad , \\ \hat{Q}_2^{\pm 1} &= \sqrt{6} \frac{eQ}{4I(2I-1)}(\hat{I}_z \hat{I}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{I}_z) \quad , \\ \hat{Q}_2^{\pm 2} &= \sqrt{6} \frac{eQ}{4I(2I-1)}(\hat{I}_{\pm}^2) \quad ,\end{aligned}\tag{9}$$

siendo  $eQ$  el momento cuadrupolar espectroscópico del estado nuclear con spin  $I$ . Si el operador gradiente de campo eléctrico  $\hat{V}_2^m$  es escrito según sus componentes cartesianas, resulta:

$$\begin{aligned}\hat{V}_2^0 &= \frac{1}{2} \sum_j e_j \frac{(3z_j^2 - r_j^2)}{r_j^5} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial z^2} \right)_{r=0} = -\frac{1}{2} \hat{V}_{zz} \quad , \\ \hat{V}_2^{\pm 1} &= \pm \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_j e_j \frac{z_j(x_j \pm i y_j)}{r_j^5} = \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (\hat{V}_{xz} \pm i \hat{V}_{yz}) \quad , \\ \hat{V}_2^{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_j e_j \frac{(x_j^2 - y_j^2 \pm 2i x_j y_j)}{r_j^5} = -\frac{1}{2\sqrt{6}} (\hat{V}_{xx} - \hat{V}_{yy} \pm 2i \hat{V}_{xy}) \quad ,\end{aligned}\tag{10}$$

donde  $V(x,y,z)$  es el potencial producido en el punto  $(x,y,z)$  por la distribución de cargas externas al núcleo. Cuando el gradiente de campo eléctrico puede ser tratado clásicamente, como ocurre en la mayoría de los

sólidos, el valor medio del operador  $\hat{V}_{ij}$  coincide con el valor clásico  $V_{ij} = \sum_r e_r \frac{(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5}$ .

Como el tensor  $V_{ij}$  es simétrico, puede diagonalizarse mediante la elección adecuada de un sistema de ejes principales  $X, Y, Z$ . Además su traza es nula en virtud de la ecuación de Laplace, suponiendo que los electrones  $s$  que penetran en el núcleo tienen una distribución esférica y por tanto no contribuyen al gradiente de campo eléctrico. En este sistema de ejes principales, el tensor  $V_{ij}$  queda definido sólo por dos cantidades independientes:  $V_{zz}$  (componente mayor del tensor diagonalizado)

$$V_{ij} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}, \quad \text{con } V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (11)$$

y el parámetro de asimetría  $\eta$  definido por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (12)$$

La arbitrariedad en la notación de los ejes principales queda resuelta eligiéndolos de tal manera que  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ , con lo que  $0 \leq \eta \leq 1$ .

El operador gradiente de campo eléctrico queda expresado entonces en función de los valores clásicos  $V_{zz}$  y  $\eta$ :

$$\begin{aligned} \hat{V}_2^0 &= \frac{1}{2} V_{zz} \quad , \\ \hat{V}_2^{\pm 1} &= 0 \quad , \\ \hat{V}_2^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \eta V_{zz} \end{aligned} \quad (13)$$

Para hallar los autovalores del hamiltoniano de interacción cuadrupolar  $\hat{H}_e$  escribimos los elementos de matriz en la representación  $|m\rangle$

$$\begin{aligned} \langle Im | \hat{H}_Q | Im' \rangle &= \hbar\omega_Q [3m^2 - I(I+1)] \delta_{m m'} + \\ &+ \hbar\omega_Q \frac{\eta}{2} [(I \pm m - 1)(I \pm m)(I \mp m + 1)(I \mp m + 2)]^{\frac{1}{2}} \delta_{m m' \pm 2} \quad , \end{aligned} \quad (14)$$

donde  $\omega_Q$  es la llamada frecuencia de interacción cuadrupolar. Para el caso particular de un nivel nuclear de spin  $I=5/2$ , tenemos:

$$\langle m | \hat{H}_Q | m' \rangle = \hbar\omega_Q \times \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix} \quad , \quad (15)$$

con  $m, m' = -5/2, -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2$  y  $\omega_Q = \frac{eQ V_{zz}}{40\hbar}$ . Si el campo presenta simetría axial ( $\eta=0$ ), esta

matriz es diagonal en la representación  $m$ . De los elementos diagonales y de la ec. 14 vemos que los subniveles  $\pm m$  son doblemente degenerados, produciendo sólo 3 niveles de energía:

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= 10 \hbar \omega_Q & \omega_1 &= 6 \omega_Q = \omega_0 \\ E_{\pm 3/2} &= -2 \hbar \omega_Q & \omega_2 &= 12 \omega_Q = 2 \omega_0 \\ E_{\pm 1/2} &= -8 \hbar \omega_Q & \omega_3 &= 18 \omega_Q = 3 \omega_0 \end{aligned} \quad (16)$$

donde  $\omega_0$  es la frecuencia fundamental, definida como la menor frecuencia asociada con las diferencias entre los 3 subniveles energéticos.

En general, para campos no axialmente simétricos, los subniveles no rompen la degeneración y la matriz debe ser diagonalizada en una base adecuada, combinación lineal de los estados  $|m\rangle$ , para obtener los autovalores de energía de la interacción cuadrupolar y las frecuencias de interacción (Mendoza Zélis, 1977a,b):

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2'} &= \hbar \omega_Q \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \cos\left(\frac{1}{3} \arccos \beta\right) & \omega_1 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}) \\ E_{\pm 3/2'} &= -\hbar \omega_Q \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \cos\left(\frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta)\right) & \omega_2 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}) \\ E_{\pm 1/2'} &= -\hbar \omega_Q \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \cos\left(\frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta)\right) & \omega_3 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}) \end{aligned} \quad (17)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  dependen de  $\eta$ :  $\alpha = 4\sqrt{7(3+\eta^2)}$ ,  $\beta = 1920\sqrt{3} \frac{(1-\eta^2)}{\alpha^3}$ . Esta situación se muestra en la Fig.4.

Cabe destacar que el rótulo asignado a las energías de estos 3 autoestados es sólo cierto para el límite de campos axialmente simétricos ( $\eta \rightarrow 0$ ), ya que en general estos autoestados serán combinación lineal de los estados  $m$ . Es muy común que en libros de texto y en publicaciones aparezca este abuso de notación.

En este trabajo se utilizará la constante de acoplamiento  $\nu_Q$  en Mhz:

$$\begin{aligned} \nu_Q &= \frac{eQ V_{zz}}{h} = 4I(2I-1) \frac{\omega_Q}{2\pi} \\ \text{para } I=5/2 &\rightarrow \nu_Q = \frac{20}{\pi} \omega_Q \end{aligned} \quad (18)$$

en lugar de la frecuencia de interacción cuadrupolar  $\omega_Q$ . Aquella presenta la ventaja de ser independiente del



spin I a la hora de comparar resultados de diferentes sondas y su uso se ha incrementado en la literatura. Por otra parte, para  $\eta=0$ , la primera frecuencia  $\omega_1$  extraída de un espectro de Fourier (ver sección III.1 sobre tratamiento de espectros experimentales) coincide con  $\nu_Q$  ya que:

$$\omega_1 = 6 \omega_Q = 6 \frac{\pi}{20} \nu_Q \approx \nu_Q \quad (19)$$

Las frecuencias de interacción se expresan en función de  $\nu_Q$  a través de las funciones  $g_n(\eta)$ :

$$\omega_n = g_n(\eta) \nu_Q \quad (20)$$

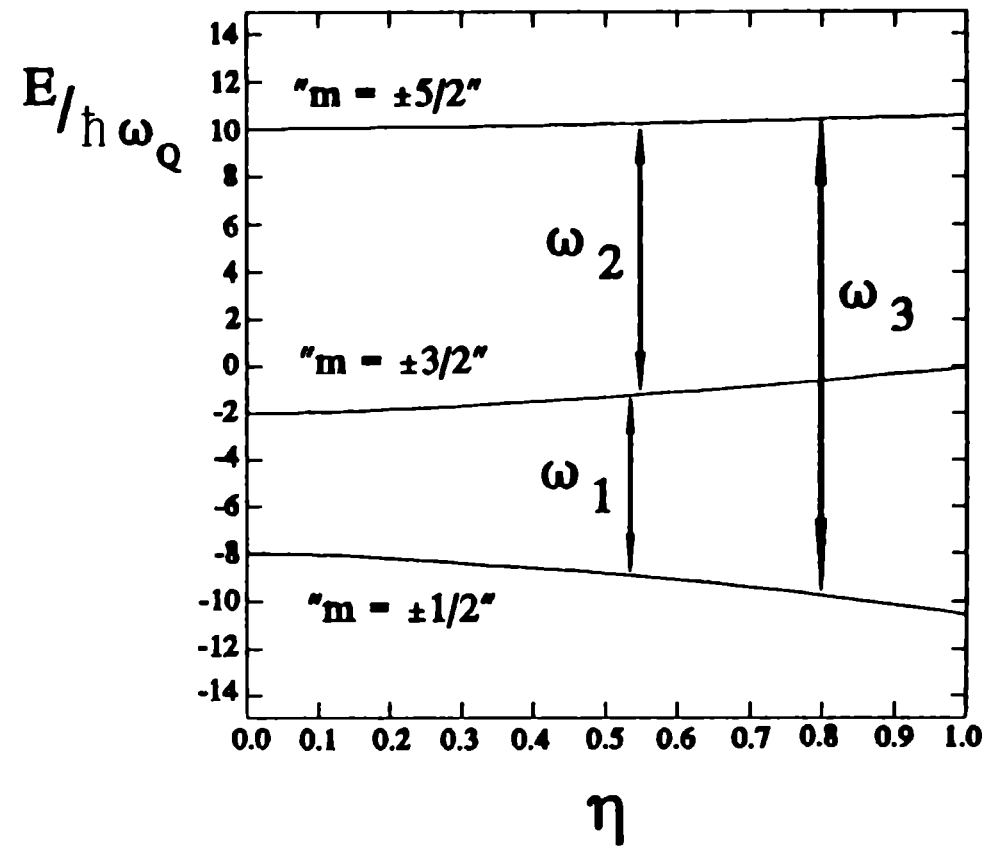


Fig.4 Autovalores de energía para spin  $I=5/2$  en función del parámetro de asimetría  $\eta$  y las frecuencias de interacción  $\omega_i$  en unidades de  $\omega_Q$ .

En la figura 5 se muestra la dependencia de las funciones  $g_n(\eta)$  y el cociente de las frecuencias de interacción en función del parámetro de asimetría  $\eta$ .

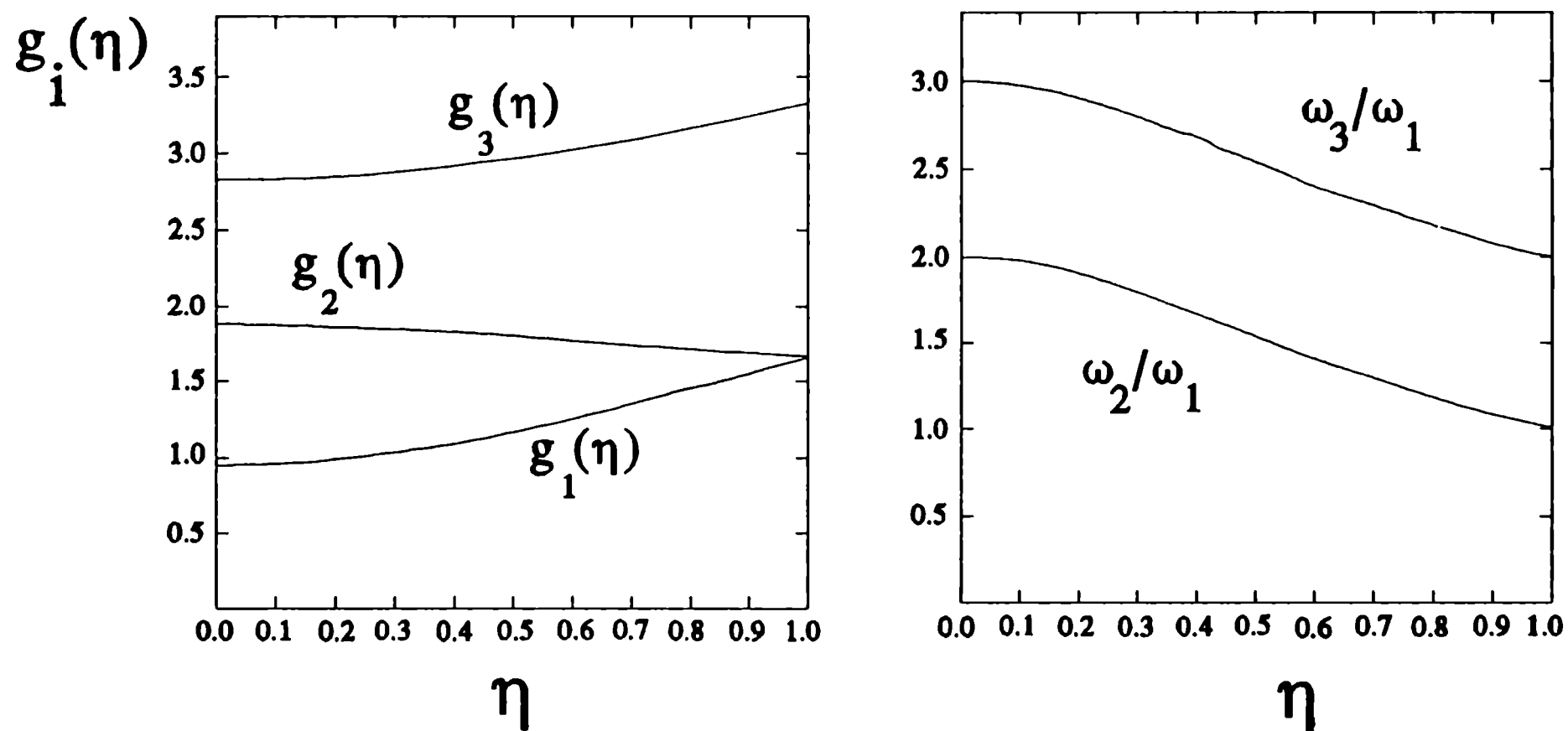


Fig.5 Funciones  $g_n(\eta)$  y cociente de las frecuencias  $\omega_2/\omega_1$  y  $\omega_3/\omega_1$  en función del parámetro de asimetría  $\eta$ .

En la sección III.1 se verá la utilidad de conocer la dependencia del cociente de las frecuencias de interacción con el parámetro de asimetría, en el análisis de espectros Fourier. En el Apéndice I figuran los valores numéricos de estas curvas.

#### 2.4 La Función $W(\Theta, t)$ en el Formalismo de la Matriz Densidad y el Factor de Perturbación $G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(t)$ . Interacciones Estáticas en Muestras Policristalinas.

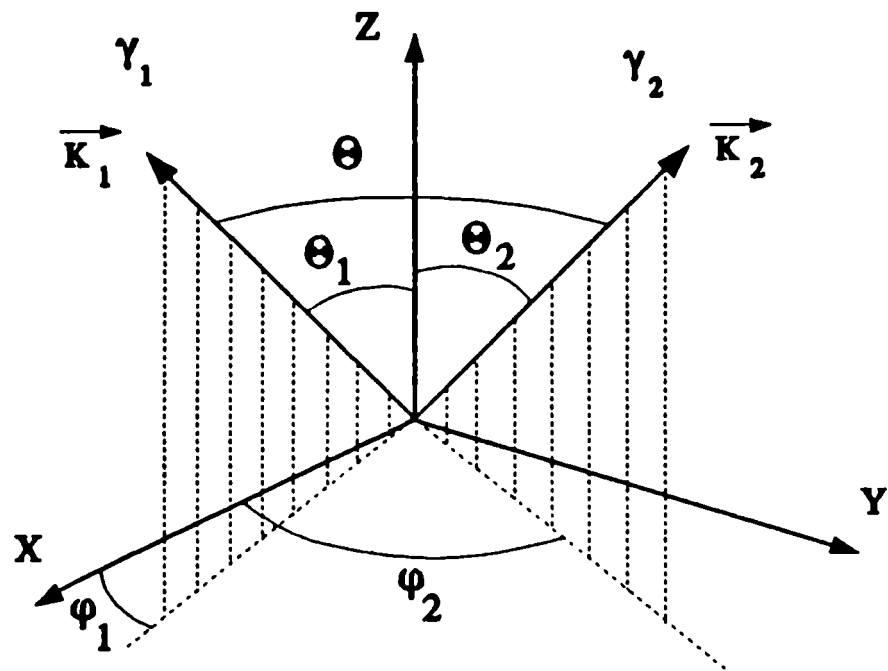


Fig.6 Ángulos  $\Theta_{1,2}$  y  $\varphi_{1,2}$  de las emisiones  $\gamma_{1,2}$

La Función de Correlación Angular Perturbada  $W(\Theta, t)$  entre dos emisiones sucesivas  $\gamma-\gamma$  en un núcleo excitado, como las descritas en la sección II.1, se halla íntimamente ligada a las interacciones hiperfinas estudiadas en la sección anterior a través del llamado Factor de Perturbación  $G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(t)$ . Como el sistema que queremos describir es un conjunto de núcleos decayendo estadísticamente y sólo podemos tener un conocimiento probabilístico de la variación de las poblaciones de los estados de la cascada en cuestión, el formalismo de la matriz densidad resulta entonces adecuado. Este formalismo describe a los estados involucrados a través de "matrices

densidad" que pueden variar en el tiempo con la interacción de hamiltonianos de "campo de radiación" (emisión de un cuanto) o de "campo extranuclear" (interacción del campo externo con el núcleo en el nivel intermedio I). Una descripción completa y general de este formalismo puede verse en Frauenfelder y Steffen (1968). Un detalle del álgebra puede consultarse en Rentería (1987). Expresiones analíticas de los factores de perturbación para interacciones cuadrupolares con spines hasta  $I=5/2$  pueden hallarse en Mendoza Zélis (1977a,b) y en Butz (1989). En este formalismo la Función de Correlación Angular para un monocristal queda descrita por:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = 4\pi \sum_{k_1, k_2} A_{k_1 k_2} [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \cdot \sum_{N_1, N_2} G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (21)$$

con  $K_i = 0, 2, \dots, K_i^{\max}$  y  $N_i = -K_i, \dots, 0, \dots, K_i$  y  $K_i^{\max} \leq \text{Min}(2L_{1,2}, 2L'_{1,2}, 2I)$ .  $L_{1,2}$  y  $L'_{1,2}$  son las multipolaridades de los cuantos  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  e  $I$  es el spin del nivel intermedio (Fig.1). Las funciones  $Y_{\mathbf{k}}^N(\Theta, \Phi)$  son los armónicos esféricos, función de los ángulos relevantes que determinan los vectores  $\vec{k}_1$  y  $\vec{k}_2$  de las radiaciones emitidas (Fig.6).

Las anisotropías  $A_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} = A_{\mathbf{k}_1}(\gamma_1) A_{\mathbf{k}_2}(\gamma_2)$  son el producto de los coeficientes de orientación  $A_{\mathbf{k}_1}(\gamma_1)$  y de correlación  $A_{\mathbf{k}_2}(\gamma_2)$  y dependen de los spines de los estados vinculados y las multipolaridades de las radiaciones emitidas. Están normalizados de manera que  $A_{00} = 1$ . Los  $G_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^{N_1 N_2}(t)$  son los factores de

perturbación y contienen toda la información de la interacción del nivel intermedio de spin  $I$  con el campo exterior en los elementos de matriz del operador evolución  $\hat{\Lambda}(t)$  sobre los sub-estados  $m$  del nivel intermedio:

$$G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a, m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2K_1+1)^{1/2} (2K_2+1)^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \hat{\Lambda}(t) | m_a \rangle \langle m'_b | \hat{\Lambda}(t) | m'_a \rangle^* , \quad (22)$$

con

$$\hat{\Lambda}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}_Q(t') dt} , \quad (23)$$

y las matrices representan los símbolos 3-j de Wigner. Vemos que en general  $K_1 \neq K_2$ , salvo en caso de ausencia de interacción donde  $G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t)$  se reduce a la  $\delta_{K_1 K_2} \delta_{N_1 N_2}$  con lo que  $W(\Theta, t)$  se reduce a  $W(\Theta)$ :

$$W(\Theta) = \sum_{K=0}^{K^{\max}} A_{KK} P_K(\cos\Theta) \quad (24)$$

Necesitamos para el presente trabajo la expresión de  $W(\Theta, t)$  para interacciones estáticas en muestras policristalinas, que presentan una orientación al azar de los microcristales que las constituyen. En general el Hamiltoniano de la ec. 15 no será diagonal respecto de algún eje de simetría  $Z'$  del microcristal, cuya orientación respecto del eje de cuantificación  $Z$  queda determinada por los ángulos de Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  (Fig.7). Diagonalizando la matriz  $H_Q$  en el sistema  $Z'$  del microcristal, rotándola para expresar el resultado en el sistema  $Z$  en el cual se expresa a  $W(\Theta, t)$  e integrando sobre los ángulos de Euler, se obtiene el **Factor de Perturbación Estático para Policristales**, en el cual se anulan los términos cruzados  $K_1 \neq K_2$  y  $N_1 \neq N_2$ :

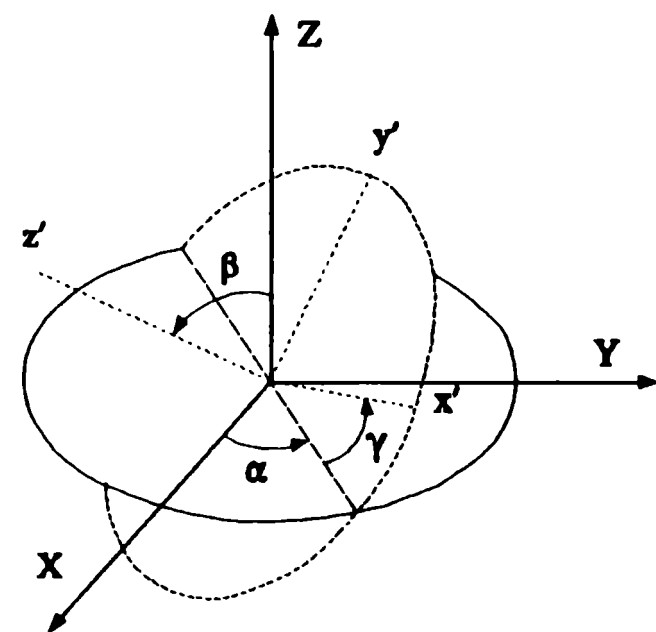


Fig.7 Angulos de Euler  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  del sistema de referencia de un microcristal  $z'$  respecto del sistema de cuantificación  $Z$ .

$$G_{KK}(t) = G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{N, m_a, m_b, n, n'} (-1)^{2I+m_a+m_b} (2K_1+1)^{1/2} (2K_2+1)^{1/2} \quad (25)$$

$$\cdot \begin{pmatrix} I & I & K \\ m'_a & -m_a & N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K \\ m'_b & -m_b & N \end{pmatrix} U_{nm_a} U_{nm_b}^* U_{n'm'_a}^* U_{n'm'_b} e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'})} ,$$

donde las  $U_{nm}$  son los elementos de la matriz unitaria de diagonalización del hamiltoniano de interacción. Las diferencias de energía en la función exponencial son las diferencias entre los subniveles en que se desdobra el nivel I frente la interacción cuadrupolar.

Para la sonda utilizada en este trabajo,  $^{111}\text{Cd}$ , el coeficiente  $A_{44}$  es orden del 1% del coeficiente  $A_{22}$ . La función  $W(\Theta, t)$  se reduce entonces a:

$$W(\Theta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\Theta) , \quad (26)$$

donde  $P_2$  es el segundo polinomio de Legendre y  $G_{22}(t)$  puede escribirse

$$G_{22}(t) = S_{20}(\eta) + \sum_{n=1}^3 S_{2n}(\eta) \cos(\omega_n(\eta, \nu_Q) t) , \quad (27)$$

donde las  $\omega_n$  son las frecuencias de interacción definidas en la ec. 20. Los coeficientes  $S_{2n}$ , dependientes de  $\eta$ , están normalizados a 1; su expresión analítica para el caso de  $I=5/2$  puede verse en (Mendoza Zélis, 1977a; Mendoza Zélis et al., 1977b). De la ec. 27 vemos que el factor de perturbación dependerá sólo del parámetro de asimetría  $\eta$  y de la constante de acoplamiento  $\nu_Q$ , que son los parámetros que necesitamos para caracterizar el gradiente de campo eléctrico.

## 2.5 Signo del Gradiente de Campo Eléctrico

El signo del  $V_{zz}^{\text{Exp}}$  no puede ser extraído de un experimento PAC  $\gamma$ - $\gamma$ , donde la detección experimental del segundo cuanto de energía no es sensible a la polarización circular del mismo.

Como vimos en la sección II.2, bajo la acción de una interacción cuadrupolar eléctrica (ICE), un nivel nuclear I se desdobra en  $I+1$  (si I es entero) o  $I+1/2$  (si I es semi-entero) niveles  $m$  desigualmente espaciados en energía. Los sub-niveles  $+m$  y  $-m$  permanecen degenerados. La información completa de la ICE se obtiene cuando:

- (1) uno o más de los intervalos de energía entre los niveles desdoblados son medidos experimentalmente, directa o indirectamente, obteniéndose la *magnitud* de la constante de acoplamiento  $\omega_Q \sim QV_{zz}^{\text{Exp}}$  (ver ecuación 17), y
- (2) el orden de los niveles desdoblados es determinado, obteniéndose el *signo* de  $QV_{zz}^{\text{Exp}}$ . En la figura 4 de

este capítulo puede apreciarse que el ordenamiento de los niveles desdoblados depende del *signo* de  $\omega_Q$ . Si el valor y signo del momento cuadrupolar nuclear  $Q$  es conocido, como lo es en la mayoría de los casos, la magnitud y signo de  $V_{zz}^{Exp}$  puede ser determinada.

Los experimentos diseñados para obtener información de la ICE (o de cualquier otra interacción hiperfina) se pueden agrupar en dos amplias categorías:

(A) los métodos "energéticos", en los cuales la información parcial o total de las energías de los niveles desdoblados está directamente involucrada en el proceso de medición experimental. En estos métodos las autofunciones de los niveles  $m$  pueden ser consideradas como estados independientes del tiempo o estacionarios. Entre ellos se destacan el Efecto Mössbauer y la medida del Calor Específico Nuclear a Bajas Temperaturas, ambos dando información del signo y magnitud de  $QV_{zz}^{Exp}$ . En las medidas Mössbauer, si el spin es  $I=3/2$ , la información sobre el signo del GCE puede ser extraída sólo si las muestras son monocristales orientados adecuadamente o ante la presencia de un campo magnético exterior.

(B) los métodos de "fase o de precesión", en donde no existe una medida experimental directa del desdoblamiento de los subniveles  $m$ . Las autofunciones de estos niveles  $m$  son dependientes del tiempo y la información es extraída a partir de los efectos de interferencia producidos por la evolución coherente en el tiempo de los estados  $m$ , es decir la precesión del spin nuclear y su efecto en los patrones de emisión de la radiación nuclear.

En los métodos del grupo (A) el signo del  $V_{zz}^{Exp}$  es determinado según el criterio (2), es decir por el conocimiento del nivel desdoblado  $m$  de menor energía. El efecto Mössbauer posee la ventaja de poder determinar el signo aún utilizando muestras policristalinas, de mayor facilidad de obtención, en particular en óxidos binarios.

Los métodos del grupo (B), se basan sobre la distinguibilidad entre los niveles  $+m$  y  $-m$ . Esto es así pues si bien la energía es independiente del signo de  $m$ , éste juega un rol vital en la descripción de la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico, visto como una precesión nuclear. Desde un punto de vista clásico, cuando el eje del cuadrupolo (que coincide con la dirección de spin) forma un ángulo  $< 90^\circ$  respecto al eje principal  $Z$  positivo del GCE, el signo del torque sobre el cuadrupolo es opuesto a aquel cuando el cuadrupolo posee una inclinación  $> 90^\circ$ . Como el eje de simetría del cuadrupolo coincide con la dirección del spin nuclear, esto implica que los sub-niveles  $+m$  y  $-m$  precesan en sentidos opuestos, como se esquematiza en la figura 8.

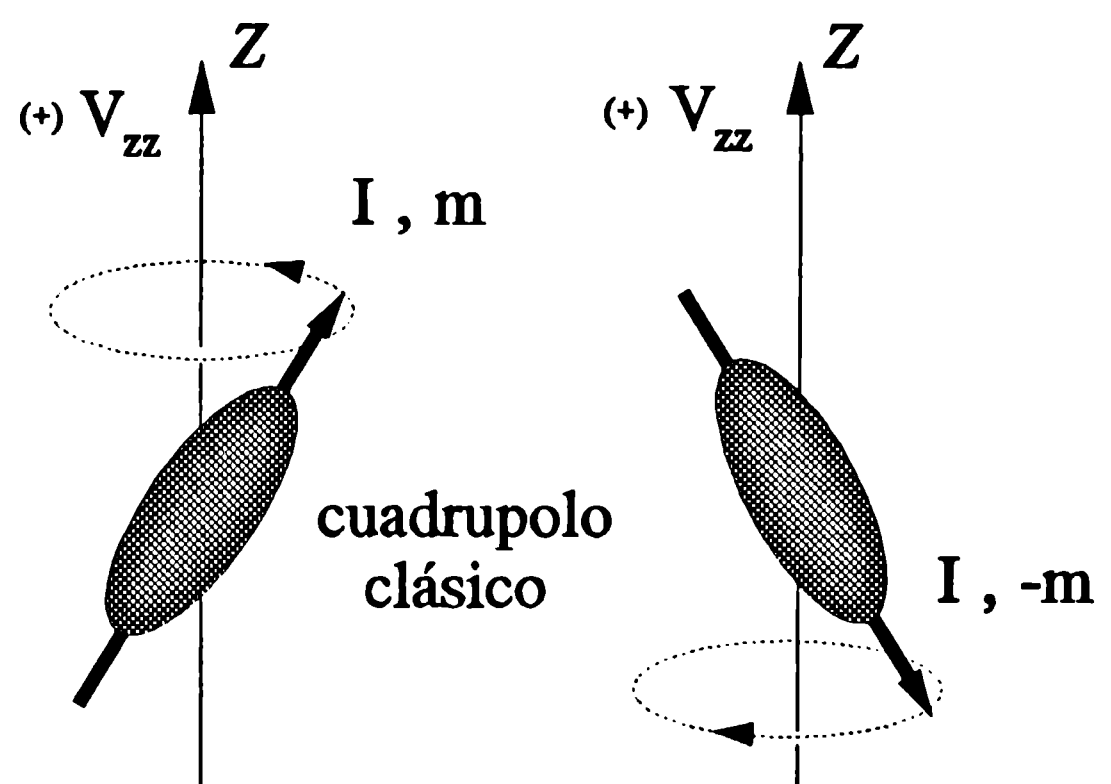


Fig.8 Descripción semi-clásica de un cuadrupolo frente a un GCE positivo precesando en sentido opuestos, según se encuentre en los sub-niveles nucleares  $+m$  o  $-m$ .

Como se comentó en la sección II.2, la detección en coincidencia de dos radiaciones  $\gamma$ - $\gamma$  sucesivas selecciona un conjunto de núcleos en estados intermedios con una orientación de spin definida, es decir se puebla con preferencia alguno de los niveles  $|m|$  esto recibe el nombre de *alineamiento*. Los efectos moduladores de la interacción cuadrupolar afectan esta orientación de spins de dos maneras diferentes: una porción de la orientación, *alineamiento*, se hace oscilatoria en el tiempo; la segunda porción se convierte en *polarización* [ $P(+m) \neq P(-m)$ ] y es también oscilatoria. Las fases que contribuyen al *alineamiento* oscilatorio son de la forma  $\cos(n\omega t)$  y no son sensibles al signo de  $\omega$ , mientras que las fases que contribuyen a la oscilación de la *polarización* son de la forma  $\sin(n\omega t)$ , reflejando el sentido de precesión de  $-m$  y  $+m$ , y siendo sensible por lo tanto al signo del  $V_{zz}^{\text{Exp}}$ . Sólo la medida de la polarización circular del segundo cuanto en un experimento PAC  $\gamma$ - $\gamma$  permite conocer el signo del GCE (y sólo si la medida se efectúa en un monocristal para evitar la anulación neta del efecto de polarización). Si esto no se realiza, el experimento sólo es sensible a la oscilación del *alineamiento* del spin nuclear y por lo tanto sólo a la magnitud del  $V_{zz}^{\text{Exp}}$ . La otra posibilidad es producir la *polarización* en la emisión de la primera radiación [ $P(+m) \neq P(-m)$ ], como ocurre en una correlación  $\beta$ - $\gamma$ . El decaimiento  $\beta$  polariza el nivel intermedio y la detección de las partículas  $\beta$  en una dada dirección selecciona un conjunto de núcleos polarizados. El signo del  $\sin(n\omega t)$  en el espectro de precesión da directamente el signo del  $V_{zz}^{\text{Exp}}$ . Una mayor descripción de los métodos de medición del signo de la interacción cuadrupolar puede consultarse en Raghavan et al. (1975) y Kaufmann y Vianden (1979). La teoría de la correlación  $\beta$ - $\gamma$  se encuentra desarrollada en detalle en Frauenfelder y Steffen (1968).

## Referencias

- H. Aeppli, H. Albers Schönberg, A.S. Bishop, H. Frauenfelder y E. Heer, *Phys. Rev.* **84** (1951) 370.
- E.L. Brady y M. Deutsch, *Phys. Rev.* **72** (1947) 870.
- E.L. Brady y M. Deutsch, *Phys. Rev.* **78** (1950) 559.
- T. Butz, *Hyp. Int.* **52** (1989) 189.
- R.D. Evans, *"The Atomic Nucleus"*, (Mc Graw-Hill Book Company, New York 1955) p. 234.
- H. Frauenfelder y R.M. Steffen, en *"Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy"*, ed. por K. Siegbahn, vol. 2 (North-Holland, Amsterdam 1968) p. 997.
- G. Goertzel, *Phys. Rev.* **70** (1946) 897.
- D.R. Hamilton, *Phys. Rev.* **58** (1940) 122.
- J.D. Jackson, *"Classical Electrodynamics"*, (John Wiley & Sons, New York 1964) p. 101.
- E.N. Kaufmann y R.J. Vianden, *Rev. Mod. Phys.* **51** (1979) 161.
- P. Lehmann y J. Miller, *J. Phys. et Rad.* **17** (1956) 526.

E.A.C. Lucken, *"Nuclear Quadrupole Coupling Constants"*, (Academic Press, London 1969) p. 6.

L.A. Mendoza Zélis, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Biblioteca del Departamento de Física, 1977a.

L.A. Mendoza Zélis, A.G. Bibiloni, M.C. Caracoche, A.R. López García, J.A. Martínez, R.C. Mercader y A.F. Pasquevich, *Hyp. Int.* **3** (1977b) 315.

R.S. Raghavan, P. Raghavan y E.N. Kaufmann, *Phys. Rev. C* **12** (1975) 2022.

M. Rentería, *Trabajo de Diploma*, Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Biblioteca del Departamento de Física, 1987.





### CAPITULO III. Técnica Experimental

#### 3.1 Medida de la Correlación Angular: Tratamiento y Análisis de Resultados Experimentales.

Como se mostró en el Capítulo II, para determinar experimentalmente los parámetros que caracterizan al gradiente de campo eléctrico,  $V_{zz}$  y  $\eta$ , es necesario determinar el factor de perturbación  $G_{22}(t)$ . Esto se realiza en la práctica mediante la determinación del número de coincidencias  $\gamma_1-\gamma_2$  en función del tiempo de separación  $t$  entre ambas emisiones, con un arreglo experimental como los descritos en la próxima sección (ver figura 5). Una coincidencia  $C(\Theta, t)$  es el resultado de la detección de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , provenientes del mismo núcleo, en 2 detectores separados un ángulo  $\Theta$  y puede expresarse:

$$C(\Theta, t)^{Exp} = A P_1 P_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_C W(\Theta, t)^{Exp} e^{-t/\tau} + C^A, \quad (1)$$

donde  $W(\Theta, t)$  es la función de correlación angular perturbada teórica definida en las ec. II.26 y II.27 para muestras policristalinas, la que habrá que modificar para tener en cuenta algunas situaciones experimentales que detallaremos a continuación;  $A$  es la actividad de la fuente radioactiva;  $P_1$  es la probabilidad de emisión de  $\gamma_1$  por cada desintegración del padre radiactivo del núcleo-sonda y  $P_2$  la de  $\gamma_2$  respecto de la emisión de  $\gamma_1$ ;  $\varepsilon_{1,2}$  son las eficiencias absolutas de los cristales que detectan la radiación  $\gamma_{1,2}$  y  $\varepsilon_C$  la del circuito de coincidencias experimental;  $C^A$  son las coincidencias accidentales, es decir aquellas en las que  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  provienen de distintos núcleos y  $\tau$  la vida media del nivel intermedio de la cascada  $\gamma_1-\gamma_2$ . En un espectro de coincidencias típico como el que se muestra en la figura 1, las cuentas a la izquierda del máximo son coincidencias accidentales, correspondientes a los casos en que un rayo  $\gamma_2$  es detectado antes que  $\gamma_1$ , ambos provenientes de distintos núcleos.

La determinación de las coincidencias accidentales permite su sustracción del espectro total para obtener las coincidencias reales (Fig.1). Debido a la respuesta temporal  $r(t-t')$  (resolución finita del equipo experimental utilizado), la probabilidad  $W(\Theta, t)^{Exp}$  para un tiempo  $t$  fijo posee información proveniente de tiempos previos y posteriores a  $t$ , por lo cual es necesario convolucionar la expresión teórica II.26 de  $W(\Theta, t)$ :

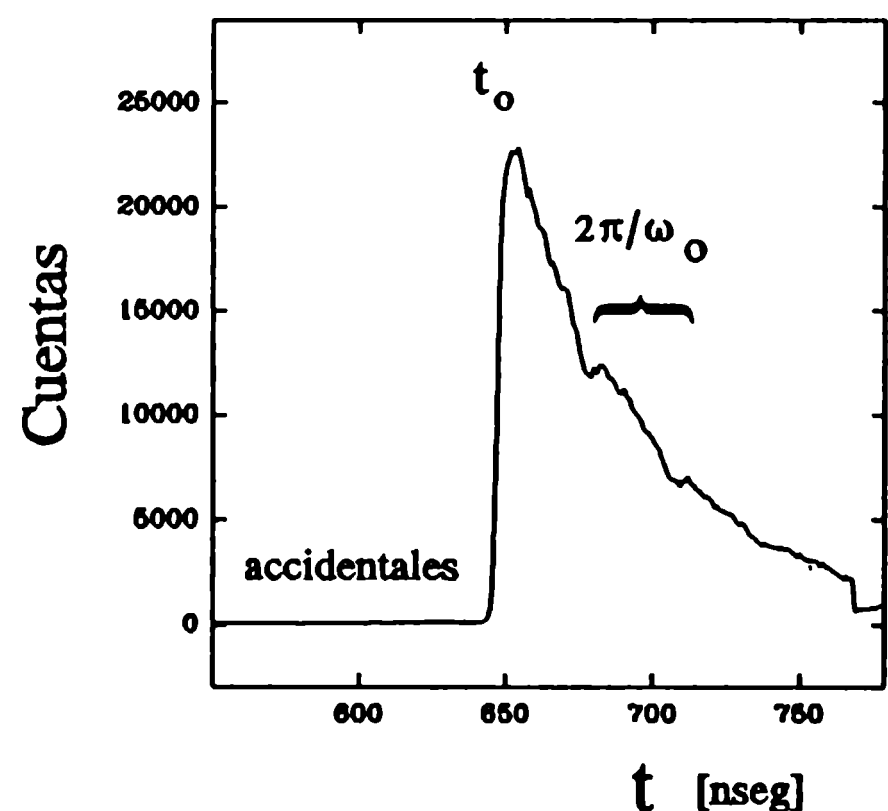


Fig.1 Espectro de coincidencias  $\gamma-\gamma$  experimental.

$$W(\Theta, t)^{Exp} = \frac{\int_0^{\infty} r(t-t') W(\Theta, t') e^{-t'/\tau} dt'}{\int_0^{\infty} r(t-t') e^{-t'/\tau} dt'} = 1 + A_{22}^{Exp} G_{22}^{Exp}(t) P_2(\cos\Theta) \quad (2)$$

donde  $A_{22}^{Exp}$  es menor que el valor teórico correspondiente debido al ángulo sólido finito subtendido por los detectores y al tamaño finito de la fuente radioactiva.

De la expresión 1 y 2 vemos que es suficiente medir las coincidencias en dos ángulos  $\Theta$  distintos para poder determinar experimentalmente  $G_{22}(t)$  y  $A_{22}$ . Podemos entonces independizarnos de todas las constantes y el decaimiento exponencial de la ec. 1 si construimos la siguiente "relación de asimetría" o "espectro de precesión de spin" (de aquí en más espectro PAC o  $R(t)$ ):

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} \approx A_{22}^{Exp} G_{22}^{Exp}(t) \quad (3)$$

Para la obtención de  $V_{zz}$  (o de  $\nu_Q$ ) y  $\eta$ , realizamos para cada espectro experimental un ajuste no lineal por cuadrados mínimos de la expresión teórica del factor de perturbación al espectro PAC. En la práctica, la expresión del  $G_{22}(t)$  (ec. II.27) debe ser modificada para tener en cuenta los siguientes efectos:

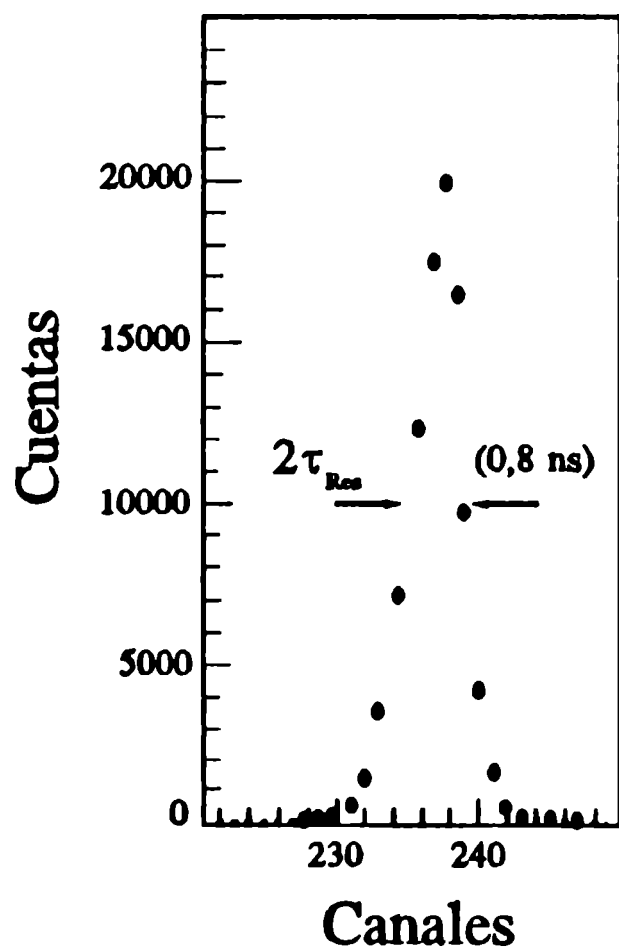


Fig.2 Respuesta temporal  $r(t-t')$  del equipo experimental utilizado.

(1) Impurezas nativas, defectos por daño por radiación, perturbaciones debidas a la presencia de la sonda (que por lo general es una impureza en el óxido) o inhomogeneidades de la red cristalina en torno a un mismo sitio de localización de la sonda producen una distribución finita de frecuencias en torno a  $\omega_n$ , que pueden ser reproducidas por distribuciones  $P(\omega_n)$  Gaussianas o

Lorentzianas integrando  $G_{22}(t) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) G_{22}(t) d\omega$ . Estas

distribuciones dan origen a la atenuación de las oscilaciones en el espectro PAC y al ensanchamiento de líneas en la transformada de Fourier del mismo (ver figura 4(c)).

(2) Aún en el caso de una red perfecta, las sondas PAC pueden situarse en sitios cristalográficamente no equivalentes, sustitucionales o intersticiales, o en fases diferentes de un mismo óxido. En este caso cada micro-entorno  $i$  contribuirá al factor  $G_{22}(t)$  con un factor  $G_{22}(t)^i$  pesado por su población  $f_i$  (ver Fig.4(e)).

(3) Una aproximación cruda de la convolución con la respuesta temporal del equipo lleva a la introducción

de factores efectivos  $S_{2n}^{Efec}(\omega_n) = S_{2n}(\eta) e^{-\frac{1}{2}\tau_{Res}^2 \omega_n^2}$  en el factor de perturbación, suponiendo una respuesta temporal Gaussiana. El ancho de esta curva a mitad de altura  $2\tau_{Res}$ , se obtiene a partir de la respuesta del equipo experimental en su conjunto ante la detección en coincidencia de pares de cuantos generados en un mismo núcleo con una separación temporal nula. En la práctica esto se realiza detectando en coincidencia, en el rango de energías de la cascada de interés, la dispersión Compton de los rayos gamma de 511 keV resultantes de la aniquilación de positrones de una fuente  $^{22}\text{Na}$ . Dichos rayos  $\gamma$  son emitidos con una diferencia temporal nula y a  $180^\circ$  entre sí. La respuesta de equipo se grafica en la figura 2.

Teniendo en cuenta todos estos efectos nuestra función de ajuste será:

$$R(t) = A_{22}^{Exp} \left( f_0 + \sum_i f_i G_{22}^i(t) \right) , \quad (4)$$

donde el factor de perturbación de cada sitio  $i$  inequivalente está dado por:

$$G_{22}^i(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n}^{Efec}(\eta) \cos(g_n(\eta)\nu_Q t) e^{-(g_n(\eta)\nu_Q \delta_Q)^{2/p}} \quad (5)$$

El factor exponencial proviene de considerar una distribución de frecuencias Lorentziana ( $p=1$ ),

$$P(\omega) = \frac{\delta}{\pi(\delta^2 + (\langle\omega\rangle - \omega)^2)} , \quad (6)$$

o Gaussiana ( $p=2$ ),

$$P(\omega) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} e^{-(\langle\omega\rangle - \omega)^2/2\delta^2} , \quad (7)$$

de ancho relativo  $\delta_Q = \delta/\nu_Q$  alrededor de  $\nu_Q$ . Las  $f_i$  son las fracciones relativas de núcleos que experimentan una dada interacción hiperfina caracterizada por los parámetros  $\nu_Q^i$ ,  $\eta^i$  y  $\delta_Q^i$ , siendo  $f_0$  la fracción de núcleos que experimentan un gradiente de campo eléctrico nulo ( $\sum_i f_i = 1$ ). En las figura 3 y 4 se muestran situaciones ilustrativas de los diferentes factores que inciden en el factor de perturbación. En la figura 3 se aprecia la drástica desaparición de las oscilaciones del espectro PAC debido a la menor resolución temporal del equipo utilizado en el caso b). En la figura 4, a la derecha de cada espectro PAC se muestra la transformada de Fourier del mismo, donde aparecen, para cada sitio inequivalente, las tres frecuencias de interacción  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ .

Al tradicional ajuste no lineal del espectro PAC se ha

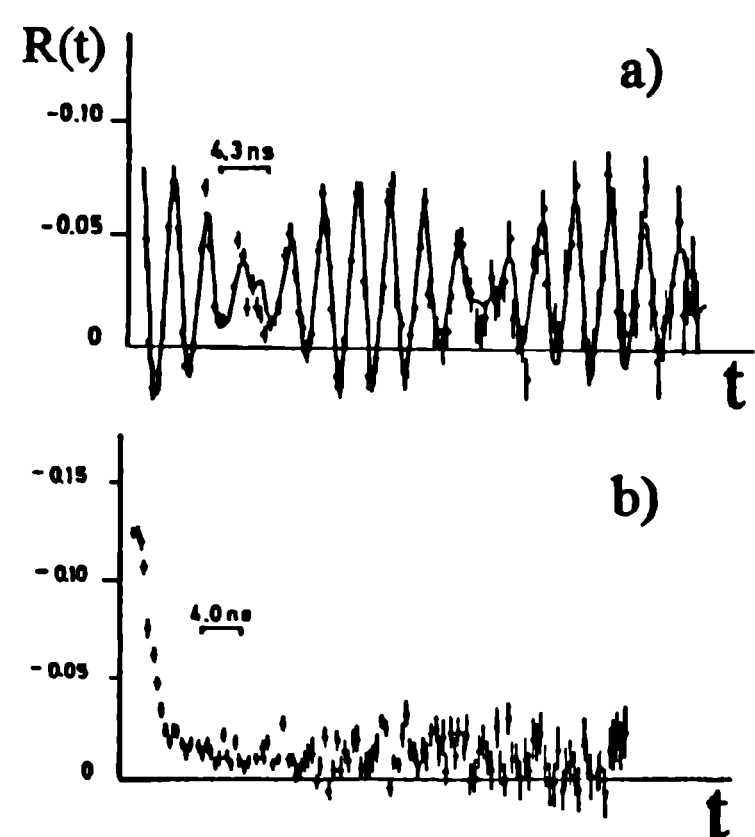


Fig.3 Comparación de espectros PAC tomados con cristales de distinta resolución temporal: a) CsF (0,8 ns) y b) NaI(Tl) (3 ns) (Martínez et al, 1981).

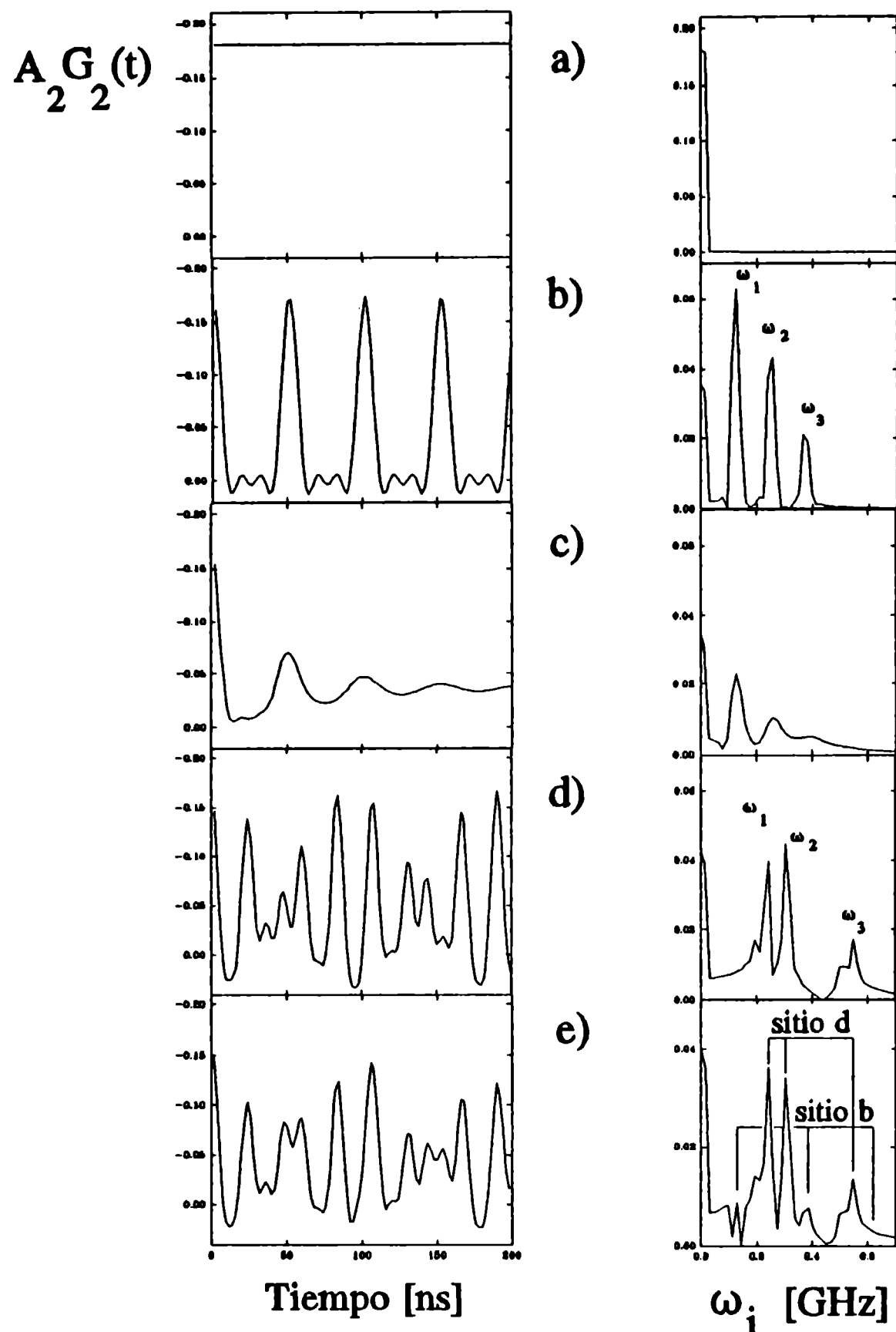


Fig.4 Espectros PAC y Fourier para: a) GCE nulo; b) GCE axialmente simétrico; c) idem. b) con  $\delta=15\%$ ; d) GCE con  $\eta=0,7$  y e) adición de b) y d) en relación 1:3.

sumado en los últimos años el análisis conjunto del espectro Fourier del mismo. Este es extremadamente útil para realizar una estimación a priori del contenido del espectro PAC, sobre todo en los casos muy habituales en óxidos en que se presentan más de una interacción. Como se verá en el ejemplo de la sección III.5, la presentación del factor de perturbación a través de su transformada de Fourier es muy conveniente para el estudio de la evolución de distintas fracciones  $f_i$ . Estas fracciones representan el porcentaje del total de las sondas introducidas en un material que "pueblan" un dado sitio  $i$ .

Otro método de ajuste utilizado en el análisis de espectros PAC de óxidos con estructuras complejas y con varios sitios de catión no equivalentes, es el que desarrollamos en Rentería et al. (1990b) y Shitu et al. (1992). Este método utiliza predicciones del GCE y del parámetro de asimetría  $\eta$  en el marco del modelo de cargas puntuales (ver Capítulo VI) y, presuponiendo un único factor de corrección para todos los sitios en la red que ajuste *sólo* los valores de los  $V_{zz}^{teór}$ , se determina el espectro PAC "teórico" que mejor se ajuste al espectro experimental mediante un test  $\chi^2$  de este único parámetro libre. Este método resultó útil en los casos particulares de los óxidos de niobio que presentan varios sitios de catión con geometrías muy similares en la coordinación de oxígenos primeros vecinos. A lo largo de este trabajo quedará demostrado que la asignación de un *único* parámetro correctivo para todos los sitios de un mismo óxido es sólo válido en aquellos casos donde la geometría de coordinación de los diferentes sitios inequivalentes no difiera sustancialmente en lo que concierne a ángulos y distancias en la coordinación de oxígenos primeros vecinos.

### 3.2 El Equipo Experimental.

Todos los experimentos que serán descritos o mencionados en este trabajo fueron realizados con equipos PAC convencionales de 2, 3 o 4 detectores (D) dispuestos con un arreglo planar de  $90^\circ$  alrededor de la muestra. Describiremos en esta sección un equipo de 3 detectores, dos fijos y uno móvil, desarrollado en el laboratorio (Runco et al., 1990), que es ilustrativo de los arreglos de 2 detectores (un cristal fijo y el otro móvil) y del arreglo correspondiente a 4 detectores fijos.

En toda medida PAC se requiere la detección en coincidencia de un par de rayos gamma:  $\gamma_1$  en el detector 1 y  $\gamma_2$  en el detector 2, caracterizados por su energía, y la determinación del tiempo entre la emisión del primer y del segundo cuanto, en la forma más precisa posible (de ello depende la precisión en la determinación de  $V_{zz}$  y  $\eta$ ; más adelante veremos que la resolución temporal del equipo puede llegar a ser crucial en el caso de GCE intensos).

Cada detector consiste en un cristal de centelleo (NaI(Tl), CsF o BaF<sub>2</sub> son los más utilizados) acoplado ópticamente a un fotomultiplicador. En nuestro caso empleamos dos cristales de CsF (dos de ellos de 2" x 2" y el tercero, fijo, de 3/2" x 3/2"). La información de cada detector es analizada y procesada de dos maneras diferentes e independientes en un circuito de coincidencias "rápido - lento" convencional, como se muestra en la figura 5. Por cada fotón detectado se producen dos pulsos, uno de dinodo (rama "lenta") cuya altura es proporcional a la energía de la radiación y otro de ánodo (rama "rápida"), saturado, de rápido crecimiento inicial, utilizado para indicar el instante de detección del fotón.

En el circuito "lento" los pulsos son conformados (Pre-amplificador) y amplificados (Amp). Un Analizador Mono Canal (SCA) selecciona las energías deseadas de la cascada de interés en cada detector, generando pulsos lógicos que alimentan el Circuito de Coincidencias Lento, en nuestro caso representado

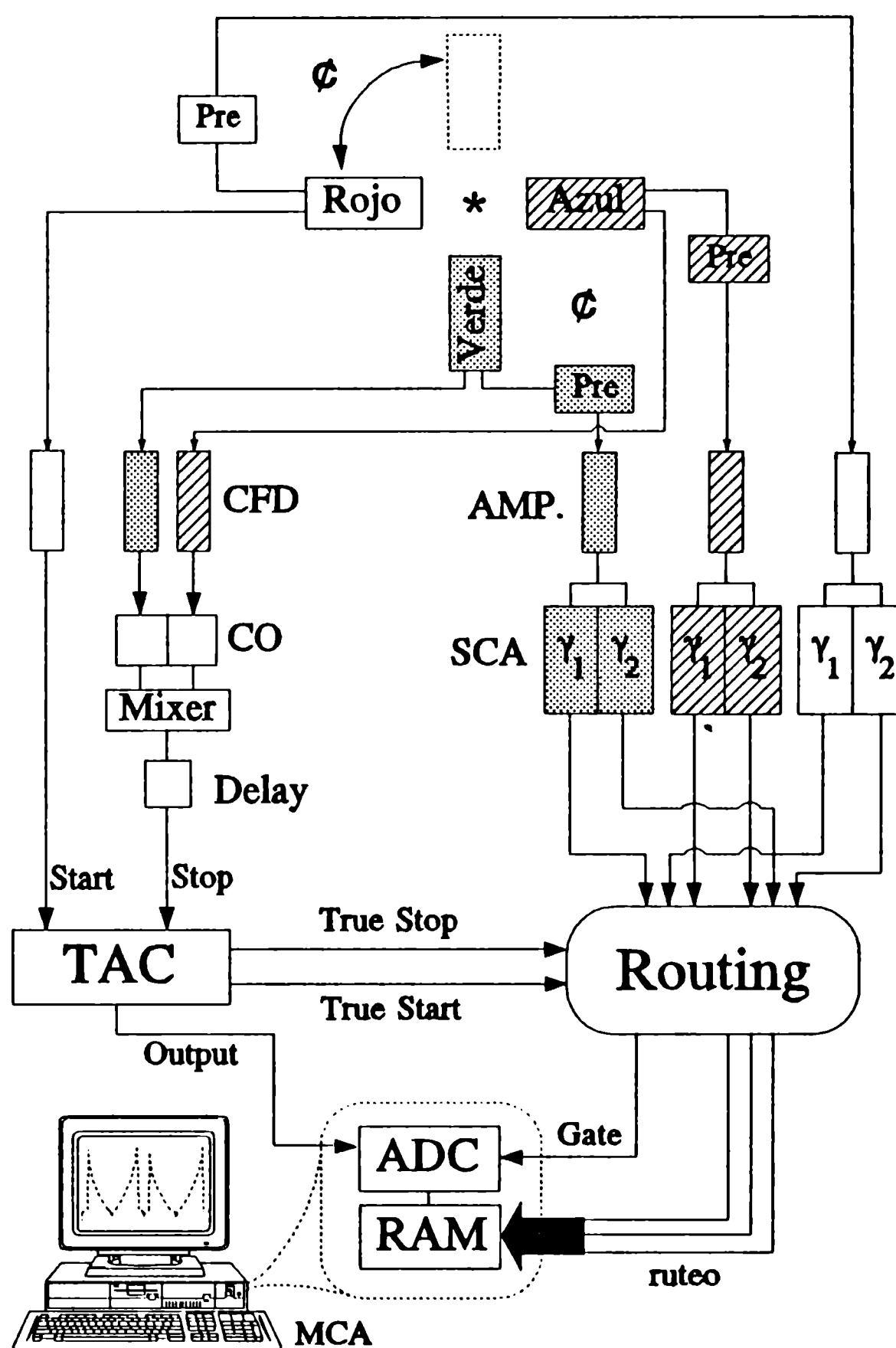


Fig.5 Esquema del equipo PAC de tres detectores descrito en el texto.

por la Unidad de Direccionamiento (Routing).

En el circuito "rápido" sólo el tiempo entre ambos pulsos es analizado, independientemente de su energía. Mediante el uso de un Discriminador a Fracción Constante (CFD) se eliminan las señales espúreas de entre los pulsos de ánodo y a través de sus tiempos de crecimiento se determina el instante de llegada de los mismos, generando un pulso lógico. Del par de detectores que intervendrán en la coincidencia, uno de ellos provee el pulso lógico de comienzo de la coincidencia ("start") y el otro el de finalización de la misma ("stop"). Estos pulsos ( $\gamma_1$  ó  $\gamma_2$ ) alimentan al Convertidor de Tiempo en Amplitud (TAC), el cual genera un pulso de altura proporcional a la diferencia de tiempo de llegada de los pulsos "start" y "stop".

En nuestro arreglo experimental, el detector Rojo (móvil) funciona siempre como "start" y los detectores fijos Verde y Azul como "stop". Debido a que nuestro equipo está preparado para realizar coincidencias dobles (análisis de energías  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  en cada detector), los pulsos  $\gamma_2$  también funcionan como pulsos "start". Es así que pueden realizarse 8 combinaciones start-stop (de las 12 posibles con un arreglo de 4 detectores fijos), contabilizando ambas posiciones del detector móvil. En la rama "stop", la Unidad de Coincidencias (CO) sólo duplica el ancho de los pulsos del CFD (Verde y Azul) para adaptarlos a la entrada del Mezclador (Mixer), el cual funciona como compuerta "OR" de la rama "stop" (acepta pulsos provenientes de uno u otro detector). La salida del Mezclador se halla retrasada por un retardo fijo (Delay) para correr el cero de tiempos y permitir detectar sólo coincidencias accidentales en una pequeña región de canales a los efectos de determinarlas como se explicó en la sección III.1 (tiempos negativos,  $\gamma_2$  proveniente de un núcleo distinto al que emitió  $\gamma_1$ ).

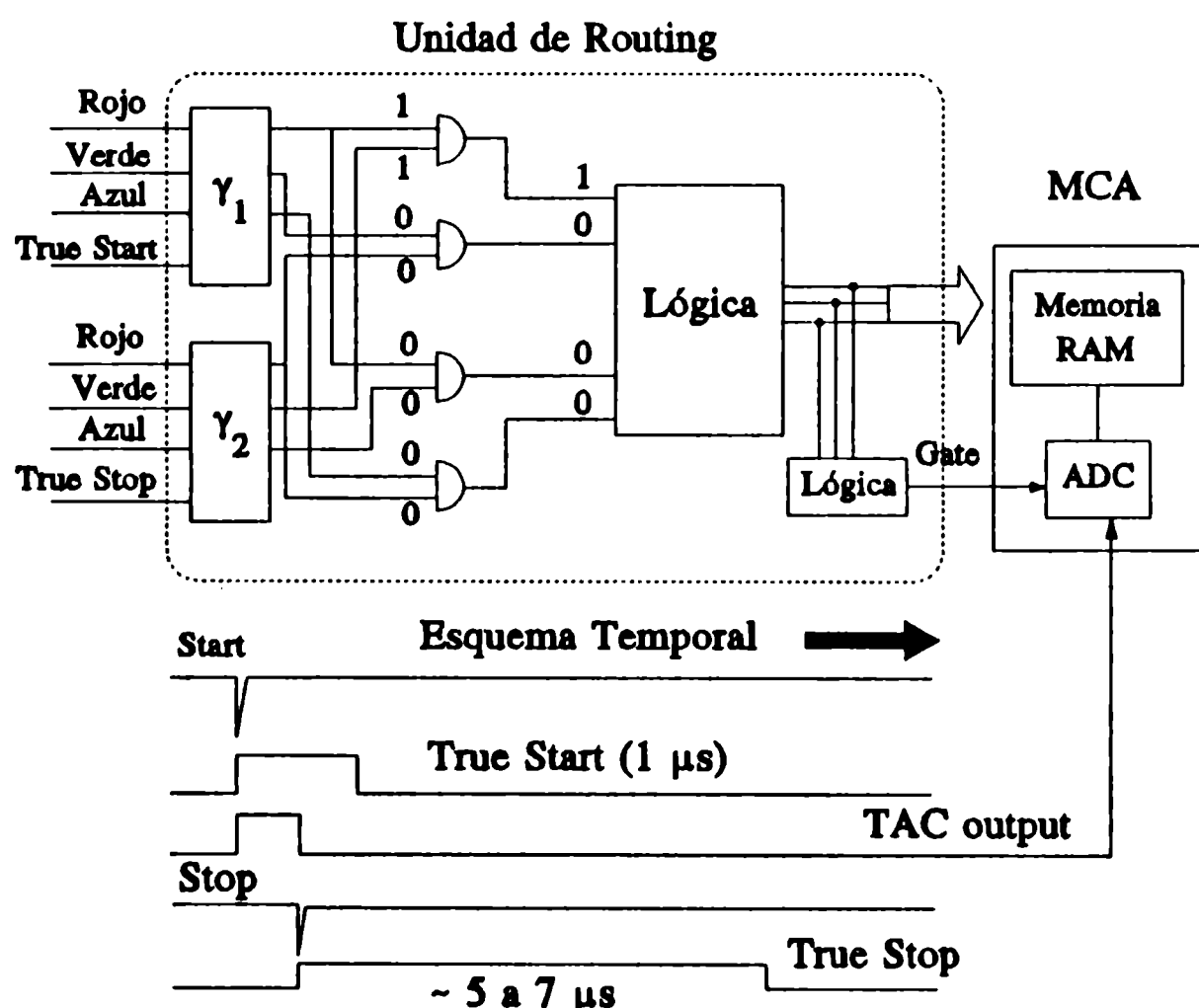


Fig.6 Esquema del direccionamiento y validación de la información temporal de una coincidencia  $\gamma$ - $\gamma$ .

retorna a las condiciones electrónicas iniciales ("resetting").

La salida del TAC posee un retardo variable (no dibujado en la Fig.5) de 4 µs para asegurar que el

Por cada pulso "start" ("stop") que arriba al TAC, éste produce un pulso de validación que llamaremos "true start" ("true stop") que es enviado a la Unidad de Direccionamiento (Routing) para convalidar los pulsos que llegan a ésta de la rama "lenta". Por esta razón es necesario realizar una sincronización en tiempo de los pulsos "true start" y "true stop" con los pulsos provenientes de los SCA. El Routing entrega un pulso de compuerta ("gate") cada vez que, por posición del detector móvil (Rojo), se produce una coincidencia de las 4 posibles (ver Fig.6). Entre 5 y 7 µs después de arribado el "true stop" al Routing, este

"gate" esté presente cuando los pulsos del TAC arriben al Convertidor Analógico-Digital (ADC) para ser convertidos.

En nuestro caso el Analizador Multicanal (MCA) está constituido por un ordenador personal XT (IBM compatible) el cual posee una plaqueta PCA (personal computer analyzer) de 1024 canales con dos unidades principales: el ADC y la memoria RAM (random access memory). Los pulsos digitalizados por el ADC en presencia de "gate" son enviados y almacenados en el cuarto de memoria correspondiente (256 canales por espectro), según la información provista por el Routing sobre qué combinación, de las 4 posibles por posición, ha producido la coincidencia. Realizando medidas sucesivas con ambas posiciones del detector Rojo pueden obtenerse las curvas  $C(\Theta, t)$  que presentan un decaimiento exponencial, con la señal de precesión  $A_{22} G_{22}(t)$  superpuesta sobre ella. Los espectros de coincidencias son almacenados en dos archivos, uno por cada posición del detector móvil. Con estos espectros se puede formar luego el espectro final  $R(t)$  definido en la sección III.1.

Los espectros que decaen hacia la derecha (izquierda) son aquellos en que el "start" fue producido por un  $\gamma_1$  ( $\gamma_2$ ). El artificio para detectar una coincidencia utilizando un rayo  $\gamma_2$  como "start", siendo que se produjo al mismo tiempo o después que  $\gamma_1$ , es el retardo colocado en la rama "stop" antes de entrar al TAC. El espectro  $R(t)$ , definido en la ec. 3, se forma habitualmente con la relación para 4 detectores fijos (Arends et al., 1980):

$$R(t) = 2 \frac{(C_{13}^+ C_{24}^+)^{1/2} - (C_{14}^+ C_{23}^+)^{1/2}}{(C_{13}^+ C_{24}^+)^{1/2} + 2 (C_{14}^+ C_{23}^+)^{1/2}}, \quad (8)$$

$$C_{ij}^+ = (C_{ij} - C_{ij}^A) + (C_{ji} - C_{ji}^A)$$

Para realizar esta operación el programa DREI92 (Rentería, 1990a) invierte los espectros que decaen hacia la izquierda y coloca a los espectros a adicionar en un mismo tiempo cero por interpolación de sus puntos.

Para calibrar en tiempos el espectro de coincidencias, se envían pulsos al TAC con diferencias temporales conocidas. La resolución temporal final de este equipo para las energías del  $^{111}\text{Cd}$  es 0,8 ns.

Debemos destacar en este punto que las frecuencias cuadrupolares que pueden medirse experimentalmente están limitadas por la vida media del nivel intermedio I de la cascada y la resolución temporal del equipo. El límite superior de frecuencias que pueden medirse es:

$$\omega_{Max} < \frac{1}{\tau_{Res}} \quad (9)$$

El límite inferior se relaciona con la vida media del nivel intermedio  $\tau$ . Si aceptamos que estadísticamente podemos observar del orden de 10 vidas medias, este límite viene dado por:

$$\omega_{Min} > \frac{1}{10\tau} \quad (10)$$

En el presente estudio se analizan principalmente medidas PAC realizadas a temperatura ambiente (RT), ya que no trataremos aquí la dependencia del GCE con la temperatura y porque la mayor cantidad de determinaciones de estructuras cristalinas se realizan a RT. Sin embargo se describen experimentos PAC donde tanto la temperatura como la atmósfera son variadas durante tratamientos térmicos o en que las condiciones de medida difieren de RT o presión atmosférica al aire. En nuestros experimentos, las atmósferas controladas de argón o vacío (típicamente  $10^{-3}$  mbar) se realizaron cerrando las muestras en tubos de vidrio, cuarzo o alúmina, según las temperaturas que debiesen soportar posteriormente. Los tratamientos térmicos realizados desde RT hasta  $1200^{\circ}\text{C}$  se realizaron en muflas eléctricas mientras que las medidas en temperaturas (en el mismo rango) se realizaron con hornos eléctricos comerciales pequeños o fabricados en el laboratorio (con enrollamientos de kanthal y aislamiento cerámico), con una estabilidad térmica de entre  $5$  a  $10^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3 La sonda PAC: $^{111}\text{Cd}$ .

Los isótopos radioactivos utilizados en un experimento PAC pueden ser producidos en reactores nucleares (captura neutrónica) o en aceleradores (reacciones nucleares por bombardeo de partículas). Estos procesos pueden producirse sobre el óxido a estudiar sólo si el catión constituyente del óxido es el adecuado para estas reacciones. En caso contrario, como ocurre

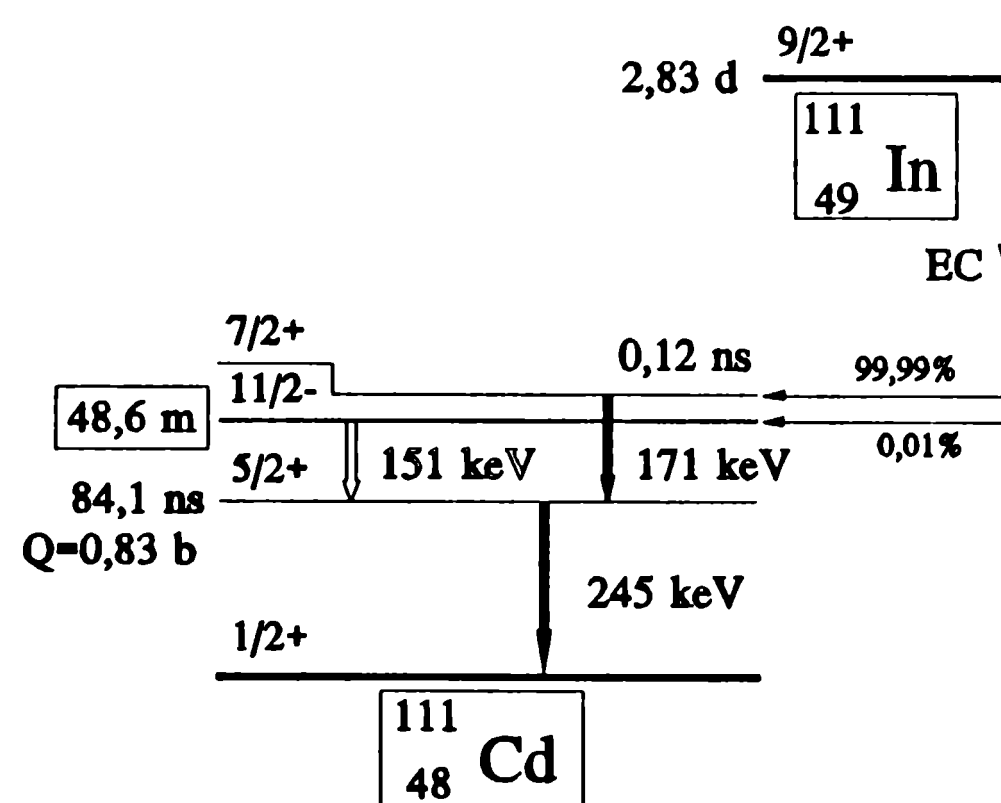


Fig. 7 Cascadas  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  de los decaimientos  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  y  $^{111m}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ .

en casi la totalidad de los casos, la actividad se logra a partir del empleo de portadores libres  $^{111}\text{InCl}_3$ , adquirible comercialmente, habitualmente en una solución  $0,04$  M de HCl, mediante alguno de los diversos métodos descritos a continuación. En la Tabla I se detallan las características relevantes de los isótopos utilizados en este trabajo. En la figura 7 se esquematizan las cascadas de interés de la sonda PAC, dependiendo del padre radioactivo que le dio origen. La cascada más utilizada es la de  $171$ - $245$  keV que se produce en la desexcitación del  $^{111}\text{Cd}$  cuando éste se genera a partir del decaimiento por captura electrónica (EC) del  $^{111}\text{In}$ . La otra cascada es la de  $151$ - $245$  keV proveniente de la desexcitación (IT= transición isomérica) del estado isomérico de  $48,6$  mn del  $^{111m}\text{Cd}$ . Ambas cascadas poseen el mismo nivel intermedio de spin  $5/2$ .



Isótopo Padre	$\tau_{1/2}$	"Decay"	Isótopo Hijo	Energía $\gamma_1-\gamma_2$ [keV]	I	Q [barns]	$\tau_{1/2}$ [ns]	$A_{22}$ [%]	$A_{44}$ [%]
$^{111}\text{In}$	3,6 d	EC	$^{111}\text{Cd}$	171-245	5/2	0,83 <sub>13</sub>	84,1	-18,0 <sub>2</sub>	0,2
$^{111\text{m}}\text{Cd}$	48,6 m	IT	$^{111}\text{Cd}$	151-245	5/2	0,83 <sub>13</sub>	84,1	17,5 <sub>1</sub>	-0,4

*Tabla 1. Características de las isótopos PAC utilizadas en el presente trabajo. Se detallan la vida media del padre radioactivo, el modo de decaimiento, las energías de la cascada de interés, el spin del estado intermedio I, su momento cuadrupolar, su vida media y las anisotropías cuadrupolar y octopolar de las cascadas.  $Q(^{111}\text{Cd})$ : Herzog et al. (1980),  $A_{22}$ : Butz y Lerf (1983) y  $A_{44}$ : Segeth (1987).*

Ambos isótopos padre, en especial el  $^{111}\text{In}$ , son excelentes trazadores PAC, dado que cumplen con los siguientes criterios generales: larga vida media del padre radioactivo, gran anisotropía de la cascada, energías gammas no muy bajas para evitar absorción, vida media larga del estado intermedio I y momento cuadrupolar eléctrico grande. De los valores de las anisotropías se desprende la justificación de medir en sólo dos posiciones  $\Theta$  entre detectores, ya que  $A_4/A_2$  es despreciable en ambos casos (del orden del 1%).

### 3.4 Preparación de los Oxidos y Técnicas de Introducción de la Sonda PAC.

En principio, podemos distinguir entre dos procedimientos generales de preparación de las muestras:

- La sonda es producida o introducida en el óxido bajo estudio ya constituido.
- La sonda es introducida durante la preparación del óxido.

En nuestro estudio particular, deseamos que *la sonda reemplace sustitucionalmente al catión en la red cristalina del óxido* bajo estudio.

En general, si el padre radioactivo es un constituyente del óxido, no habrá problemas para introducirlo tanto por algún procedimiento del tipo (a) como del tipo (b). Pero en un estudio sistemático como el presente que abarca casi la totalidad de los óxidos binarios, esto sólo ocurriría para el caso de  $\text{In}_2\text{O}_3(^{111}\text{In})$  y  $\text{CdO}(^{111\text{m}}\text{Cd})$ . En otros casos la sonda PAC pasa a ser una impureza en la red, lo cual puede ser favorable desde el punto de vista del estudio de estos materiales como semiconductores. En todas las demás combinaciones sonda-óxido se presenta la complicación tanto del reemplazo sustitucional del isótopo padre (impureza) en el sitio de catión como los posibles "after-effects" químicos (rupturas de ligaduras) o electrónicos (reorganización de capas del átomo), dado que la medida PAC se lleva a cabo durante la vida media del nivel nuclear de una impureza.

**Grupo (a):** Dentro de este grupo, un alto porcentaje de los experimentos PAC incluidos en esta sistemática fueron realizados con óxidos binarios adquiridos comercialmente (Alfa Products, Ventron GmbH, Karlsruhe; Baker, etc.) con un alto grado de pureza (+99% hasta 99,999% y ultrapuros)(ver referencias del Capítulo V). El resto proviene de la oxidación de metales de alta pureza (usualmente 99,999%) a temperaturas y en atmósferas adecuadas para cada óxido (Massolo et al., 1988; Bibiloni et al., 1988). Otro método utilizado es la preparación de películas delgadas (films) sobre sustratos aisladores (cuarzo) y conductores (plata). Estos films (Moreno et al., 1989;1990;1991; Rentería et al., 1991) fueron preparados por evaporación térmica de metales de alta pureza en una cámara de evaporación donde, luego de la evacuación de aire a presiones de bomba difusora, un flujo de oxígeno puro fue mantenido a  $2 \times 10^{-3}$  Torr. El sustrato rectangular de cuarzo ópticamente pulido permaneció a temperaturas cercanas a 300 K durante la evaporación. El espesor de los films fue estimada en menos de 300 nm. Para lograr sustratos conductores, se evaporó una película de plata sobre el sustrato de cuarzo. Luego de formado el óxido se agregó una segunda capa de plata para asegurar el contacto metálico con el óxido.

Una vez obtenido el óxido de interés es posible introducir la actividad por difusión, por implantación, a través de una reacción nuclear en el óxido o por implantación por retroceso.

#### Técnicas de introducción o producción de la actividad:

*Difusión:*  $^{111}\text{InCl}_3$  en HCl, altamente diluido en agua, es goteado sobre una muestra policristalina en forma de polvo, pastilla o película delgada. Se seca la muestra con una lámpara infrarroja durante un par de horas para evaporar el Cl. Posteriormente se procede a la difusión de la actividad en el volumen (bulk) de la muestra por activación térmica en atmósfera controlada (usualmente argón o vacío) y a temperaturas del orden de  $1000^\circ\text{C}$ , si la estabilidad del óxido lo permite. Este método pareciera ser eficaz sólo en contados casos (como en el sistema Sn-O). Presenta la ventaja de no producir daño en la red cristalina tal como ocurre en el método que describimos a continuación.

*Implantación Iónica:* Este método se basa en la implantación de iones radioactivos  $^{111}\text{In}^+$  mediante el aprovechamiento de aceleradores lineales con energías del orden de los 500 keV. La actividad es depositada en forma de cloruros comerciales en la fuente de iones. Allí se generan los iones por evaporación térmica de la solución, los cuales son acelerados en forma primaria. Estas máquinas poseen separadores de masas antes de la etapa de aceleración final, lo cual permite implantar sólo el isótopo deseado. Usualmente se trabaja con el mismo tipo de isótopo radioactivo. Una de estas facilidades, ampliamente utilizada en la preparación de muestras PAC en el campo de los óxidos binarios y a la cual hemos tenido acceso, es el implantador de iones pesados IONAS del II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen (ZPI) (Göttingen, Alemania)(Uhrmacher et al., 1985). En esta máquina, los iones  $^{111}\text{In}^+$  son acelerados a energías de 500 keV con corrientes de 7 nA y transmisión del orden del 10% para estos iones, suficientes para producir blancos de 0,1 mCi de actividad.

Este método ha mostrado ser uno de los más efectivos para la incorporación de la sonda en un óxido ya preparado, una vez que el daño por radiación ha sido removido mediante tratamientos térmicos adecuados, dejando un gran porcentaje de las sondas en sitios libres de defectos (Rentería et al., 1991 y referencias allí incluidas). Esta situación se mejora aún más cuando se provoca una transición hacia otro óxido (u otra fase del mismo óxido) a través de una reacción Redox (reducción u oxidación). Se ha demostrado que la sonda reemplaza aún más fácilmente al catión en éste proceso de "preparación" del nuevo óxido o de la nueva fase que en el caso del óxido ya constituido (Bartos et al., 1988). El inconveniente más serio del método es la generación de daño por radiación en el óxido que puede cambiar la homogeneidad de la muestra y hasta su estequiometría. En la mayoría de los casos en óxidos, este daño es removido con tratamientos térmicos del orden de 400°C durante unas pocas horas, estando esta situación nuevamente limitada por la estabilidad térmica del óxido, de la generación de vacancias de oxígeno y de la migración de la sonda a través del óxido.

*Reacciones Nucleares:* Para obtener la sonda  $^{111}\text{In}$  en un óxido ya constituido se puede hacer uso de la reacción  $^{109}\text{Ag}(\alpha,2n)^{111}\text{In}$  con  $E_\alpha=26$  MeV, para el estudio de los óxidos de plata (Bolse et al., 1987), por implantación por retroceso en un óxido cualquiera o si se introdujesen impurezas de Ag durante la preparación del óxido. Otra posibilidad es la reacción  $^{110}\text{Cd}(d,n)^{111}\text{In}$  con  $E_d=28$  MeV utilizada ya sea para la producción de  $\text{CdO}(^{111}\text{In})$  o para la producción de la actividad a partir de una lámina de Cd, para su utilización posterior, como por ej. en métodos de preparación química (ver grupo (b)).

Otra vía es el uso de la reacción  $^{110}\text{Cd}(n,\gamma)^{111m}\text{Cd}$ . Esta reacción, así como la aceleración e implantación de los iones  $^{111m}\text{Cd}^+$ , sobre cualquier óxido y con energías de 60 keV, pueden realizarse en la facilidad de ISOLDE/CERN (Segeth, 1987).

**Grupo (b):** Entre estos métodos, una alternativa para la preparación de muestras, consiste en la deposición de la actividad sobre el metal de alta pureza goteando  $^{111}\text{InCl}_3$  y secándolo con una lámpara infrarroja. Posteriormente, el metal es doblado y fundido en vacío para formar una **aleación diluida** sin que se oxide el isótopo. Luego se procede a la oxidación del metal hasta la obtención del óxido. Este método presenta el inconveniente, muy frecuente con la sonda  $^{111}\text{Cd}$ , que el átomo-sonda puede "oxidarse" de manera independiente del resto del metal durante el proceso de fundición o de oxidación, formando complejos  $\text{In-O}_x$  o embriones de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Pasquevich et al., 1981; Desimoni et al., 1983; Bolse et al., 1987; Massolo et al., 1988).

Una alternativa que suele dar buenos resultados en lo que concierne a la sustitución del catión por el átomo-sonda es la **preparación química** de los óxidos en el laboratorio, ya sea a partir del metal del óxido en cuestión o bien a partir del nitrato del metal (adquirido comercialmente), mediante la adición de la actividad en forma de cloruro de In activo ( $^{111}\text{InCl}_3$ , adquirido comercialmente) o a través de la reacción

nuclear con deuterones sobre un blanco de Cd metálico. Este método posee la ventaja que la sonda-impureza es introducida en forma natural durante la "composición" química del óxido, pero presenta la desventaja de constituir un proceso de "química activa". El método habitual, como por ej. en el caso del  $\text{In}_2\text{O}_3$  (que es extensivo a otros donde el padre radioactivo no es constituyente natural del óxido), es la reacción de In metálico con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y  $\text{H}_2\text{O}$  destilada para disolver al In (se puede acelerar calentado la solución a  $100^\circ\text{C}$ ) y formar nitrato de indio acuoso ( $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Tanto este nitrato como el nitrato de otros metales suelen adquirirse comercialmente y por tanto la etapa anterior puede evitarse. Al calentar, se evapora en primer término el  $\text{H}_2\text{O}$  y luego el ácido nítrico (de color amarillo oscuro). Luego se calcina (a  $500^\circ\text{C}$ ) hasta que el polvo blanco (en el caso del In) tome un color amarillo pálido. Finalmente se somete el polvo resultante a un tratamiento de  $1000^\circ\text{C}$  durante 1h para obtener una red libre de imperfecciones. La actividad en forma de  $^{111}\text{InCl}_3$  en solución de HCl es introducida en la solución luego de hacer reaccionar el  $\text{InCl}_3$  con  $\text{HNO}_3$  para formar  $^{111}\text{In}(\text{NO}_3)_3$ .

Otra posibilidad es la irradiación con deuterones de 28 MeV de una lámina de cadmio para producir  $\text{Cd}(^{111}\text{In})$ , la cual es disuelta en una solución de (75% HCl + 25%  $\text{HNO}_3$ ) junto con In metálico. Se burbujea  $\text{H}_2\text{S}$  en la solución y el CdS se elimina por centrifugación. Luego la solución es evaporada y el  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  es calcinado a  $500^\circ\text{C}$  hasta formar  $\text{In}_2\text{O}_3(^{111}\text{In})$  (Desimoni et al., 1983).

### 3.5 Descripción de un Experimento PAC Típico en Óxidos Binarios: Interacción Hiperfina del $^{111}\text{Cd}$ en $\text{SnO}_2$ .

En el marco de nuestros estudios PAC en óxidos binarios semiconductores y aisladores, hemos desarrollado un extenso estudio del sistema Sn-O y sus óxidos más estables,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}$ , a través de la determinación de la interacción hiperfina de las sondas  $^{111}\text{Cd}$  y  $^{181}\text{Ta}$  en estos óxidos y en las fases producidas durante los procesos de transformación de fases y cristalización a partir de sistemas desordenados. Los resultados de los estudios con la sonda  $^{181}\text{Ta}$ , cuyo análisis excede el objetivo de esta tesis, pueden ser consultados en nuestros trabajos publicados en Moreno et al. (1990; 1991). En esta sección describiremos parte del estudio PAC realizado en el semiconductor de tipo *n*  $\text{SnO}_2(^{111}\text{Cd})$  con el objeto de ejemplificar la obtención y tratamiento de resultados experimentales y el análisis de los mismos para extraer los parámetros que caracterizan a la interacción hiperfina de la sonda en el sitio de catión en un óxido binario. Esta discusión tipifica los experimentos cuyos resultados serán descritos en el Capítulo V. El estudio del sistema Sn-O es un ejemplo de la complejidad que puede presentar el estudio de un material y a la vez de la potencialidad del método PAC para resolver problemas en el campo del estado sólido.

En lo que concierne específicamente al  $\text{SnO}_2$ , hasta la realización de nuestro último trabajo en este sistema con la sonda  $^{111}\text{Cd}$  (Rentería et al., 1991), la interpretación de los parámetros hiperfinos y su dependencia con la temperatura fueron motivo de controversia. Aún hoy, la dependencia con la temperatura de las señales encontradas en este óxido constituye un tema abierto, al no existir un modelo que de cuenta

de la evidente relajación presente en los espectros cuya magnitud disminuye con la temperatura.

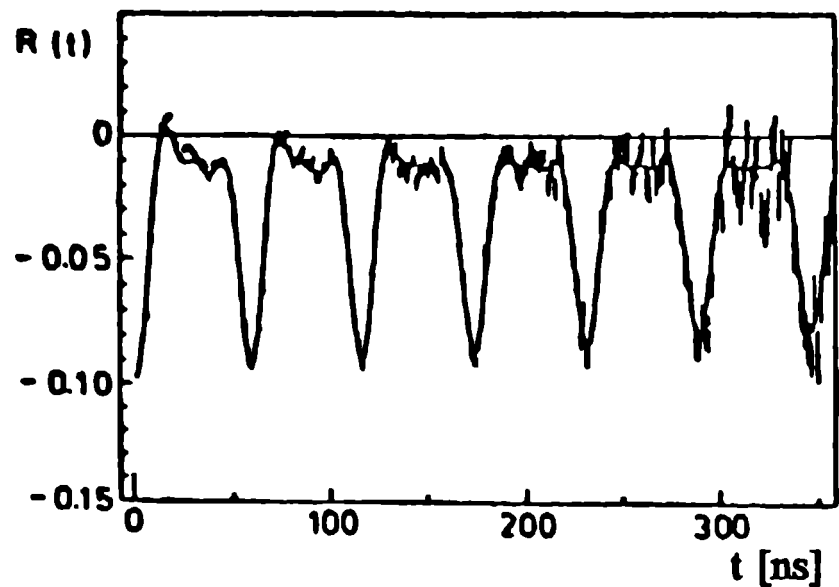


Fig. 8 Espectro PAC de  $\text{SnO}_2(^{111}\text{Cd})$  medido a 1100 K, obtenido por difusión del  $^{111}\text{In}$  a 1300 K en atmósfera de Ar (Wolf et al., 1986).

En 1986, el grupo de Erlangen (Wolf et al., 1986) difundió  $^{111}\text{In}$  en una muestra policristalina de  $\text{SnO}_2$  (99.999%) a 1300 K en atmósfera protectora de argón (para evitar oxidación del  $^{111}\text{In}$ ). En el rango de temperatura 4-1260 K encontraron un interacción cuadrupolar con una frecuencia  $\nu_Q = 116(1)$  MHz y un parámetro de asimetría  $\eta = 0,1(1)$ , con la interacción desdoblada en una parte estática y otra dinámica (Renn, 1986). A temperaturas mayores de 1000 K, la componente estática alcanzó el valor máximo de 75%, como puede apreciarse en la figura 8. Se propuso al proceso de "after-effects", originado en el decaimiento por captura electrónica del  $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ , debido a capas electrónicas

internas no completas como el responsable de este comportamiento con la temperatura. Ningún modelo fue propuesto para explicar el factor de perturbación utilizado en el análisis de los espectros.

Casi conjuntamente con los resultados de Erlangen, Desimoni et al. (1987) encontraron, durante experimentos de oxidación de aleaciones diluidas (algunas ppm)  $^{111}\text{InSn}$ , dos entornos distintos para las sondas  $^{111}\text{Cd}$  en  $\text{SnO}_2$ , caracterizados a temperatura ambiente por  $\nu_{Q1} = 109(4)$  MHz con  $\eta = 0,67(5)$  y  $\nu_{Q2} = 226(5)$  MHz con  $\eta = 0,40(4)$ . Las mismas interacciones hiperfinas fueron vistas en los experimentos de difusión del  $^{111}\text{In}$  (Bibiloni et al., 1988) que realizamos en muestras en polvo de  $\text{SnO}_2$ , provistas por el grupo de Erlangen. Las difusiones se realizaron en una muestra a 1273 K durante 1,5 h en atmósfera controlada de argón y en una segunda muestra el tratamiento se realizó en aire. En todos los casos la frecuencia cuadrupolar  $\nu_{Q1}$  permaneció prácticamente constante,

mientras que el parámetro de asimetría  $\eta_1$  varió reversiblemente entre 0,65 y 0,15 en el rango de temperaturas medido entre 17 y 1073 K. El captura de vacancias simple y doblemente ionizadas fue

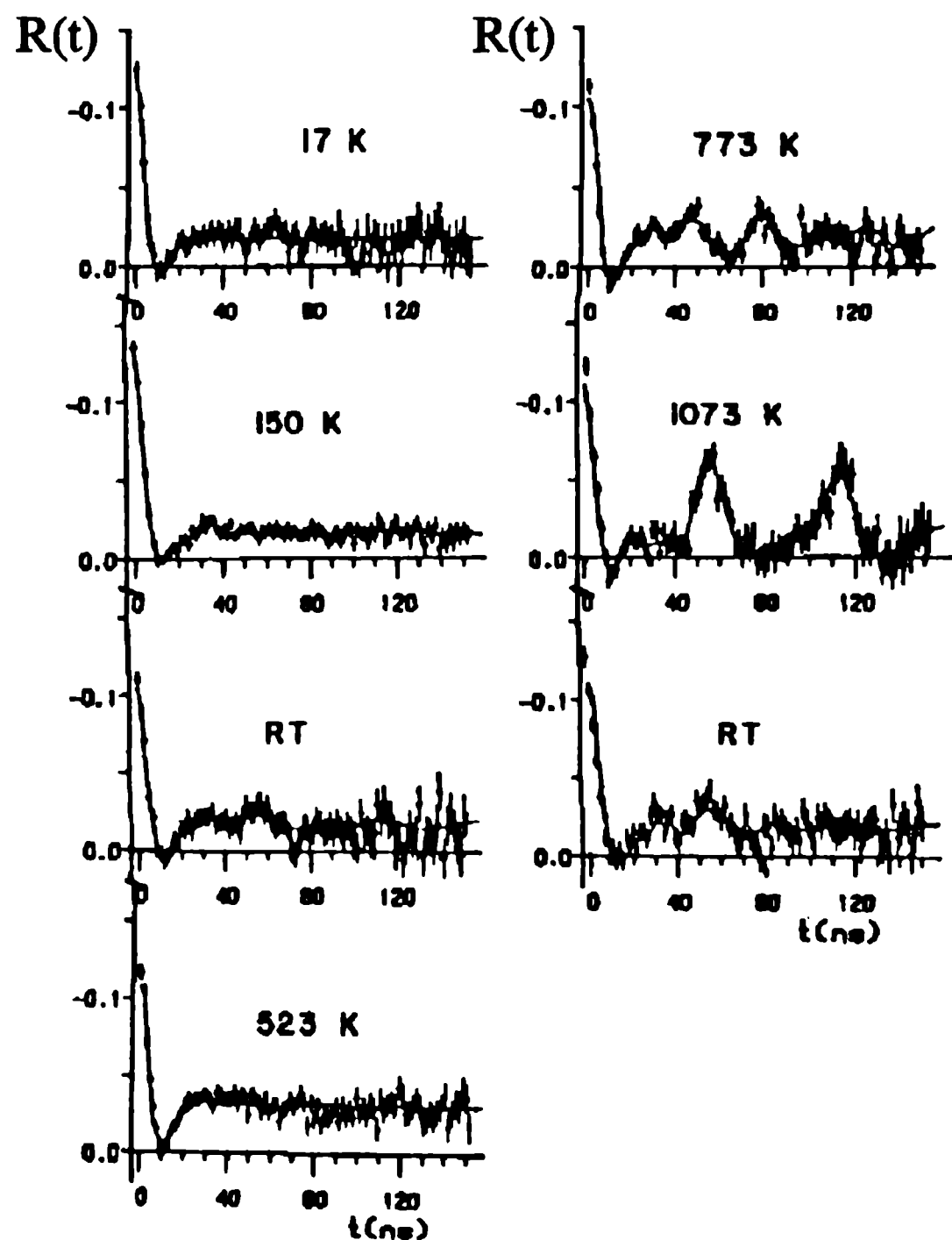


Fig. 9 Espectros PAC de  $^{111}\text{In}$  difundido en  $\text{SnO}_2$ , en función de la temperatura de medida (Bibiloni et al., 1988).

propuesta como explicación posible de la presencia de las dos componentes encontradas, hipótesis sostenida principalmente por el aumento reversible de la fracción de la primera componente con la temperatura (doble ionización). La serie de espectros PAC obtenidos se muestra en la figura 9.

Lo mismo ocurrió en nuestros experimentos de difusión del  $^{111}\text{In}$  en films delgados policristalinos de  $\text{SnO}_2$  (Moreno et al., 1989), producidos por evaporación de Sn metálico, donde el semiconductor fue "rodeado" por ambas caras por películas tanto aisladoras como metálicas, con la intención de estudiar la presencia o no de efectos vinculados con los procesos de "after-effects". En estos experimentos la presencia de juntas óhmicas metal-semiconductor y el flujo de electrones transferidos al  $\text{SnO}_2$  no causaron una disminución de la relajación. De todas formas, los parámetros PAC de la componente 1 reportados en Desimoni et al. (1987), Bibiloni et al. (1988) y Moreno et al. (1989) a altas temperaturas, se corresponden a los de la componente estática encontrada por Wolf y colaboradores.

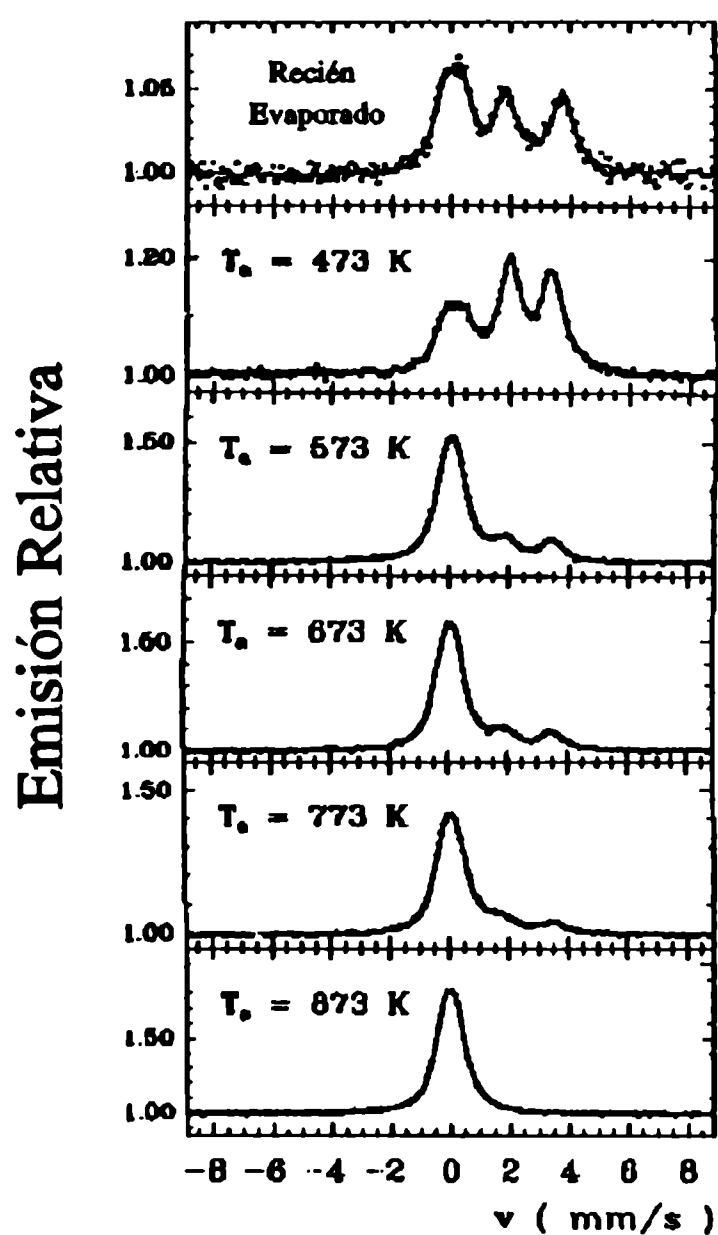


Fig.10 Espectros CEMS de películas delgadas de Sn-O, en función de tratamientos térmicos sucesivos en aire.

Finalmente realizamos un estudio implantando iones  $^{111}\text{In}^+$ , utilizando el implantador de iones pesados IONAS del ZPI de Göttingen, con energías de 400 keV y una dosis total de  $4 \times 10^{12}$  iones en films delgados de Sn-O, reportado en Rentería et al. (1991). Como se mencionó en la sección III.4, la implantación de  $^{111}\text{In}$  en óxidos, seguidos de tratamientos térmicos de recocido o de una transformación de fase, dejan un alto porcentaje de las sondas implantadas en sitios sustitucionales de catión. Luego de la implantación sólo un pequeño número de sondas se encuentran en sitios libres de defectos, caracterizados por una frecuencia muy bien definida con una distribución típica de aproximadamente entre el 2 y el 3%. La mayoría de las sondas exhiben un espectro característico de una frecuencia cuadrupolar muy distribuida centrada alrededor de la frecuencia del sitio perfecto. Esto puede originarse en daño presente en la red cristalina más allá de la primera esfera de coordinación de la sonda. De hecho, la fracción bien definida puede incrementarse a través de tratamientos de recocido o, más efectivo aún, a través de una reacción Redox: cuando el óxido

alcanzó su fase final cristalina, la mayoría de las sondas ocupan sitios sustitucionales libres de defectos.

Siguiendo esta método se prepararon films de Sn-O por evaporación térmica de estaño metálico (99,999% de pureza) en atmósfera de baja presión de oxígeno (aproximadamente  $2 \times 10^{-3}$  mbar) sobre un sustrato de cuarzo pulido a calidad óptica, el cual se mantuvo a 300 K durante la evaporación. Un análisis de "Rutherford Back-scattering Spectroscopy" (RBS) con partículas  $\alpha$  de 900 keV realizado mediante el uso del implantador IONAS, reveló un espesor de los films menor que 1000 nm. El máximo del perfil de implantación de  $^{111}\text{In}$  a 500 keV en óxidos es del orden de 120 nm, es decir que todas las sondas son

detenidas en la película de Sn-O. Medidas CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) realizadas sobre los films antes de la implantación, mostraron claramente dos estados posibles de valencia para los átomos de Sn, como puede verse en el primer espectro de la figura 10. El doblete de la derecha corresponde al estado 2+ y el pico de la izquierda al estado 4+. Medidas CEMS realizadas en films de idéntica preparación, después de cada paso de un programa isócrono (1 h) de tratamientos térmicos al aire, detectaron la transformación del film desde un estado desordenado de las fases SnO y SnO<sub>2</sub>, pasando por la fase SnO cristalina ( $T_c=473$  K) que coexiste con otras fases, la permanencia del estado 2+ hasta 773 K, hasta la obtención final de SnO<sub>2</sub> cristalino por encima de 873 K. Todas las medidas CEMS se realizaron a temperatura ambiente con una fuente de Ba<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub>.

Las medidas PAC se realizaron en el ZPI de Göttingen con un equipo convencional de 4 detectores 2" x 2" NaI(Tl), similar al descrito en la sección III.2. Doce espectros de coincidencias  $C(\Theta,t)$  de 1024 canales correspondientes a todas las posibles combinaciones start-stop de los 4 detectores, fueron medidos simultáneamente, direccionados y almacenados en una memoria CAMAC (computer-aided measurement and control) de 16x1024 canales, para optimizar la relación señal/ruido. Los espectros  $R(t)$  se determinaron utilizando la ec. 3 y los factores de perturbación  $G_{22}^i(t)$  son los de la ec. 5, teniendo en cuenta distribuciones Gaussianas. Se efectuaron tratamientos térmicos programados en aire para eliminar el daño por radiación y llevar a la película delgada hacia la fase más estable, SnO<sub>2</sub>, efectuándose una medida PAC a temperatura ambiente luego de cada tratamiento. Las muestras se trataron a 683 K durante 15, 30 y 120 mn acumulativos y, a 923 K y 1023 K, durante 15 mn a cada temperatura. Después del tratamiento a 923 K, los films se volvieron transparentes, tal como era de esperar para la fase SnO<sub>2</sub>.

En el Capítulo IV se describen en detalle las estructuras cristalinas de los óxidos SnO<sub>2</sub> y SnO. Ambos óxidos poseen un único sitio de catión. En el SnO<sub>2</sub> la coordinación del catión con los oxígenos primeros vecinos es octaédrica distorsionada, con un valor de 0,20 para el parámetro de asimetría  $\eta^{PCM}$  predicho por el modelo de cargas puntuales (los cálculos son descriptos en el Capítulo VI). En el SnO el catión se coordina con cuatro oxígenos primeros vecinos dispuestos en los vértices de un cuadrado, con el catión desplazado de su centro. El parámetro de asimetría predicho en este caso es  $\eta^{PCM} = 0$ .

En la figura 11 se muestra la serie de espectros PAC tomados a RT junto con sus espectros Fourier y en la Tabla I se resumen los parámetros de las 4 interacciones presentes a lo largo del programa de tratamientos térmicos. Una rápida inspección de la figura 11 (izq.) revela claramente la evolución de un triplete (con  $\omega_1 \approx 110$  MHz) luego del tratamiento a 683 K, el cual finalmente domina el espectro a 1023 K. Los resultados CEMS probaron que luego de un tratamiento a 873 K durante 1 h en aire sólo Sn<sup>4+</sup> correspondiente a la fase SnO<sub>2</sub> está presente en una película delgada de estas características. Como los mismos parámetros hiperfinos fueron encontrados en la difusión de <sup>111</sup>In en los trabajos de Wolf et al. (1986) y en Bibiloni et al. (1988) y Moreno et al. (1989), y también en la oxidación de aleaciones diluidas <sup>111</sup>InSn reportadas en Desimoni et al. (1987) y Bibiloni et al. (1988), concluimos que estos parámetros ( $\nu_{Q1} = 117(1)$  MHz y  $\eta_1 = 0,18(2)$ ) caracterizan al <sup>111</sup>Cd en sitios sustitucionales libres de defectos en SnO<sub>2</sub>. El parámetro de asimetría predicho teórico  $\eta_{PCM} = 0,20$  se encuentra en muy buen acuerdo con el valor experimental.

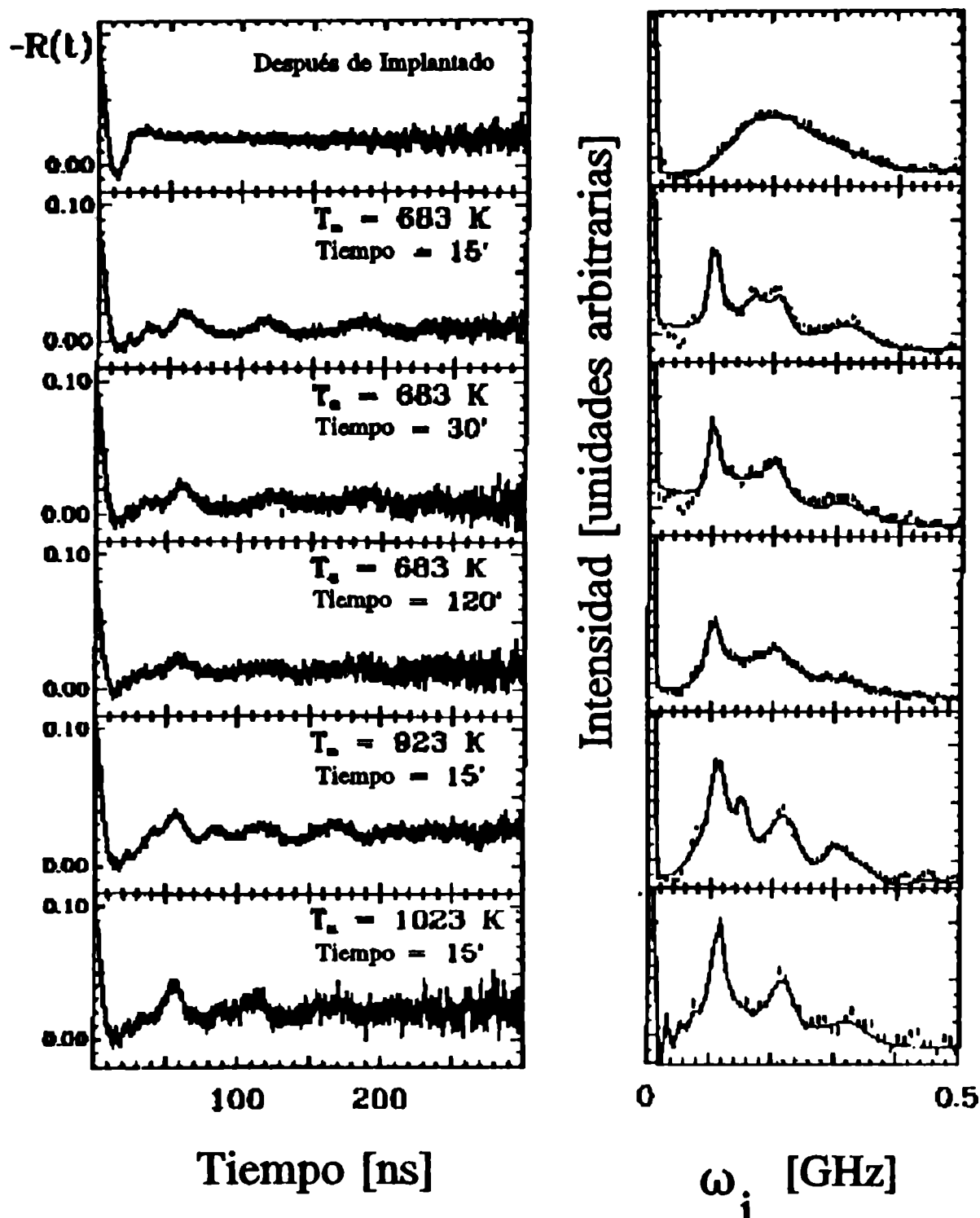


Fig.11 Espectros PAC y Fourier, medidos a RT, de películas delgadas de Sn-O implantadas con  $^{111}\text{In}$ , en función de los tratamientos térmicos en aire indicados.

justo entre los valores  $\omega_1$  de las fracciones  $f_3$  y  $f_4$ . Luego puede representar a sondas localizadas en SnO dañado. Por otro lado, este tipo de espectro PAC es característico de regiones desordenadas en un material. Los resultados CEMS apoyan esta interpretación: los parámetros hiperfinos CEMS (primer espectro en Fig.10) luego de la evaporación si bien corresponden a los estados  $2+$  y  $4+$  no se corresponden con los parámetros *crystalinos* de las matrices de SnO y SnO<sub>2</sub>. Más aún, el pequeño efecto relativo y el ensanchamiento de línea encontrado caracteriza *estados desordenados*, en acuerdo con medidas previas de Collins et al. (1979).

La identificación unívoca del SnO cristalino a partir de las fracciones  $f_3$  y  $f_4$  es más difícil. El único espectro CEMS que muestra los parámetros cristalinos del SnO es el segundo espectro de la figura 10, medido después de un tratamiento de 60 mn a 473 K. Además, hasta 773 K el estado  $2+$  puede ser identificado en las muestras. Es decir que este estado puede "sobrevivir" por lo menos a un calentamiento sucesivo de 240 mn, en pasos de  $100^\circ$ , hasta 773 K. El espectro PAC de 923 K posee un tratamiento acumulativo de 135 mn, por lo cual es razonable concluir que las dos fracciones  $f_3$  y  $f_4$ , que continúan presentes, representan sondas en sitios de catión en SnO.

La fracción  $f_3$  en la serie PAC está caracterizada por  $\nu_{Q3} = 171(10) \text{ MHz}$ ,  $\eta_3 = 0,6(1)$  y una ancha

Una segunda fracción  $f_2$  con una ancha distribución y centrada alrededor de  $\omega_1$  está presente en los espectros, observación habitual en óxidos originada en defectos lejanos al sitio de la sonda. En nuestra película delgada, debido a la preparación inicial de la misma y teniendo en cuenta que las distribuciones de las 4 fracciones presentes en los espectros PAC no bajan del 5%, más de un mecanismo pueden coexistir, como ser: a) la recuperación del desorden posicional local (estado "amorfo") presente en la muestra inicialmente y b) la transformación de fase del SnO al SnO<sub>2</sub>. A pesar de esto, supusimos en el análisis que la suma de  $f_1 + f_2$  representa la fase SnO<sub>2</sub>.

El espectro PAC tomado inmediatamente después de la implantación es muy diferente al resto. Este está dominado por una gran distribución centrada en  $\omega_1 = 180 \text{ MHz}$ ,



distribución de aprox. 25%. Esta fracción varía dramáticamente desde  $f_3 = 85\%$  a 11%. El valor del parámetro de asimetría está en contradicción con el GCE axialmente simétrico ( $\eta = 0$ ) predicho por el modelo de cargas puntuales para el único sitio de catión de coordinación NN=4 del SnO (ver Capítulo IV para la descripción de esta estructura cristalina). Además, el gran valor de  $\eta_3$  es difícil de extrapolar a cero debido a la gran distribución de esta interacción, siguiendo cálculos de Forker (1973). Esta fracción se inicia a partir de SnO dañado o desordenado inmediatamente después de la implantación, luego puede representar a sondas en una fase desordenada de SnO, aún después de algunos recocidos.

Sitio i	$\nu_{Qi}$ (MHz)	$\eta_i$	$\delta_i$ (%)	$\omega_{Qi}$	Comentarios
1	117(1)	0,18(2)	5(1)	114(1)	SnO <sub>2</sub>
2	86(3)	0,68(8)	21(3)	114(1)	SnO <sub>2</sub> distorsionado
3	170(10)	0,6(1)	25(3)	215(3)	Fase de SnO desordenada o dañada
4	160(10)	0	18-4	150(3)	

Tabla I: Parámetros PAC correspondientes a las fracciones observadas en el sistema Sn-O. Los conjuntos de valores para cada sitio son el promedio de los valores ajustados sobre los espectros tomados a lo largo de la serie de medidas.

Alrededor del 10% de las sondas,  $f_4$ , ven un GCE axialmente simétrico ( $\eta_4=0$ ) y una frecuencia cuadrupolar  $\nu_{Q4}=160-170$  MHz, con una distribución variable entre 18 y 4%. La constancia del parámetro de asimetría y la variación de  $\nu_Q$  pueden ser explicadas en el marco de un modelo vinculado a la transformación de fase SnO  $\rightarrow$  SnO<sub>2</sub>: el ión Sn<sup>2+</sup> ubicado en el vértice del tetraedro formado por los 4 primeros vecinos oxígeno se mueve a lo largo del eje de la pirámide hasta alcanzar su base, para luego adoptar la coordinación octaédrica del SnO<sub>2</sub>. A pesar que las fracciones  $f_3$  y  $f_4$  parecen estar relacionadas con la fase SnO, no es posible correlacionar unívocamente a una de ellas con sitios no perturbados de catión en SnO.

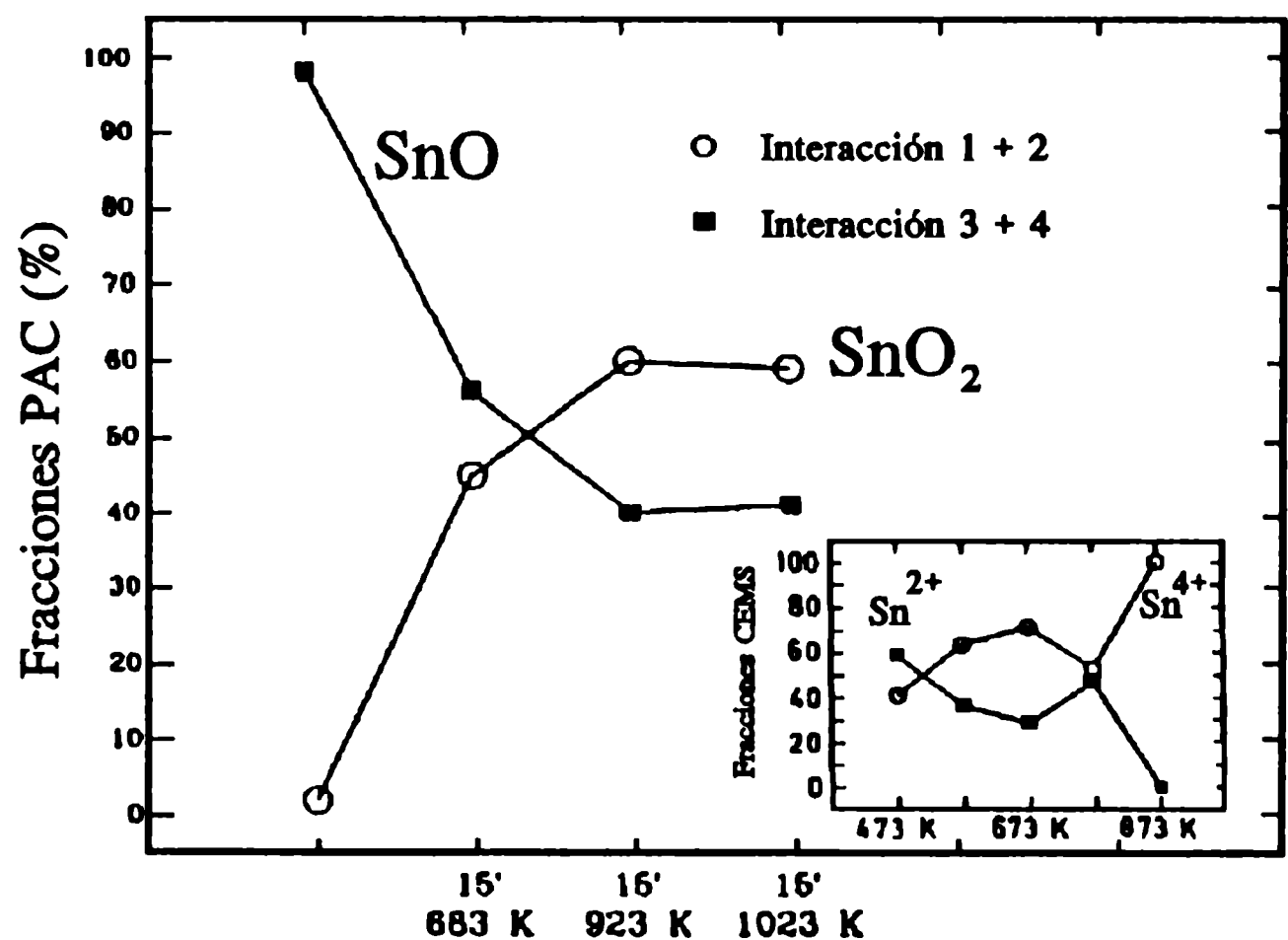


Fig.12 Comparación de la evolución de las fracciones PAC  $f_1+f_2$  y  $f_3+f_4$  con las fracciones CEMS de los estados 2+ y 4+.

Para ilustrar la evolución de la composición de la película delgada en función de los tratamientos térmicos, se grafican en la figura 12 la suma de fracciones  $f_1+f_2$  ( $\text{Sn}^{4+}$ ) y  $f_3+f_4$  ( $\text{Sn}^{2+}$ ). El dibujo insertado en la figura muestra la evolución de las fracciones de los estados  $2+$  y  $4+$  en la serie de medidas CEMS. Estas fracciones fueron calculadas a partir de las áreas de los picos  $2+$  y  $4+$  de los espectros CEMS (Fig.10), utilizando las fracciones resonantes de ambos estados en las matrices cristalinas de SnO y SnO<sub>2</sub>. El mismo factor  $f^{4+} = 0.6$  se adoptó para el estado  $4+$  en los espectros de 573, 673 y 773 K (para el espectro del SnO<sub>2</sub> cristalino después de 873 K, esto es exacto). Existe un muy buen acuerdo general en el comportamiento de las fracciones PAC y CEMS, salvo en el punto en que el estado  $2+$  en la serie PAC perdura mientras que en la serie CEMS desaparece por encima de 773 K. Esto puede explicarse por la diferencia de tiempo de calentamiento acumulado entre ambas muestras. La muestra PAC no pudo continuar siendo tratada hasta la localización del 100% de las sondas en sitios perfectos de SnO<sub>2</sub> por razones de carácter técnico.

Como conclusión de este análisis podemos decir que la aplicación de estas dos técnicas independientes, PAC y CEMS, permitieron detectar y caracterizar la presencia de dos estados de oxidación del Sn coexistentes en películas delgadas preparadas bajo las presentes condiciones. Las fases inicialmente desordenadas de SnO y SnO<sub>2</sub> pueden ser transformadas en una única fase cristalina de SnO<sub>2</sub> transparente, bajo tratamientos térmicos adecuados. Los parámetros hiperfinos del <sup>111</sup>Cd en sitios de catión libres de defectos en SnO<sub>2</sub> pudieron ser determinados, en concordancia con los resultados de Wolf et al. (1986) y con la interacción a altas temperaturas de nuestros experimentos reportados en Desimoni et al. (1987), Bibiloni et al. (1988) y Moreno et al. (1989). A pesar que el sitio libre de defectos en SnO no pudo ser definitivamente caracterizado, nuestros resultados muestran una fracción de SnO cristalino desarrollándose en la muestra durante una pequeña ventana de condiciones de tratamientos térmicos. Quedan aún por desarrollarse en el futuro experimentos en muestras policristalinas de SnO puro con el propósito de determinar con mayor confiabilidad la interacción hiperfina del <sup>111</sup>Cd en este óxido.

## Referencias

- A.R. Arends, C. Hohenemser, F. Pleiter, H. de Waard, L. Chow y R.M. Suter, *Hyp. Int.* **8** (1980) 191.
- A. Bartos, W. Bolse, K.P. Lieb y M. Uhrmacher, *Phys. Lett. A* **130** (1988) 177.
- A. Bartos, K.P. Lieb, A.F. Pasquevich, M. Uhrmacher y la Colaboración ISOLDE, *Phys. Lett. A* **157** (1991) 513.
- A.G. Bibiloni, J. Desimoni, C.P. Massolo y M. Rentería, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 20.
- W. Bolse, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 1818.
- T. Butz y A. Lerf, *Phys. Lett. A* **97** (1983) 217.
- G.S. Collins, T. Kachnowski, N. Benczer Koller y M. Pasternak, *Phys. Rev. B* **19** (1979) 1369.

- J. Desimoni, A.G. Bibiloni, L.A. Mendoza Zélis, A.F. Pasquevich, F.H. Sánchez y A. López García, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 5739.
- J. Desimoni, A.G. Bibiloni, L.A. Mendoza Zélis, L.C. Damonte, F.H. Sánchez y A. López García, *Hyp. Int.* **34** (1987) 271.
- M. Forker, *Nucl. Instrum. Methods* **106** (1973) 121.
- P. Herzog, K. Kreitag, M. Reuschenbach y H. Walitzki, *Z. Phys. A* **294** (1980) 13.
- J.A. Martínez, A.M. Rodríguez, M.C. Caracoche, R.C. Mercader y A. López García, *Hyp. Int.* **11** (1981) 261.
- C.P. Massolo, M. Rentería, J. Desimoni y A.G. Bibiloni, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 4743.
- M.S. Moreno, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, J. Desimoni y M. Rentería, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2546.
- M.S. Moreno, J. Desimoni, F.G. Requejo, M. Rentería, A.G. Bibiloni y K. Freitag, *Hyp. Int.* **62** (1990) 353.
- M.S. Moreno, J. Desimoni, A.G. Bibiloni, M. Rentería y C.P. Massolo, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10086.
- A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, F.H. Sánchez y A. López García, *Phys. Lett. A* **82** (1981) 34.
- M. Renn, *Comunicación Privada* (1986).
- M. Rentería, programa DREI92, adaptación del programa DREI para 4 detectores escrito por A.F. Pasquevich (1990).
- M. Rentería, D. Wiarda, A.G. Bibiloni y K.P. Lieb, *Hyp. Int.* **60** (1990b) 679.
- M. Rentería, A.G. Bibiloni, M.S. Moreno, J. Desimoni, R.C. Mercader, A. Bartos, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 3625.
- J. Runco, M. Rentería, *Informe Curso de Doctorado "Aplicación de Técnicas Experimentales de la Física Nuclear"*, 1990.
- H. Schröder, W. Bolse, M. Uhrmacher, P. Wodniecki y K.P. Lieb, *Z. Phys. B* **65** (1986) 193.
- W. Segeth, *Tesis Doctoral*, Rijksuniversiteit Groningen, Países Bajos, 1987.
- J. Shitu, M. Rentería, C.P. Massolo, A.G. Bibiloni y J. Desimoni, *Int. J. of Mod. Phys. B* **6** (1992) 2345.
- M. Uhrmacher, K. Pampus, F.J. Bergmeister, D. Purschke y K.P. Lieb, *Nucl. Instrum. Methods B* **9** (1985) 234.
- H. Wolf, S. Deubler, D. Forkel, H. Foettinger, M. Iwatschenko Borho, M. Meyer, M. Renn y W. Witthuhn, *Mat. Sci. Forum* **10-12** (1986) 863.



## CAPITULO IV. Oxidos Binarios

### 4.1 Características Generales de los Oxidos Binarios.

Por óxidos binarios entendemos a los compuestos contituídos por oxígeno y un único elemento de la Tabla Periódica. Todos los elementos detallados en la figura 1 forman al menos un óxido binario. Es realmente numeroso el grupo de los óxidos existentes en la naturaleza, pero el de los óxidos binarios es mucho más reducido. Los óxidos binarios cuya estructura cristalina es conocida y ha sido determinada experimentalmente, representa un grupo de aproximadamente 160 compuestos, siendo las estequiometrías más comunes:  $R_2O$ ,  $RO$ ,  $R_3O_4$ ,  $R_2O_3$ ,  $RO_2$ ,  $R_2O_5$  y  $RO_3$ , donde R representa al catión en la red y O al ión oxígeno (anión). Designaremos indistintamente con la sigla NN (nearest neighbor) tanto a los primeros vecinos oxígeno del catión en la red cristalina como a su número de coordinación. Como en nuestros experimentos las sondas PAC reemplazan a los cationes en la red, estudiaremos la coordinación del catión, ya que es el gradiente de campo eléctrico en esa posición el medido por PAC. El número de coordinación del catión puede ser 2, 4, 6, 7 u 8. La geometría de estas coordinaciones en las distintas estructuras se describirá en la sección IV.2.

Afortunadamente, no es el número de integrantes de un grupo lo relevante para el estudio de las propiedades físicas de un material. En efecto, dentro de la materia condensada, los innumerables compuestos existentes pueden ser agrupados, desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas, en sólo tres (o cuatro) tipos de compuestos: los metales (y semi-metales), los semiconductores y los aisladores, los cuales exhiben prácticamente todos los tipos de conducción eléctrica conocidas. Sólo faltaría agregar, bajos ciertas condiciones de temperatura, a los superconductores normales y a los de alta temperatura, siendo los óxidos binarios constituyentes elementales de éstos últimos.

Dentro del grupo de los óxidos binarios, coexisten compuestos con comportamiento tipo aislador, semiconductor y metálico. Pero como veremos, todos los óxidos binarios son esencialmente aisladores bajo condiciones normales de temperatura y presión. Esto es importante, en el presente estudio, por dos razones: en primer término, el conocimiento de los GCE en un grupo importante de compuestos típicos del comportamiento aislador contribuye al conocimiento de uno de los tres grupos mencionados en que dividimos habitualmente la materia condensada; en segundo lugar, las características de conducción presentes en ellos, que describiremos brevemente a continuación, facilita la modelización del comportamiento del GCE que estudiaremos en esta sistemática y a la vez generaliza el modelo a compuestos donde coexisten más de un tipo de conducción eléctrica.

No existe una revisión acabada de características comunes de óxidos binarios desde el punto de vista de la conducción eléctrica y de los modelos de distribución de cargas electrónicas en la red cristalina, probablemente por la diversidad de comportamientos que hemos mencionado. El mayor énfasis se ha puesto tal vez en los óxidos metálicos, óxidos de tierras raras y en particular en los óxidos de los metales de

### Tabla Periódica de Elementos que forman Oxidos Binarios

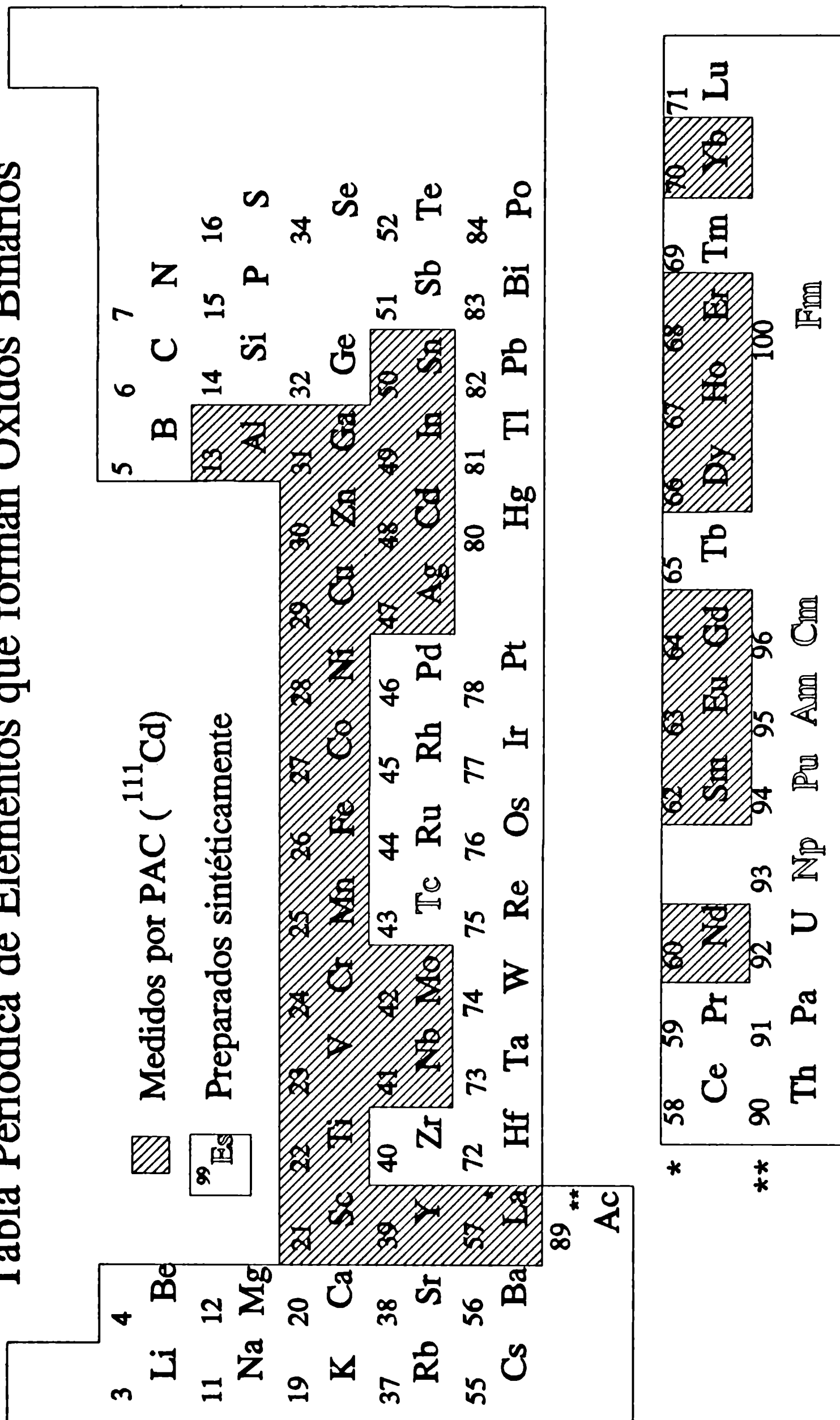


Fig.1 Elementos de la Tabla Periódica que forman óxidos binarios. Los sombreados poseen al menos un óxido medido por PAC con la sonda <sup>111</sup>Cd.

transición (sobre todo los de la primera serie, de configuración electrónica  $3d^n$ ). A pesar que se conoce el comportamiento eléctrico de muchos óxidos, no todos han sido investigados con suficiente detalle. Esto deriva de la dificultad de preparar monocristales de estas sustancias, presentando las medidas de conductividad en muestras policristalinas resultados discordantes a las medidas en monocristales, por estar influidas por efectos interfaciales de los microcristales que las conforman.

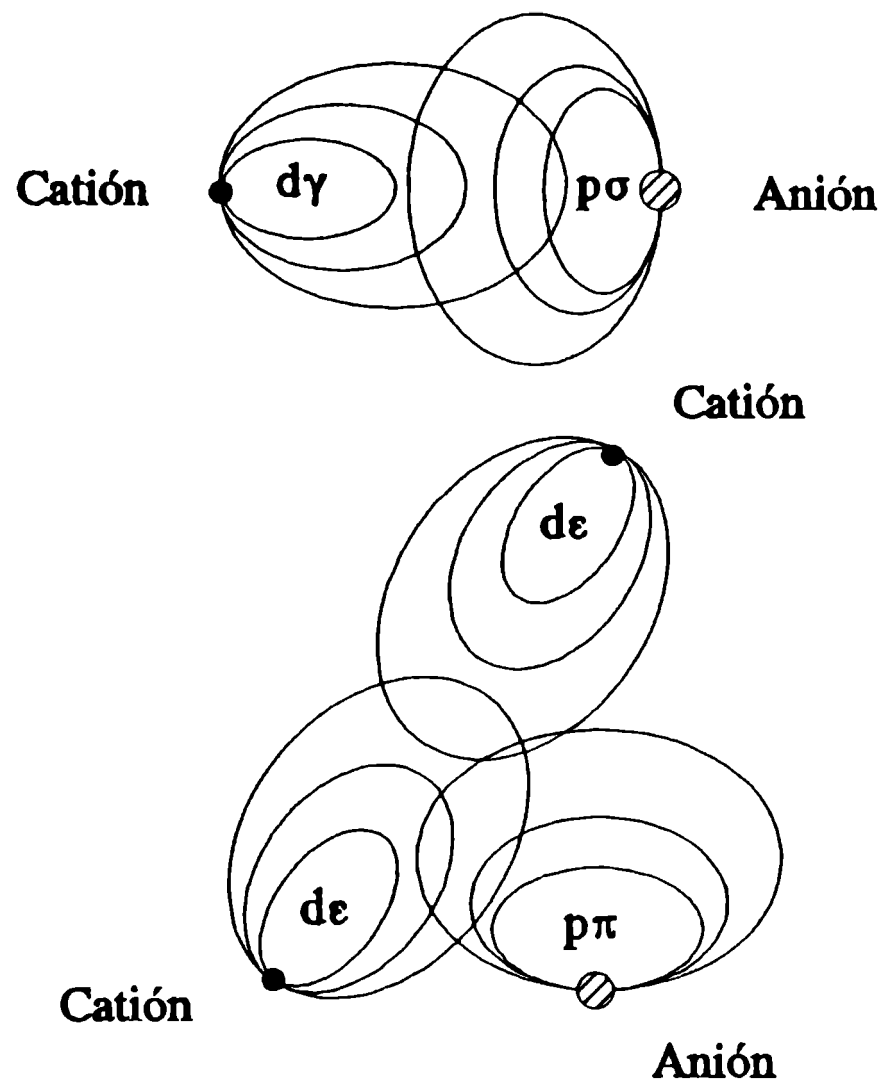


Fig.2 Overlaps de orbitales  $d$  y  $p$  catión-catión y catión-anión (recreado de Hannay, 1963).

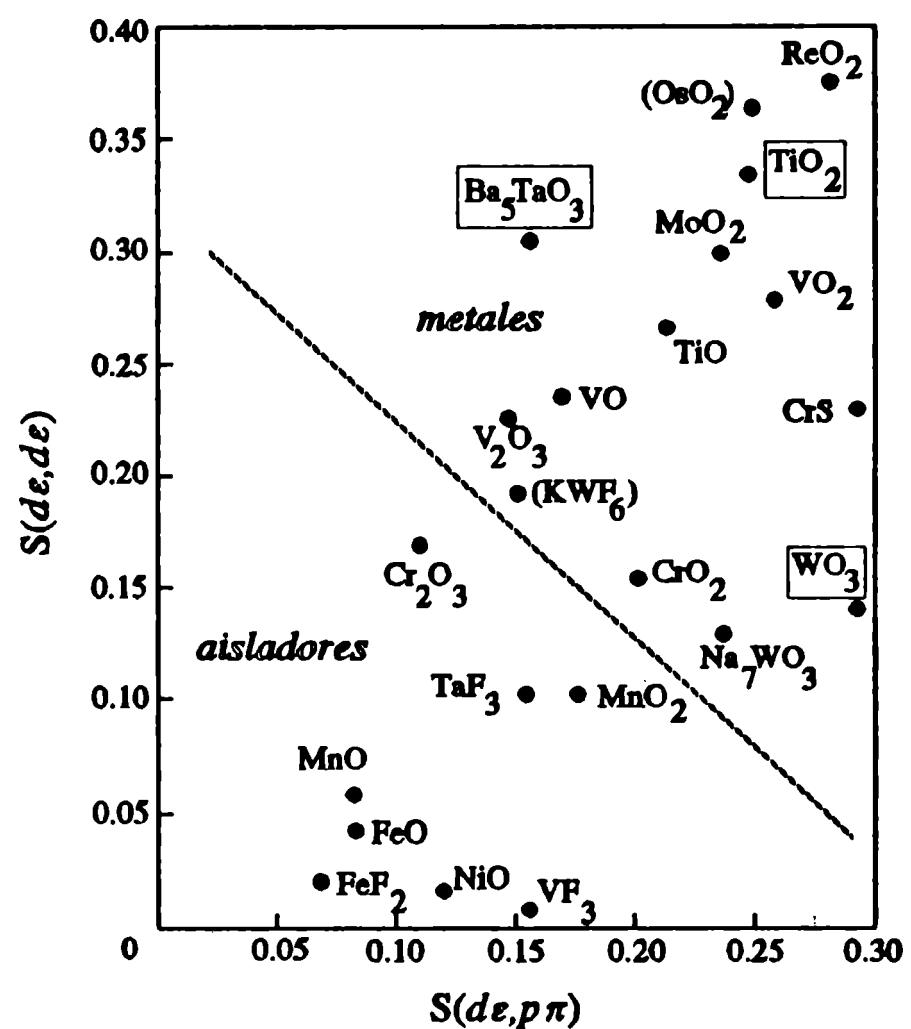


Fig.3 Resultados de los solapamientos catión-anión y catión-catión (recreado de Hannay, 1963).

La gran mayoría de los óxidos binarios son aisladores, presentando como característica predominante una movilidad de portadores  $\mu$  muy baja (Hannay, 1963). La conducción en estos compuestos ha sido interpretado como un mecanismo de conducción por "hopping" (saltos), donde los portadores se localizan en un catión particular, con una energía de activación requerida para transportar al portador de un catión al contiguo. En un mecanismo de esta naturaleza la movilidad  $\mu$  se incrementa con la temperatura  $T$ , mientras que en una banda normal (como puede ser en un metal o un semiconductor normal)  $\mu$  decrece con  $T$  debido al aumento del scattering de la red. Las movilidades en los aisladores de este tipo son menores que  $10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Algunos óxidos presentan un comportamiento metálico, con movilidades que van entre  $10^2$  y  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Entre los óxidos de nuestra sistemática sólo el  $\text{V}_2\text{O}_3$  presenta un comportamiento metálico a temperatura ambiente (RT) (ver Fig.3 y Tabla I). Es interesante comparar estos rangos con los presentes en los compuestos más covalentes entre metales de transición:  $\mu$  puede variar entre 100 y  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

En los óxidos binarios  $3d$  (o  $4$  y  $5d$ ) estos rangos tan variables dependen de la capacidad de

formación de una banda de energía a partir de las funciones de onda  $d$ . Los niveles electrónicos más bajos están siempre llenos pero los niveles  $d$  pueden estar vacíos o parcialmente llenos, existiendo así la posibilidad de conducción. Si forman una banda y están vacíos, su conducta será como la de un semiconductor como Ge o Si. Si la banda está parcialmente llena, el carácter será metálico. Si no pueden formar una banda pero los niveles están parcialmente ocupados, es de esperar un mecanismo tipo "hopping" y el material será clasificado apropiadamente como aislador. Experimentalmente las 3 situaciones se han confirmado en muchos de estos materiales. En general los elementos del fin de la serie (hacia la derecha de la tabla periódica) presentan un carácter aislador mientras que los del inicio de la serie, como Ti y V, presentan carácter metálico. Estas propiedades extraídas del comportamiento electrónico se corroboran con resultados de espectros de absorción en estos compuestos. En ellos se observa que las líneas de absorción comienzan a ensancharse y solaparse al ir hacia el inicio de la serie (Ti, Cr), lo cual en la teoría del campo cristalino se interpreta como una mezcla de los niveles que los electrones  $d$  del catión adoptan frente al campo de los ligandos oxígeno primeros vecinos (estos niveles u orbitales se designan habitualmente como  $d\epsilon$  y  $d\gamma$  según se dirijan hacia otro catión o un ligando, respectivamente). Evidentemente esta teoría no basta para describir todos los casos de formación de bandas. Un tratamiento semi-cuantitativo basado en los "overlap" (integrales de recubrimiento) de los orbitales que se muestran en la figura 2: 1)  $d\gamma$  del catión y  $p\sigma$  del anión oxígeno 2)  $d\epsilon$  de cationes vecinos y 3)  $d\epsilon$  del catión y  $p\pi$  del ión oxígeno, sirvió para demostrar la validez general de los conceptos antes mencionados. En la figura 3 se grafican los valores de las integrales  $d\epsilon-d\epsilon$  y  $d\epsilon-p\pi$  para algunos óxidos binarios (también se incluyen algunos sulfuros y haluros). Los compuestos marcados con un rectángulo no han sido estudiados desde el punto de vista de su comportamiento eléctrico. Algunos óxidos como  $TiO_2$  y  $WO_3$  que son realmente aisladores aparecen del lado metálico. Esto no es contradictorio ya que hay clara evidencia que presentan formación de bandas de energía pero que no poseen electrones  $d$  remanentes en el catión.

Los "gaps" de energía prohibida entre las bandas son tan grandes en los óxidos, que los compuestos que no son directamente aisladores son semiconductores sólo "por defecto". Entre los casos más estudiados figuran el  $Cu_2O$  (semiconductor de tipo  $p$  por exceso de oxígeno), el  $ZnO$  (de tipo  $n$  por exceso de Zn que produce vacancias de oxígeno) y el  $TiO_2$  (de tipo  $n$ , por exceso de Ti mediante reducción). El  $Fe_3O_4$  presenta una conducción por "hopping" del electrón sobrante del sitio  $Fe^{2+}$  al sitio  $Fe^{3+}$  pudiéndose mover por el cristal. Otro tipo de semiconductores son los denominados de "valencia controlada", como es el caso del NiO.

Entre otras características de los óxidos binarios podemos destacar el amplio rango de temperaturas de sus puntos de fusión: desde los compuestos iónicos ( $2800^\circ C$  para el  $HfO_2$ ) hasta los más volátiles ( $25^\circ C$  para el  $RuO_4$ ). Los colores de los óxidos metálicos varían a lo largo de todo el espectro cromático al igual que las propiedades eléctricas mencionadas. Con respecto a las estructuras éstos incluyen los cuatro tipos principales de complejos: moleculares, cadenas, laminares y arreglos tridimensionales, aunque las tres primeras forman un grupo reducido frente al último. La mayoría de estos óxidos presentan estructuras esencialmente iónicas con altos números de coordinación de catión (6 u 8). Los radios iónicos de los



cationes de los óxidos medidos por PAC son más pequeños que el radio iónico del  $O^{2-}$ . Por esta razón presentan un empaquetamiento cerrado o aproximadamente cerrado, con los cationes usualmente en los huecos octaédricos. Otra característica general de los óxidos es que un elemento puede presentar series de óxidos del tipo  $M_nO_{2n-1}$  o  $M_nO_{3n-1}$  con  $n$  variable y con estructuras relacionadas con los óxidos más simples  $MO_2$  y  $MO_3$ .

Tipo de Fórmula y N° de Coordinación de R y O	Nombre de la Estructura	Oxidos
$RO_3$ 6:(3,2,1)	Láminar tipo $ReO_3$	$MoO_3$
$RO_2$ 6:3	Rutilo	$TiO_2, NbO_2, SnO_2$
$R_2O_3$ 6:4	Corundum	$Al_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3,$ $Rh_2O_3$
	(distorsionada)	$m-V_2O_3$
	C- $M_2O_3$ (bixbyita)	$Sc_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, Y_2O_3, In_2O_3, Sm_2O_3,$ $Eu_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3$
7:4	A- $M_2O_3$ (óxidos 4f)	$La_2O_3, Nd_2O_3$
$R_2O_3$ 6 4	$\beta$ -Gallia	$\beta$ - $Ga_2O_3$
$R_3O_4$ 6 4	Espinela	$Co_3O_4$
	(distorsionada)	$Mn_3O_4$
RO 6:6 4:4 4:4 4:4 4:4 2:4	NaCl (rock salt)	$NiO, CdO$
	PbO	$SnO$
	Zincita	$ZnO$
	Tenorita	$CuO$
		$AgO$
$R_2O$ 2:4	Cuprita	$Cu_2O, Ag_2O$

Tabla I. Óxidos medidos por PAC con la sonda  $^{111}Cd$ , agrupados por estructuras cristalinas. En aquellas que presentan dos sitios no equivalentes de catión se han indicado ambas coordinaciones.

En la figura 1, indicamos aquellos elementos cuyos óxidos han sido medidos por la técnica PAC con la sonda  $^{111}Cd$ . Puede apreciarse que esta sistemática cubre un amplio espectro del total de elementos de la

tabla periódica que forman óxidos binarios. Desde el punto de vista estadístico, el conjunto es aún más amplio, ya que cada elemento posee más de un óxido binario que ha sido medido experimentalmente y muchos de ellos poseen más de un sitio inequivalente. En la Tabla I se indica la totalidad de los óxidos que integran esta sistemática, agrupados de acuerdo con las estructuras cristalinas que los caracterizan. En ella también se indica el número de coordinación del catión, seguida por la del ión oxígeno. En la sección IV.2 se describirán estas estructuras en detalle, agrupándolas según un criterio que difiere del cristalográfico, pero que resulta más adecuado para nuestro estudio PAC.

#### 4.2 Estructuras Cristalinas de los Oxidos Binarios y Entornos de Primeros Vecinos Oxígeno en Sitios de Catión No Equivalentes.

En esta sección serán descritas las estructuras cristalinas de los óxidos binarios medidos por PAC con la sonda  $^{111}\text{Cd}$ . Estos compuestos serán agrupados de manera no ortodoxa en "*grupos cristalinos*", de manera de englobar en un mismo grupo a óxidos que posean *entornos de oxígenos primeros vecinos con geometrías similares entre sí*. Las razones de esta clasificación, aclaradas en los Capítulos I y VII (ver también Introducción), es la correlación entre estas simetrías y la "impresión digital" hiperfina que las caracteriza en un experimento PAC. Claro está que compuestos con la misma estructura cristalina pertenecerán al mismo grupo. En los casos en que exista más de un sitio equivalente en un óxido, un mismo compuesto podrá estar descrito en más de un "*grupo cristalino*". Los dos sitios inequivalentes del grupo "Bixbyita" están englobados bajo el mismo grupo a pesar de sus diferencias geométricas remarcables.

##### GRUPO "A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"

Este grupo está tipificado por el sesquióxido A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un sólo sitio de catión (Sitio "A") con coordinación NN=7 y distancias catión-oxígeno relativamente grandes, esquematizado en la figura 4 mediante un modelo de esferas y bastones. En todos los dibujos de este capítulo, las esferas rayadas representan los átomos de oxígeno y las negras a los cationes en cada estructura. El óxido A-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> completa la lista de óxidos medidos por PAC dentro de este grupo. Este entorno "NN" de primeros vecinos puede ser visto como dos sub-grupos de 3 átomos oxígeno cada uno, dispuestos en dos planos paralelos al plano a-b, por encima y debajo del catión, más un séptimo átomo ubicado en el "túnel" dejado por éstos por encima del catión (La,Nd)<sup>3+</sup>.

La celda unidad es hexagonal con 1 sólo molécula (5 átomos) y el grupo espacial es  $D_{3d}^3(C\bar{3}m)$  con los átomos en las posiciones (Wyckoff, 1964, p.1):



$O(1)^2: (1a) (0\ 0\ 0)$  y  $O(2)^2: \pm(1/2\ 2/3\ v)$

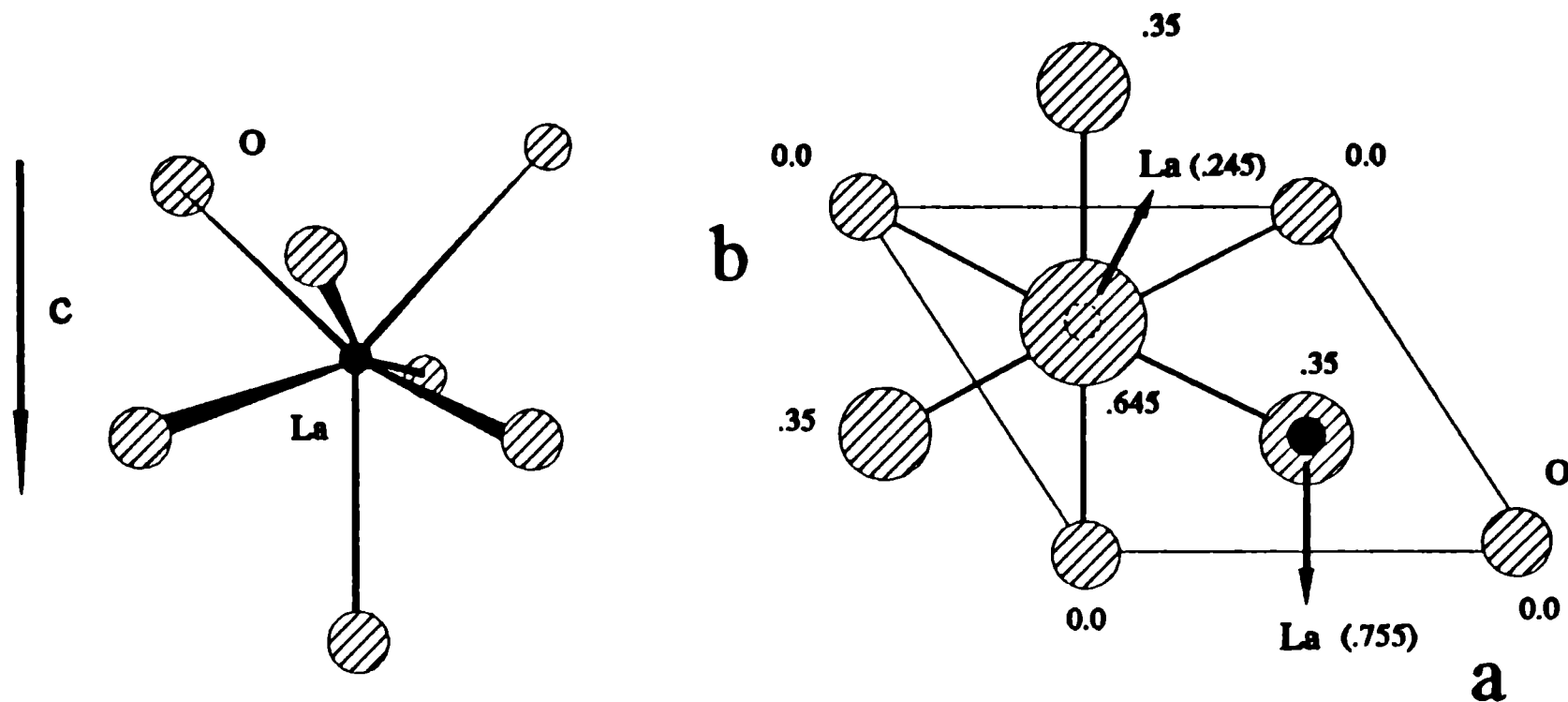


Fig.4 Proyección de la celda de  $A-La_2O_3$  en el plano  $a-b$  y esquema de la coordinación  $NN=7$  del catión.

La proyección de esta celda en el plano  $a-b$  se muestra también en la figura 4. Las proyecciones de átomos ubicados en distintas alturas se representan con esferas de diferentes radios, las más grandes correspondientes a posiciones superiores a las más pequeñas.

**A- $La_2O_3$ :** Los parámetros de red son  $a=b=3,9373\text{ \AA}$ ,  $c=6,1299\text{ \AA}$  y los ángulos  $\alpha=\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$ . Los parámetros  $u=0,245(5)$  (determinado por difracción de neutrones) y  $v=0,645(5)$  (Wyckoff, 1964, p.1).

**A- $Nd_2O_3$ :**  $a=b=3,831\text{ \AA}$ ,  $c=5,991\text{ \AA}$  ( $26^\circ C$ );  $\alpha=\beta=90^\circ$  y  $\gamma=120^\circ$  (Wyckoff, 1964, p.2). Los parámetros son tomados iguales a los del  $A-La_2O_3$  por falta de datos en la literatura. Esta aproximación se verá que es razonable ante la gran similitud de los resultados PAC en ambos óxidos.

Otros óxidos binarios no medidos por PAC completan este grupo:  $Ac_2O_3$ ,  $\beta-Am_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$  y  $Pu_2O_3$ .

### GRUPO "CORUNDUM"

Este grupo tipificado por el  $Cr_2O_3$  recibe el nombre del  $\alpha-Al_2O_3$  (*corundum*). Posee un solo sitio equivalente con  $NN=6$ , similar al descrito en el grupo anterior, sólo que sin el séptimo átomo. Esta coordinación, axialmente simétrica alrededor del eje  $C$ , se muestra en la proyección parcial de la celda sobre el plano  $a-b$  y en la esquematización de la coordinación del metal  $M^{3+}$  en la figura 5.

La celda es hexagonal ( $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$  y  $a=b \neq c$ ) con 6 moléculas (30 átomos), grupo

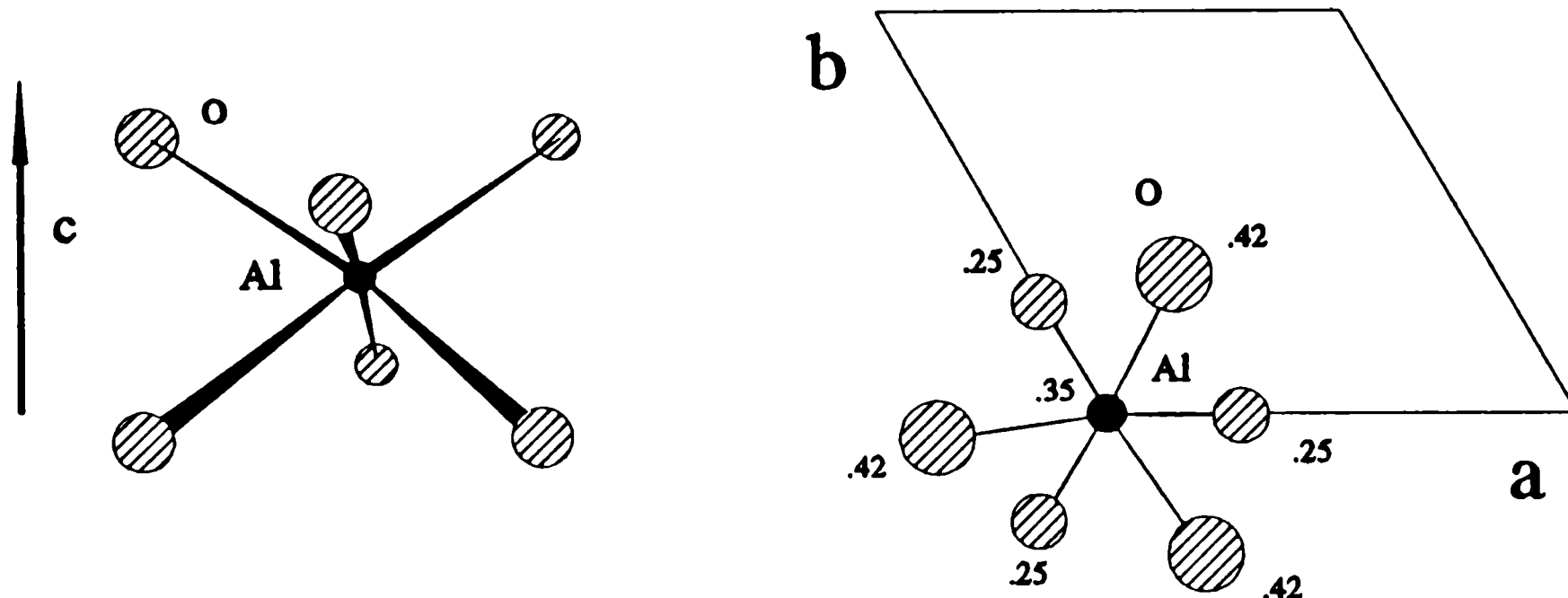


Fig.5 Proyección de la celda corundum en el plano a-b (der.) y esquema de la coordinación NN=6 del catión (izq.).

espacial  $D_{3d}^6(R\bar{3}c)$  y posiciones especiales<sup>a</sup>:

$Cr^{3+}$ : (12c)  $\pm(0\ 0\ u' ; 0\ 0\ u'+1/2)$  ; rh

$O^{2-}$ : (18e)  $\pm(v\ 0\ 1/4 ; 0\ v\ 1/4 ; -v\ -v\ 1/4)$  ; rh

Los parámetros cristalográficos de este grupo se detallan en la Tabla I:

Oxido	a=b [Å]	c [Å]	u'	v	Ref.
$\alpha-Al_2O_3$	4.75999 <sub>3</sub>	12.99481 <sub>7</sub>	0.35219 <sub>1</sub>	0.30633 <sub>5</sub>	Izumi 87
$V_2O_3$	4.9515 <sub>3</sub>	14.003 <sub>1</sub>	0.34629 <sub>1</sub>	0.31180 <sub>7</sub>	Vincent 80
$Cr_2O_3$	4.954	13.584	0.3475	0.306	Wyckoff 64
$\alpha-Fe_2O_3$	5.035	13.72	0.355	0.300	Wyckoff 64
$\alpha-Ga_2O_3$	4.9793	13.429	0.355 <sup>b</sup>	0.300 <sup>b</sup>	Wyckoff 64
$\alpha-Rh_2O_3$	5.127 <sub>1</sub>	13.853 <sub>4</sub>	0.348 <sub>1</sub>	0.295 <sub>10</sub>	Coey 70

Tabla I: Parámetros cristalográficos de los óxidos con estructura corundum.

<sup>a</sup>Las siglas en las posiciones atómicas especiales en cada grupo significan que se deben repetir las coordenadas alrededor de los vectores indicados en unidades de red.

rh (rhombohedral): sumar (1/3 2/3 2/3) y (2/3 1/3 1/3).

B.C. (body centered cubic): sumar (1/2 1/2 1/2).

F.C. (face centered cubic): sumar (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2) y (0 1/2 1/2).

<sup>b</sup>Parámetros tomados iguales a los reportados por Wyckoff para el  $\alpha-Fe_2O_3$ .

**m-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** En este grupo incluimos la fase monoclnica de baja temperatura m-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la cual los octaedros formados por los oxgenos alrededor del átomo de vanadio se ven distorsionados por el cambio de forma de la celda unidad. La transición de la estructura hexagonal a la monoclnica ocurre a T=155 K. Posee también un único sitio equivalente con NN=6, muy similar a la coordinación presente en la estructura corundum, como se aprecia en la proyección sobre el plano a-c de la celda monoclnica en la figura 6.

La celda monoclnica posee 4 moléculas y corresponde al grupo espacial *I2/a* con las posiciones (Dernier y Marezio, 1970):

V<sup>3+</sup>: (8f) ±(x y z ; 1/2-x y -z) ; B.C.

$$x=0,3463(1)$$

$$y=0,0001(3)$$

$$z=0,3074(1)$$

O<sup>2-</sup>: (8f) ±(x y z ; 1/2-x y -z) ; B.C.

$$x=0,4058(5)$$

$$y=0,8439(6)$$

$$z=0,6556(5)$$

O<sup>2-</sup>: (4e) ±(x y z) ; B.C.

$$x=0,25$$

$$y=0,312(1)$$

$$z=0,5$$

Los parámetros de red, a=7,255(3) Å, b=5,002(2) Å y c=5,548(2) Å, y los ángulos α=γ=90° y β=96,75(2)° permanecen constantes entre 77 K y 160 K (McWhan y Remeika, 1970).

### GRUPO "BIXBYITA"

El grupo bixbyita es el grupo de los sesquióxidos tipificados por el mineral *bixbyita* C-(Fe,Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ("C" de fase cúbica). El óxido más conocido en el ámbito de la técnica PAC es el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por ser el primero en haber sido medido con la sonda <sup>111</sup>Cd. Estas estructuras se caracterizan por sus dos sitios inequivalentes, llamados "Sitio C" y "Sitio D". Ambos poseen una coordinación NN=6 y sus abundancias en la red perfecta

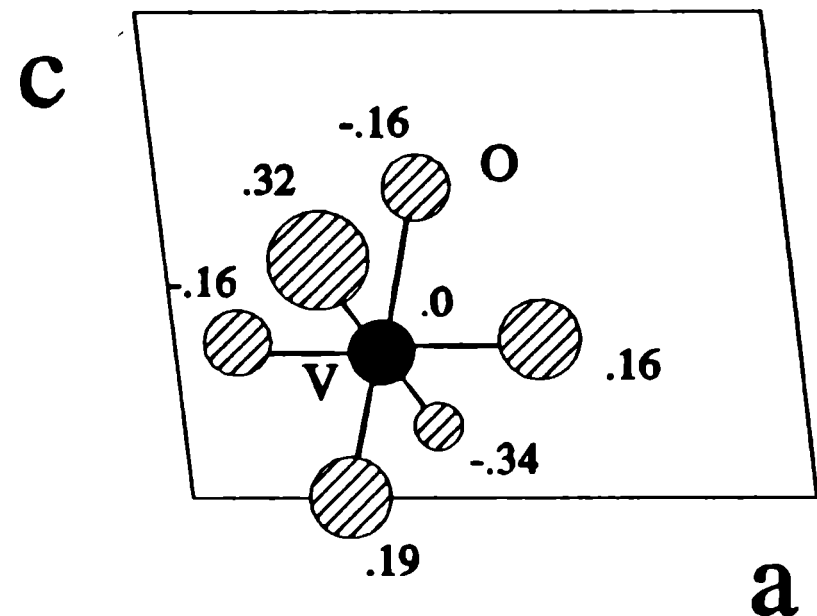


Fig.6 Proyección de la celda monoclnica del m-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre el plano a-c.

están en una relación 3:1 respectivamente. El sitio D es axialmente simétrico y puede ser visto como 6 oxígenos ocupando los vértices de un cubo deformado, dejando libres 2 vértices sobre una misma diagonal del cubo.

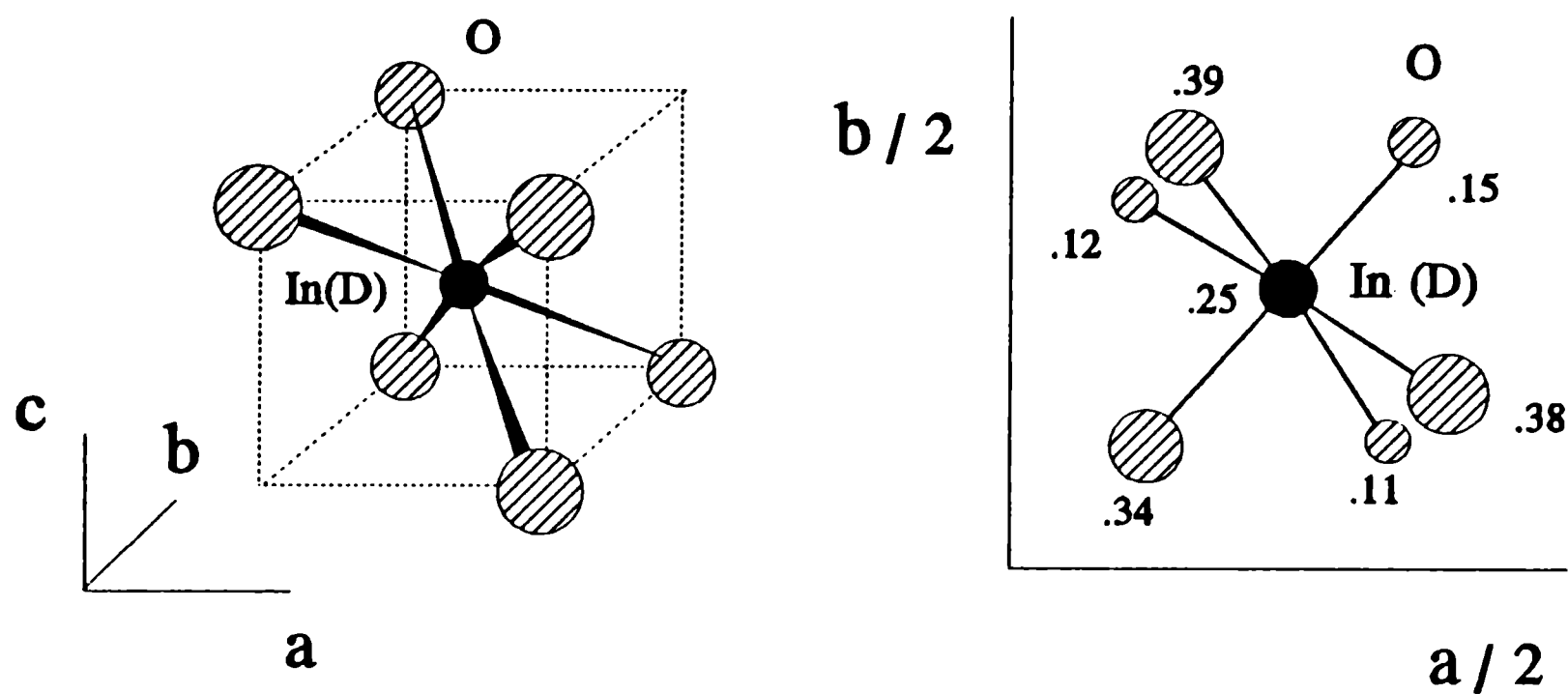


Fig.7 Coordinación  $NN=6$  del catión en el sitio D de la estructura bixbyita del  $In_2O_3$  (izq.) y proyección de la misma sobre el plano a-b (der.).

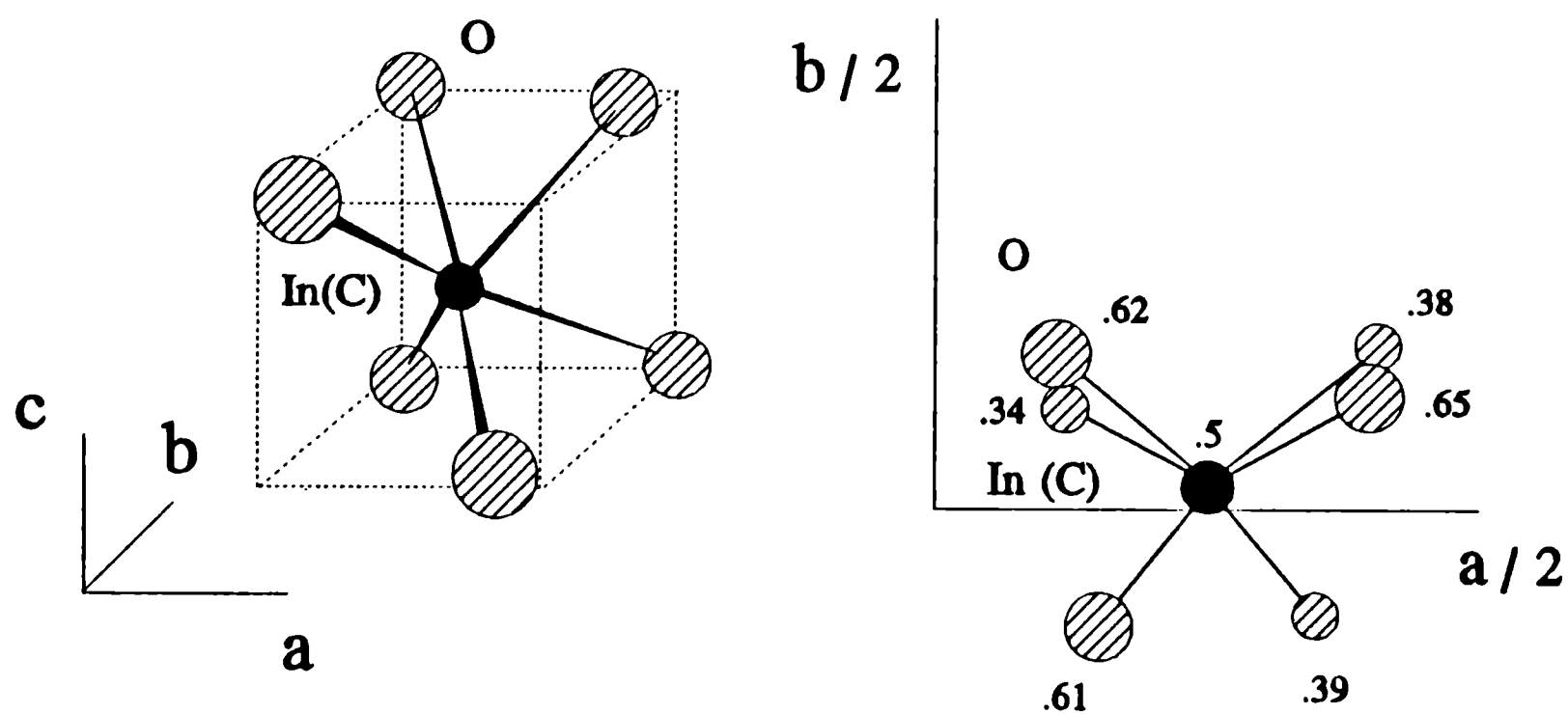


Fig.8 Coordinación  $NN=6$  del catión en el sitio C en la estructura bixbyita del  $In_2O_3$  (izq.) y proyección de la misma sobre el plano a-b (der.).

El sitio C presenta una coordinación de oxígenos primeros vecinos más irregular, pero puede imaginarse igual a la anterior pero dejando vacantes dos vértices sobre una diagonal de la cara del cubo. Ambos sitios se representan en las figuras 7 y 8 junto con las proyecciones parciales de la celda en el plano a-b.

La celda unidad es cúbica ( $a=b=c$  ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ), grupo espacial  $T_h^7(Ia\bar{3})$ , posee 16 moléculas

(80 átomos) y en las posiciones:

[Fe, Mn]<sup>3+</sup>(D): (8a) (1/4 1/4 1/4 ; 1/4 3/4 3/4 ; 3/4 1/4 3/4 ; 3/4 3/4 1/4) ; B.C.

[Fe, Mn]<sup>3+</sup>(C): (24d) ±(u 0 1/4 ; 1/4 u 0 ; 0 1/4 u ; -u 1/2 1/4 ; 1/4 -u 1/2 ; 1/2 1/4 -u) ; B.C.

O<sup>2-</sup>: (48e) ±(x y z ; x -y 1/2-z ; 1/2-x y -z ; -x 1/2-y z ; z x y ; 1/2-z x -y ; -z 1/2-x y ; z -x 1/2-y ; y z x ; -y 1/2-z x ; y -z 1/2-x ; 1/2-y z -x) ; B.C.

En la Tabla II se detallan el parámetro de red *a* y los parámetros (*u*) y (*x,y,z*) para todos los óxidos del grupo bixbyita.

Oxido	<i>a</i> [Å]	- <i>u</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Ref.
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,845	0,03546	0,39137	0,15477	0,38137	Wyckoff 64 Norrestam 68
[Fe,Mn] <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,414	0,0351	0,3791	0,1665	0,3971	Geller 71
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,6026 <sub>3</sub>	0,0326 <sub>2</sub>	0,3911 <sub>2</sub>	0,1519 <sub>2</sub>	0,3806 <sub>3</sub>	Scott 81 Bonnet 75
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,117 <sub>1</sub>	0,0332 <sub>1</sub>	0,3905 <sub>13</sub>	0,1529 <sub>11</sub>	0,3832 <sub>13</sub>	Marezio 66
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,937	0,0329	0,3899	0,1518	0,3807	Wyckoff 64
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,866	0,0330 <sup>a</sup>	0,3900 <sup>a</sup>	0,1519 <sup>a</sup>	0,3807 <sup>a</sup>	Wyckoff 64 Gashurov 70
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,813	0,0332	0,3902	0,1522	0,3807	Wyckoff 64
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,667	0,028	0,387	0,148	0,378	Wyckoff 64 Hase 63
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,607	0,0270	0,388	0,152	0,382	Wyckoff 64 Fert 62
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,547	0,0330	0,394	0,149	0,380	Wyckoff 64
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4322 <sub>5</sub>	0,03253 <sub>4</sub>	0,3910 <sub>6</sub>	0,1523 <sub>6</sub>	0,3807 <sub>6</sub>	Saiko 85

Tabla II: Parámetros cristalográficos de los óxidos con estructura bixbyita. En las referencias, la primera cita corresponde al parámetro "a" y la segunda a los parámetros "u" y "xyz". En el caso de una única cita, los datos provienen de la misma referencia.

<sup>a</sup>Resultados teóricos obtenidos a partir de la minimización de energías de red.

## GRUPO "RUTILO"

Dentro de este grupo englobaremos a los óxidos (o sitios de un óxido) que presentan una coordinación octaédrica, algunos perfecta, otros deformada, todos con coordinación NN=6. El nombre proviene de la estructura octaédrica más usual, tipificada por el  $\text{SnO}_2$ . Describiremos a continuación la estructura rutilo propiamente dicha y a los demás óxidos del grupo "rutilo". Algunos de estos óxidos poseen sólo 1 sitio con esta coordinación (de los dos sitios inequivalentes presentes), como es el caso del  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Los óxidos  $\text{NiO}$  y el  $\text{CdO}$ , de acuerdo con la geometría octaédrica perfecta presente en la coordinación del catión en ambos compuestos, son descritos en este grupo, aunque en el Capítulo VII éstos y el sitio A del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (descrito en el grupo siguiente) serán tratados en conjunto, ya que son los 3 óxidos que debido a la simetría de sus coordinaciones presentan un gradiente de campo eléctrico de red nulo.

**$\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  (Rutilo):** Ambos óxidos poseen la estructura rutilo, con los 6 oxígenos de coordinación describiendo un octaedro distorsionado alrededor del catión  $(\text{Sn,Ti})^{4+}$ : 4 oxígenos a la misma distancia formando el plano basal rectangular del mismo y 2 oxígenos en los vértices, ambos con igual distancia catión-oxígeno. La celda unidad y la coordinación del catión con sus primeros vecinos se muestran, para el  $\text{SnO}_2$  (*cassiterita*), en la figura 9.

La celda es tetragonal ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) y posee 2 moléculas (6 átomos). Los átomos están en las siguientes posiciones de grupo  $D_{4h}^{14} (P4/mnm)$ :

$$\text{Sn}^{4+}: (2a) \quad (0 \ 0 \ 0 ; 1/2 \ 1/2 \ 1/2)$$

$$\text{O}^{2+}: (4f) \quad \pm(u \ u \ 0 ; u+1/2 \ 1/2-u \ 1/2)$$

Los parámetros para el  $\text{SnO}_2$  son (Hazen y Finger, 1981):

$$a=4,7373(1) \quad b=4,7368(2) \quad c=3,1862(1) \quad u=0,3064(4)$$

y para el  $\text{TiO}_2$  (Hill y Howard, 1987):

$$a=b=4,5845(1) \quad c=2,9533(1) \quad u=0,30493(7)$$

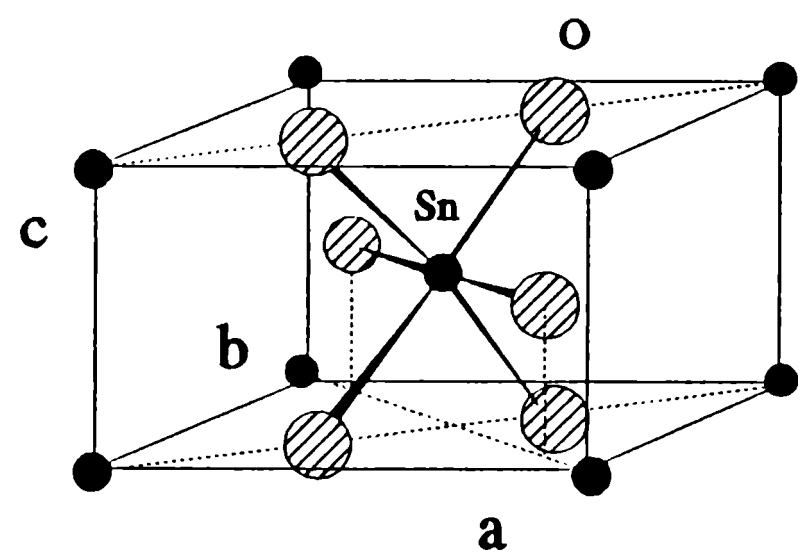


Fig.9 Celda unidad del  $\text{SnO}_2$  (rutilo) mostrando la coordinación NN=6 del catión.



**NbO<sub>2</sub>**: Originariamente se pensó que este compuesto presentaba la estructura rutilo. Determinaciones más precisas mostraron que la fase de baja temperatura del NbO<sub>2</sub> puede ser descrita como una super-red tetragonal ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) con una sub-celda de tipo rutilo en donde cadenas de octaedros NbO<sub>6</sub> comparten sus aristas. Esta situación da lugar a 2 sitios inequivalentes con idénticas poblaciones, mostrados en la figura 10. Esta estructura fue estudiada por varios autores, siendo la determinación más precisa la de Sakata (1979). La super-red tetragonal posee 32 moléculas (96 átomos) con  $a = b = 13,695(2) \text{ \AA}$  y

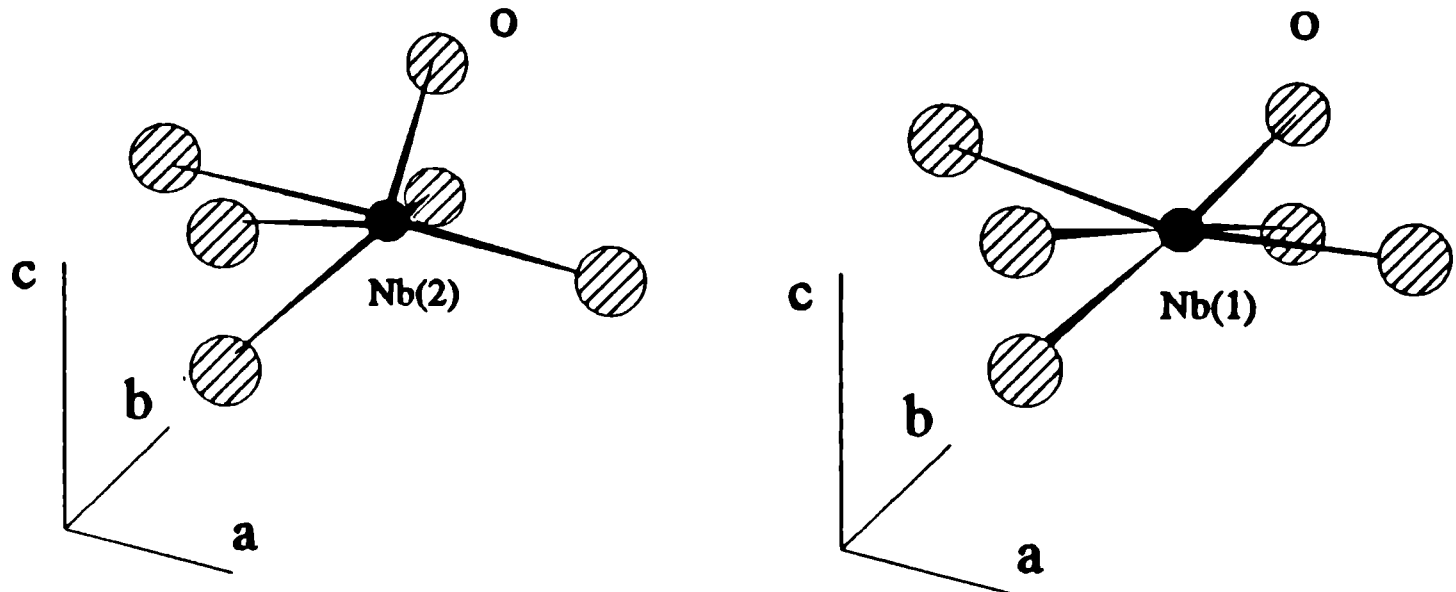


Fig.10 Coordinación NN=6 de los sitios Nb(1) (der.) y Nb(2) (izq.) en el NbO<sub>2</sub>

$c=5,981(1) \text{ \AA}$ . Pertenece al grupo espacial  $I4_1/a$  con las posiciones especiales siguientes y los parámetros de la Tabla III:

$$\text{Nb}^{4+}, \text{O}^{2-}: (x \ y \ z ; -x \ 1/2-y \ z ; 3/4-y \ 1/4+x \ 1/4+z ; 1/4+y \ 1/4-x \ 1/4+z ; -x \ -y \ -z ; x \ 1/2+y \ -z ; 1/4+y \ 3/4-x \ 3/4-z ; 3/4-y \ 3/4+x \ 3/4-z) ; \text{B.C.}$$

Atomo	x	y	z
Nb(1)	0,1151 <sub>1</sub>	0,1250 <sub>1</sub>	0,4758 <sub>3</sub>
Nb(2)	0,1344 <sub>1</sub>	0,1249 <sub>1</sub>	0,0262 <sub>3</sub>
O(1)	0,9871 <sub>4</sub>	0,1269 <sub>5</sub>	-0,0052 <sub>5</sub>
O(2)	0,9756 <sub>5</sub>	0,1268 <sub>5</sub>	0,4994 <sub>5</sub>
O(3)	0,2754 <sub>4</sub>	0,1267 <sub>5</sub>	0,9995 <sub>5</sub>
O(4)	0,2639 <sub>5</sub>	0,1267 <sub>6</sub>	0,5072 <sub>6</sub>

Tabla III: Parámetros cristalográficos del NbO<sub>2</sub> extraídos de Sakata (1979).

En la figura 11 se proyectan ambos sitios sobre el plano a-b de la celda, mostrando solo un octavo de celda.

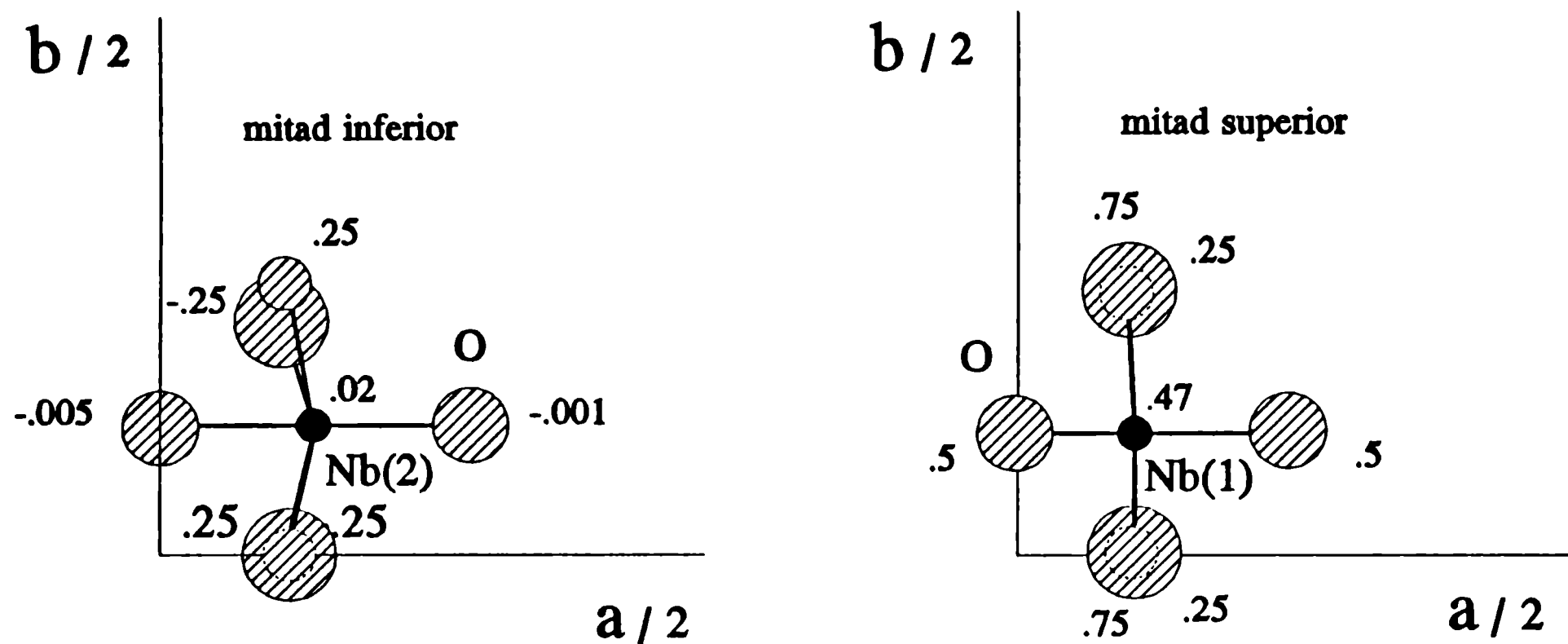


Fig. 11 Proyección de un octavo de la super-red del  $\text{NbO}_2$  sobre el plano  $a$ - $b$ , mostrando al sitio  $\text{Nb}(1)$  (der.) y  $\text{Nb}(2)$  (izq.).

$\text{MoO}_3$ : 4 moléculas (16 átomos) forman la celda ortorrómbica ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) de este óxido, de dimensiones (Åsbrink y Norrby, 1988):

$$a=3,9663(8) \text{ \AA} \quad b=14,02 \text{ \AA} \quad c=3,7028(9) \text{ \AA}$$

Posee un único sitio equivalente, donde los 6 oxígenos más próximos se distribuyen alrededor del catión formando un octaedro irregular. Estos pueden ser clasificados de acuerdo con el número de enlaces que poseen con el ión  $\text{Mo}$ : 3 de ellos poseen tres enlaces, 2 poseen dos enlaces y uno solo está ligado con un único ión  $\text{Mo}$ . La coordinación del  $\text{Mo}$  y su proyección sobre el plano  $a$ - $b$  se ilustran en la Fig. 12.

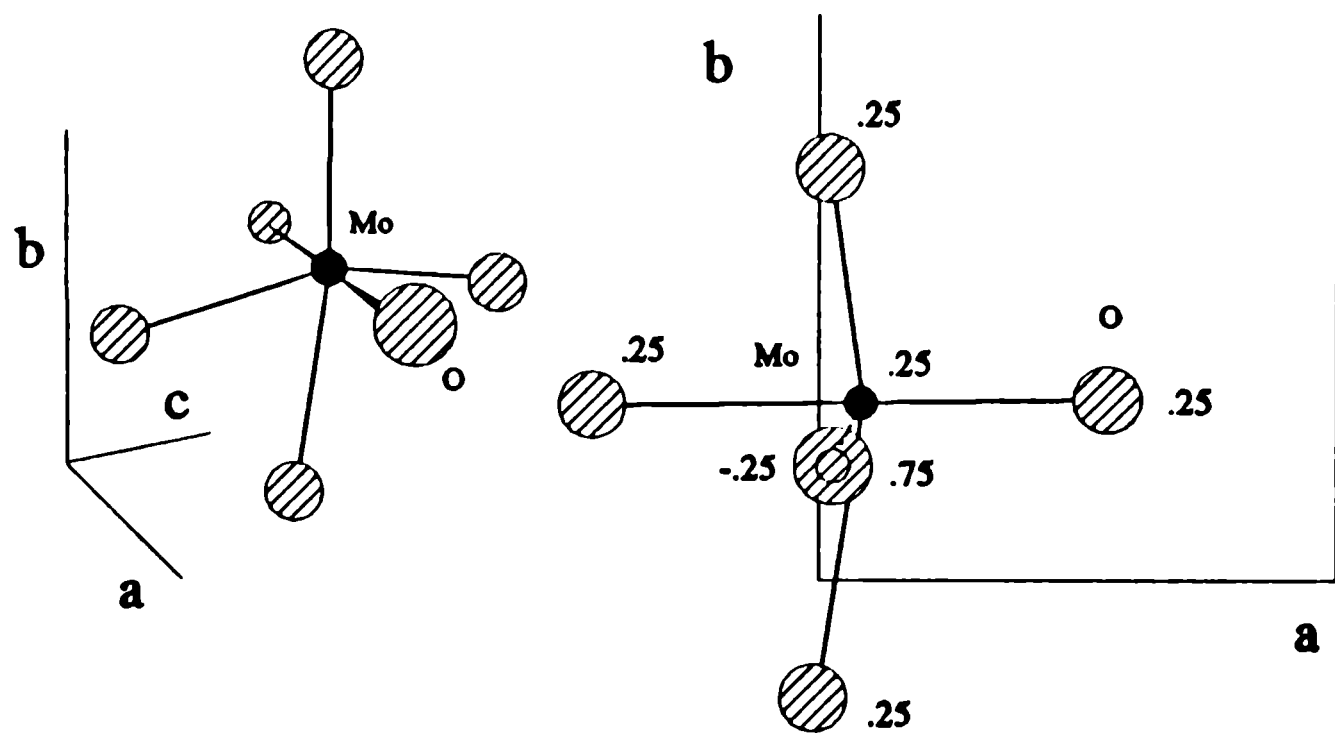


Fig. 12 Coordinación  $\text{NN}=6$  del ión  $\text{Mo}$  en  $\text{MoO}_3$  y su proyección en el plano  $a$ - $b$ .

El grupo espacial es el  $V_h^{16}(Pbnm)$  con las posiciones especiales (Wyckoff, 1964):

$$\text{Mo}^{6+}, \text{O}^{2-}: \pm(u \ v \ 1/4 ; 1/2-u \ v+1/2 \ 1/4)$$

Atomo	u	v
Mo	0,084	0,0998
O(1)	0,015	0,230
O(2)	0,56	0,100
O(3)	0,525	0,435

Tabla IV: Parámetros cristalográficos del  $\text{MoO}_3$ , extraídos de Wyckoff (1964).

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ : La segunda forma del sesquióxido de galio (Geller, 1960) es monoclnica ( $\alpha=\gamma=90^\circ$  y  $\beta=103,7(3)^\circ$ ), con una celda tetramolecular (20 átomos) de dimensiones:

$$a=12,23(2) \text{ \AA}, \quad b=3,04(1) \text{ \AA} \quad \text{y} \quad c=5,80(1) \text{ \AA}$$

Las posiciones especiales en el grupo  $C_{2h}^3(C2/m)$  son:

$$\text{Ga}^{3+}, \text{O}^{2-}: \pm(u \ 0 \ v ; u+1/2 \ 1/2 \ v),$$

con los parámetros indicados en la Tabla V. En la figura 13 se dibuja la celda proyectada sobre el plano a-c.

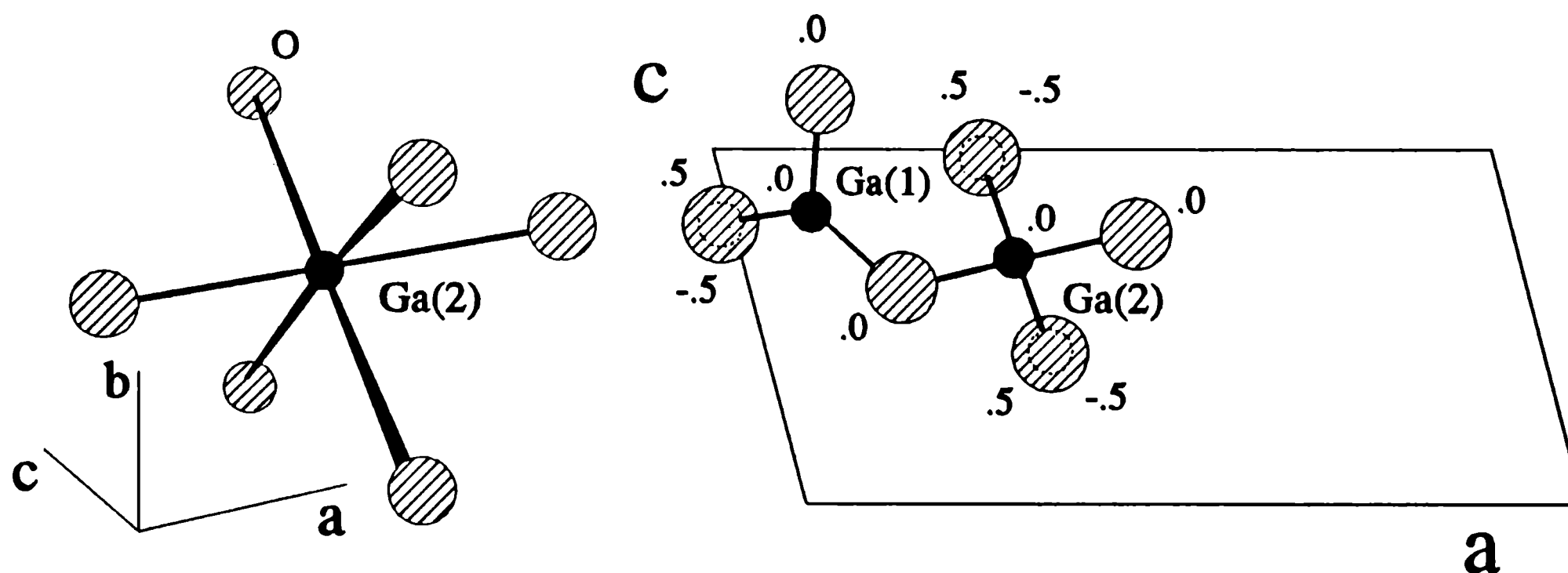


Fig.13 Proyección de los sitios Ga(1) y Ga(2) del  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  sobre el plano a-c (der.) y esquema de la coordinación octaédrica  $NN=6$  del sitio Ga(2).

Atomo	u	v
Ga(1)	0,0904 <sub>2</sub>	-0,2052 <sub>5</sub>
Ga(2)	0,3414 <sub>2</sub>	-0,3143 <sub>5</sub>
O(1)	0,1674 <sub>19</sub>	0,1011 <sub>41</sub>
O(2)	0,4957 <sub>16</sub>	0,2553 <sub>34</sub>
O(3)	0,8279 <sub>15</sub>	0,4365 <sub>34</sub>

Tabla V: Parámetros cristalográficos del  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraídos de Geller (1960).

Esta estructura da lugar a dos sitios de catión inequivalentes: el sitio Ga(1) posee una coordinación tetraédrica (NN=4) que será descrita en el grupo "tetraédrico"; el sitio Ga(2) posee una coordinación octaédrica irregular (NN=6) que se esquematiza en la figura 13.

**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:** Es el único óxido binario con la estructura cúbica ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) de la espinela normal, de fórmula general B<sub>2</sub>AO<sub>4</sub> (por ejemplo, Al<sub>2</sub><sup>3+</sup>Mg<sup>2+</sup>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), donde A y B corresponden a cationes divalentes y trivalentes, respectivamente. Los cationes B se encuentran en una coordinación octaédrica (NN=6) prácticamente regular (ver Fig.14), mientras que el sitio A, de coordinación tetraédrica regular (NN=4), será descrito en el grupo "tetraédrico".

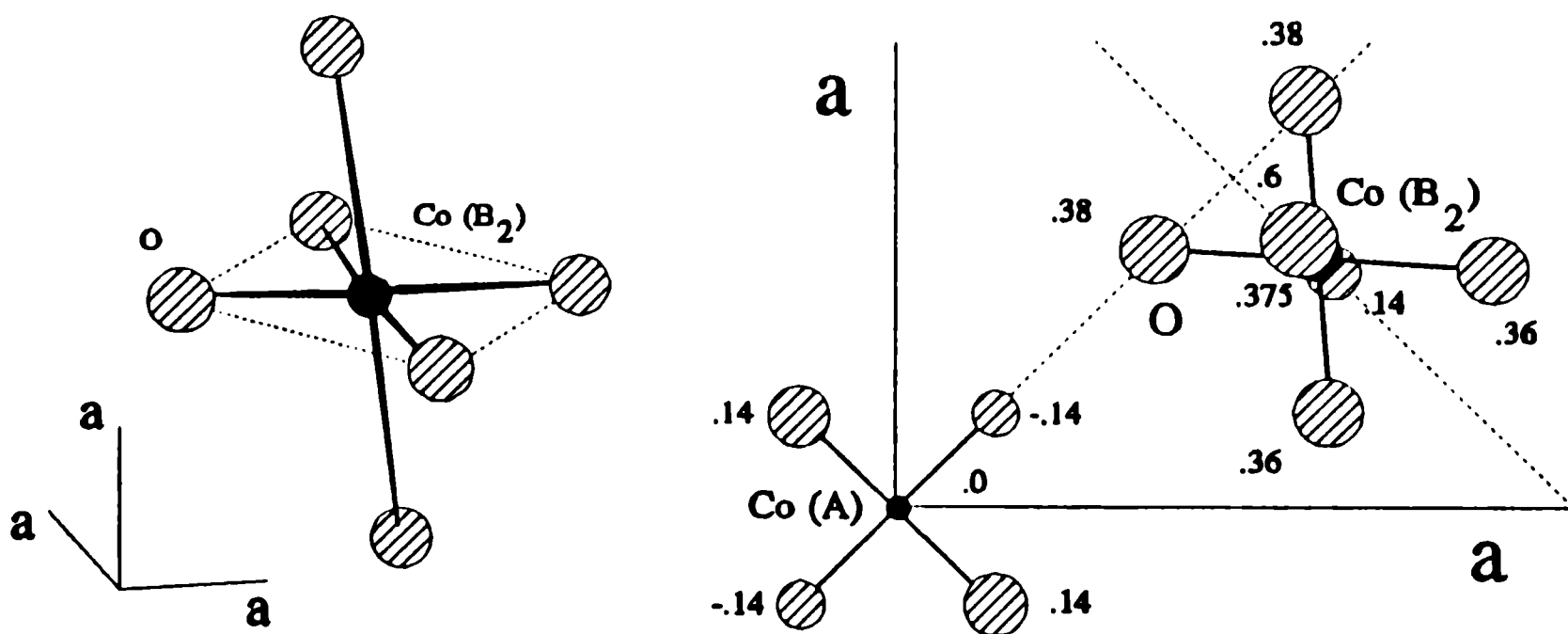


Fig.14 Coordinación octaédrica del Co(B) en Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (izq.) y proyección parcial de la celda sobre el plano a-a mostrando ambos sitios (der.).

En esta estructura, cuya proyección parcial mostrando ambos sitios de catión se muestra en la figura 14, existen 8 moléculas por celda, cuya dimensión  $a=8,0850(9)$  Å (56 átomos), ubicados en la posiciones

especiales del grupo  $O_h^7(Fd3m)$ :

$\text{Co}^{3+}$  ( $B_2$ ): (16d)  $(5/8 \ 5/8 \ 5/8 ; 5/8 \ 7/8 \ 7/8 ; 7/8 \ 5/8 \ 7/8 ; 7/8 \ 7/8 \ 5/8)$ ; F.C.

$\text{Co}^{2+}$  (A): (8a)  $(0 \ 0 \ 0 ; 1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ ; F.C.

$\text{O}^{2-}$  (O): (32e)  $(u \ u \ u ; u \ -u \ -u ; -u \ -u \ u ; -u \ u \ -u ; 1/4-u \ 1/4-u \ 1/4-u ; 1/4-u \ u+1/4 \ u+1/4 ;$   
 $u+1/4 \ 1/4-u \ u+1/4 ; u+1/4 \ u+1/4 \ 1/4-u)$ ; F.C.

con  $u=0,3887(3)$ . Todos los datos fueron extraídos de Will et al. (1987).

$\text{Mn}_3\text{O}_4$ : Este óxido (*hausmannita*) presenta una estructura resultado de una distorsión tetragonal de la espinela, descrita anteriormente. Posee 4 moléculas en la celda unidad (28 átomos), cuyos parámetros son:

$$a=b=5,763 \text{ \AA} \quad c=9,456 \text{ \AA} \quad ; \quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

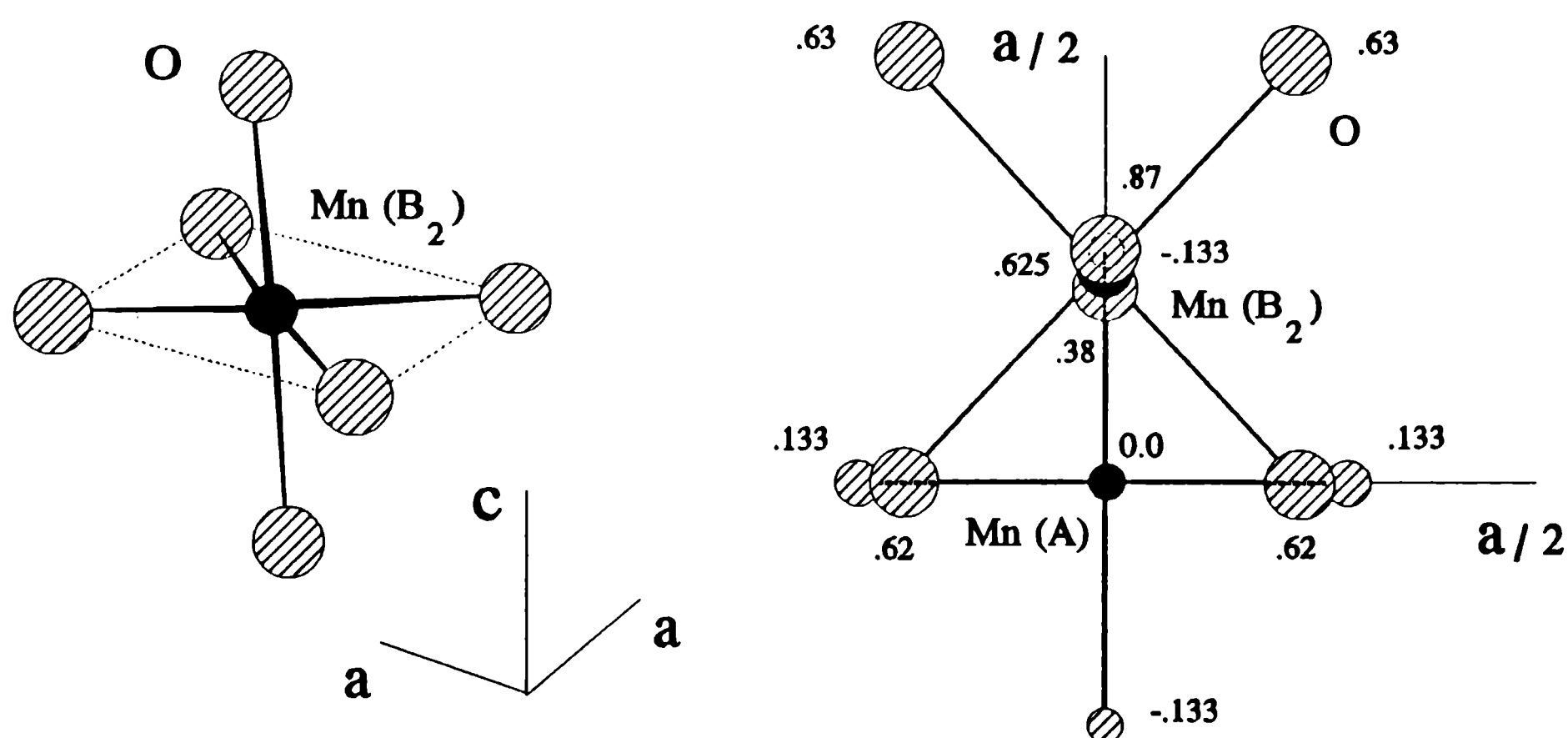


Fig.15 Coordinación octaédrica  $NN=6$  del sitio B en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (izq.) y proyección de los sitios B y A sobre el plano a-a de la celda unidad.

Los átomos se encuentran en las posiciones del grupo  $D_{4h}^{19}(I4/amd)$ :

$\text{Mn}^{3+}$ (B): (8d)  $(0 \ 1/4 \ 5/8 ; 0 \ 3/4 \ 5/8 ; 1/4 \ 0 \ 3/8 ; 3/4 \ 0 \ 3/8)$ ; B.C.

$\text{Mn}^{2+}(\text{A}): (4a) (0\ 0\ 0 ; 0\ 1/2\ 1/4) ; \text{B.C.}$

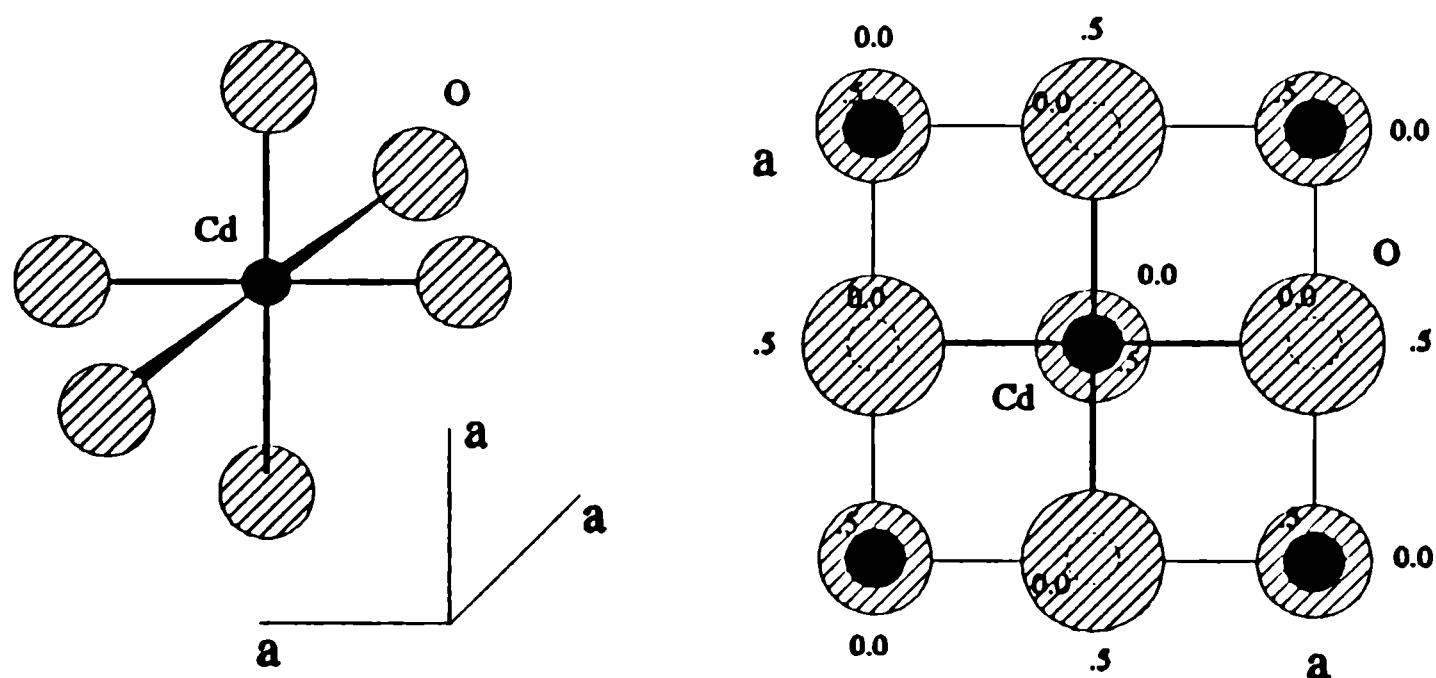
$\text{O}^{2-}(\text{O}): (16h) (0\ u\ v ; 0\ -u\ v ; u\ 0\ -v ; -u\ 0\ -v ; 0\ u+1/2\ 1/4-v ; 0\ 1/2-u\ 1/4-v ; u\ 1/2\ v+1/4 ; -u\ 1/2\ v+1/4) ; \text{B.C.}$

con  $u=0,227$  y  $v=0,383$ . Todos los datos fueron extraídos de Boucher et al. (1971). Este óxido posee dos sitios no equivalentes al igual que la espinela. La coordinación octaédrica ( $\text{NN}=6$ ) del sitio B se esquematiza en la figura 15. En ella se muestra también la proyección de la celda en el plano a-a mostrando los sitios  $\text{Mn}(\text{B})$  y  $\text{Mn}(\text{A})$ . La coordinación del sitio A es tetraédrica irregular y será descrita en el grupo "tetraédrico".

**NiO y CdO (Estructura NaCl):** Ambos óxidos cristalizan en la estructura cúbica del NaCl: tanto los cationes como los iones oxígeno poseen 6 átomos vecinos equidistantes colocados en los vértices de un octaedro regular ( $\text{NN}=6$ ) (ver Fig.16). La celda, que puede interpretarse como dos redes FCC interpenetradas, posee 4 moléculas (8 átomos) en las posiciones:

$[\text{Ni},\text{Cd}]^{2+}: (4a) (0\ 0\ 0) ; \text{F.C.}$

$\text{O}^{2-}: (4b) (1/2\ 1/2\ 1/2) ; \text{F.C.}$



*Fig.16 Coordinación octaédrica regular del Cd en la red del CdO (estructura de la sal de roca) y proyección de la celda unidad (der.).*

El parámetro de red del NiO es  $a=4,1684 \text{ \AA}$  y el del CdO es  $a=4,6953 \text{ \AA}$  (Wyckoff, 1965). En la figura 16 se muestra la proyección de la celda unidad del CdO sobre uno de los planos a-a.

## GRUPO "TETRAEDRICO"

Este grupo engloba a óxidos o sitios de óxidos que poseen una coordinación de catión del tipo tetraédrica (NN=4), ya sea regular o distorsionada.

**Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(A):** La estructura tetragonal de esta espinela deformada es descrita en el grupo "rutilo". El sitio A del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> posee una coordinación NN=4 con los oxígenos primeros vecinos, dispuestos en los vértices de un tetraedro no regular. Este sitio se esquematiza en la figura 17. Su proyección dentro de la celda puede verse en la figura 15.

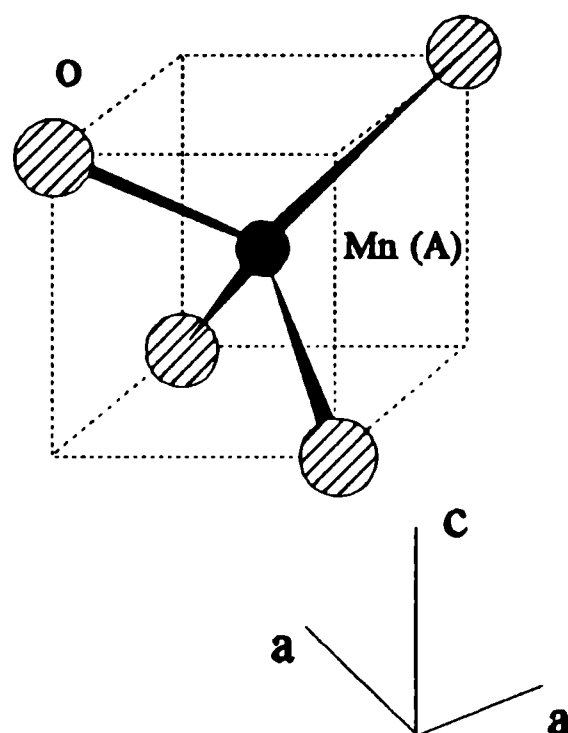


Fig.17 Coordinación tetraédrica no regular NN=4 del sitio Mn(A) en el Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

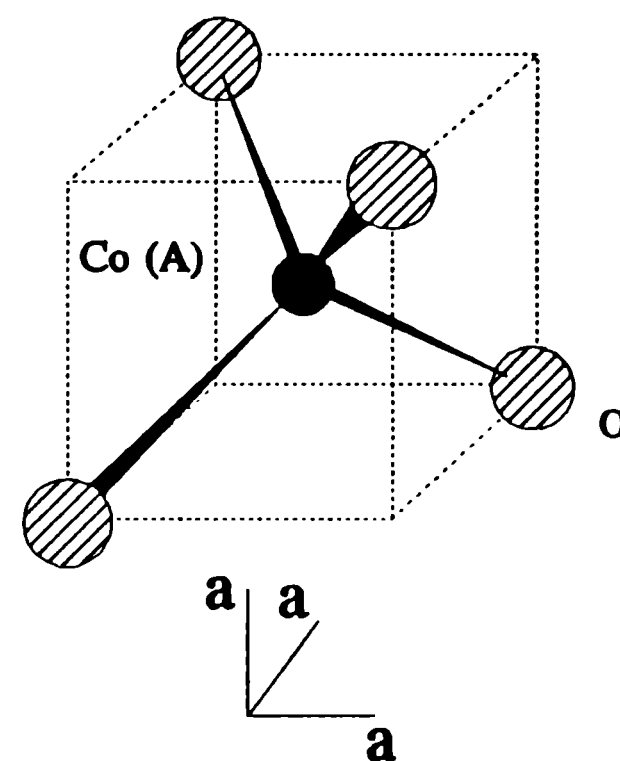


Fig.18 Coordinación tetraédrica regular del sitio A del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(A):** El sitio A de la espinela Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presenta una coordinación NN=4 con los oxígenos en los vértices

de un tetraedro regular. Esta disposición se muestra en la figura 18. La proyección de este sitio en la celda unidad puede verse en la figura 14. Como se mencionó anteriormente, este tipo de sitio será discutido en el Capítulo VII junto con los óxidos que presentan la estructura NaCl, por poseer en común un gradiente de campo eléctrico de red nulo debido a la simetría de su entorno.

**ZnO:** Los átomos en la celda hexagonal ( $\alpha=\beta=90^\circ$ ;  $\gamma=120^\circ$ ) bimolecular (4 átomos) de la *zincita*, ZnO, se encuentran en las posiciones:

$$\text{Zn}^{2+}: (0\ 0\ 0; 1/3\ 2/3\ 1/2),$$

$$\text{O}^{2-}: (0\ 0\ u; 1/3\ 2/3\ u+1/2),$$

con  $u=0,3817(3)$ . Las dimensiones de la celda son:

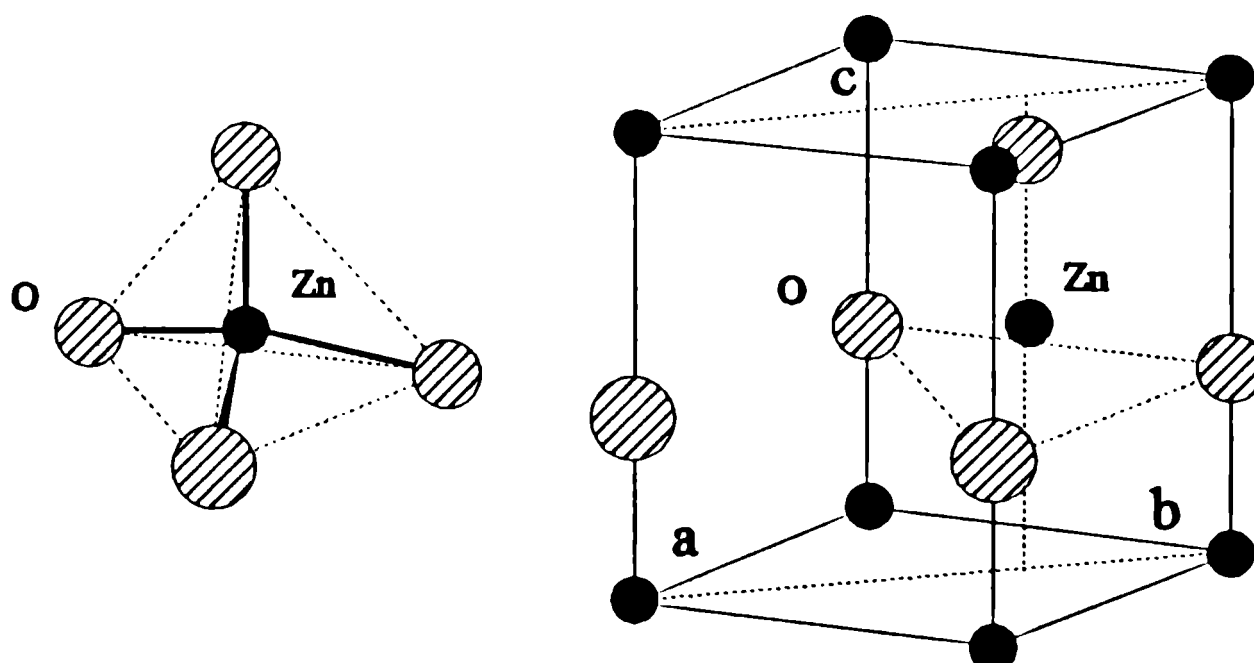


Fig.19 Coordinación tetraédrica del Zn en la red de ZnO.

$$a=b=3,2501\ \text{Å} \quad \text{y} \quad c=5,2071(1)\ \text{Å}$$

Los datos fueron extraídos de Kisi y Elcombe (1989). Esta estructura posee un sólo sitio de catión, donde el ión  $Zn^{2+}$  se halla coordinado con 4 oxígenos primeros vecinos dispuestos en los vértices de un tetraedro ligeramente alargado en la dirección del eje c. En la figura 19 se muestra la disposición de los átomos en la celda unidad, donde se puede apreciar claramente la coordinación del ión  $Zn^{2+}$  con los átomos de oxígeno vecinos.

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(1)$ : El sitio (1) del  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , cuya estructura se describe en el grupo rutilo, presenta una coordinación de 4 oxígenos dispuestos alrededor del átomo de Ga en los vértices de un tetraedro distorsionado. La proyección de este sitio se muestra en la figura 13. En la figura 20 se describe su coordinación.

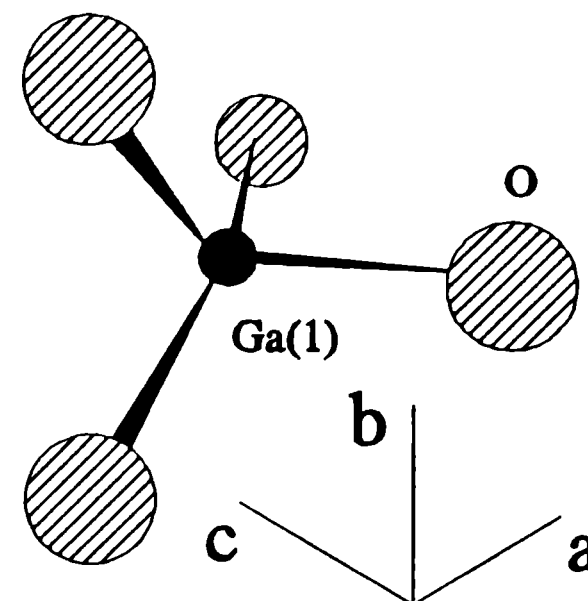


Fig.20 Coordinación tetraédrica del Ga(1) en  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ .

### GRUPO "TENORITA"

Este grupo, tipificado por la *tenorita* (CuO), incluye sitios con coordinación NN=4, donde los oxígenos se hallan dispuestos en los vértices de un cuadrado.

**CuO:** Este óxido posee un sólo sitio de catión rodeado de 4 oxígenos NN dispuestos planarmente en los vértices de un cuadrado ligeramente distorsionado. La celda es monoclnica, con 4 moléculas (8 átomos) por celda, cuyas dimensiones extraídas de Åsbrink y Norrby (1970) son:

$$a=4,6837(5) \text{ \AA} \quad b=3,4226(5) \text{ \AA} \quad c=5,1288(6) \text{ \AA}$$

$$\alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta=99,54(1)^\circ$$

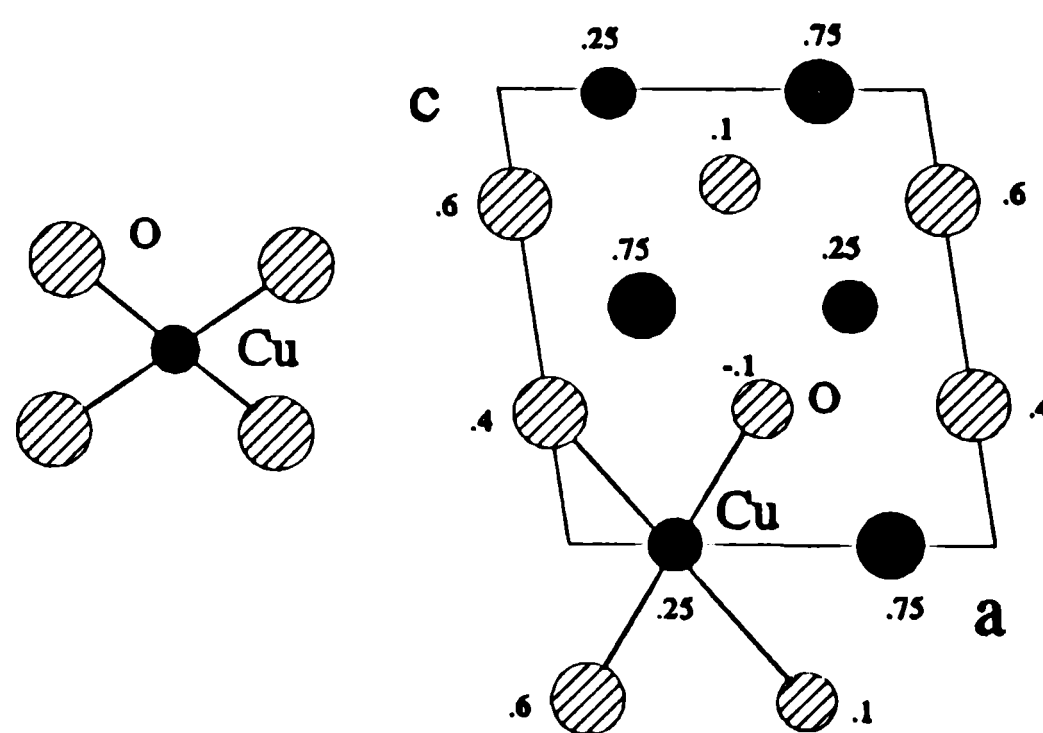


Fig.21 Proyección de la celda del CuO sobre el plano a-c (der.) y vista de la coordinación planar del Cu (izq.).



Las posiciones atómicas basadas en el grupo  $C_{2h}^6(C2/c)$  son las siguientes:

$$\text{Cu}^{2+}: (4c) \pm(1/4 \ 1/4 \ 0 ; 3/4 \ 1/4 \ 1/2) ,$$

$$\text{O}^{2-}: (4e) \pm(0 \ u \ 1/4 ; 1/2 \ u+1/2 \ 1/4) ,$$

con  $u=0,4184(13)$ . En la figura 21 se muestra la proyección de la celda unidad y la coordinación del Cu con los oxígenos primeros vecinos.

**AgO:** Investigado con rayos x, se pensó que este óxido presentaba la misma estructura que el CuO. La celda monoclnica posee una forma levemente distinta (Wyckoff, 1965):

$$a=5,852 \text{ \AA} \quad b=3,478 \text{ \AA} \quad c=5,495 \text{ \AA};$$

$$\alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta=107,5^\circ$$

Estudios posteriores de difracción de neutrones, que otorgan más peso a la contribución de los oxígenos, mostró que el grupo del AgO es  $C_{2h}^5(P2_1/c)$  con los átomos en las posiciones:

$$\text{Ag}(1): (2a) (0 \ 0 \ 0 ; 0 \ 1/2 \ 1/2) ,$$

$$\text{Ag}(2): (2d) (1/2 \ 0 \ 1/2 ; 1/2 \ 1/2 \ 0) ,$$

$$\text{O}: (4e) \pm(x \ y \ z ; x \ 1/2-y \ z+1/2) ,$$

con  $x=0,295$ ,  $y=0,350$  y  $z=0,230$ . El sitio Ag(1) posee una coordinación colineal (NN=2) mientras que el sitio Ag(2) está coordinado con 4 oxígenos NN en los vértices de un cuadrado aproximado (ver Fig.22). Existen dos posibilidades para las cargas nominales de los iones Ag en esta estructura: o todos poseen una carga idéntica 2+ (si la carga nominal del O es -2) o bien el sitio 1 es  $\text{Ag}^{1+}(1)$  y el sitio 2 es  $\text{Ag}^{3+}(2)$ . El sitio que nos interesa y el cual consideramos dentro del grupo "tenorita" es evidentemente el sitio Ag(2), dada su coordinación planar cuadrada. Otras consideraciones experimentales, como se verá en el Capítulo

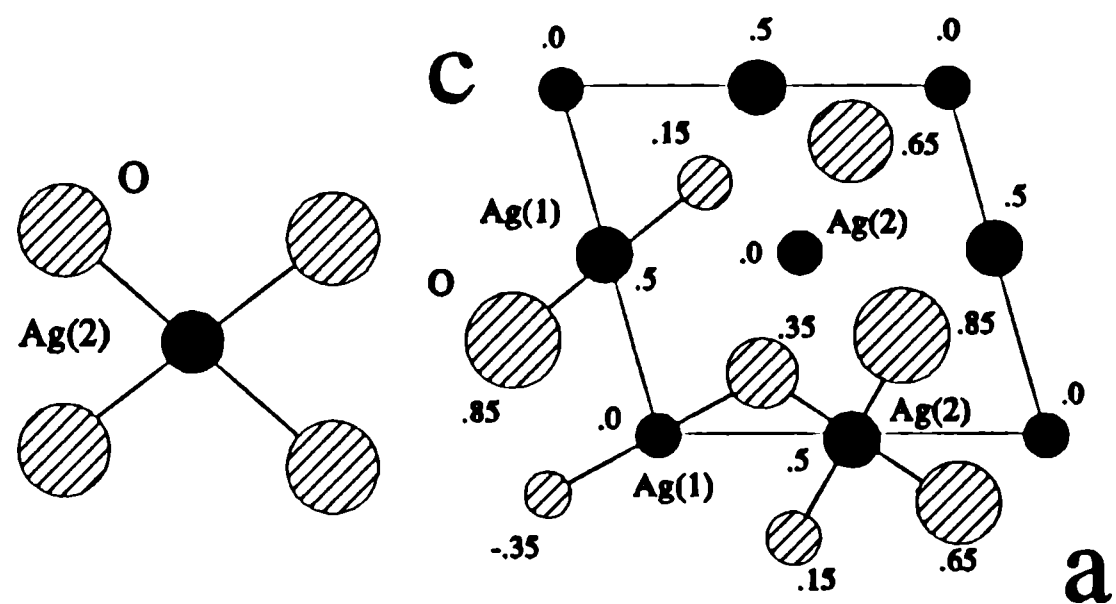
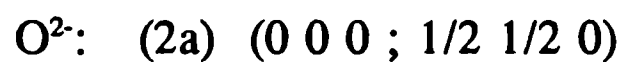
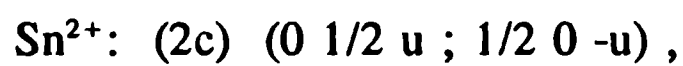


Fig.22 Coordinación de los sitios Ag(1) y Ag(2) en AgO a través de la proyección de la celda sobre el plano a-c (der.) y coordinación planar del sitio Ag(2) (izq.).

V, quitarán importancia al sitio Ag(1). En la figura 22 se muestran ambas coordinaciones en una proyección de la celda unidad sobre el plano a-c.

**SnO:** La coordinación del sitio único del Sn en el SnO se realiza con un arreglo cuadrado de oxígenos, pero con el átomo de Sn desplazado perpendicularmente de su centro (ver Fig.23). Es por esta razón de semejanza que se lo incluye en el grupo "tenorita". La celda tetragonal ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) bimolecular (4 átomos) se desarrolla en el grupo  $D_{4h}^7(P4/nmm)$ , con los átomos en las posiciones (Moore y Pauling, 1941):



Estas posiciones obtenidas por difracción de rayos x fueron luego confirmadas por difracción de neutrones (Pannetier y Denes, 1980), obteniéndose las siguientes dimensiones de la celda unidad:

$$a=b=3,8029(5) \text{ \AA} , \quad c=4,8382 \text{ \AA}$$

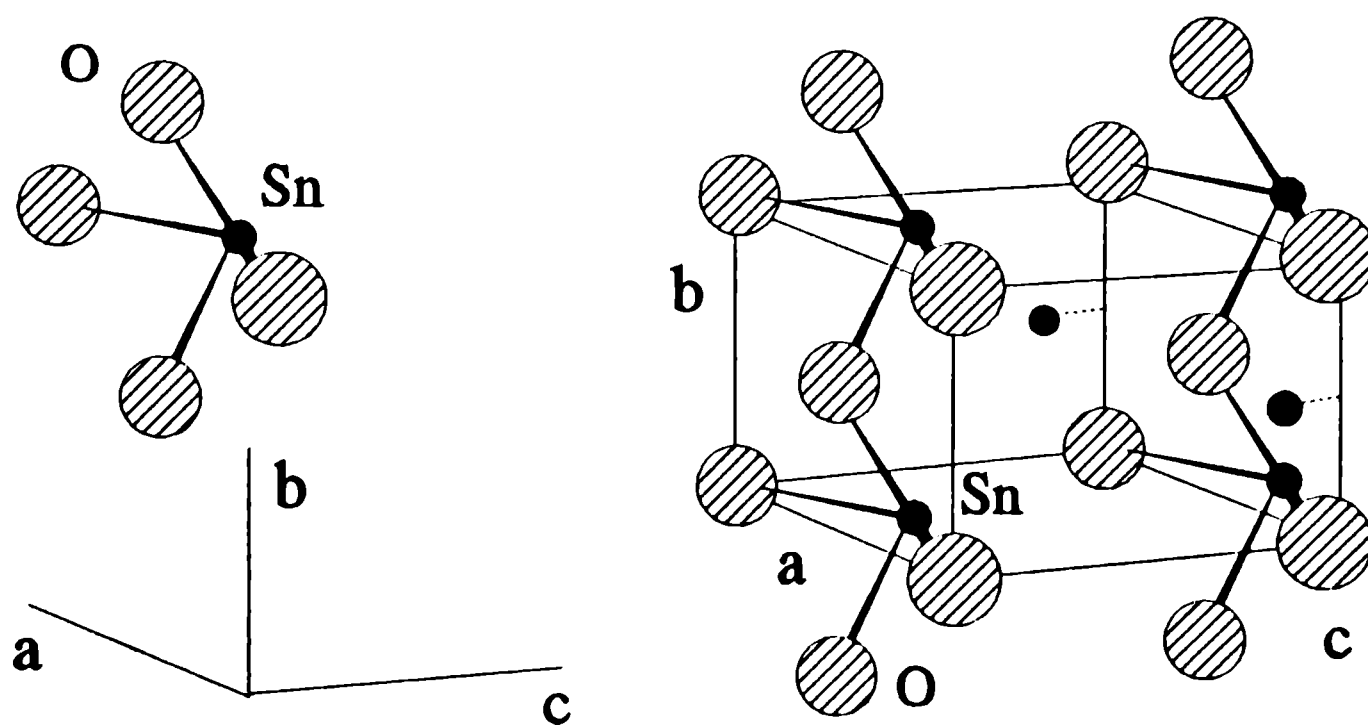


Fig.23 Posiciones atómicas en la celda del SnO (der.) y coordinación NN=4 del Sn (izq.).

Una determinación más reciente que la de Pannetier, propone el valor  $u=0,2369$  (Izumi, 1981) para las posiciones del Sn en la celda. La celda y las posiciones atómicas se muestran en el esquema tridimensional de la figura 23.

## GRUPO "CUPRITA"

Este grupo, tipificado por el óxido  $\text{Cu}_2\text{O}$ , *cuprita*, incluye a las coordinaciones lineales ( $\text{NN}=2$ ) del catión con los 2 oxígenos primeros vecinos. El otro óxido que conforma este grupo es el  $\text{Ag}_2\text{O}$ , ya que el sitio de coordinación lineal  $\text{Ag}(1)$  en el  $\text{AgO}$ , que formaría parte de este grupo, no ha sido identificado con precisión con la técnica PAC.

**$\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$ :** Ambos óxidos poseen una estructura cúbica de alta simetría, con una coordinación de catión menor que cuatro ( $\text{NN}=2$ ). Existen 2 moléculas en la celda unidad (6 átomos), de dimensiones (Wyckoff, 1965):

$$a=4,2696 \text{ \AA} \text{ para el } \text{Cu}_2\text{O} ,$$

$$a=4,72 \text{ \AA} \text{ para el } \text{Ag}_2\text{O}$$

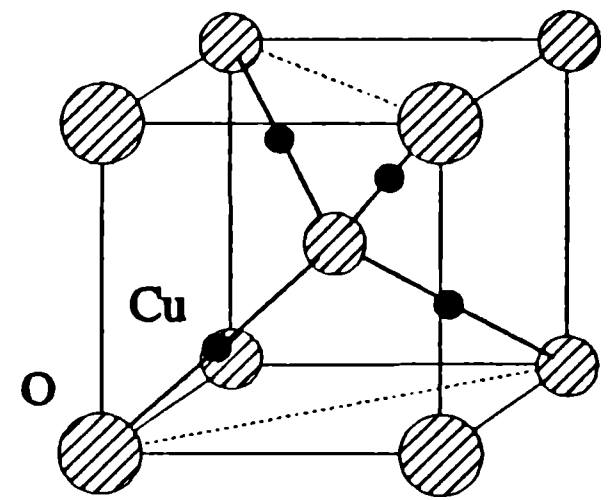
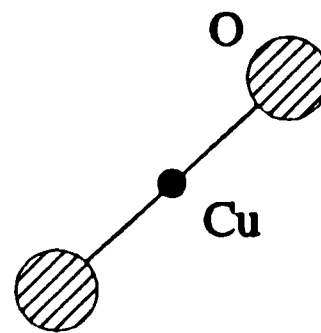


Fig.24 Coordinación colineal del Cu en  $\text{Cu}_2\text{O}$  (izq.) y representación de la celda unidad (der.).

Los átomos se encuentran en las siguientes posiciones del grupo  $T_h^2(Pn3)$ :

$$[\text{Cu,Ag}]^{1+}: (4b) \left( \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} ; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} ; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} ; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right) ,$$

$$\text{O}^{2-}: (2a) (0 \ 0 \ 0 ; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$$

Existe entonces un único sitio de catión, con una coordinación colineal de oxígenos primeros vecinos, como puede apreciarse en la ilustración de la celda de la *cuprita* en la figura 24.

### Referencias

- S. Åsbrink y L.-J. Norrby, *Acta Cryst. B* 26 (1970) 8.  
 S. Åsbrink, L. Kihlberg y M. Malinowski, *J. Appl. Cryst.* 21 (1988) 960.  
 M. Bonnet, A. Delapalme y H. Fuess, *Acta Cryst. A* 31 (1975) 264.  
 B. Boucher, R. Buhl y M. Perrin, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 2429.  
 J.M.D. Coey, *Acta Cryst. B* 26 (1970) 1876.

- P.D. Dernier y M. Marezio, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 3771.
- E.H. Kisi y M.M. Elcombe, *Acta Cryst. C* **45** (1989) 1867.
- E.H. Kisi y M.M. Elcombe, *Acta Cryst. C* **45** (1989) 1867.
- A. Fert, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **85** (1962) 267.
- G. Gashurov y O.J. Sovers, *Acta Cryst. B* **26** (1970) 938.
- S. Geller, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 676.
- S. Geller, *Acta Cryst. B* **27** (1971) 821.
- N.B. Hannay, *Proceedings de la XXII Scuola Internazionale di Física "Enrico Fermi"*, editado por R.A. Smith (Academic Press, New York, 1963) p. 409.
- W. Hase, *Phys. Stat. Sol.* **3** (1963) K446.
- R.M. Hazen y L.W. Finger, *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 143.
- R.J. Hill y C.J. Howard, *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 467.
- F. Izumi, *J. Solid. State Chem.* **38** (1981) 381.
- F. Izumi, H. Asano, H. Murata y N. Watanabe, *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 411.
- M. Marezio, *Acta Cryst.* **20** (1966) 723.
- D.B. McWhan y J.P. Remeika, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 3734.
- W.J. Moore y L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1392.
- R. Norrestam, *Ark. Kemi.* **29** (1968) 343.
- J. Pannetier y G. Denes, *Acta Cryst. B* **36** (1980) 2763.
- A. Saiko, N. Ishizawa, N. Mizutani y M. Kato, *Yogyo Kyokai Shi* **93** (1985) 649. Estos datos pueden encontrarse en G. Will, N. Masciocchi, M. Hart y W. Parrish, *Acta Cryst. A* **43** (1987) 677.
- K. Sakata, *Acta Cryst. B* **35** (1979) 2836.
- H.G. Scott, *Acta Cryst. A* **37** (1981) 456.
- M.G. Vincent, K. Yvon y J. Ashkenazi, *Acta Cryst. A* **36** (1980) 808.
- G. Will, N. Masciocchi, W. Parrish y M. Hart, *J. Appl. Cryst.* **20** (1987) 394.
- R.W.G. Wyckoff, *"Crystal Structures"*, editado por Interscience Publishers, vol. 1, (John Wiley & Sons, New York, 1965); *ibidem.*, vol. 2, (John Wiley & Sons, New York, 1964).

## CAPITULO V. Experimentos PAC en Oxidos Binarios

En este capítulo se realizará una revisión de los resultados PAC de todos los óxidos binarios medidos hasta el presente con la sonda  $^{111}\text{Cd}$ , cuyas estructuras cristalinas fueron descritas en el capítulo anterior. La breve descripción de resultados experimentales en cada caso servirá para extraer los parámetros que caracterizan al tensor gradiente de campo eléctrico,  $V_{zz}$  y  $\eta$ , en el o los sitios de catión libres de defectos existentes en cada óxido, como así también el grado de confiabilidad de estos resultados. Estos valores así extraídos serán utilizados en los capítulos siguientes en el cálculo de la componente local del gradiente de campo eléctrico. Se seguirá la estructura del Capítulo IV en la presente descripción, manteniendo los "grupos cristalinos" allí definidos. La única diferencia reside en que los diferentes sitios no equivalentes de un mismo compuesto serán descritos en conjunto al ser discutidos los experimentos de dicho óxido. Los valores de  $V_{zz}$  reportados fueron extraídos de los valores de la constante de acoplamiento  $\nu_Q$  experimentales mediante la ec. II.18 y el momento cuadrupolar  $Q(^{111}\text{Cd})$  indicado en la sección III.3.

### 5.1 Grupo "A- $\text{La}_2\text{O}_3$ ".

Los fases hexagonales de los óxidos  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  fueron recientemente caracterizadas con la sonda  $^{111}\text{Cd}$  por Lupascu et al. (1992), en experimentos realizados por implantación de iones  $^{111}\text{In}^{1+}$  en el ZPI de Göttingen en muestras policristalinas adquiridas comercialmente (5N de pureza). Después de tratamientos térmicos adecuados en ambos óxidos, necesarios para suprimir hidróxidos presentes en las muestras, se encontró una única interacción muy bien definida, de acuerdo con lo esperado para sondas sustitucionales de catión en estas estructuras. El parámetro de asimetría determinado experimentalmente está en buen acuerdo con la predicción del modelo de cargas puntuales (ver Capítulo VI). Para el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  se necesitó un tratamiento durante 6 h a 1123 K para obtener un 80% de la fase A. En el caso del  $\text{La}_2\text{O}_3$ , las señales típicas de la fase C (estructura tipo bixbyita) se observaron en los espectros PAC en muy pequeña proporción, no siendo detectable esta fase por difracción de rayos x. La transformación de la fase C en la fase A resultó irreversible y se completó a temperaturas mayores que 670 K. En ambos óxidos la interacción hiperfina de la sonda mostró un comportamiento decreciente en función de la temperatura de medida. En el  $\text{La}_2\text{O}_3$  se evidenció una interacción dependiente del tiempo, causante de la gran distribución del espectro a temperatura ambiente (RT), atribuida a "after-effects". Los valores que se dan a continuación para el GCE en  $\text{La}_2\text{O}_3$  corresponden a una extrapolación a RT de los datos obtenidos en el presente trabajo:

$$\text{La}_2\text{O}_3: \quad V_{zz} = 13,9(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,10(1),$$

$$\text{Nd}_2\text{O}_3: \quad V_{zz} = 13,4(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,09(1).$$

## 5.2 Grupo "Corundum".

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: La difusión por varios autores de <sup>111</sup>In en *alúmina*, sólo logró detectar, hasta el momento, interacciones hiperfinas altamente distribuidas. Kesten (1989) encontró 3 interacciones en medidas realizadas a temperatura ambiente (RT) en monocristales de alúmina implantados con <sup>111</sup>In<sup>1+</sup> con energías de 250 y 400 keV. Estas energías corresponden a 63 y 98 nm de profundidad en el cristal (posición del máximo del perfil de implantación) en las muestras I y II respectivamente. La muestra I fue sometida a un calentamiento a 300 K en aire y la II a uno suplementario de 1000 K para recuperar el daño producido por radiación.

De las 3 interacciones, 2 son muy distribuidas y una de ellas (interacción 1) posee distribuciones relativamente pequeñas (del orden de 9%). La interacción 1 alcanza una población máxima del 50%. Es esencialmente esta interacción la que da las oscilaciones de los espectros PAC, debido a las altas distribuciones de las otras dos fracciones. La apariencia del espectro PAC asociado a esta interacción no cambia al mantener fijo al eje c axialmente simétrico del cristal respecto del sistema de referencia de laboratorio (el de los 4 detectores) y variar el ángulo que rota al plano a-b del cristal. Recordemos que en esta estructura el eje c coincide con el eje esperado para la componente mayor V<sub>zz</sub> en el marco del modelo de cargas puntuales. Se asignó esta interacción a sondas sustituyendo sitios "casi" perfectos de catión en alúmina. Si bien el parámetro  $\eta$  no es idénticamente nulo en la muestra I, éste se aproxima a cero en la muestra II al disminuir la distribución a un valor de 7%.

La interacción 3 posee una componente  $\omega_1$  similar a la componente de la interacción 1 y se corresponde con la interacción encontrada en un experimento en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfo producido por implantación de oxígeno en láminas de Al. Luego fue atribuida a sondas en sitios desordenados localmente en la matriz de alúmina. La intensidad del haz empleado no alcanza para amorfizar el cristal, pero esta interacción es justificada si se tiene en cuenta la alta sensibilidad de la técnica a desorden en la cercanía de la sonda, aún en una red globalmente perfecta.

La interacción 2 es de naturaleza más incierta (aumentando su fracción con el tratamiento a alta temperatura), pero se atribuyó a la formación de complejos (clusters) <sup>111</sup>In-vacancias que se formarían cuando el In comienza a difundir en la red en razón de la baja solubilidad en la red de este elemento, debido a la gran diferencia de radios iónicos del In<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup>

Para la caracterización del <sup>111</sup>Cd en la red perfecta del  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se adopta el valor del V<sub>zz</sub> a RT con la menor distribución (muestra II) y al menor valor de  $\eta$  (sitios con simetría más próxima a la axial):

$$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3: \quad V_{zz} = 10,4(1,7) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,06(6).$$

V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y m-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Forker et al. (1984) investigaron la interacción hiperfina del <sup>111</sup>Cd en muestras policristalinas de V<sub>2(1-x)</sub>In<sub>2x</sub>O<sub>3</sub> con x = 10<sup>-2</sup> y 10<sup>-3</sup> en el rango de temperatura 21-627 K. El V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sufre una

transformación a  $T_t = 160$  K, de la fase hexagonal *corundum* a una modificación monoclinica a bajas temperaturas. Esta transformación de primer orden es acompañada por un cambio en el comportamiento eléctrico, pasando de una fase metálica (paramagnética) a una fase aisladora (anti-ferromagnética). Por lo tanto, era de esperar la interacción cuadrupolar eléctrica encontrada por encima de  $T_t$  y la interacción combinada cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética por debajo de  $T_t$ . Las muestras se prepararon por reducción de  $V_2O_3$  en un flujo de hidrógeno y la actividad se introdujo químicamente a partir de la irradiación de láminas de Ag, en forma similar al método descrito en la sección III.4. La diferencia en el dopaje con In del óxido, radica en que en el primer caso fue agregado In inactivo en la solución de  $^{111}\text{In}$  activo para producir su separación y en el segundo caso la solución activa fue secada repetidas veces para luego proceder a su difusión en vacío entre 600-1000°C durante 24-120 h. Debido a que pequeños excesos de oxígeno en las muestras (a pesar de las cuidadosas evacuaciones producidas), pueden producir vacancias de catión y destruir la transición de fase, los espectros tomados no presentaban un único GCE axialmente simétrico. Esta hipótesis se comprobó cuando, después de tratar las muestras en un flujo de hidrógeno a 800°C durante 24 h, se obtuvieron espectros sin atenuación alguna y periódicos como los esperados. Los resultados con las muestras con menor concentración de In (del orden de  $10^{-3}$  at.%) produjeron los mismos resultados. Por debajo de  $T_t = 160$  K, la constante de acoplamiento, normalmente monótonamente creciente con la temperatura, posee un comportamiento constante después de presentar un mínimo profundo justo en  $T = T_t$ . De estas cuidadosas medidas podemos extraer la caracterización de la interacción hiperfina del  $^{111}\text{Cd}$  en ambas fases:

$$V_2O_3: (T_m = 296 \text{ K}) \quad V_{zz} = 6,57(2) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00,$$

$$m\text{-}V_2O_3: (T_m = 148 \text{ K}) \quad V_{zz} = 8,09(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00.$$

Si bien el análisis de la interacción magnética escapa al objetivo de esta Tesis, en este caso particular mostró cual es la dirección del GCE aún en una muestra policristalina. Es posible extraer a través de los ajustes de los espectros PAC a bajas temperaturas, el ángulo que forman entre sí la componente mayor del GCE y el campo hiperfino magnético. Este valor coincide con el ángulo que presentan los momentos  $3d$  en  $V_2O_3$  con respecto al eje hexagonal  $c$  de la celda unidad, el cual coincide con la dirección del  $V_{zz}$  en el modelo de cargas puntuales (ver Capítulo IV y VI). Esto indicaría que la dirección del  $V_{zz}$  coincide con el eje  $c$  en ambas fases. Es importante notar, para conocer el grado de extensión de la aplicabilidad del modelo de cargas puntuales (descrito en el Capítulo VI), que es bien conocido el hecho que la distribución de carga en  $V_2O_3$  se desvía considerablemente de una red de esferas de carga puntuales (Ashkenazi et al., 1981; Vincent et al., 1980 a,b). A pesar de esto, el  $V_2O_3$  constituiría un caso donde este modelo puede aplicarse igualmente para determinar las características de la componente iónica del GCE en óxidos cuyos enlaces contienen contribuciones no-iónicas importantes.

$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ : Kesten et al. (1990a) estudiaron la interacción de iones  $^{111}\text{In}^{1+}$  implantados en muestras policristalinas (AC) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a RT y en función de tratamientos de recocido entre 340 y 1175 K en vacío. Para determinar el GCE, las medidas se realizaron por encima ( $T_m = 340$  K) de la temperatura de Néel ( $T_N = 307$  K), por debajo de la cual el óxido es antiferromagnético. Dos interacciones con distribuciones  $\delta < 4\%$  dominan la serie de espectros PAC, ambas con GCE cercanos a la simetría axial. La interacción 1 ya está presente luego de la implantación y alcanza su máxima población (73%) después del tratamiento a 675 K. La interacción 2 se desarrolla a expensas de la 1 pero sólo después de los tratamientos a más alta temperatura, volviéndose dominante después del tratamiento a 1175 K. Las distribuciones de ambas interacciones decrecen con la temperatura del tratamiento térmico hasta un 2%, implicando valores de los parámetros  $\eta$  ajustados cada vez más cercanos a cero ( $\eta_1 \leq 0.16$ ). En principio no hay razones para asignar cuál de ambas interacciones corresponde a sondas en sitios de catión en la red perfecta de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En este estudio adoptaremos los valores de la interacción 1, por estar presente desde el momento en que la muestra era  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , más el posible daño por radiación representado por una tercera interacción muy distribuida, cuya población decrece drásticamente con los primeros tratamientos de recocido, a expensas del incremento de  $f_1$ . Luego, el GCE en  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  está caracterizado por los siguientes parámetros hiperfinos, extrapolados para  $\delta_Q \rightarrow 0$ :

$$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3: (T_m = 340 \text{ K}) \quad V_{zz} = 7,4(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00.$$

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : Desde 1984 Asai y colaboradores realizan investigaciones sobre las interacciones hiperfinas eléctricas y magnéticas en *hematite*, como así también de las interacciones dinámicas ("after-effects") presentes en este óxido. Este posee una temperatura de Néel  $T_N = 950$  K, por debajo de la cual es antiferromagnético y, por lo tanto, presenta una interacción hiperfina combinada. En experimentos reportados en Asai et al. (1990), iones  $^{111}\text{In}^{3+}$  fueron adsorbidos hidrolíticamente a partir de una solución acuosa en la cual se introdujo  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en polvo. La difusión de los iones In se realizó a  $1000^\circ\text{C}$  durante 2 h en aire. Las medidas PAC se realizaron en el rango 85-987 K. Los espectros tomados por encima de  $T_m = 693$  K mostraron una única interacción cuadrupolar eléctrica axialmente simétrica y sin distribución (además de la interacción magnética presente por debajo de  $T_m = 950$  K). Entre 693 y 388 K fue necesario tomar en cuenta en el ajuste una distribución de frecuencias  $\delta_Q$  que varió desde 1 a 3%, y un 8% en  $T_m = 293$  K. Los espectros a 85 K sugirieron la presencia de una interacción dinámica, la que fue incluida en los ajustes a  $T_m < T_M = 260$  K (Temperatura de Morin, por debajo de la cual los momentos magnéticos de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se alinean con el eje c de la celda). De todas formas, más allá de la función dinámica utilizada y de que su explicación física no sea totalmente comprendida, el tensor GCE en el sitio de catión es axialmente simétrico a lo largo del eje c de la celda y su valor es prácticamente independiente de la temperatura de medida. Por estas razones, la caracterización a RT es ampliamente confiable, tanto de su valor medido a RT como de su comparación con el resultado a alta temperatura, donde el espectro PAC es excelente y está libre de interacciones magnéticas y de "after-effects".



$$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3: (T_m = 293 \text{ K}) \quad V_{zz} = 8,1(6) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00.$$

**$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ :** La interacción hiperfina del  $^{111}\text{Cd}$  en muestras policristalinas de  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  fue investigada por Pasquevich et al. (1989a) en experimentos de implantación de iones  $^{111}\text{In}^{1+}$  en el ZPI de Göttingen. Las medidas se realizaron a  $T_m = 300 \text{ K}$  y  $T_m = 573 \text{ K}$ . Los resultados para  $V_{zz}$  mostraron sólo una interacción hiperfina estática prácticamente constante con la temperatura. Estos resultados eran los esperados para este óxido, nuevamente de acuerdo con las predicciones teóricas del parámetro de asimetría experimental.

$$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3: (T_m = 300 \text{ K}) \quad V_{zz} = 9,39(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00.$$

**$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ :** La transformación de la fase corundum  $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$  a la fase ortorrómbica  $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ , fue estudiada mediante PAC por Kesten et al. (1990b), mediante la implantación de iones  $^{111}\text{In}^{1+}$ , utilizando el acelerador IONAS, en muestras policristalinas de  $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ . Se realizaron dos tratamientos térmicos en vacío a 475 y 675 K para remover el daño producido por la implantación. Luego, debido a que la fase  $\alpha$  se descompone a más altas temperaturas en presión reducida de oxígeno, los siguientes tratamientos para producir la transformación de fase se realizaron en oxígeno (50 mbar  $\text{O}_2$ ) a 875, 1075, 1183, 1200 y 1223 K. A lo largo del experimento se encontraron 3 interacciones representadas por sus fracciones  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_3$ . La interacción 1 está bien definida mientras que la 3 es muy distribuida, hecho atribuido a sondas ubicadas en zonas dañadas. Con los tratamientos,  $f_1$  crece y  $f_2$  decrece, alcanzando un 50% luego del tratamiento a 875 K. La interacción 1 posee un GCE axialmente simétrico, como es esperable para sondas localizadas en sitios de catión en la fase  $\alpha$ . A medida que  $f_1$  crece y  $f_3$  decrece, la distribución de la interacción 1 decrece hasta un valor mínimo del 3%.

A partir de los tratamientos por encima de 675 K, se desarrolla la interacción 2 cuya fracción  $f_2$  alcanza su máximo valor (52%) después del tratamiento a 1223 K. Esta interacción posee un parámetro de asimetría cercano a uno, como es de esperar en la simetría de la fase  $\beta$ .

Las interacciones 1 y 2 son asignadas a sondas en sitios de catión en las fase  $\alpha$  y  $\beta$  del  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Estas asignaciones fueron confirmadas adicionalmente por medidas de difracción de rayos x de las muestras, antes y después del tratamiento térmico a 1200 K. En estas medidas, se detectaron las líneas de la fase  $\alpha$  y un 6% de la fase  $\beta$  antes del tratamiento, y un 50% de cada fase después del tratamiento indicado. Esto se correlaciona con la adición de las fracciones  $f_1 + f_3 = 48(2) \%$  y  $f_2 = 52(2) \%$  del espectro PAC tomado inmediatamente después del tratamiento a 1223 K. Los valores elegidos por Kesten et al. (1990b), es decir los parámetros de la interacción 1 extrapolados a  $\delta_{Q1} \rightarrow 0$ , son:

$$\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3: (T_m = 300 \text{ K}) \quad V_{zz} = 6,83(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00.$$

### 5.3 Grupo "Bixbyita".

La interacción hiperfina del  $^{111}\text{Cd}$  en los dos sitios no equivalentes de catión en los óxidos que cristalizan en la estructura de la bixbyita, se repite consistentemente en todos los experimentos llevados a cabo hasta el presente. Tanto la relación entre el número de sitios del tipo D y tipo C, como los parámetros de asimetría de cada sitio medidos experimentalmente son reproducidos por las predicciones realizadas con el modelo de cargas puntuales en base a sus estructuras cristalinas. Más aún, los valores del GCE experimentales presentan una dependencia prácticamente lineal con los valores predichos teóricamente en el mencionado modelo. La descripción de estos experimentos se hará por grupos donde los óxidos han sido medidos bajo condiciones experimentales similares para facilitar su descripción.

$\text{In}_2\text{O}_3$ : Este óxido, como todos los demás óxidos de su grupo, poseen dos sitios de catión coordinados con 6 primeros vecinos oxígeno, sitios C y D, en un relación 3:1. El sitio C posee una coordinación más bien irregular mientras que la geometría del sitio D sugiere, en el marco del modelo de cargas puntuales, un GCE axialmente simétrico.

El sesquióxido de In fue el primer óxido binario en ser medido con la sonda  $^{111}\text{Cd}$  (Salomon, 1964). Sus resultados sólo mostraron la mezcla de una interacción estática y otra dinámica, pero no pudieron resolver los dos sitios presentes en el óxido debido a la pequeña ventana de tiempos de los espectros (50 ns). Posteriormente, los estudios de oxidación interna del In en aleaciones diluidas AgIn, realizados por Pasquevich et al. (1981; 1983), Wodniecki y Wodniecka (1982) y Bolse et al. (1983), condujeron a la determinación de los parámetros hiperfinos en  $\text{In}_2\text{O}_3$  cristalino. Los primeros resultados donde los dos sitios son resueltos espectroscópicamente, se publicaron en Desimoni et al. (1983), empleando muestras preparadas químicamente y su producto final calcinado a 773 K. Las medidas se realizaron al aire entre RT y 823 K y se encontró nuevamente una relajación en los espectros que disminuye con la temperatura de medida. Los valores de los parámetros obtenidos en este trabajo son los valores finales de esta caracterización. Estos resultados fueron verificados en un trabajo posterior de Bibiloni et al. (1984), donde se realizó un recocido de las muestras a 1273 K, antes de las medidas en función de la temperatura en el rango entre 14 y 1073 K. Los valores encontrados, invariantes en todo el rango de temperaturas medido, fueron:

$$\nu_Q(\text{C}) = 177(7), \quad \eta(\text{C}) = 0,70(1), \quad \delta_Q(\text{C}) = 1,0(2) \% ;$$

$$\nu_Q(\text{D}) = 156(9), \quad \eta(\text{D}) = 0,12(4), \quad \delta_Q(\text{D}) = 1,0(2) \% ;$$

con una relación 3:1 entre ambas fracciones. Al mismo tiempo, Uhrmacher y Bolse (1983) encuentran en muestras preparadas de forma similar las mismas interacciones, además de la ya conocida relajación, en el rango de temperatura entre 14 y 705 K. Pero sus espectros exhiben distribuciones, tal vez debidas a que no realizaron el tratamiento de alta temperatura necesario para remover óxidos de nitrógeno residuales presentes en este tipo de preparación química con  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ .

Posteriormente se realizaron otros trabajos relacionados con dopajes en  $\text{In}_2\text{O}_3$  para el estudio de la interacción dinámica, sin innovar en lo concerniente a los valores de los parámetros hiperfinos hasta que

Bolse et al. (1987a) logran remover la relajación de los espectros aún a RT, al implantar  $^{111}\text{In}^{1+}$  en una película delgada de  $\text{In}_2\text{O}_3$  sobre un sustrato metálico (Al). Los parámetros reportados son esencialmente los mismos que los detallados anteriormente. Utilizaremos estos valores en nuestro estudio, dado la mejor estadística de éstas medidas y la mayor ventana de tiempo utilizada (400 ns contra 200 ns), además de la ausencia de relajación a temperatura ambiente:

$$\begin{aligned} \text{In}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) &= 5,9(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,69(5), \\ V_{zz}(\text{D}) &= 7,7(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,00(5). \end{aligned}$$

$\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ : Enmarcado dentro del estudio sistemático emprendido por Pasquevich (1989b) en sesquióxidos *4f* de tierras raras, Bartos et al. (1991) realizaron una investigación comparativa del GCE en los sitios C y D entre óxidos de elementos *d*,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ , y los óxidos *4f*  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Las medidas PAC se realizaron sobre blancos de polvos de alta pureza implantados con  $^{111}\text{In}^{1+}$  e  $^{111\text{m}}\text{Cd}^{1+}$  y fueron tratados durante 1 h a  $T_a = 1075 \text{ K}$  en vacío ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ) y  $T_a = 975 \text{ K}$  al aire, respectivamente, antes de ser medidos en función de la temperatura, en el rango RT-850 K.

En los cuatro óxidos se identificaron claramente las interacciones de los sitios C y D. Los valores de la constante de acoplamiento  $\nu_Q^D$  y  $\nu_Q^C$  varían suavemente con la temperatura de medida, incrementándose en 3 MHz para el sitio D y 8 MHz para el sitio C, entre RT y 750 K. Una tercera interacción aparece sistemáticamente a  $T_a > 700 \text{ K}$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 550 K ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) y desde RT para el  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , cuyos parámetros hiperfinos no se repiten en todos los casos. En  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $f_3$  crece a expensas de  $f_C$ , manteniéndose la relación  $(f_C + f_3)/f_D = 3$ . En contraste con lo que ocurre en los óxidos *d*, en las tierras raras  $f_3$  desaparece con los tratamientos térmicos por encima de  $T_a = 350 \text{ K}$  y  $650 \text{ K}$  en  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , respectivamente.

En los cuatro óxidos se observó una interacción dependiente del tiempo con mayor intensidad a bajas temperaturas, como la descrita en el caso del  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Sólo una muy pequeña fracción de sondas sienten ésta interacción a RT en los óxidos *4f*  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , con lo cual pareciera que esta relación aparece sólo en sesquióxidos con electrones *d*:  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (corundum).

En las medidas con la sonda  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  se obtuvieron los mismos resultados, sólo que las fracciones que experimentan la interacción dinámica en estos experimentos y los realizados con  $^{111}\text{In}^{1+}$  implantado son distintas. Pero estas diferencias no han sido publicadas aún. Los parámetros hiperfinos de las interacciones C y D en los cuatro óxidos son los siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Y}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) &= 4,43(9) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,77(2), \\ V_{zz}(\text{D}) &= 7,47(9) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,00; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sc}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) &= 6,57(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,71(1), \\ V_{zz}(\text{D}) &= 8,27(9) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,00; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Yb}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) &= 4,83(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,75(2), \\ V_{zz}(\text{D}) &= 7,67(9) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,00; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Dy}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) &= 4,08(9) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,81(5), \\ V_{zz}(\text{D}) &= 7,42(9) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,00. \end{aligned}$$

**Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Recientemente Shitu et al. (1992a) investigaron la interacción hiperfina de <sup>111</sup>In<sup>1+</sup>/<sup>111</sup>Cd implantados en blancos policristalinos de estos tres sesquióxidos 4f, en función de la temperatura en el rango RT-873 K. Algunas muestras recibieron tratamientos térmicos durante 1 h en vacío (10<sup>-5</sup> mbar) a T<sub>a</sub> = 1023 K (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y a T<sub>a</sub> = 673 K en vacío (3x10<sup>-2</sup> mbar) (Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las muestras de Sm y Gd contenían inicialmente un 15% de la fase B de estos sesquióxidos. Hasta 5 interacciones fueron identificadas en la serie de espectros PAC de los tres óxidos. Alrededor del 70-80% de las sondas evidenciaron las interacciones típicas de los sitios C y D de la fase cúbica bixbyita. La interacción denominada por su fracción f<sub>3</sub>, presente en los sesquióxidos descritos en el punto anterior, estuvo presente en estos compuestos, con parámetros hiperfinos comunes en los tres óxidos. Debido a la constancia de su fracción con la temperatura ((f<sub>C</sub> + f<sub>3</sub>)/f<sub>D</sub> = 3), esta interacción es atribuida a un defecto atrapado en el entorno de la sonda, independiente del parámetro de red de los sesquióxidos. Otra de las interacciones identificadas es la misma que se encuentra en medidas en muestras puras de la fase B-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La dependencia con la temperatura de los parámetros hiperfinos en los sitios de catión es suave, como en el resto de las bixbyitas. V<sub>zz</sub> permanece prácticamente constante para el sitio D y aumenta del orden de 8 MHz para el sitio C, siendo este aumento mucho menos pronunciado en el caso del Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los parámetros para estos tres óxidos son:

$$\begin{aligned} \text{Sm}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) &= 2,93(9) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,91(3), \\ V_{zz}(\text{D}) &= 7,17(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,07(5); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Gd}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) &= 3,1(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,97(3), \\ V_{zz}(\text{D}) &= 7,2(2) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,00; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ho}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) &= 4,05(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,83(2), \\ V_{zz}(\text{D}) &= 7,47(9) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,00. \end{aligned}$$

**Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** La interacción hiperfina del <sup>111</sup>Cd en estos dos óxidos, que presentan la misma estructura que los antes descritos, fue estudiada recientemente por Pasquevich et al. (1992). Se identificaron las interacciones características de los dos sitios C y D de estas estructuras, con los parámetros hiperfinos prácticamente invariables con la temperatura de medida. Sólo la interacción de las sondas en el sitio asimétrico C se desdobra a temperatura ambiente, observándose la ya descrita "tercera interacción" f<sub>3</sub>. Los

parámetros hiperfinos observados son:

$$\begin{aligned} \text{Eu}_2\text{O}_3: \quad & V_{zz}(\text{C}) = 3,90(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,9, \\ & V_{zz}(\text{D}) = 8,43(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Er}_2\text{O}_3: \quad & V_{zz}(\text{C}) = 4,25(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,97(3), \\ & V_{zz}(\text{D}) = 7,36(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,00. \end{aligned}$$

**$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ :** Estos óxidos minerales, que dan el nombre a este grupo, presentan curiosamente ciertas anomalías desde el punto de vista de los parámetros que caracterizan la interacción hiperfina del  $^{111}\text{Cd}$  en los sitios de catión, con respecto a lo observado en todo el resto de sesquióxidos que cristalizan con la misma estructura. Si bien, obviamente, ambos óxidos poseen los mismos sitios C y D, las distancias y ángulos que los NN oxígenos forman en la coordinación con el catión en la red son ligeramente diferentes que en los demás óxidos del grupo. Esto ocasiona un cambio en los parámetros calculados teóricamente con el modelo de cargas puntuales: el parámetro  $\eta_c$  es habitualmente mayor que 0,6 para todas las bixbyitas, siendo en este caso extremadamente bajo (0,2). Por otra parte, los valores experimentales del  $V_{zz}$  para los sitios C y D, que describiremos a continuación, se hallan invertidos en magnitud y los cocientes entre éstos y sus respectivos valores teóricos distan enormemente de las relaciones encontradas para estos dos sitios en todos los demás óxidos del grupo.

Estos óxidos fueron estudiados por Wiarda et al. (1992) en muestras de  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$  y a través de la transformación de fase  $\text{MnO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , y también en muestras de  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  preparadas según el método descrito por Ikeda et al. (1987). Todos los experimentos se realizaron por implantación de iones  $^{111}\text{In}^{1+}$  en el ZPI de Göttingen.

Cuando el  $\text{MnO}_2$  fue tratado térmicamente a 730 K en vacío ( $10^{-5}$  mbar), la reducción hacia el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  mostró dos interacciones bien definidas,  $f_1$  y  $f_2$ . Ambas interacciones son encontradas inmediatamente después de la implantación en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y en un experimento de oxidación de  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$  (esta reacción es reversible). Luego, ambas interacciones son atribuidas a sondas en los sitios de catión C y D del  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Cabe aclarar que el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  posee una estructura bixbyita tetragonal deformada, que se transforma en la conocida fase cúbica de la bixbyita (fase  $\beta$ ) por encima de 300 K. Igualmente, estas diferencias no son resueltas por PAC a temperaturas por debajo y encima de esta transición.

En las muestras de  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se encontró, de acuerdo con medidas Mössbauer y de difracción de rayos x, que alrededor del 35 % de la muestra pertenecía a la fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (*corundum*), descrita anteriormente. Esta fase producirá una interacción combinada (eléctrica y magnética) aún a RT. Debido a la escasa fracción de sondas que sintieron esta interacción, no pudo ser resuelta por PAC y fue vista como una distribución en los espectros. Dos interacciones bien definidas,  $f_a$  y  $f_b$ , fueron encontradas luego de la implantación y después de cada uno de los dos tratamientos térmicos a 370 y 740 K realizados sobre la muestra. Sus parámetros se corresponden con los observados en todos los óxidos con esta estructura y la relación  $f_b/f_a =$

3.3 se corresponde con las fracciones esperadas para sitios C y D igualmente poblados por las sondas PAC.

Los parámetros propuestos para las interacciones en los sitios C y D en estos dos compuestos son:

$$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) = 10,36(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,68(1), \\ V_{zz}(\text{D}) = 5,76(3) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,11(2);$$

$$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(\text{C}) = 8,22(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{C}) = 0,62(2), \\ V_{zz}(\text{D}) = 9,12(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{D}) = 0,05(2).$$

#### 5.4 Grupo "Rutilo".

Dentro de este grupo describiremos los experimentos PAC realizados en óxidos binarios cuyos sitios de catión presentan una coordinación del tipo "rutilo", esto es una coordinación octaédrica del catión con sus oxígenos primeros vecinos, regular en algunos casos y deformada en otros. Se discutirán también aquellos sitios de estos compuestos que presenten otro tipo de coordinación, como la tetraédrica perfecta o distorsionada, presentes en  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , para simplificar la descripción de las medidas, aunque en el Capítulo VI y VII sean considerados en grupos separados cuando se privilegie el tipo de coordinación de cada sitio.

**SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>:** Ambos óxidos presentan la estructura rutilo descrita en detalle en el Capítulo IV. Poseen un sólo sitio de catión de coordinación octaédrica, con un parámetro de asimetría predicho por cálculos de cargas puntuales de  $\eta(\text{SnO}_2) = 0,20$  y  $\eta(\text{TiO}_2) = 0,39$ . En ambos óxidos, los parámetros de asimetría predichos teniendo en cuenta solamente los primeros vecinos oxígeno, son mucho mayores (0.98 y 0.61 respectivamente) que los valores de  $\eta$  calculados teniendo en cuenta toda la red. Este hecho no ocurre en todos los óxidos, y será discutido en detalle en el siguiente capítulo.

De nuestros experimentos reportados en Rentería et al. (1991), Bibiloni et al. (1988) y Moreno et al. (1989) y de los resultados de Wolf et al. (1986), ambos descritos en la sección III.5, adoptamos los siguientes parámetros hiperfinos para el sitio de catión en SnO<sub>2</sub>:

$$\text{SnO}_2: (T_m = 293 \text{ K}) \quad V_{zz} = 5,83(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,18(2).$$

Wenzel et al. (1992) realizaron experimentos PAC en polvos de TiO<sub>2</sub> implantados con <sup>111</sup>In<sup>1+</sup> y sometidos a distintos tratamientos de recocidos en vacío y en oxígeno. Ellos encuentran una interacción muy bien definida, cuya fracción aumenta con los tratamientos térmicos, en desmedro de una segunda interacción

con parámetros similares a la anterior pero muy distribuida. La primera interacción resultó ser muy similar a la encontrada para el  $\text{SnO}_2$  en Rentería et al. (1991). La única diferencia entre ambos experimentos es que el parámetro de asimetría experimental no es exactamente reproducido por el valor predicho para esta red cristalina,  $\eta^{\text{red}} = 0,39$ . Los autores de este trabajo atribuyeron esta diferencia a una relajación de la red en las direcciones de las ligaduras del catión con los oxígenos primeros vecinos, debido al radio iónico menor del  $\text{Ti}^{4+}$  (0,68 Å) respecto del  $\text{Cd}^{2+}$  (0,97 Å). Los parámetros que caracterizan al  $^{111}\text{Cd}$  en el sitio sustitucional de catión en  $\text{TiO}_2$  son los siguientes:

$$\text{TiO}_2: (T_m = 293 \text{ K}) \quad V_{zz} = 5,23(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,18(1).$$

**NbO<sub>2</sub>:** En nuestros experimentos PAC en los óxidos de niobio implantados con  $^{111}\text{In}^{1+}$ , determinamos la interacción hiperfina de la sonda  $^{111}\text{Cd}$  en sitios sustitucionales de catión en el óxido  $\text{NbO}_2$  (Rentería et al., 1990). Esta estructura posee dos sitios inequivalentes de catión con una coordinación tipo rutilo ligeramente distorsionada y con una relación 1:1 entre sus fracciones, esperándose, por lo tanto, dos interacciones hiperfinas de igual intensidad si las sondas se distribuyen homogéneamente en ambos sitios de catión.

Las muestras policristalinas (+99% de pureza) fueron sujetas a tratamientos térmicos isócronos (15 mn) de recocido hasta 1070 K en pasos de 100 K en vacío ( $10^{-5}$  mbar de oxígeno), tomándose un espectro PAC después de cada tratamiento. Luego del calentamiento a 670 K, se obtuvo un espectro que pudo ser parametrizado con dos interacciones con fracciones  $f_1 = 47 \%$  y  $f_2 = 41 \%$ , y con los parámetros de asimetría predichos por el modelo de cargas puntuales para los dos sitios presentes en esta estructura. Estas interacciones están caracterizadas por:

$$\text{NbO}_2: \quad V_{zz}(1) = 10,0(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(1) = 0,36,$$

$$V_{zz}(2) = 6,5(1) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(1) = 0,85.$$

De nuestros experimentos realizados en la estructura compleja del óxido de alta temperatura  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (Shitu et al., 1992b), no podemos extraer resultados útiles para el presente estudio dado que el alto número de sitios de catión inequivalentes que presenta este óxido no permite determinar la interacción hiperfina del  $^{111}\text{Cd}$  en los sitios particulares de catión, ya que éstas no pueden resolverse con esta sonda.

**MoO<sub>3</sub>:** En experimentos realizados en  $\text{MoO}_3$  estequiométrico y reducido (Requejo et al., 1989), reportamos la interacción del  $^{111}\text{Cd}$  en el sitio de catión en este óxido. Este sitio se halla coordinado con seis oxígenos primeros vecinos situados en los vértices de un octaedro distorsionado. Las medidas PAC se realizaron en dos muestras de  $\text{MoO}_3$  goteadas con una solución de  $^{111}\text{InCl}_3$ , la primera (I) cerrada en aire a presión atmosférica en un tubo de cuarzo y la segunda (II) se sometió a una atmósfera reductora de amoníaco, para

luego ser cerrada también en aire. Las difusiones se realizaron a 830 K y las medidas a  $T_m = RT$  y 823 K para la muestra I y RT, 773 y 823 K para la muestra II. Luego de la difusión en la muestra I, se observa una única interacción (con una fracción del 33%) superpuesta a una gran distribución. Aquella resultó ser irreversible en todo el rango de temperatura medido. Debido al pequeño valor de la interacción observada, el parámetro de asimetría de la misma debió ser determinado a través de un test  $\chi^2$  de los espectros medidos a diferentes temperaturas, gracias a la similitud de la interacción en ellos. Cabe destacarse que el valor ajustado no coincide con el valor  $\eta^{nd}$  predicho por el modelo de cargas puntuales.

Luego del tratamiento a 773 K, la muestra sufrió un cambio de color de blanco a negro, característico de la presencia de centros de color (vacancias de anión), acompañado por la aparición de una frecuencia muy bien definida, que resultó ser irreversible ante los tratamientos térmicos y las temperaturas de medida. La muestra II mostró el atrapamiento de una vacancia primer vecino en el sitio del oxígeno más débilmente ligado al ión Mo. El parámetro  $\eta$  de esta interacción coincide con el predicho para la vacancia mencionada, doblemente ionizada. Esta interacción es 3,7 veces más intensa que la interacción encontrada en la muestra I, en acuerdo con la relación de intensidades predicha por el modelo de cargas puntuales (3,5) entre la interacción de la sonda en un sitio con una vacancia atrapada doblemente ionizada y otro libre de defectos.

Luego, los parámetros hiperfinos para el MoO<sub>3</sub> estequiométrico, con reservas sobre el parámetro de asimetría que no pudo ajustarse de los espectros en forma exacta, son:

$$\text{MoO}_3: \quad V_z = 2,1 (3) 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,20.$$

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: El óxido de galio se presenta en diferentes formas cristalográficas, siendo la más estable la fase  $\beta$  de alta temperatura. En este óxido existen dos sitios de catión, el Ga(1) de coordinación tetraédrica deformada y el Ga(2) que presenta una coordinación octaédrica deformada. Pasquevich (1990) realizó experimentos PAC en muestras preparadas químicamente a partir de soluciones acuosas de nitrato de galio y nitrato de <sup>111</sup>In. La solución fue secada y calcinada unas horas a 473 K. Con tratamientos térmicos a temperaturas mayores que 1143 K se espera que todas las fases que pueden formarse converjan a la fase  $\beta$  deseada. Esto fue corroborado por difracción de rayos x de las muestras, realizados en función de los tratamientos térmicos con temperaturas crecientes.

Las medidas PAC se realizaron en dos etapas: una medida después de cada tratamiento con  $T_m$ , en el rango RT-1325 K, realizadas a la temperatura de medida  $T_m = T_a$ . Luego de obtenerse la fase  $\beta$ , se midió en función de la temperatura  $T_m$ , enfriando la muestra hasta RT. Durante el primer ciclo se observa la formación de la fase  $\beta$  a través de la estructuración creciente de los espectros. Dos interacciones con idénticas fracciones son visibles, pero una de ellas posee parámetros hiperfinos variables y termina desapareciendo en beneficio de la otra fracción, después del calentamiento más alto. La fracción que alcanza el 100% a  $T_a = 1325$  K permanece con sus parámetros invariables durante todo el experimento. Durante el enfriamiento aparece una interacción dinámica relacionada con este mismo sitio.



En este trabajo se asigna la interacción constante a la población del sitio coordinado octaédricamente. La causa invocada es que el In en su óxido, el  $\text{In}_2\text{O}_3$ , posee esta coordinación en los dos sitios de catión (C y D) de su estructura. Por otro lado, Wiarda et al. (1992) (ver descripción del experimento en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) invocan una supuesta preferencia del  $\text{In}^{3+}$  por los sitios tetraédricos, para justificar una inversión de población de sitios en una espinela deformada, basándose en el hecho que las espinelas que contienen In son a menudo inversas, es decir que los átomos  $\text{In}^{3+}$  ocupan en mayor número los sitios tetraédricos que los octaédricos, debido a la mayor covalencia de sus enlaces (Goodenough y Loeb, 1954).

Otro punto a tener en cuenta en este análisis es que el parámetro  $\eta^{\text{exp}} = 0,15(1)$  coincide con el valor predicho por cargas puntuales  $\eta^{\text{red}}(1) = 0,10$  para el sitio tetraédrico. El  $\eta^{\text{red}}(2) = 0,53$  se aproxima más al parámetro de asimetría de la otra interacción experimental, cuyo  $\eta^{\text{exp}}$  varía monótonamente entre 0,25 y 1.

Ante la incertidumbre de asignación del sitio preferencial observado, en nuestro estudio utilizaremos los parámetros que caracterizan esta interacción como representativos de ambos sitios con la intención de comparar estos resultados con la globalidad de los resultados que provienen del resto de la sistemática:

$$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3: \quad V_{zz}(1 \text{ o } 2) = 5,52(2) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(1 \text{ o } 2) = 0,15(1).$$

**$\text{Co}_3\text{O}_4$ :** Esta espinela normal posee un 33,3% de cationes en el sitio Co(A) de coordinación tetraédrica perfecta y un 66,6% de cationes coordinados octaédricamente con seis oxígenos primeros vecinos. Sería esperable encontrar para una distribución homogénea de sondas en este óxido las mismas proporciones para una interacción nula correspondiente a la simetría regular del sitio A y una interacción axialmente simétrica en el sitio B. Wegner et al. (1990) encontraron aproximadamente esta relación de poblaciones entre una interacción nula ( $\delta_Q = 4(1)$  MHz) y una segunda interacción axialmente simétrica, en muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  implantadas con  $^{111}\text{In}^{1+}$  y tratadas a  $T_a = 380$  K, y en experimentos de oxidación de CoO implantado de igual forma después de un tratamiento a  $T_a = 873$  K en atmósfera de oxígeno ( $P(\text{O}_2) = 20$  kPa). Luego los parámetros que caracterizan al  $^{111}\text{Cd}$  en los sitios sustitucionales de catión en  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a temperatura ambiente, son:

$$\begin{aligned} \text{Co}_3\text{O}_4: \quad V_{zz}(\text{A}) &= 0,0(2) \text{ V/m}^2, & \eta(\text{A}) &= \text{---}, \\ V_{zz}(\text{B}) &= 7,27(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, & \eta(\text{B}) &< 0.7. \end{aligned}$$

**$\text{Mn}_3\text{O}_4$ :** Esta espinela deformada, al igual que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , posee dos sitios inequivalentes, donde el 33,3% de los átomos Mn se coordinan tetraédricamente y el 66,6% octaédricamente con 4 y 6 oxígenos primeros vecinos, respectivamente. La diferencia radica en que el tetraedro de oxígenos alrededor del sitio Mn(A) no es regular, generando así la posibilidad de observar una segunda interacción si las sondas pueblan este sitio. Wiarda et al. (1992) realizaron medidas PAC a RT, en muestras implantadas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  con  $^{111}\text{In}^{1+}$ , luego

de cada paso de un programa isócrono (30 mn) de tratamientos térmicos en vacío ( $10^{-5}$  mbar), y en función de la temperatura, luego del último tratamiento a  $T_a = 1073$  K. En estos experimentos se observan 3 interacciones denominadas  $f_3$ ,  $f_4$  y  $f_5$ .  $f_5$  decrece fuertemente con los tratamientos térmicos sucesivos (de 22 a 7%), mientras que  $f_4$  crece. Muestras implantadas de  $MnO_2$  mostraron las mismas tres interacciones después de producirse la transformación de fase  $MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4$  a través de tratamientos térmicos hasta 730 K en vacío ( $10^{-3}$  mbar). La transformación fue confirmada por difracción de rayos x. Las mismas interacciones fueron encontradas al reducir muestras implantadas de  $Mn_2O_3$ . Estas interacciones, muy bien definidas a lo largo de los experimentos, están caracterizadas por:

$$\begin{array}{ll} f_3 & \nu_{Q3} = 86,7(3) \text{ MHz}, & \eta_3 = 0,13(6), \\ f_4 & \nu_{Q4} = 187(1) \text{ MHz}, & \eta_4 = 0,89(1). \end{array}$$

El modelo de cargas puntuales predice un GCE axialmente simétrico para el sitio tetraédrico Mn(A) y un  $\eta^{Red} = 0,20$  para el sitio octaédrico Mn(B). El cociente entre los valores predichos para el  $V_{zz}(B)/V_{zz}(A) = 2,44$ .

En aquel trabajo los autores asignan  $f_3$  al sitio B y  $f_4$  al sitio A, justificando esta decisión en el sólo hecho que la interacción  $f_3$  es "similar" a los parámetros de la interacción  $f_1$  (ver descripción para el  $Mn_2O_3$  en el grupo "bixbyita") asignada a sondas en el sitio D del  $Mn_2O_3$  ( $\nu_{Q1} = 115,6(7)$  MHz,  $\eta_1 = 0,11(2)$ ). Como el sitio D en la estructura bixbyita es octaédrico, luego  $f_3$  debe representar a sondas en el sitio octaédrico B del  $Mn_3O_4$ . Esto llevaría en este cuadro a una relación entre las poblaciones de los sitios  $f(B)/f(A) = 0,60(8)$  y  $0,73(3)$ , según sea el experimento elegido. Recordando que esta relación es igual  $f(B)/f(A) = 2$  para sondas homogéneamente distribuidas en la red, es que Wiarda et al. invocan la preferencia del  $In^{3+}$  en sitios tetraédricos previamente mencionada (ver discusión para el  $\beta\text{-Ga}_2O_3$ ).

No sólo los parámetros de la fracción  $f_4$  son también "similares" a los encontrados en el otro sitio octaédrico del  $Mn_2O_3$  (sitio C) con lo cual también  $f_4$  sería candidato a representar sondas en el sitio octaédrico del  $Mn_3O_4$ , sino que además existen varias razones para pensar que la asignación correcta es exactamente la inversa:

a) Si la asignación es la inversa, esto es  $f_3$  se corresponde con el sitio A y  $f_4$  con el sitio B, la relación entre las fracciones  $f_4/f_3 = 1,66$  se halla un factor 4 más cerca del valor  $f(B)/f(A) = 2$  esperable para este óxido, sin necesidad de invocar una preferencia por algún sitio.

b) El cociente de los valores predichos por cargas puntuales para el  $V_{zz}^{Red}(B)/V_{zz}^{Red}(A) = 2,44$  es mucho más próximo al cociente de las constantes de acoplamiento  $\nu_{Q4}/\nu_{Q3} = 2,16$  que en el caso contrario ( $\nu_{Q3}/\nu_{Q4} \rightarrow 0,46$ ).

c) En dicho trabajo se muestra un gráfico de la evolución de las fracciones  $f_1$  y  $f_2$  (aumentan) y de  $f_3$  y  $f_4$

(disminuyen) durante el proceso de oxidación del  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ . Si bien es difícil realizar una correlación entre ambos pares de interacciones, ya que cada uno aumenta o disminuye a la vez, existe una franja temporal durante la serie de tratamientos isotérmicos ( $T_a = 770 \text{ K}$ ) en que la fracción  $f_2$  aumenta mucho más que  $f_1$ , mientras que  $f_3$  disminuye mucho más que  $f_4$ . Esto muestra que durante esta ventana de condiciones externas, el sitio  $f_3$  se transforma o se despuebla en favor de  $f_2$ , con lo cual sería la interacción axialmente simétrica  $f_3$ , y no la  $f_4$  como se propone en ese trabajo, la que estaría asociada al sitio octaédrico B en el  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

d) Por último, la comparación de los parámetros de asimetría medidos con los predichos por cargas puntuales lleva también a invertir la asignación de aquel trabajo. Prácticamente en todos los óxidos en que el GCE predicho es axialmente simétrico debido a la simetría del sitio y de la red, el valor experimental de este parámetro es también cercano a cero. Al mismo tiempo se ha observado en varios sitios octaédricos (volveremos sobre este punto en los capítulos siguientes) que si el GCE no es axialmente simétrico, el valor experimental del  $\eta$  puede ser muy distinto del valor teórico. Con nuestra asignación, el valor  $\eta_3 = 0,1$  está muy cerca de cero y el valor  $\eta_4 = 0,89$  difiere mucho del valor predicho para el sitio octaédrico  $\eta^{\text{Red}} = 0,22$ . Luego, por lo expuesto anteriormente, utilizaremos la siguiente caracterización a RT para los sitios A y B en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ :

$$\text{Mn}_3\text{O}_4: \quad V_{zz}(\text{A}) = 4,32(2) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{A}) = 0,13(6),$$

$$V_{zz}(\text{B}) = 9,32(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta(\text{B}) = 0,89(1).$$

**NiO y CdO:** Ambos óxidos cristalizan en la estructura cúbica del NaCl, con un único sitio de catión que se coordina con seis oxígenos primeros vecinos dispuestos en los vértices de un octaedro regular, generando un  $V_{zz}^{\text{Red}} = 0$ .

NiO es antiferromagnético por debajo de  $T_N \approx 550 \text{ K}$ . Bolse et al. (1987b) realizaron medidas PAC en láminas de Ni implantadas con  $^{111}\text{In}^{1+}$  y en muestras policristalinas de NiO también implantadas. Las muestras fueron tratadas en vacío ( $10^{-5} \text{ mbar}$ ) para recuperar el daño inducido por la implantación iónica. Luego se realizaron las medidas inmediatamente después de este tratamiento y de cada paso de un programa de oxidación del Ni en 200 mbar de oxígeno entre 295 y 1223 K (15 mn). Después de cada paso, se realizaron medidas en temperatura por debajo ( $T_m = 295 \text{ K}$ ) y por encima ( $T_m = 700 \text{ K}$ ) de la temperatura de Curie  $T_C = 631 \text{ K}$ , por encima de la cual sólo pueden observarse interacciones cuadrupolares eléctricas.

Luego del recocido, se observó una interacción magnética definida a bajas temperaturas y un gradiente nulo a altas temperaturas, ambas interacciones pertenecientes a sondas en los sitios sustitucionales del Ni. Durante el proceso de oxidación del Ni, esta interacción decrece en favor de una interacción cuadrupolar muy distribuida, atribuida a complejos In-O<sub>x</sub>. Luego de la oxidación completa del Ni aparece

una tercera interacción magnética observable a bajas temperaturas, que anuncian la presencia de sondas sustituyendo a los cationes en NiO. A altas temperaturas el espectro es típico de una interacción cuadrupolar nula. En las medidas realizadas directamente en el NiO( $^{111}\text{In}$ ), la interacción magnética es la misma que la observada al final del programa de oxidación del Ni.

**CdO:** El monóxido de cadmio es otro buen candidato para estudiar lo que ocurre cuando la red produce un GCE nulo en el sitio de catión. Además este compuesto es el único donde el átomo-sonda no representa una impureza en la matriz del óxido, constituyendo de esta forma un test importante para determinar si los niveles de impureza, introducidos cuando la sonda no es isovalente con los cationes de la red, son los responsables de la presencia de los "after-effects". En nuestros experimentos reportados en Desimoni et al. (1990), sobre muestras policristalinas de CdO obtenido por oxidación de una lámina de Cd (99,999% de pureza) a  $T_{\text{ox}} = 300$  K durante 10 días en aire, difundimos  $^{111}\text{In}$  a una temperatura de 1073 K durante 3 h al aire. Los espectros PAC mostraron que un 75 % de las sondas sustituyeron a los átomos de Cd en sitios de la red libres de defectos. Un 25 % de las sondas experimentaron una distribución de 14(8) MHz centrada alrededor de  $V_{zz} = 0$ . Tanto las fracciones como el ancho de esta distribución no variaron en todo el rango de temperaturas de medida entre RT y 770 K. Los espectros se ajustaron con dos funciones distintas para tener en cuenta una posible relajación, pero esto no aportó mejoras en los ajustes con las interacciones estáticas. La ausencia de "after-effects" en sitios sustitucionales de catión en este semiconductor sostienen el modelo que adjudica la presencia de relajaciones fluctuantes, originadas en los "after-effects", a huecos atrapados en niveles de impureza producidos por la presencia de la sonda en matrices donde la misma constituye una impureza no isovalente. La presencia de la distribución alrededor de  $V_{zz} = 0$ , fue asignada a vacancias lejanas al sitio de la sonda homogéneamente distribuidas en este material, que es deficiente en oxígeno bajo condiciones usuales de preparación.

## 5.5 Grupo "Tetraédrico".

Este grupo comprende los sitios tetraédricos de los óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , ya descritos en el grupo "rutilo", más el monóxido de cinc, ZnO.

**ZnO:** Wolf et al. (1986) investigaron la interacción hiperfina del  $^{111}\text{Cd}$  en muestras policristalinas de ZnO y en monocristales puros, en ambos casos realizando difusiones del padre radioactivo  $^{111}\text{In}$  a 1300 K durante 1 h en atmósfera de hidrógeno. Las medidas realizadas en función de la temperatura mostraron una única interacción estática axialmente simétrica, tal como era esperable para sondas sustituyendo al Zn en la red de ZnO. Esta interacción presenta una dependencia creciente con la temperatura, la que se atribuye al aumento de la densidad de electrones de conducción causado por defectos intrínsecos. En otro trabajo (Meyer et al., 1987), los autores reportan un resultado interesante encontrado en este óxido y en los metales Cd y

Zn: los gradientes de campo eléctrico en muestras policristalinas y en monocristales poseen esencialmente los mismos parámetros hiperfinos, pero siempre los valores del  $V_{zz}$  son menores para estos últimos en todo el rango de temperatura medido. En general,  $V_{zz}^{E\varphi}$  aumenta con la disminución del tamaño de grano en las muestras y la distribución asociada  $\delta_Q$  (en %) también aumenta. Volveremos sobre este punto al discutir en el Capítulo VI las predicciones del modelo de cargas puntuales para el GCE de red.

$$\text{ZnO:} \quad V_{zz} = 1,555(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00.$$

## 5.6 Grupos "Tenorita" y "Cuprita".

Describiremos los óxidos de ambos grupos en forma conjunta, pues están constituidos por óxidos de elementos comunes, como es el caso de los óxidos de cobre, CuO y Cu<sub>2</sub>O, y los óxidos de plata, AgO y Ag<sub>2</sub>O.

Los óxidos del grupo "tenorita", CuO y AgO, poseen una coordinación planar cuadrada de oxígenos (NN=4) alrededor del catión. Dentro de este grupo incluimos al SnO, que presenta una coordinación NN=4 cuadrada, pero con el catión desplazado del centro del cuadrado.

Los óxidos del grupo "cuprita", Cu<sub>2</sub>O y Ag<sub>2</sub>O, poseen un único sitio de catión coordinado linealmente con dos oxígenos primeros vecinos equidistantes.

**SnO:** Los únicos resultados PAC con la sonda <sup>111</sup>Cd en SnO son los reportados a RT en nuestros experimentos (Rentería et al., 1991) en películas delgadas de Sn-O implantadas con <sup>111</sup>In<sup>1+</sup>, descritas en detalle en la sección III.5. La interacción atribuida a sondas en sitios de catión en la fase SnO, representa alrededor de un 10% de las sondas implantadas. Esta interacción es axialmente simétrica (dentro del error en la determinación debido a la pequeña fracción presente y a una distribución que varió entre 4 y 18%) con  $\nu_Q = 160\text{-}170$  MHz. Debido a que esta interacción se manifiesta durante una ventana muy reducida de condiciones de medida, debido a los tratamientos térmicos realizados, esta asignación no es concluyente y deben realizarse nuevas medidas en SnO puro. En este trabajo tomaremos un promedio de esta interacción, teniendo presente la confiabilidad relativa de este sistema en el total de la sistemática.

$$\text{SnO:} \quad V_{zz} = 7,9(5)\text{-}10,1(5) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00.$$

**CuO y Cu<sub>2</sub>O:** En nuestros experimentos de oxidación de aleaciones diluidas Cu(<sup>111</sup>In), reportados en Massolo et al. (1988), se realizaron las primeras medidas PAC en los óxidos de cobre, Cu<sub>2</sub>O y CuO. Los resultados exhiben dos interacciones muy distribuidas, presentes en todo el rango de temperatura de medida, 17-1170 K para el Cu<sub>2</sub>O y RT-770 K para el CuO. Estas distribuciones se relacionan muy probablemente con el método de preparación de las muestras. Si bien la aleación se realizó a 1420 K en atmósfera de Ar para

no oxidar al  $^{111}\text{In}$ , la fabricación posterior de los óxidos requirió el calentamiento al aire a 1320 K durante 6 h para la formación del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y a 873 K durante 72 h para obtener  $\text{CuO}$  puro. La preparación de ambas muestras fue verificada por difracción de rayos x.

En el caso del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la interacción mayoritaria caracterizada a RT por  $\nu_Q = 220(5)$  MHz,  $\eta = 0,49(3)$  y  $\delta_Q = 15(2)$  % es similar a dos interacciones encontradas por Bartos et al. (1988) en sus experimentos de implantación de  $^{111}\text{In}^{1+}$  en muestras policristalinas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ , atribuidas a daño por radiación. En nuestras medidas en  $\text{CuO}$ , la interacción mayoritaria posee también características similares. Estas interacciones distribuidas podrían originarse de sondas en sitios intersticiales de las redes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ . La interacción minoritaria en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , caracterizada a 1170 K por  $\nu_Q = 84(4)$  MHz,  $\eta = 0,70(9)$  y  $\delta_Q = 4(8)$ %, fue hallada en todos los experimentos de Bartos et al. (1988), junto con la interacción del  $^{111}\text{Cd}$  en sitios sustitucionales de catión en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , no así en la implantación de una película delgada policristalina de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , recristalizada a altas temperaturas. Esta interacción, centrada alrededor de la interacción en sitios libres de defectos en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , fue asignada a sondas en sitios sustitucionales distorsionados de catión. Este podría ser el caso del 20% de las sondas en nuestros experimentos, que sustituiría al Cu en sitios defectuosos.

En el caso del  $\text{CuO}$  se suma el hecho que la interacción que caracteriza a las sondas en sitios de catión es del orden de 420 MHz, frecuencia que bien podría no ser resuelta por el equipo utilizado en aquel experimento (con una resolución de aproximadamente 2,5 ns).

En los experimentos de implantación de Bartos et al. (1988), a pesar de haberse observado hasta 9 interacciones a lo largo de la serie de medidas en los óxidos de cobre, pudo ser caracterizada la interacción en sitios sustitucionales en la red de estos óxidos. Todas las medidas PAC se realizaron a RT luego de una serie de tratamientos térmicos en vacío ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$  mbar), entre 300 y 1200 K durante 1 h.

Se observó una interacción bien definida en muestras implantadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  luego del tratamiento a 1100 K, en una muestra reducida de  $\text{CuO}$  implantada, después de un calentamiento a 1073 K, y en la película de  $\text{Cu}_2\text{O}$  recristalizada a 1070 K, en el 100% de las sondas localizadas en sitios sustitucionales.

En la implantación de la muestra de  $\text{CuO}$ , una interacción bien definida (presente ya en las medidas realizadas luego de la implantación y que alcanza su máxima fracción después del tratamiento a 773 K) se atribuyó a sondas sustituyendo al Cu en  $\text{CuO}$ . Por encima de esta temperatura, la interacción desaparece en favor de las ya conocidas dos interacciones presentes en los experimentos en  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

$$\text{Cu}_2\text{O}: \quad V_{zz} = 6,18(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00,$$

$$\text{CuO}: \quad V_{zz} = 20,93(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,42(1).$$

**AgO y Ag<sub>2</sub>O:** Los óxidos de plata forman un sistema prácticamente isomorfo con el de los óxidos de cobre desde el punto de vista de la coordinación de los cationes en la red con sus primeros vecinos. En  $\text{Ag}_2\text{O}$ , al igual que en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , existe un único sitio de catión que se coordina linealmente con dos oxígenos

equidistantes. En AgO, como se explica en detalle en el Capítulo IV, existen dos sitios de catión inequivalentes, el Ag(1) con coordinación lineal y el Ag(2) con una coordinación planar cuadrada como el sitio de catión en CuO. Queda la incerteza de cuáles son las cargas nominales de los iones plata en esta estructura. Como se dijo en el capítulo anterior, estudios de difracción de neutrones proponen una carga 1+ para el sitio lineal y 3+ para el sitio de coordinación planar. Otra posibilidad es una carga 2+ para ambos sitios. Esto es plausible, si se tiene en cuenta dos situaciones:

- a) el estado de oxidación más estable para el ión Ag es 1+, por ser la estructura del átomo libre [Kr]  $4d^{10} 5s^1$ . De todas, la carga 3+ es la más difícil de justificar desde este punto de vista.
- b) si bien la coordinación lineal del ión Ag(1) resultaría favorable para un estado de oxidación 1+ (igual que el ión  $\text{Cu}^{1+}$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), la coordinación planar cuadrada del ión Ag(2) favorecería a su vez un estado 2+ (por comparación con el ión  $\text{Cu}^{2+}$  en CuO).

Este punto, lejos de estar dilucidado, introduce ciertas diferencias en los cálculos teóricos basados en el modelo de cargas puntuales: si bien los valores de los GCE en ambos sitios permanecen prácticamente invariables en magnitud y signo ante las dos posibilidades en cuestión, los parámetros de asimetría para ambos sitios en las dos posibilidades pasan de ser axialmente simétricos a adoptar un valor de  $\eta$  cercano a 0,45. Los resultados experimentales que describiremos a continuación indicarían que la situación con estados de valencia 2+ para ambos sitios es la más cercana a la realidad.

Bolse et al. (1987a) investigaron la interacción hiperfina del  $^{111}\text{Cd}$  en muestras de AgO y  $\text{Ag}_2\text{O}$ , donde la actividad fue introducida por bombardeo de partículas  $\alpha$  de 36 MeV (ver sección III.4.a) en el ciclotrón de Göttingen, y sujetas a tratamientos térmicos en vacío ( $10^{-5}$  mbar) para eliminar el daño por radiación e inducir la transformación  $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$  (AgO comienza a descomponerse por encima de  $100^\circ\text{C}$  y el  $\text{Ag}_2\text{O}$  por encima de  $190^\circ\text{C}$ ). Luego de la implantación en AgO, dos interacciones  $f_1$  y  $f_2$  están presentes: la primera es una distribución alrededor de la frecuencia  $\omega_1$  de la segunda interacción, axialmente simétrica y muy bien definida. A temperaturas mayores el AgO se descompone observándose otras interacciones muy distribuidas, incluyendo la aparición de la interacción  $f_4$ , muy bien definida y axialmente simétrica, similar a la interacción que caracteriza al  $^{111}\text{Cd}$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Luego de 623 K, el  $\text{Ag}_2\text{O}$  comienza a descomponerse y ante la pérdida de oxígeno las sondas quedan en los sitios de simetría cúbica de la red de plata, observándose primero la interacción característica de los complejos In-O<sub>x</sub>, hallada en los trabajos de oxidación interna de aleaciones diluidas  $\text{Ag}^{111}\text{In}$  (Pasquevich et al., 1981), y luego un GCE nulo, ante la pérdida total de oxígeno en la red de plata. Como el comportamiento de las interacciones  $f_2$  y  $f_4$  en función de las temperaturas de reducción, coincide con el proceso de disociación  $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ , se dichas interacciones se atribuyeron a sondas sustituyendo a los cationes en las redes de AgO y  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

En aquel trabajo los autores desconocían aparentemente la existencia de los dos sitios en AgO, ya que se menciona que se esperaba un parámetro de asimetría nulo para sondas en sitios de catión en este óxido. En un trabajo posterior (Bolse et al., 1987c), los autores mencionan la existencia de dos sitios cristalográficos diferentes en AgO y, sin ser concluyentes, asignan la interacción  $f_2$  a sondas que prefieren el sitio de coordinación planar. Esta elección es acertada a nuestro juicio, dado que es evidente la semejanza

entre las interacciones  $f_2$  y  $f_4$  con las encontradas en los sitios únicos del  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ .

En las muestras de  $\text{Ag}_2\text{O}$  irradiadas no se pudo encontrar ninguna interacción muy definida. Se detectó una interacción distribuida, muy semejante a la asignada a sitios sustitucionales de catión en  $\text{Ag}_2\text{O}$ , y a más altas temperaturas, las señales de los complejos  $\text{In-O}_x$  y el GCE nulo en la matriz de plata. Esta situación se atribuyó al hecho que la descomposición del  $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{O}$  es lo suficientemente rápida como para impedir detectar a las sondas en sitios no perturbados de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , por las altas temperaturas relativas necesarias para eliminar el daño causado por el bombardeo de las partículas  $\alpha$ .

Por las razones expuestas, tomaremos los valores de las interacciones  $f_2$  y  $f_4$  para caracterizar al  $^{111}\text{Cd}$  en los entornos cuadrado y lineal en  $\text{AgO}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$ , respectivamente, adoptando como hipótesis el estado de carga  $2+$  para todos los cationes en la matriz de  $\text{AgO}$ :

$$\text{Ag}_2\text{O}: \quad V_{zz} = 6,4(4) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,00(5),$$

$$\text{AgO}: \quad V_{zz} = 16,1(2) \times 10^{21} \text{ V/m}^2, \quad \eta = 0,0(1).$$

## Referencias

- K. Asai, F. Ambe, S. Ambe, T. Okada y H. Sekizawa, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 6124, y referencias incluidas.
- J. Ashkenazi, M.G. Vincent, K. Yvon y J.M. Honig, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** (1981) 358.
- A. Bartos, W. Bolse, K.P. Lieb y M. Uhrmacher, *Phys. Lett. A* **130** (1988) 177.
- A. Bartos, K.P. Lieb, A.F. Pasquevich, M. Uhrmacher and ISOLDE Collaboration, *Phys. Lett. A* **157** (1991) 513.
- A.G. Bibiloni, J. Desimoni, C.P. Massolo, L. Mendoza Zélis, A.F. Pasquevich, F.H. Sánchez y A. López García, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 1109.
- A.G. Bibiloni, J. Desimoni, C.P. Massolo y M. Rentería, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 20.
- W. Bolse, P. Wodniecki, H. Schröder, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *Phys. Lett. A* **93** (1983) 429.
- W. Bolse, M. Uhrmacher y J. Kesten, *Hyp. Int.* **35** (1987a) 931.
- W. Bolse, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *Hyp. Int.* **35** (1987b) 631.
- W. Bolse, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *Phys. Rev. B* **36** (1987c) 1818.
- J. Desimoni, A.G. Bibiloni, L. Mendoza Zélis, A.F. Pasquevich, F.H. Sánchez y A. López García, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 5739.
- J. Desimoni, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo y M. Rentería, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1443.



- M. Forker, H. Saitovich y P.R. de Jesus Silva, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** (1984) 1055.
- J.B. Goodenough y A.L. Loeb, *Phys. Rev.* **98** (1954) 391.
- Y. Ikeda, M. Takano e Y. Bando, *Bull. Inst. Chem. Res.* **64**, Kyoto Univ (1987) 249.
- J. Kesten, *Hyp. Int.* **52** (1989) 17.
- J. Kesten, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *Hyp. Int.* **59** (1990a) 309.
- J. Kesten, W. Bolse, K.P. Lieb y M. Uhrmacher, *Hyp. Int.* **60** (1990b) 683.
- D. Lupascu, J. Albohn, J. Shitu, A. Bartos, K. Krolas, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *Hyp. Int.* (1992), en prensa.
- C.P. Massolo, M. Rentería, J. Desimoni y A.G. Bibiloni, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 4743.
- F. Meyer, S. Deubler, H. Plank, W. Witthuhn y H. Wolf, *Hyp. Int.* **34** (1987) 243.
- M.S. Moreno, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, J. Desimoni y M. Rentería, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2546.
- A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, F.H. Sánchez y A. López García, *Phys. Lett. A* **82** (1981) 34.
- A.F. Pasquevich, F.H. Sánchez, A.G. Bibiloni, J. Desimoni y A. López García, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 963.
- A.F. Pasquevich, K.P. Lieb, M. Uhrmacher and L. Ziegeler, (1989a), *a ser publicado*.
- A.F. Pasquevich, *Comunicación Privada*, (1989b).
- A.F. Pasquevich, *Hyp. Int.* **60** (1990) 791.
- A.F. Pasquevich, A.M. Rodríguez, H. Saitovich y P.R. de Jesus Silva, (1992), *no publicado*.
- M. Rentería, D. Wiarda, A.G. Bibiloni y K.P. Lieb, *Hyp. Int.* **60** (1990) 679.
- M. Rentería, A.G. Bibiloni, M.S. Moreno, J. Desimoni, R.C. Mercader, A. Bartos, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 3625.
- F.G. Requejo, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, J. Desimoni y M. Rentería, *Phys. Stat. Sol. (a)* **116** (1989) 503.
- M. Salomon, *Nucl. Phys.* **54** (1964) 171.
- J. Shitu, D. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher, K.P. Lieb, S. Bedi y A. Bartos, *Phys. Rev. B* (1992a), en prensa.
- J. Shitu, M. Rentería, C.P. Massolo, A.G. Bibiloni y J. Desimoni, *Int. Jour. of Mod. Phys. B* **6** (1992b) 2345.
- M. Uhrmacher y W. Bolse, *Hyp. Int.* **15/16** (1983) 445.
- M.G. Vincent, K. Yvon y J. Ashkenazi, *Acta Cryst. A* **36** (1980a) 808.
- M.G. Vincent, K. Yvon, Grüttner y J. Ashkenazi, *Acta Cryst. A* **36** (1980b) 803.

D. Wegner, Z. Inglot y K.P. Lieb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94** (1990) 1.

Th. Wenzel, A. Bartos, K.P. Lieb, M. Uhrmacher y D. Wiarda, *Ann. Physik* **1** (1992) 155.

D. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher y K.P. Lieb, *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 1199.

P. Wodniecki y B. Wodniecka, *Hyp. Int.* **12** (1982) 95.

H. Wolf, S. Deubler, D. Forkel, H. Foettinger, M. Iwatschenko Borho, M. Meyer, M. Renn y W. Witthuhn, *Mat. Sci. Forum* **10-12** (1986) 863.

## CAPITULO VI. La Contribución de Red y el Modelo de Cargas Puntuales

El tensor gradiente de campo eléctrico clásico,  $V_{ij}(\vec{r}=0) = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{r=0}$ , introducido en el Capítulo II,

puede expresarse mediante:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \rho(\vec{r}) \frac{(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\vec{r} \quad (1)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  representa la densidad de carga total en la posición  $\vec{r}$  del sólido y la integral se extiende a todo el volúmen del mismo.

Es nuestro interés en este punto calcular las contribuciones al tensor gradiente de campo eléctrico provenientes sólo de la red cristalina, cuya componente mayor denominaremos  $V_{zz}^{\text{Red}}$ . Entendemos como contribuciones de la red a las originadas en la densidad de carga del cristal, excluyendo la densidad de carga localizada dentro de la primera esfera de coordinación del átomo-sonda. En un óxido binario, estos iones primeros vecinos (NN) son siempre iones oxígeno.

El modelo de cargas puntuales (PCM) es el modelo más simple que permite resolver la integral de la ec. 1 para evaluar las contribuciones de la red cristalina a las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico,  $V_{ij}^{\text{Red}}$ .

En este modelo el sólido cristalino es visto como un arreglo puntual de iones con cargas  $Z | e |$  situadas en las posiciones atómicas en la red. En un metal, el valor de  $Z$  es tomado usualmente como la valencia nominal de los iones metálicos en la red (cargas positivas), suponiendo la presencia de un fondo de carga electrónica uniforme (formado por los electrones de conducción) de manera de garantizar la neutralidad de carga del cristal como un todo. Como el mar electrónico es supuesto uniformemente distribuido, no existe una contribución al  $V_{zz}^{\text{Red}}$  proveniente de los electrones de conducción.

En un óxido binario (y, en general, en un cristal iónico),  $Z$  puede tomar valores positivos o negativos según se trate de los cationes de la red o de los aniones (oxígenos en el caso de óxidos). Suponiendo en primera aproximación el estado de oxidación o valencia nominal de cada ión para el valor de  $Z$ , obtenemos un valor igual a -2 para los iones oxígeno y de  $Z$  para los cationes, de manera tal de asegurar la neutralidad eléctrica del cristal a través de la fórmula estequiométrica:

$$R_n^z O_m^{2-} \quad ; \quad Z = \frac{2m}{n} \quad , \quad (2)$$

donde  $R$  representa a los cationes en la red (existen casos más complicados con más de un valor de carga catiónica, según el sitio cristalográfico que ocupen en la red, tal como se mencionara en el Capítulo IV). Con estas hipótesis el problema se reduce a sumar las contribuciones en el origen de coordenadas de cada una de las cargas iónicas puntuales de la red. Al reemplazar la densidad de carga  $\rho(\vec{r})$  por una distribución de

cargas puntuales  $Z_l e |\delta(\vec{r} - \vec{r}_{l0n})|$  donde  $\delta$  es la delta de Dirac, la integral de la ec. 1 se reduce a:

$$V_{ij}^{Red} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{r}_{l0n}} Z_l e^2 \frac{(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5}, \quad (3)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los iones de la red, excluyendo al átomo-sonda que, por simplicidad, colocamos en el origen de coordenadas.

Para realizar los cálculos dentro de este modelo aplicables a un cristal cualquiera, es necesario conocer los parámetros de red del cristal  $a$ ,  $b$  y  $c$ , los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  y las posiciones de todos los átomos independientes en la celda unidad. Los errores en los parámetros relacionados con las posiciones del átomo-sonda y de los ligandos oxígenos en la red son los que más afectan a la precisión de estos cálculos. Errores menores al 0,1% en las posiciones de los iones oxígenos producen variaciones del orden del 1% en los cálculos del  $V_{zz}^{Red}$  y menores del 1% para el parámetro de asimetría. En muy contados casos en que el error cristalográfico supera algunos por cientos, el error propagado en  $V_{zz}^{Red}$  puede llegar hasta el 25%, manteniéndose, en cambio, bajo el error en el  $\eta^{Red}$ .

#### *Características del cálculo:*

Para disminuir posibles fuentes de error en los cálculos, se utilizaron los resultados de las determinaciones cristalográficas por difracción de rayos x y de neutrones más recientes y precisas para cada uno de los óxidos del presente estudio. Los cálculos se realizaron de manera sistemática basándose en las posiciones especiales atómicas de los grupos cristalinos descriptos y con los parámetros cristalográficos detallados en el Capítulo IV. Con estos datos se realizaron cálculos, en todos los sitios no equivalentes de catión de los óxidos de la sistemática, de las componentes  $V_{ij}^{Red}$  del tensor GCE, sus componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  y  $V_{zz}$  en el sistema de ejes principales en que el tensor es diagonal y a partir de ellos se calculó el parámetro de asimetría  $\eta$ . Estos cálculos fueron realizados con una modificación del código GITSUM (1988) para su utilización no interactiva en los sistemas VAX del Departamento de Física de la UNLP y del Institute de Physique Nucléaire d'Orsay (Francia), e interactivamente en un ordenador personal 386. Este programa lee los parámetros de la red cristalina y las posiciones atómicas, generando la red por traslación de la celda unidad. El proceso de construcción se realiza sólo dentro de una esfera de radio  $R$  (en Å), que funciona como radio de corte del cálculo. La matriz  $V_{ij}$  es construida por suma directa de las contribuciones de cada ión como indica la ec. 3. La subrutina EIGEN (1962) (incluida dentro del programa) se encarga de la diagonalización de la matriz, dando como resultado los ejes principales del tensor GCE, los valores de sus elementos diagonales  $V_{ii}$ , los parámetros  $V_{zz}$  y  $\eta$  y la constante de acoplamiento  $\nu_Q$ , habiéndole provisto el valor del momento cuadrupolar nuclear del estado  $5/2+$  del  $^{111}\text{Cd}$ , dado en la sección III.3.

Como hemos mencionado, nos interesa calcular dentro de este modelo el  $V_{zz}^{Red}$  originado en la red infinita. Para ello debemos saber cual es el radio de corte  $R$  que asegure que el resultado obtenido con una

esfera de radio  $R$  finito no difiere en una cantidad mayor al error experimental típico en una medida PAC. Como no se conoce el resultado de la red infinita, una vez demostrada la convergencia del proceso de cálculo, se estima  $R$  de manera que los valores calculados de  $V_{zz}^{Red}$  entre dos esferas de coordinación sucesivas no difiera en más de el error experimental. Los errores experimentales para  $V_{zz}^{Exp}$  en esta sistemática varían entre el 0,3 y el 1,2 %, siendo el 1% el valor más usual. El error más pequeño en el parámetro de asimetría es del 1%, considerándose que el valor de  $\eta^{PCM}$  ha convergido para diferencias menores que este valor.

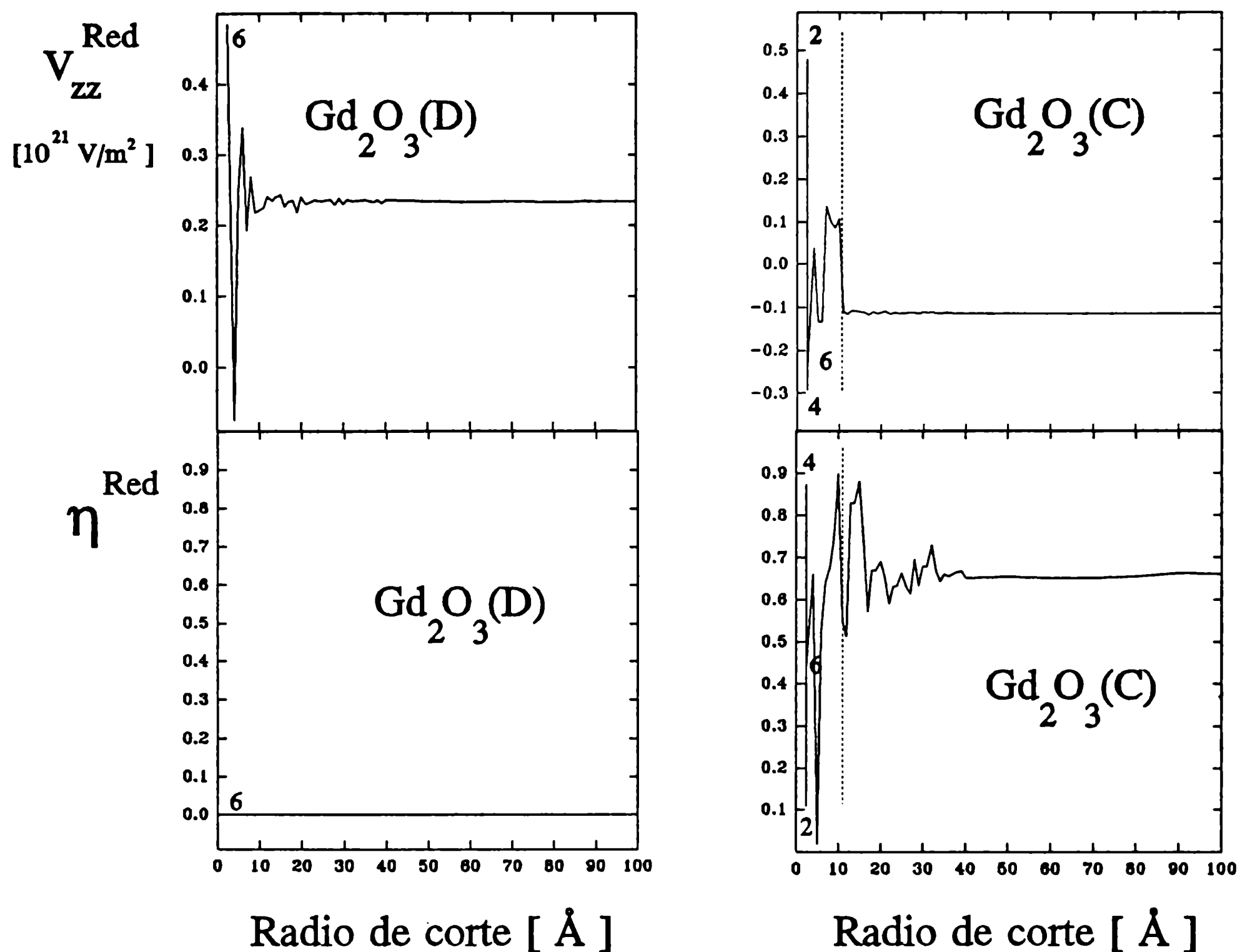


Fig.1 Convergencia de  $V_{zz}^{Red}$  y  $\eta^{Red}$  para los sitios D y C del  $Gd_2O_3$ , en función del radio de corte del cálculo (ver texto).

En la figura 1 se muestran resultados típicos de la convergencia del  $V_{zz}^{Red}$  y  $\eta^{Red}$ , ejemplificada por los sitios C y D de la bixbyita  $Gd_2O_3$ , en función del radio de corte  $R$  hasta 100 Å. Los números 2, 4 y 6, en la figura, indican el número de átomos en torno al catión involucrados en el cálculo dentro del radio de corte señalado. La línea punteada señala el radio de corte a partir del cual el sistema de ejes principales permanece invariable al agregar contribuciones de átomos más lejanos. La convergencia en los cálculos fue probada en óxidos representativos de cada grupo cristalino, mientras que los óxidos que presentaron alguna anomalía respecto de los resultados generales encontrados para el grupo cristalino respectivo, fueron analizados individualmente. Estos estudios mostraron que para cálculos con radios mayores a aproximadamente 20 Å el sistema de ejes principales del tensor GCE coincide con el sistema de ejes

principales de la red infinita. Este hecho acelera la convergencia del gradiente de campo eléctrico  $V_{zz}^{\text{Red}}$  con diferencias menores que el 1% para contribuciones entre esferas de coordinación sucesivas. Por el contrario, el parámetro de asimetría  $\eta$  necesita, en algunos casos, radios del orden de 50 Å para converger a diferencias menores que el 1%. El estudio de los casos anómalos mostró que las contribuciones para radios de corte mayores a 100 Å convergen con diferencias del orden del 0,5% para  $V_{zz}^{\text{Red}}$  y del 1% para el  $\eta^{\text{Red}}$ , siendo estas diferencias menores que el error experimental de ambos parámetros hiperfinos.

Una vez asegurada la convergencia del proceso y conocido el radio de corte adecuado para cada caso, los cálculos se efectuaron para todos los óxidos en las posiciones de catión no equivalentes, mencionadas en el Capítulo IV, utilizando un radio de corte  $R = 100 \text{ \AA}$ . De aquí en más nos referiremos a estos resultados, considerados como la contribución de toda la red cristalina al GCE, con el supraíndice "Red". El tamaño de la esfera utilizada, que garantiza ampliamente la convergencia de los cálculos, es mucho más pequeña que las dimensiones corrientes de los microcristales que constituyen las muestras policristalinas utilizadas en los experimentos de esta sistemática. La alta sensibilidad de la técnica PAC a rupturas de la simetría de la red perfecta nunca reveló defectos de estas características en las muestras utilizadas. Medidas de difracción de rayos x en muestras policristalinas de óxidos adquiridas comercialmente revelan dimensiones mínimas del orden de 400 Å (Scian et al, 1992). En nuestros experimentos la situación es aún mucho más favorable, ya que no existen medidas PAC en óxidos binarios que no se hallan realizado sobre muestras tratadas térmicamente, proceso que es sabido incrementa las dimensiones de los microcristales.

Luego, las limitaciones de este simple modelo se resúmen en las dos hipótesis básicas de puntualidad de la distribución de carga y de los valores nominales de carga iónica.

#### *Contribución de los primeros vecinos:*

Es sencillo utilizar el mismo código para calcular la contribución de los primeros oxígenos vecinos del catión (NN) al  $V_{zz}^{\text{Red}}$  y al  $\eta^{\text{Red}}$ , tomando el radio de corte adecuado en cada caso (en el rango de 1,8 a 2,5 Å). La importancia de esta contribución radica en el peso relativo que posee, frente al resto de la red, debido a la cercanía con el átomo-sonda. A estas contribuciones las llamaremos  $V_{zz}^{\text{NN}}$  y  $\eta^{\text{NN}}$ .

El número de coordinación NN de cada sitio de catión no equivalente varía en el rango de 2 a 7 átomos primeros vecinos en toda la sistemática. Como es sabido, el sistema de ejes principales en los que el tensor  $GCE^{\text{Red}}$  es diagonal no tiene necesariamente que coincidir con el sistema de ejes principales de una distribución de carga de simetría diferente, y en particular, con el sistema de ejes en que la contribución de los NN es diagonal. Por simplicidad llamaremos al eje primer sistema eje  $Z^{\text{Red}}$ , y al del segundo eje  $Z^{\text{NN}}$  (simbolizando al sistema de ejes sólo por la dirección del eje Z, según el cual el GCE es mayor). Por la importancia antes mencionada de la contribución  $V_{zz}^{\text{NN}}$ , resulta ilustrativo preguntarse si existe alguna relación entre los sistemas  $Z^{\text{Red}}$  y  $Z^{\text{NN}}$  y, si existe, cómo este hecho se relaciona con la geometría de la red

(y por lo tanto con los parámetros hiperfinos predichos para ambas contribuciones) y cómo influye en el acuerdo de las predicciones con los valores experimentales.

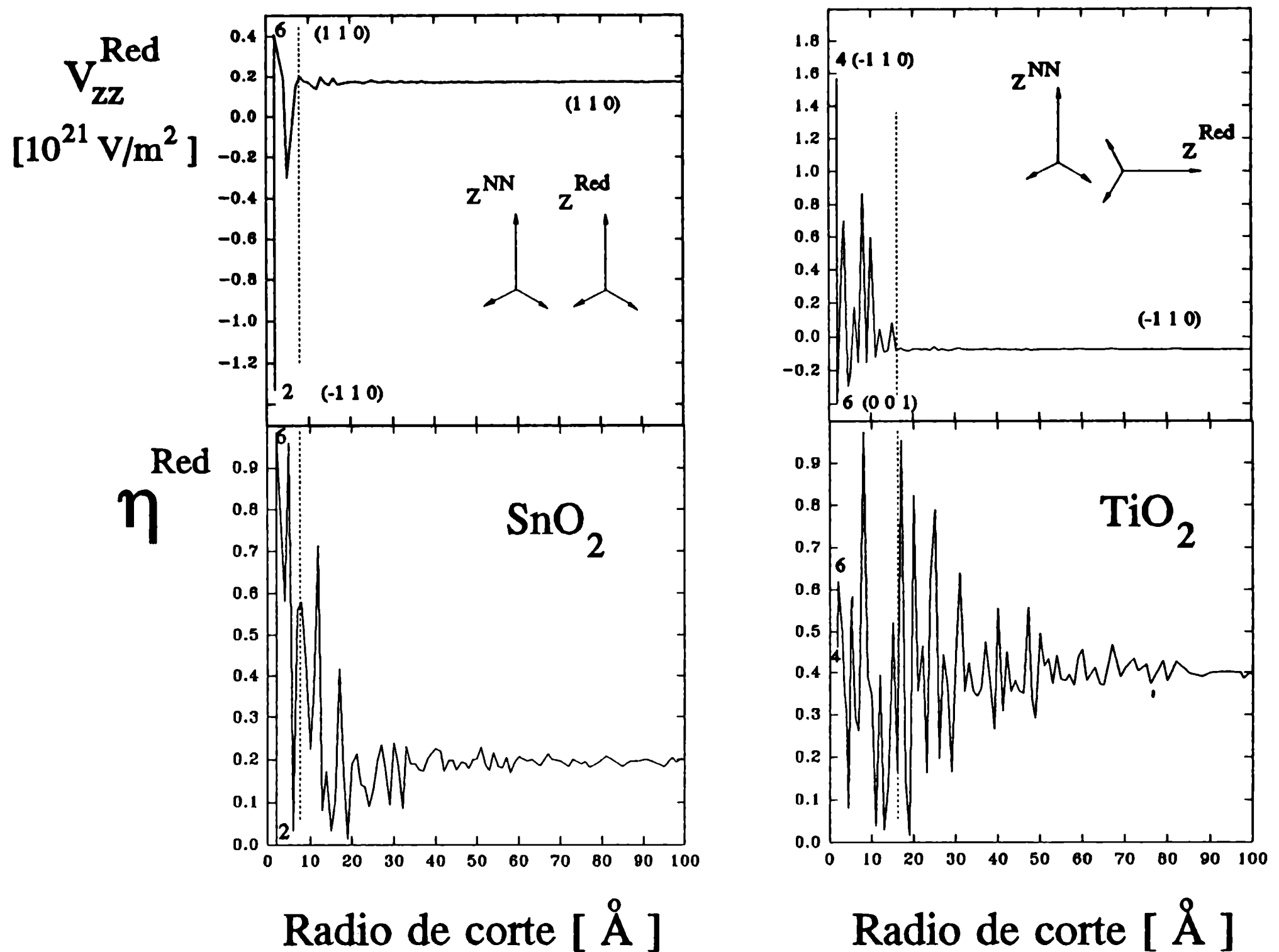


Fig.2 Comparación de la convergencia de  $V_{zz}^{Red}$  y  $\eta^{Red}$  en dos estructuras isomorfas pero con distintas sub-configuraciones de átomos NN.

Un hecho observado en este estudio es la importancia que al respecto posee tanto la geometría en la que los NN se disponen en torno al catión como las distancias de sus enlaces con éste. Debido a la dependencia con  $r^{-3}$  del  $V_{ij}$ , las contribuciones de los NN determinan el sistema de ejes principales  $Z^{Red}$  en que el tensor GCE será diagonal, y, en muchos casos, también los valores de  $V_{zz}^{Red}$  y  $\eta^{Red}$ .

Pensemos que a su vez, la primera esfera de coordinación NN está compuesta por sub-capas de átomos formadas por aquellos NN que se encuentran todos a una misma distancia. En los casos en que existe simetría axial de los NN ( $\eta^{NN} = 0$ ), los ejes principales de las contribuciones de sub-capas de átomos NN coinciden y de allí en más el sistema de ejes principales de las contribuciones sucesivas (más allá de la primera esfera de coordinación) permanece invariante, siendo luego el eje  $Z^{NN}$  y  $Z^{Red}$  coincidentes. Ejemplo de esto son los óxidos de los grupos "corundum", "bixbyita sitio D" y el grupo "cuprita", todos sitios axialmente simétricos.

En los casos en que no hay simetría axial de los NN ( $\eta^{NN} \neq 0$ ), las distancias juegan el rol preponderante. Como los NN poseen la contribución más fuerte al  $GCE^{Red}$ , el sistema de ejes principales  $Z^{Red}$  vendrá dado por el sistema de ejes de la contribución de la sub-capa NN que posea el mayor número

de átomos. Este hecho puede ejemplificarse a través del análisis de los cálculos en los óxidos isoestructurales del grupo "rutilo",  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ , que sólo difieren en la constitución de sus sub-capas NN. En la coordinación octaédrica del catión en  $\text{SnO}_2$  existen 2 átomos en una primera sub-capa y 4 en la segunda (ver Fig.9, Capítulo IV). En  $\text{TiO}_2$  en cambio, la primera sub-capa contiene 4 átomos NN y 2 átomos la segunda. En la figura 2 se muestran las contribuciones al  $V_{zz}^{\text{Red}}$  y  $\eta^{\text{Red}}$  para ambos óxidos en función del número creciente de esferas de coordinación. Los números 2, 4 y 6 en cada gráfica representan los valores de las contribuciones para la sub-capa de 2,4 y 6 átomos NN respectivamente. Al costado de estos números se indica la dirección del eje principal Z de la contribución de cada sub-capa atómica, y a la derecha, la dirección del eje Z para la contribución de toda la red.

En ambos óxidos, el sistema de ejes principales del  $V_{zz}^{\text{Red}}$  coincide con el sistema de ejes principales de la sub-capa NN más poblada. Esto ocasiona que en  $\text{SnO}_2$ , al completarse las sub-capas NN, la contribución parcial  $V_{zz}^{\text{NN}}$  ya posea el sistema de ejes definitivo de la contribución de toda la red, acelerando la convergencia del  $V_{zz}^{\text{Red}}$  como se ve en la figura 2. Mientras que en  $\text{TiO}_2$ , las sub-capas NN se completan con un eje  $Z^{\text{NN}}$  que no será el definitivo, provocando oscilaciones entre direcciones distintas del eje Z de las contribuciones de capas sucesivas (hasta 17 Å). Esto trae aparejado a su vez las fluctuaciones en el parámetro de asimetría más allá de esta región, como se observa en la figura 2 (a la derecha y abajo).

#### *Predicciones del Modelo de Cargas Puntuales para la Contribución de Red:*

En las Tablas I a VIII, que se muestran a continuación, se detallan los resultados de nuestros cálculos para  $V_{zz}^{\text{Red}}$  y  $\eta^{\text{Red}}$  (con un radio de corte  $R = 100$  Å),  $V_{zz}^{\text{NN}}$  y  $\eta^{\text{NN}}$ , y en las dos últimas columnas se indican las coordenadas (en fracciones de los parámetros de red a, b y c) del autovector que indica la dirección del eje  $Z^{\text{Red}}$  y el eje  $Z^{\text{NN}}$ , respectivamente. La orientación relativa de estos ejes respecto de las coordinaciones de los sitios de catión en cada óxido puede verse directamente en los esquemas de estas coordinaciones mostradas en el Capítulo IV, ya que los cálculos fueron realizados en los mismo sitios de catión que se muestran en dichas figuras. También se detallan en las tablas los valores experimentales del GCE y del parámetro de asimetría, a los efectos de su comparación con las predicciones del cálculo. Estos resultados para  $V_{zz}^{\text{Red}}$  y  $\eta^{\text{Red}}$  serán utilizados en el capítulo siguiente para evaluar la contribución local al gradiente de campo eléctrico. Los  $V_{zz}$  en la Tablas I a VIII se expresan en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

Oxido	$V_{zz}^{\text{Exp}}$	$V_{zz}^{\text{Red}}$	$V_{zz}^{\text{NN}}$	$\eta^{\text{Exp}}$	$\eta^{\text{Red}}$	$\eta^{\text{NN}}$	Eje $Z^{\text{Red}}$	Eje $Z^{\text{NN}}$
$\text{La}_2\text{O}_3$	13.9(1)	0.112	0.386	0.10(3)	0.001	0.475	(0,0,1)	(0,.9,.4)
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	13.4(1)	0.122	0.419	0.09(3)	0.001	0.477	(0,0,1)	(0,.9,.4)

*Tabla I. Comparación de resultados calculados con el modelo de cargas puntuales y resultados experimentales para el grupo "A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>".*



Oxido	$V_{zz}^{Exp}$	$V_{zz}^{Red}$	$V_{zz}^{NN}$	$\eta^{Exp}$	$\eta^{Red}$	$\eta^{NN}$	Eje $Z^{Red}$	Eje $Z^{NN}$
$Al_2O_3$	10(2)	0.122	0.119	0.06(6)	0.003	0.001	(0,0,1)	(0,0,1)
$\alpha-Ga_2O_3$	9.39(3)	0.114	0.125	0.00	0.004	0.001	(0,0,1)	(0,0,1)
$Cr_2O_3$	7.4(1)	0.09	0.04	0.00	0.005	0.002	(0,0,1)	(0,0,1)
$m-V_2O_3$	8.09(3)	-0.119	-0.107	0.00	0.394	0.544	(.7,.6,.2)	(.7,.6,.15)
$\alpha-V_2O_3$	6.57(2)	0.030	-0.017	0.00	0.016	0.005	(0,0,1)	(~0, ~0,1 )
$\alpha-Fe_2O_3$	8.1(6)	0.086	0.098	0.00	0.006	0.001	(0,0,1)	(0,0,1)
$\alpha-Rh_2O_3$	6.83(4)	0.061	0.006	0.00	0.004	0.012	(0,0,1)	(~0, ~0,1 )

Tabla II. Comparación de resultados calculados con el modelo de cargas puntuales y resultados experimentales para el grupo "Corundum".

Oxido	$V_{zz}^{Exp}$	$V_{zz}^{Red}$	$V_{zz}^{NN}$	$\eta^{Exp}$	$\eta^{Red}$	$\eta^{NN}$	Eje $Z^{Red}$	Eje $Z^{NN}$
$\beta-Fe_2O_3$	9.12(5)	0.085	0.386	0.05(2)	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$\beta-Mn_2O_3$	5.76(3)	0.085	0.386	0.11(2)	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Sc_2O_3$	8.27(9)	0.234	0.581	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$In_2O_3$	7.7(1)	0.249	0.550	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Yb_2O_3$	7.67(9)	0.253	0.529	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Dy_2O_3$	7.42(9)	0.377	0.610	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Y_2O_3$	7.47(9)	0.245	0.509	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Er_2O_3$	7.36(3)	0.246	0.527	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Gd_2O_3$	7.2(2)	0.234	0.484	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Eu_2O_3$	8.43(3)	0.236	0.482	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Sm_2O_3$	7.17(5)	0.234	0.475	0.07(5)	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
$Ho_2O_3$	7.47(9)	0.301	0.524	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)

Tabla III. Comparación de resultados calculados con el modelo de cargas puntuales y resultados experimentales para el Sitio D del grupo "Bixbyita".

Oxido	$V_{zz}^{Exp}$	$V_{zz}^{Red}$	$V_{zz}^{NN}$	$\eta^{Exp}$	$\eta^{Red}$	$\eta^{NN}$	Eje $Z^{Red}$	Eje $Z^{NN}$
$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	10.36(5)	0.640	0.722	0.68(1)	0.27	0.58	(.8,0,.6)	(.8,0,.6)
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.22(5)	0.640	0.722	0.62(2)	0.27	0.58	(.8,0,.6)	(.8,0,.6)
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	6.57(9)	-0.126	-0.303	0.71(1)	0.95	0.49	(-.5,0,.9)	(-.6,0,.8)
$\text{In}_2\text{O}_3$	5.9(1)	-0.161	-0.318	0.69(5)	0.83	0.55	(-.6,0,.8)	(-.6,0,.8)
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	4.83(5)	-0.122	-0.264	0.75(2)	0.72	0.47	(-.5,0,.8)	(-.6,0,.8)
$\text{Er}_2\text{O}_3$	4.25(3)	-0.093	-0.235	0.97(3)	0.57	0.03	(-.7,0,.7)	(-.6,0,.8)
$\text{Y}_2\text{O}_3$	4.43(9)	-0.115	-0.251	0.77(2)	0.61	0.42	(-.6,0,.8)	(-.6,0,.8)
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	4.04(5)	0.201	-0.298	0.83(2)	0.81	0.86	(.8,0,.6)	(-.6,0,.8)
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	4.08(9)	-0.156	-0.274	0.81(5)	0.64	0.49	(-.5,0,.8)	(-.6,0,.8)
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	3.1(1)	-0.114	-0.243	0.97(3)	0.66	0.43	(-.5,0,.8)	(-.6,0,.8)
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	3.90(3)	-0.115	-0.242	0.9	0.63	0.43	(-.5,0,.8)	(-.6,0,.8)
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	2.93(9)	-0.115	-0.238	0.91(3)	0.63	0.43	(-.5,0,.8)	(-.6,0,.8)

Tabla IV. Comparación de resultados calculados con el modelo de cargas puntuales y resultados experimentales para el Sitio C del grupo "Bixbyita".

Oxido	$V_{zz}^{Exp}$	$V_{zz}^{Red}$	$V_{zz}^{NN}$	$\eta^{Exp}$	$\eta^{Red}$	$\eta^{NN}$	Eje $Z^{Red}$	Eje $Z^{NN}$
$\text{NbO}_2$ (2)	6.5(1)	-0.483	-1.147	0.85	0.85	0.86	(1, ~0, ~0)	(1, ~0, ~0)
$\text{SnO}_2$	5.83(4)	0.171	0.406	0.18(2)	0.20	0.98	(1,1,0)	(1,1,0)
$\text{NbO}_2$ (1)	10.0(1)	0.565	-0.835	0.36	0.36	0.22	(~0, ~0, 1)	(1, ~0, ~0)
$\text{Mn}_3\text{O}_4$ (B <sub>2</sub> )	9.32(5)	0.580	0.641	0.89(1)	0.22	0.77	(0, ~0, ~1)	(0, -.2, .98)
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (2)	5.52(2)	0.167	0.327	0.15(1)	0.53	0.35	(0,0,1)	(-.3,0,.93)
$\text{MoO}_3$	2.1(3)	-0.268	-0.103	0.20	0.45	0.75	(.93,-.4,0)	(1,0,0)
$\text{TiO}_2$	5.23(5)	-0.075	-0.399	0.18(1)	0.40	0.62	(-1,1,0)	(0,0,1)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ (B <sub>2</sub> )	7.27(4)	-0.044	-0.581	<0.07	0.0002	0.00	(-1,1,1)	(-1,1,1)

Tabla V. Comparación de resultados calculados con el modelo de cargas puntuales y resultados experimentales para el grupo "Rutilo".

Oxido	$V_{zz}^{Exp}$	$V_{zz}^{Red}$	$V_{zz}^{NN}$	$\eta^{Exp}$	$\eta^{Red}$	$\eta^{NN}$	Eje $Z^{Red}$	Eje $Z^{NN}$
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A)	4.32(2)	-0.238	-0.239	0.13(6)	0.00001	0.00001	(0,0,1)	(0,0,1)
ZnO	1.555(5)	0.031	0.061	0.00	0.002	0.001	(0,0,1)	(0,0,1)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A)	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	5.52(2)	-0.235	0.264	0.15(1)	0.10	0.61	(.15,0,.98)	(1,0,0)

Tabla VI. Comparación de resultados calculados con el modelo de cargas puntuales y resultados experimentales para el grupo "Tetraédrico".

Oxido	$V_{zz}^{Exp}$	$V_{zz}^{Red}$	$V_{zz}^{NN}$	$\eta^{Exp}$	$\eta^{Red}$	$\eta^{NN}$	Eje $Z^{Red}$	Eje $Z^{NN}$
SnO	7.9(5)→ 10.1(5)	0.180	0.211	0.00	0.00	0.00	(0,0,1)	(0,0,1)
AgO	16.1(2)	(2+)0.928 (3+)0.859	1.370	0.0(1)	0.10 0.46	0.13	(-.7,.7,-.3) (-.5,.8,-.3)	(-.5,.8,-.3)
CuO	20.93(4)	1.061	1.539	0.42	0.28	0.30	(.6,.75,.2)	(.6,.77,.2)

Tabla VII. Comparación de resultados calculados con el modelo de cargas puntuales y resultados experimentales para el grupo "Tenorita".

Oxido	$V_{zz}^{Exp}$	$V_{zz}^{Red}$	$V_{zz}^{NN}$	$\eta^{Exp}$	$\eta^{Red}$	$\eta^{NN}$	Eje $Z^{Red}$	Eje $Z^{NN}$
Ag <sub>2</sub> O	6.43(2)	-1.163	-1.349	0.00(5)	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)
Cu <sub>2</sub> O	6.18(4)	-1.572	-1.822	0.00	0.00	0.00	(1,1,1)	(1,1,1)

Tabla VIII. Comparación de resultados calculados con el modelo de cargas puntuales y resultados experimentales para el grupo "Cuprita".

Valores típicos del cálculo del  $V_{zz}^{red}$  son del orden de  $10^{20}$  V/m<sup>2</sup> y la relación de los valores experimentales con estas predicciones oscilan en un rango entre 1 y 160. Vemos que la contribución  $V_{zz}^{NN}$  es mayor que la contribución total  $V_{zz}^{Red}$ , siendo el doble en un gran número de casos, con el mismo signo entre ambas. También se aprecia que dentro de un mismo "grupo cristalino" los signos de las contribuciones al GCE son iguales entre sí, salvo algunos casos "anómalos" desde el punto de vista cristalográfico y en relación con los parámetros hiperfinos calculados. Estos casos son discutidos en el Apéndice II.

#### El parámetro de asimetría $\eta$ :

Es bien conocido el hecho de que las predicciones del modelo de cargas puntuales no pueden, por sí solas, reproducir los valores experimentales del  $V_{zz}^{Exp}$ , pero reproducen aceptablemente bien los valores experimentales del parámetro de asimetría  $\eta^{Exp}$ , parámetro relacionado con la simetría de la distribución de carga en el sólido.

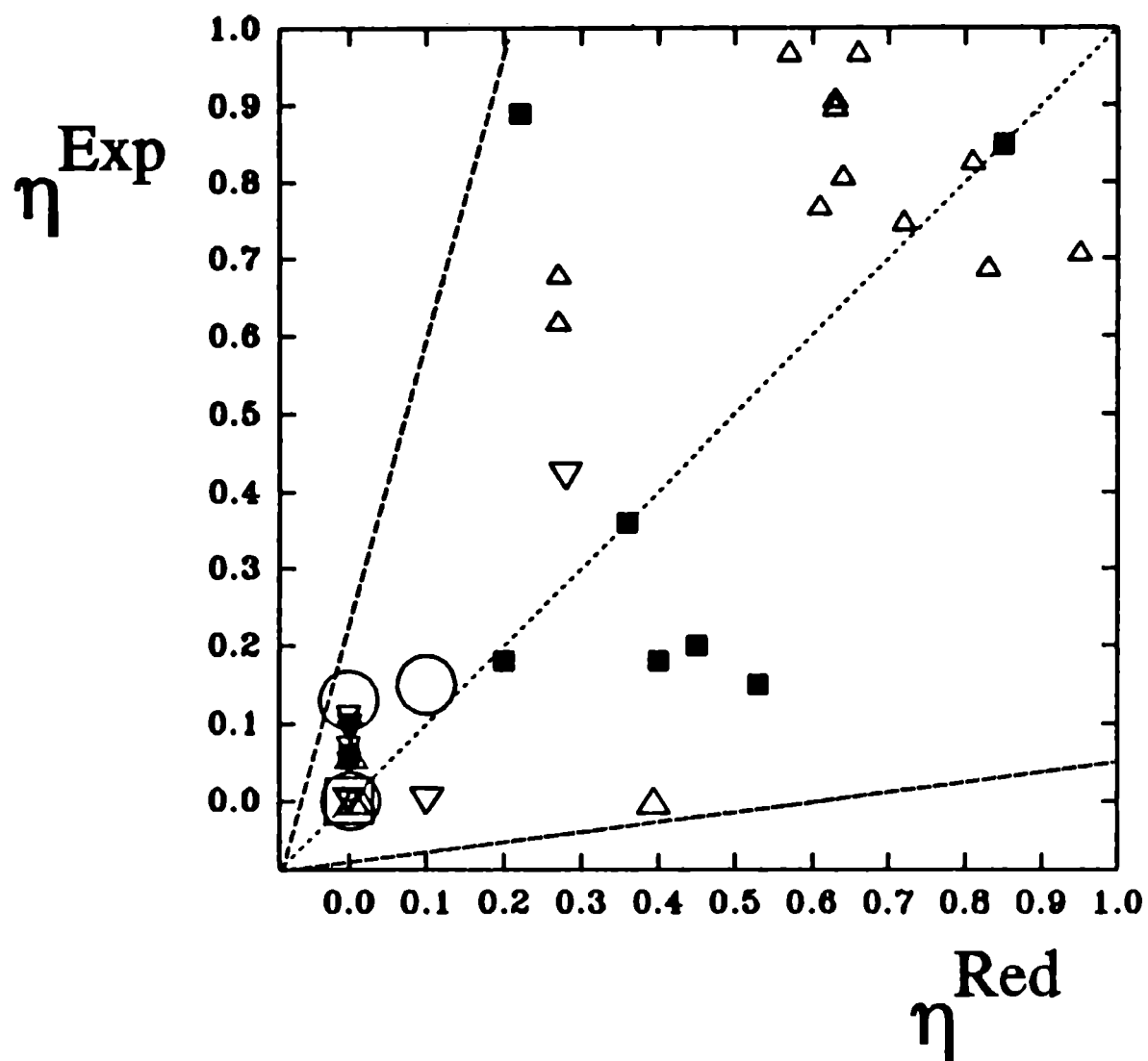


Fig.3 Parámetros de asimetría experimentales en función del  $\eta^{Red}$ , para todos los óxidos de la sistemática.

mismos datos atendiendo al hecho "geométrico" de si los ejes principales de Red y NN coinciden o no en cada caso, obtenemos los gráficos de las figuras 4 y 5. En el gráfico correspondiente a ejes principales de Red y NN coincidentes, figura 4, se aprecia que el acuerdo

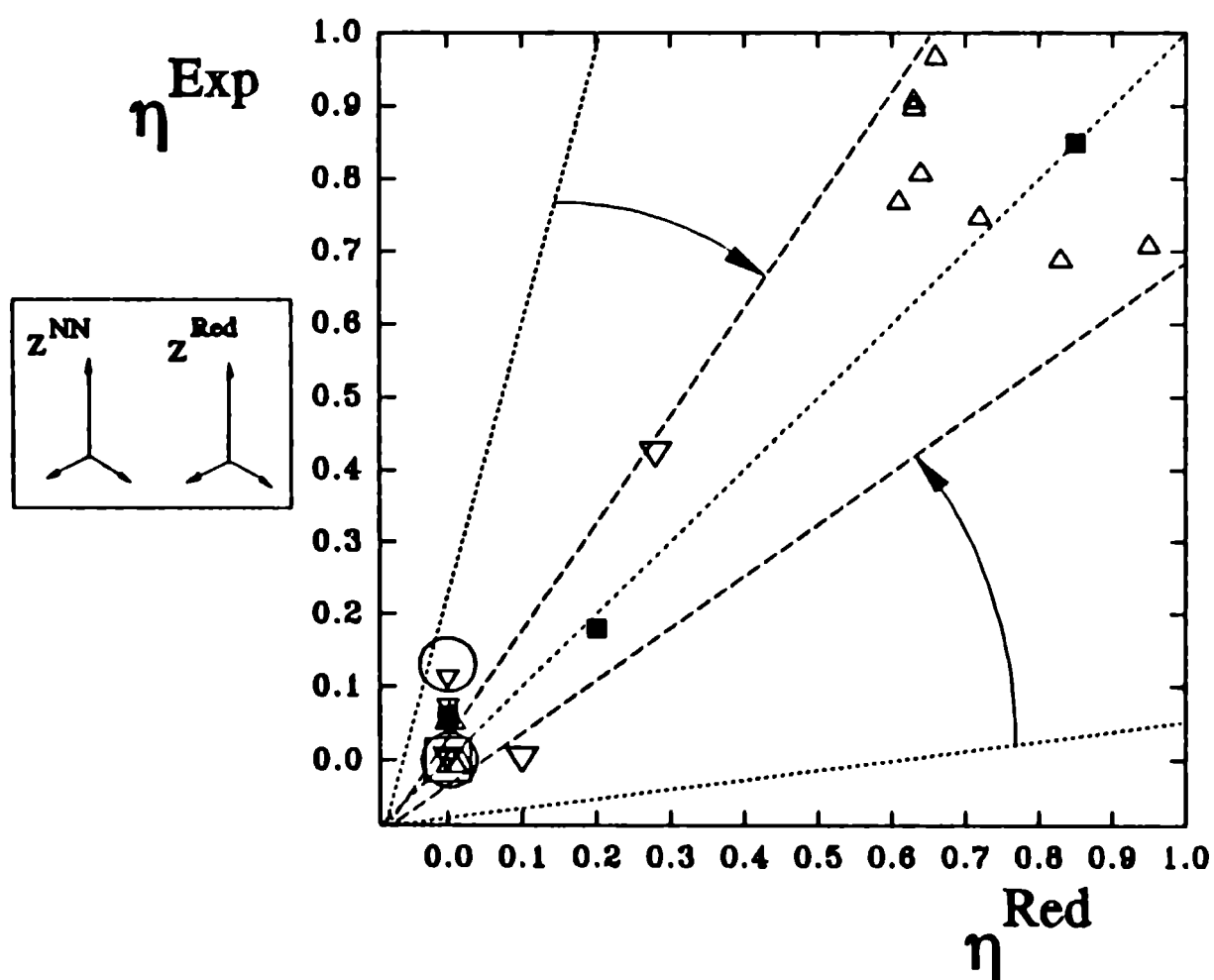


Fig.4  $\eta^{Exp}$  en función de  $\eta^{Red}$  para el conjunto de sitios de catión con ejes principales  $Z^{NN}$  y  $Z^{Red}$  coincidentes.

incluido en esta figura ya que sus ejes  $Z^{NN}$  y  $Z^{Red}$  no coinciden con el sistema de ejes de su grupo

En la figura 3 se muestran los parámetros de asimetría experimental en función de los valores  $\eta^{Red}$ , predichos por este modelo. El alejamiento de la línea de puntos a  $45^\circ$  indica un apartamiento entre la predicción y el experimento. Se aprecia una gran concentración de puntos con simetría axial ( $\eta^{Red} = 0$ ) que muestran un muy buen acuerdo entre los valores experimentales y los calculados para toda la red. Este acuerdo disminuye al aumentar la asimetría de los distintos arreglos cristalinos ( $\eta \rightarrow 1$ ). Sin embargo, los mayores apartamientos relativos (más del 100%) se producen en la región para  $\eta^{Red}$  entre 0,25 y 0,55.

Si graficamos por separado estos mismos datos atendiendo al hecho "geométrico" de si los ejes principales de Red y NN coinciden o no en cada caso, obtenemos los gráficos de las figuras 4 y 5. En el gráfico correspondiente a ejes principales de Red y NN coincidentes, figura 4, se aprecia que el acuerdo entre  $\eta^{Exp}$  y  $\eta^{Red}$  mejoró respecto del gráfico inicial de la figura 3. En el gráfico de ejes no coincidentes, figura 5, se evidencia que la dispersión alrededor de la línea de acuerdo perfecto es mucho mayor. Aún así, existen algunos casos con muy buen acuerdo a pesar que los ejes de las contribuciones NN y de Red sean ortogonales. En este gráfico se incluyeron los puntos correspondientes a los sitios C del  $Mn_2O_3$  y el  $Fe_2O_3$  que, si bien poseen ejes NN y de Red coincidentes, resultan distintos a los del resto del grupo bixbyita (no existe evidencia que esto se deba a una incerteza cristalográfica). El punto  $m-V_2O_3$ , si bien con ejes coincidentes, fue

("corundum") y porque el  $\eta^{Red}$  predicho no es nulo como en el resto de los óxidos del grupo. El valor  $\eta^{Exp} = 0$  fue mantenido fijo, como "test" del ajuste a los datos experimentales (ver Capítulo V).

En la figura 6 se muestra en mayor detalle el excelente acuerdo entre  $\eta^{Exp}$  y  $\eta^{Red}$  para las simetrías axialmente simétricas. Salvo los dos puntos correspondientes al  $La_2O_3$  y  $Nd_2O_3$ , cuyos ejes NN y de Red son ortogonales, todos los demás puntos poseen ejes coincidentes.

Es de interés en el presente estudio conocer qué óxidos o sitios de óxidos poseen un sistema de ejes principales único para las contribuciones más importantes al GCE, tema que se desarrollará en el capítulo siguiente, esto es, que el sistema de ejes principales experimental  $Z^{Exp}$  coincida, por ejemplo, con el sistema de ejes principales de la contribución de la red cristalina  $Z^{Red}$ . Del comportamiento de la orientación relativa de los ejes principales de distintas sub-contribuciones geométricas ( $Z^{Red}$  y  $Z^{NN}$ ), se podría inferir que cuando los valores  $\eta^{Exp}$  y  $\eta^{Red}$  coinciden (y, en general, lo hacen los ejes  $Z^{Red}$  y  $Z^{NN}$ , ver Fig.4), el sistema de ejes principales sería el mismo para todas las contribuciones. Esto se debe a una contribución parcial al GCE experimental tuviese otro sistema de ejes principales, esto se evidenciaría en un desacuerdo en el parámetro de asimetría, más aún si dicha contribución posee un peso relativo fuerte respecto de las demás contribuciones al GCE.

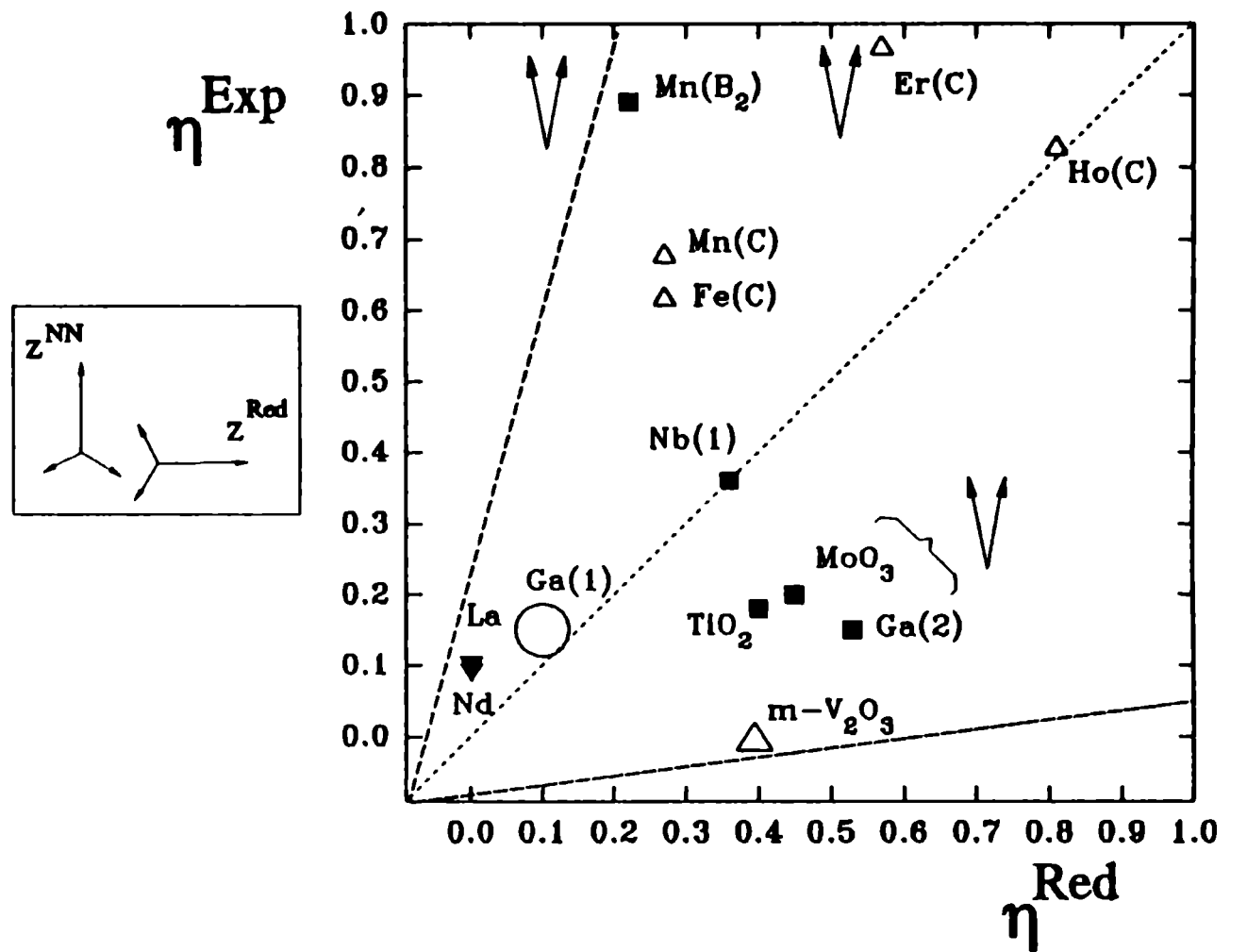


Fig.5  $\eta^{Exp}$  en función de  $\eta^{Red}$  para el conjunto de sitios con ejes principales  $Z^{NN}$  y  $Z^{Red}$  ortogonales entre sí.

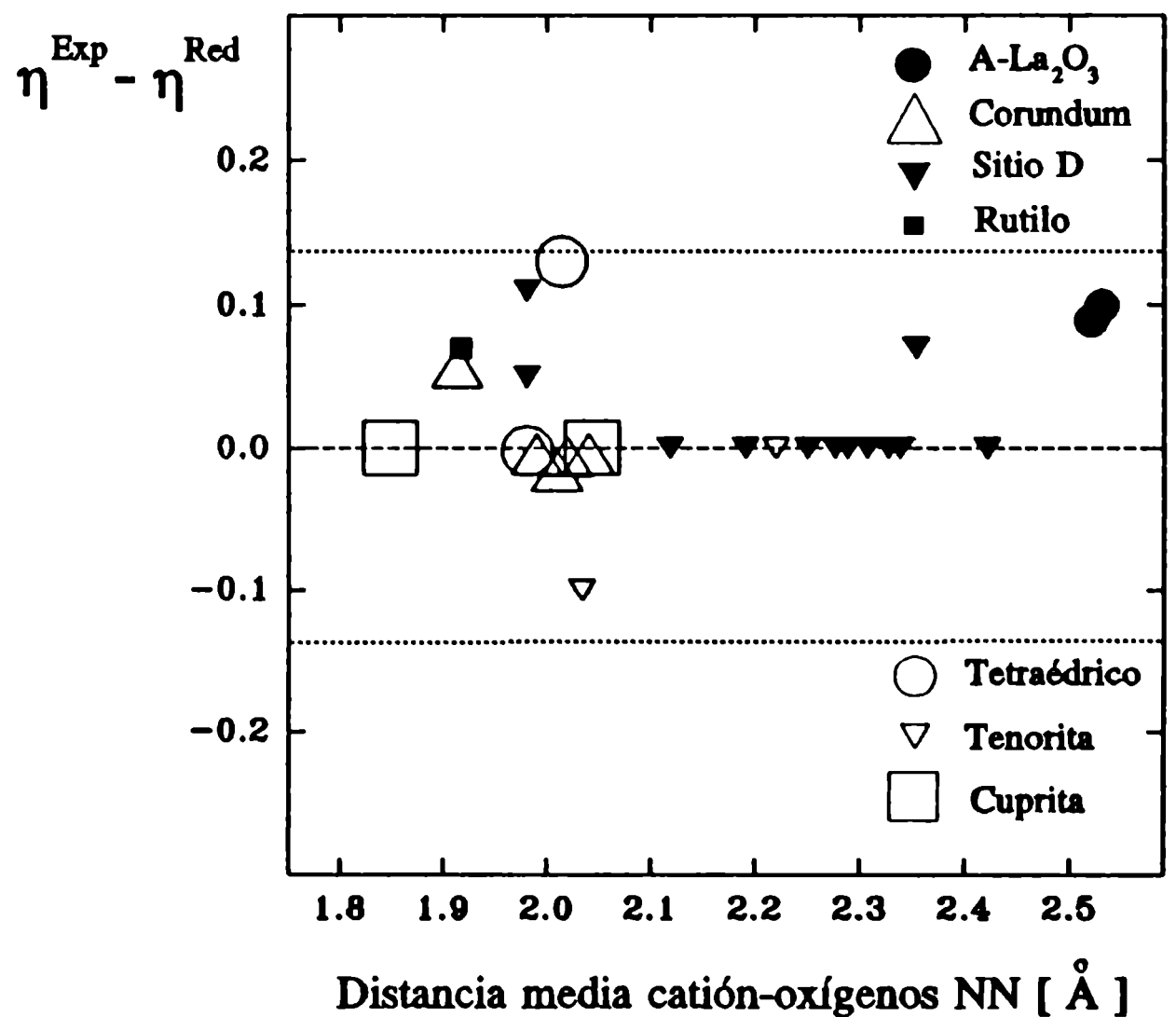


Fig.6 Diferencia entre  $\eta^{Exp}$  y  $\eta^{Red}$  para todos los sitios axialmente simétricos, desde el punto de vista cristalográfico.

Si bien en general ejes no coincidentes,  $Z^{\text{Red}}$  y  $Z^{\text{NN}}$ , llevan a valores discordantes entre  $\eta^{\text{Red}}$  y  $\eta^{\text{NN}}$  (ver Fig.5), el muy buen acuerdo encontrado en algunos casos entre  $\eta^{\text{Exp}}$  y  $\eta^{\text{Red}}$  mostraría que es posible que una contribución al GCE experimental, localizada dentro de la primera esfera de coordinación (NN), no posea el sistema de ejes de la contribución NN. Por el contrario debe poseer el sistema de ejes principales de la Red y por lo tanto el del GCE experimental, si estas fuesen las dos únicas contribuciones existentes.

Concluyendo, parecería que el buen acuerdo entre los valores experimentales y calculados para toda la red del parámetro de asimetría, sería un buen indicador de la unicidad del sistema de ejes principales de las distintas contribuciones al GCE experimental.

### Referencias

EIGEN, subrutina basada en el método de diagonalización desarrollado por Jacobi y adaptado por Von Neumann para grandes ordenadores. Puede encontrarse en "Mathematical Methods for Digital Computers", editado por A. Ralston y H.S. Wilf (John Wiley & Sons, New York 1962), capítulo 7.

GITSUM, código facilitado por J. Kesten en el ZPI de Göttingen (1988).

A.N. Scian, E.F. Aglieti, M.C. Caracoche, P.C. Rivas, A.F. Pasquevich y A. López-García, a ser publicado en *J. Am. Ceram. Soc.* (1992).

## CAPITULO VII. Contribución Local al Gradiente de Campo Eléctrico en Oxidos Binarios

### 7.1 Contribuciones al Gradiente de Campo Eléctrico. El Factor de Sternheimer.

Como se mencionara en el Capítulo I, es posible considerar al gradiente de campo eléctrico en óxidos binarios como originado en dos contribuciones principales: una componente "iónica" originada por la presencia de todos los iones de la red cristalina y una segunda contribución "local" originada en los electrones de valencia del átomo-sonda. Esta segunda componente vendrá dada por los electrones de valencia "localizados" dentro de la primera esfera de coordinación del sitio de catión donde se aloja el átomo-sonda. Estos electrones son aquellos que no son tenidos en cuenta en el carozo electrónico (core) de la sonda. Esto puede resumirse en la expresión general

$$V_{zz}^{Exp} = V_{zz}^{Iónico} + V_{zz}^{Local} \quad (1)$$

válida en un sistema de ejes principales donde los tensores de las dos contribuciones, y por ende el tensor del GCE experimental, sean diagonales y coincidentes. En la figura 1 se esquematizan las distribuciones de carga involucradas en las distintas contribuciones.

La componente iónica del GCE posee a su vez dos términos: uno debido a la distribución espacial de los iones en la red,  $V_{zz}^{Red}$ , y un segundo término originado en la deformación del carozo electrónico del átomo-sonda.

La contribución de red, discutida en detalle en el Capítulo VI, puede ser calculada en primera aproximación utilizando el modelo de cargas puntuales con cargas iónicas iguales a los estados de oxidación nominales.

La deformación del carozo electrónico de la sonda puede ser calculado utilizando el factor de Sternheimer  $\gamma_{\infty}$ , usualmente llamado "factor de anti-apantallamiento". Este término se refiere al hecho que la intensidad de la

interacción cuadrupolar nuclear producida por un GCE externo a la sonda se ve influenciada, y en la mayoría de los casos *amplificada*, por los electrones ligados al núcleo en cuestión. Los cálculos originales fueron realizados por Sternheimer (Foley et al., 1954; Sternheimer y Foley, 1953,1956; Sternheimer, 1954a,b,

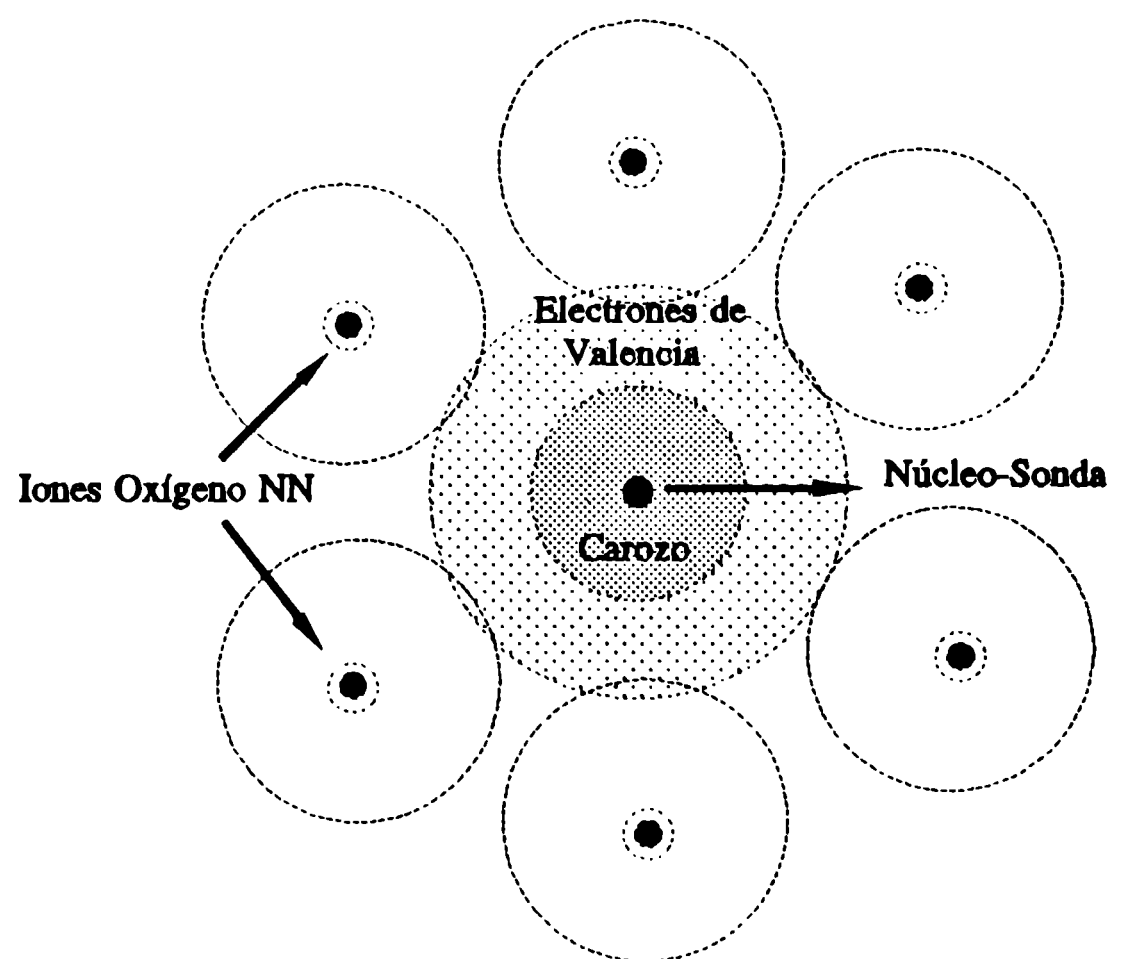


Fig.1 Esquematización de las distribuciones de carga presentes en la primera esfera de coordinación del catión.

1963a,b, 1966, 1967). Un compendio bastante completo de valores del factor de Sternheimer  $\gamma_\infty$  para iones y átomos con capas electrónicas cerradas, utilizando la teoría relativista de Hartree-Fock-Slater, fue publicado por Feiock y Johnson (1969).

El mecanismo subyacente en este fenómeno ha sido descrito a través de dos escenarios diferentes. Una descripción clara de ambos puntos de vista fue publicada por Dalgarno (1962) y la equivalencia de ambas descripciones fue demostrada por Das y Bersohn (1956). Tal vez el escenario más descriptivo desde el punto de vista físico, es aquel que considera una fuente de campo electrostático (como una carga puntual, por ejemplo) exterior al átomo o ión en cuestión, en nuestro caso el átomo-sonda. Se calcula entonces la perturbación del potencial exterior sobre las funciones de onda electrónicas esféricas del átomo central. La distribución de carga electrónica es entonces polarizada (deformada) creando un nuevo campo en el núcleo. El término cuadrupolar de este campo adicional resulta ser proporcional al gradiente de campo eléctrico externo, es decir igual a  $-\gamma_\infty V_{zz}^{Ext}$ . El factor de Sternheimer  $\gamma_\infty$  es  $< 0$  para la mayoría de los iones con capa cerrada. Para átomos mediados y pesados,  $\gamma_\infty$  oscila entre  $\approx 10 \leq -\gamma_\infty \leq \approx 80$ . El valor reportado para el  $^{111}\text{Cd}^{2+}$ , considerando 14 sub-capas electrónicas del átomo ( $[\text{Kr}] 4d^{10}$ ), es  $\gamma_\infty = -29.27$ . En el presente trabajo hemos utilizado este valor ya que es el único cálculo de este factor disponible en la literatura que tiene en cuenta la deformación del carozo debido a campos externos. Esta elección podría representar un aproximación ya que alguna fracción de los diez electrones  $4d$  del átomo libre de Cd podría estar contribuyendo al término local del GCE. Esto ocurriría si la banda  $4d$  estuviese parcialmente llena.

Entonces, vemos que el gradiente de campo eléctrico experimental puede reescribirse de la siguiente forma, dentro de las aproximaciones mencionadas:

$$V_{zz}^{Exp} = (1 - \gamma_\infty) V_{zz}^{Red} + V_{zz}^{Local} \quad (2)$$

Al igual que la expresión 1, la expresión 2 es exacta en un sistema de ejes principales donde los tres tensores sean diagonales y coincidentes. Para la obtención de la componente local a partir de la expresión 2, es necesario conocer el signo del  $V_{zz}^{Exp}$ . Esta cuestión, junto con el análisis del grado de validez de la expresión 2, son discutidos en la próxima sección.

## 7.2 Parámetros de Asimetría, Geometrías Locales y Signo del $V_{zz}^{Exp}$ .

Como ya se mencionó, la expresión 2 es sólo válida en un sistema de ejes principales donde los tensores de las contribuciones sean diagonales. La componente diagonal  $V_{ii}$  de mayor intensidad en cada tensor serán los GCE de los tres términos de la expresión 2. Dicho de otro modo, para operar escalarmente con los términos de la expresión 2, los sistemas de ejes principales de las tres contribuciones deben ser coincidentes. Es decir que si el sistema de ejes principales de la contribución de red y el del GCE experimental coinciden, es posible entonces extraer el valor de la componente local al GCE.

Existen casos en que se conoce la dirección del eje principal Z del GCE experimental, y esta es



coincidente con la dirección del eje Z de la contribución de red (este es el caso de varios óxidos con la estructura corundum, cuyos experimentos se describen en el Capítulo V). De los otros "grupos cristalinos" estudiados en esta Tesis, no se conocen las direcciones de los ejes principales del  $V_{zz}^{Exp}$ . Como se discutió en el Capítulo VI, la alta sensibilidad a las distribuciones geométricas de carga alrededor del núcleo-sonda del parámetro de asimetría  $\eta^{Exp}$ , le confiere una importancia especial en este problema. En la mayoría de los casos, si la simetría de la distribución de carga local fuese distinta a la simetría puntual de la red cristalina, esto se evidenciaría en un fuerte desacuerdo entre los valores observados y predichos del parámetro  $\eta$ . El excelente acuerdo general mostrado en el Capítulo VI, si bien no constituye una prueba de la unicidad de los sistemas de ejes principales de las contribuciones al GCE, va en el sentido de sostener la validez de la ec. 1. Como vimos en el capítulo anterior, cuando el sistema de ejes principales de los primeros vecinos NN coincide con el de toda la red cristalina, el acuerdo entre los valores medidos y calculados del parámetro de asimetría es excelente. Existen casos en que la geometría local de los primeros vecinos NN es tal que ambos sistemas no son exactamente coincidentes o bien son ortogonales. Dentro de estos casos existen óxidos cuyo acuerdo entre  $\eta^{Exp}$  y  $\eta^{Red}$  es excelente y por lo tanto habría también coincidencia entre los sistemas de ejes principales de ambas contribuciones. Esto se explicaría si la distribución de carga local "sigue" la simetría de la red como un todo y no sólo la de los primeros vecinos NN, a pesar que éstos influyen apreciablemente. Luego, el acuerdo en los parámetros de asimetría reafirma la hipótesis, utilizada habitualmente en este tipo de análisis, necesaria para poder extraer información de la expresión 2.

El signo del  $V_{zz}^{Exp}$  no puede ser extraído de un experimento PAC  $\gamma$ - $\gamma$ , donde la detección experimental del segundo cuanto de energía no es sensible a la polarización circular del mismo, como se discutiera en la sección II.5. Lamentablemente ninguno de estos métodos sensibles al signo del  $V_{zz}^{Exp}$  ha sido aplicado en el campo de los óxidos binarios. Sólomente un compuesto, el  $\alpha$ - $Al_2O_3$  ha sido medido en forma de monocristal y la dirección del GCE determinada, no así su signo. Además, no existen cálculos en la literatura de GCE en sitios de impurezas en estos compuestos, que podrían dar una indicación sobre la dirección y signo del GCE, además de su magnitud.

Luego, para poder extraer información de la componente local  $V_{zz}^{Loc}$  de la expresión 2, deben ser considerados los dos posibles signos del  $V_{zz}^{Exp}$ . En la Tabla I se muestran estos resultados, agrupados según los distintos "grupos cristalinos" definidos en el Capítulo IV.

Tabla I: Valores de la componente local del GCE teniendo en cuenta los 2 posibles signos del  $V_{zz}^{Exp}$ . En las dos últimas columnas, los signos (+) y (-) denotan el signo del  $V_{zz}^{Exp}$  utilizado en la determinación del  $V_{zz}^{Loc}$ . Todos los valores se expresan en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

Grupo Cristalino	Oxido	$ V_{zz}^{Exp} $	$V_{zz}^{Iónico}$	$V_{zz}^{Local}$ (+)	$V_{zz}^{Local}$ (-)
A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9(1)	3,4	10,5	-17,3
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,4(1)	3,7	9,7	-17,1
Corundum	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10(2)	4	6	-14
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4(1)	2,7	4,7	-10,1
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,1(6)	2,6	5,5	-10,7
	$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,39(3)	3,45	5,94	-12,84
	$\alpha$ -Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,83(4)	1,84	4,99	-8,67
	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,57(2)	0,91	5,66	-7,48
	m-V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,09(3)	-3,61	11,70	-4,48
Bixbyita Sitio D	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,47(9)	9,12	-1,65	-16,59
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,17(5)	7,09	0,08	-14,26
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,43(3)	7,14	1,29	-15,57
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2(2)	7,08	0,12	-14,28
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,36(3)	7,44	-0,08	-14,80
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,47(9)	7,40	0,07	-14,87
	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,42(9)	11,43	-4,01	-18,85
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,67(9)	7,67	0,00	-15,34
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,7(1)	7,5	0,2	-15,2
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,27(9)	7,08	1,19	-15,35
	$\beta$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,76(3)	2,57	3,19	-8,33
$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,12(5)	2,57	6,55	-11,69	
Bixbyita Sitio C	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,93(9)	-3,47	6,40	0,54
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,90(3)	-3,48	7,38	-0,42
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1(1)	-3,5	6,6	0,4
	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,08(9)	-4,72	8,80	0,64
	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,04(5)	6,07	-2,03	-10,11
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,43(9)	-3,47	7,90	-0,96
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25(3)	-2,81	7,06	-1,44

Bixbyita Sitio C	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,83(5)	-3,69	8,52	-1,14
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9(1)	-4,9	10,8	-1,0
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,57(9)	-3,82	10,39	-2,75
	β-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,36(5)	19,37	-9,01	-29,73
	β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,22(5)	19,37	-11,15	-27,59
Rutilo	CdO	0	0	0	0
	NiO	0	0	0	0
	NbO <sub>2</sub> (2)	6,5(1)	-14,6	21,1	8,1
	SnO <sub>2</sub>	5,83(4)	5,18	0,65	-11,01
	NbO <sub>2</sub> (1)	10,0(1)	17,1	-7,1	-27,1
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B)	9,32(5)	17,55	-8,23	-26,87
	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	5,52(2)	5,07	0,45	-10,59
	MoO <sub>3</sub>	2,1(3)	-7,8	9,9	5,7
	TiO <sub>2</sub>	5,23(5)	-2,27	7,50	-2,96
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B)	7,27(4)	-1,35	8,62	-5,92
Tetraédrico	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A)	4,32(2)	-7,19	11,51	2,87
	ZnO	1,555(5)	0,950	0,605	-2,505
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A)	0	0	0	0
	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	5,52(2)	-7,12	12,64	1,6
Tenorita	SnO	9(1)	5	4	-14
	AgO	16,1(2)	28,1	-12,0	-44,2
	CuO	20,93(4)	32,12	-11,19	-53,05
Cuprita	Ag <sub>2</sub> O	6,43(2)	-35,22	41,65	28,79
	Cu <sub>2</sub> O	6,18(4)	-47,58	53,76	41,40

La ambigüedad respecto del signo de  $V_{zz}^{Exp}$  puede ser eliminada teniendo en cuenta el siguiente argumento: debido a la proximidad relativa de los electrones de valencia con el núcleo-sonda, el término local en la ecuación 2 será el término que origine la mayor contribución al  $V_{zz}^{Exp}$ . Esta suposición ha sido confirmada para el caso de los óxidos de cobre por cálculos teóricos realizados por Nagel (1985) y Saúl y Weissmann (1990). Finalmente, vale señalar que la suposición inversa, es decir  $|V_{zz}^{Loc}| < |V_{zz}^{Iónico}|$  conduce a una dispersión en los puntos de la figura 2, que se muestra en la sección siguiente. Con esta sólo suposición, el signo del  $V_{zz}^{Exp}$  puede ser deducido sin ambigüedad para todos los GCE medidos en la sistemática (con excepción de los elementos del grupo corundum y A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En efecto, conocida la

magnitud de  $V_{zz}^{Exp}$  y calculada la contribución iónica  $(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{Red}$ , sólo una única asignación de signos para  $V_{zz}^{Exp}$  conduce a la condición que la componente local  $V_{zz}^{Loc}$  produzca la contribución más importante al GCE.

En lo concerniente a los óxidos del grupo "corundum" y "A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", los valores medidos y calculados son tales que ambos signos posibles de  $V_{zz}^{Exp}$  conducen a  $|V_{zz}^{Loc}| > (1-\gamma_{\infty})|V_{zz}^{Red}|$ . Hemos adoptado para estos compuestos un signo negativo para el  $V_{zz}^{Exp}$ , generando así el mayor valor posible de  $|V_{zz}^{Loc}|$ . Los signos adoptados pueden en realidad ser explicados en el marco del modelo que será propuesto más adelante para describir la contribución local  $V_{zz}^{Loc}$ . Con esta elección de signos, la inversión de signos observada en el resto de los óxidos de la sistemática, como se verá a continuación, incluye también a los dos grupos mencionados.

### 7.3 Correlación Empírica entre la Contribución Local y la Contribución Iónica al Gradiente de Campo Eléctrico.

Una vez que el signo del  $V_{zz}^{Exp}$  es inferido de acuerdo con las consideraciones mencionadas en la sección VII.2, el término local puede ser obtenido sin ambigüedad de la ecuación 2 para cada uno de los 51 sitios hiperfinos de los 36 óxidos bajo estudio. Los valores finales de  $V_{zz}^{Exp}$  y de la componente local  $V_{zz}^{Loc}$  se exponen en la Tabla II agrupados según la geometría de los oxígenos primeros vecinos NN. Es ahora posible investigar la existencia o no de una correlación entre la contribución local y la contribución iónica del GCE.

Tabla II: Resultados finales de  $V_{zz}^{Exp}$  y de la contribución local  $V_{zz}^{Loc}$ . Todos los valores se expresan en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>.

Grupo	Oxido	$V_{zz}^{Exp}$	$V_{zz}^{Local}$
A-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-13,9(1)	-17,3
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-13,4(1)	-17,1
Corundum	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-10(2)	-14
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,4(1)	-10,1
	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-8,1(6)	-10,7
	$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-9,39(3)	-12,84
	$\alpha$ -Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-6,83(4)	-8,67
	$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-6,57(2)	-7,48
	m-V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,09(3)	11,70

Bixbyita Sitio D	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,47(9)	-16,59
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,17(5)	-14,26
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-8,43(3)	-15,57
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,2(2)	-14,28
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,36(3)	-14,80
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,47(9)	-14,87
	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,42(9)	-18,85
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,67(9)	-15,34
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-7,7(1)	-15,2
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-8,27(9)	-15,35
	$\beta$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5,76(3)	-8,33
$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-9,12(5)	-11,69	
Bixbyita Sitio C	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,93(9)	6,40
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,90(3)	7,38
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1(1)	6,6
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1(1)	6,6
	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,08(9)	8,80
	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-4,04(5)	-10,11
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,43(9)	7,90
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,25(3)	7,06
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,83(5)	8,52
	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,9(1)	10,8
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,57(9)	10,39
	$\beta$ -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-10,36(5)	-29,73
$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-8,22(5)	-27,59	
Rutilo	CdO	0	0
	NiO	0	0
	NbO <sub>2</sub> (2)	6,5(1)	21,1
	SnO <sub>2</sub>	-5,83(4)	-11,01
	NbO <sub>2</sub> (1)	-10,0(1)	-27,1
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B)	-9,32(5)	-26,87
	$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	-5,52(2)	-10,59
	MoO <sub>3</sub>	2,1(3)	9,9

Rutilo (cont.)	TiO <sub>2</sub>	5,23(5)	7,50
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B)	7,27(4)	8,62
Tetraédrico	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A)	4,32(2)	11,51
	ZnO	-1,555(5)	-2,504
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A)	0	0
	β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	5,52(2)	12,64
Tenorita	SnO	-9(1)	-14
	AgO	-16,1(2)	-44,2
	CuO	-20,93(4)	-53,05
Cuprita	Ag <sub>2</sub> O	6,43(2)	41,65
	Cu <sub>2</sub> O	6,18(4)	53,76

La figura 2 muestra un gráfico de la componente local  $V_{zz}^{Loc}$  en función de la componente iónica  $(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{Red}$ , ambas en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Los puntos representan las contribuciones correspondientes a cada sitio hiperfino inequivalente y la línea es un ajuste de un polinomio de orden 3, pasante por el origen, a estos puntos. Este ajuste se realizó para resaltar el comportamiento general de la correlación y no responde a modelo alguno. Tanto los errores en la componente iónica del GCE como en  $V_{zz}^{Loc}$  son menores que el tamaño de los puntos utilizados (del orden del 1% de ambas contribuciones). Si se tiene en cuenta el error en la determinación experimental del momento cuadrupolar Q del nivel intermedio, los errores en  $V_{zz}^{Loc}$  son del orden del 16% (para una discusión más detallada ver el Apéndice III).

La curva muestra una fuerte correlación entre la componente iónica y local del GCE, similar a la Correlación Universal encontrada en metales por Raghavan et al. (1975b). Si bien, en base a lo discutido en los Capítulos I y VII, una correlación entre ambas contribuciones era de esperar en óxidos binarios, ésta similitud con la curva encontrada por Raghavan para metales es, a primera vista, sorprendente: en metales, los electrones libres son considerados como el agente principal del término "local o electrónico", mientras que nuestra sistemática concierne sólo a semiconductores y aisladores con muy bajas densidades de electrones de conducción. Sin embargo, un análisis más profundo de los modelos propuestos para describir el comportamiento de estas sistemáticas, tal como el modelo propuesto por Bodenstedt y Perscheid (1978) para metales hcp (hexagonales compactos) y el escenario propuesto en este trabajo para el caso de óxidos binarios, revela, sin embargo, que el origen de los campos locales se encontraría en la localización electrónica en ciertas regiones en el entorno de la sonda, en dependencia directa con la simetría del cristal. O, dicho de otro modo, en la ruptura o deformación de la simetría que presenta tanto un mar electrónico ideal en el caso de metales o de las capas electrónicas esféricas de un átomo-sonda libre, en el marco de las aproximaciones de orden cero efectuadas para describir al sólido, ya sea un metal o un óxido.

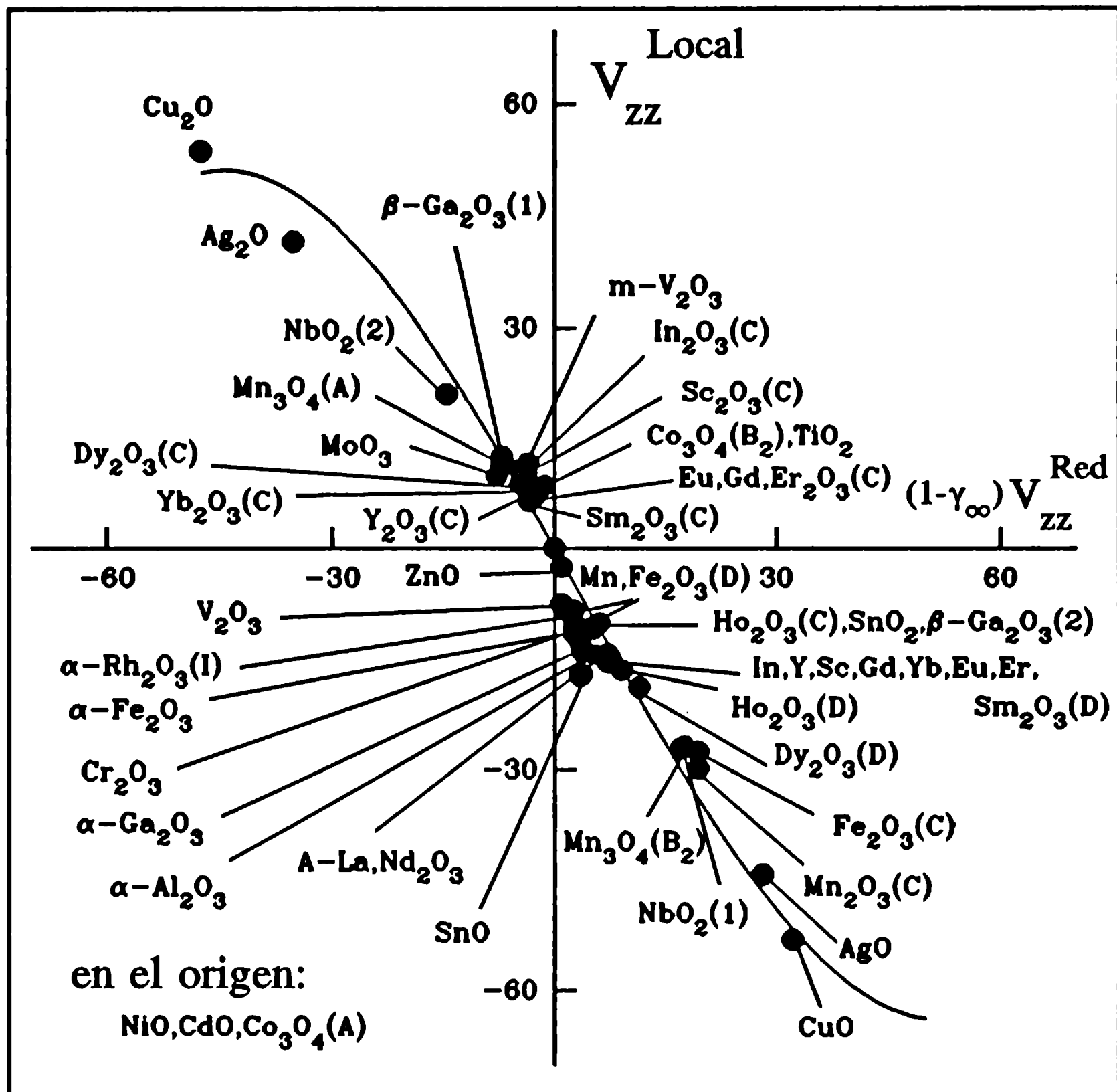


Fig. 2 Correlación entre los gradientes de campo eléctrico local e iónico en óxidos binarios (ambos en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>).

De la figura 2 se desprende claramente la existencia de una fuerte correlación entre ambas contribuciones. Los puntos se encuentran tan bien alineados que sería posible predecir, a través de esta figura, el gradiente de campo eléctrico de cualquier óxido binario, realizando el cálculo correspondiente del  $V_{zz}^{Red}$  en el marco del modelo de cargas puntuales. El hecho de utilizar una única sonda PAC en esta sistemática no nos permite determinar si la correlación del  $V_{zz}^{Local}$  es con la contribución iónica  $(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{Red}$  o simplemente con  $V_{zz}^{Red}$ . En todo caso, el factor  $(1-\gamma_{\infty})$  puede ser considerado por el momento simplemente como un factor de escala.

La contribución local resultante  $V_{zz}^{Loc}$  muestra una dependencia prácticamente lineal con  $(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{Red}$ , para un amplio rango de gradientes de campo eléctrico iónicos, si se tiene en cuenta sólo el aspecto general de la distribución de los puntos alrededor de la curva. Tampoco escapa al simple análisis visual que esta linealidad se presenta en un mayor rango para los valores del cuarto cuadrante que para los del segundo, estando este hecho íntimamente relacionado con los signos del  $V_{zz}^{Red}$  y, por ende, con las simetrías locales que presentan algunos de los sitios en estos compuestos, tal como se verá a continuación.

Esta linealidad encontrada empíricamente sugiere, entonces, la siguiente parametrización para la contribución local del GCE producida por los electrones más externos del átomo-sonda  $^{111}\text{Cd}$ :

$$V_{zz}^{Local} = -\mu(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{Red} \quad , \quad (3)$$

con  $\mu \approx 2$  para  $-25 < (1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{Red} < 25$ , en unidades de  $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>. Aquí el nuevo factor  $\mu$  introducido es ahora el que contiene toda la información acerca de la contribución local electrónica al GCE. Más allá de este rango, especialmente para valores negativos de  $V_{zz}^{Red}$ , se evidencia un aparente efecto de "saturación", correspondiente a valores del factor  $\mu$  menores que 2. Este efecto es sólo aparente, como se verá más adelante, ya que no se origina en la imposibilidad del  $V_{zz}^{Loc}$  de "acompañar" al  $V_{zz}^{Red}$  cuando este tiende a valores cada vez más grandes en módulo. En la sección siguiente mostraremos que este efecto tiene su origen en los distintos tipos de geometrías de los entornos, no debiendo pensarse al factor  $\mu$  como una función continua decreciente del  $V_{zz}^{Red}$ .

Es preciso destacar que la dependencia lineal encontrada entre los GCE local y de red no es el producto de un mero artificio matemático originado en la forma de la expresión VII.2, ya que los valores  $V_{zz}^{Exp}$  son valores cualesquiera determinados experimentalmente y que no deben necesariamente conducir a este tipo de dependencia. Una correlación con una dispersión como la presentada en la figura 2 no podría originarse jamás por medio de una expresión algebraica. Por el contrario, *dado el conjunto de valores experimentales* para  $V_{zz}^{Exp}$  y de los calculados para el  $V_{zz}^{Red}$ , más la condición invocada de que el término local sea el dominante en la expresión 2, sí conduce a la inversión de signos presente en la correlación.

Además de la dependencia lineal de la correlación presentada en la figura 2, otro rasgo muy importante se relaciona con el hecho de que los puntos se distribuyen en el gráfico en cinco grupos principales, de acuerdo a la *geometría de la coordinación entre la sonda y los iones oxígeno primeros*

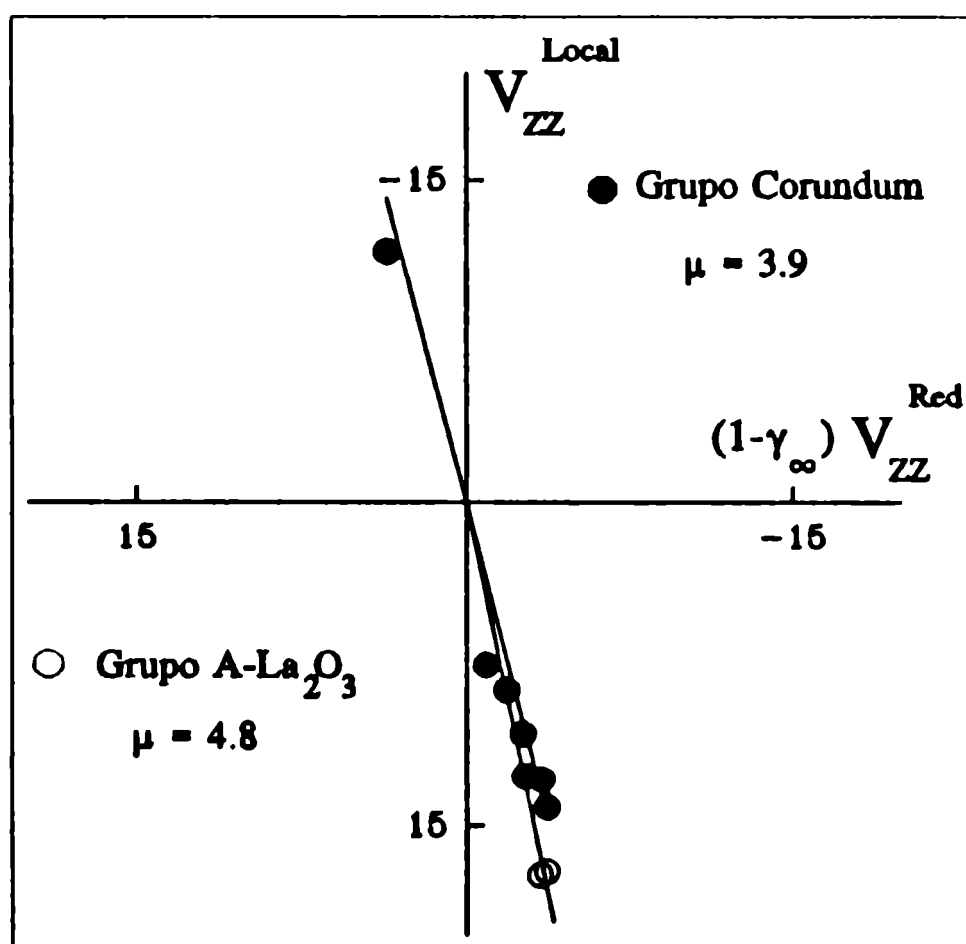


Fig.3 Agrupamiento de los grupos A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NN=7) y Corundum (NN=6). Se muestran los valores ajustado del factor  $\mu$ .

vecinos (NN), con pendientes decrecientes para números de coordinación NN decreciente. Estos cinco grupos (corundum, bixbyita sitios C y D, tenorita, cuprita y los sitios con  $V_{zz}^{Red}$  nulo) son los que se distinguen visualmente en la correlación. Si se atiende a todas las distintas coordinaciones NN de la sistemática, existen 3 grupos más entremezclados con los cinco principales. Estos ocho grupos de puntos se corresponden con los "grupos cristalinos" detallados en la Tabla II y descritos en el Capítulo IV, con la salvedad que dos de ellos (los sitios C y D de las bixbyitas) fueron descritos en el mismo grupo cristalino. Cada uno de estos ocho grupos, se caracterizan por poseer una geometría de oxígenos primeros vecinos en el sitio de catión común entre sí. Las coordinaciones que tipifican cada uno de estos



ocho grupos pueden verse en los dibujos del Capítulo IV.

El grupo "A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", conformado por los óxidos de La y Nd, poseen la coordinación más alta de toda la sistemática, NN=7. Su coordinación es muy similar a la del grupo corundum, sólo que con un ión NN adicional. La adición de este ión no altera prácticamente la simetría axial de la coordinación corundum. Con respecto a este último grupo (integrado por los óxidos de Al, V, Cr, Fe, Ga y Rh), su coordinación NN=6 axialmente simétrica presenta valores de  $V_{zz}^{Red}$  similares a los del grupo anterior y sus puntos pueden alinearse con los de aquel grupo, con un valor del factor  $\mu > 2$ , tal como se muestra en la figura 3. El punto con  $V_{zz}^{Red}$  negativo corresponde a la fase monoclinica de baja temperatura m-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que posee una coordinación muy similar a la corundum.

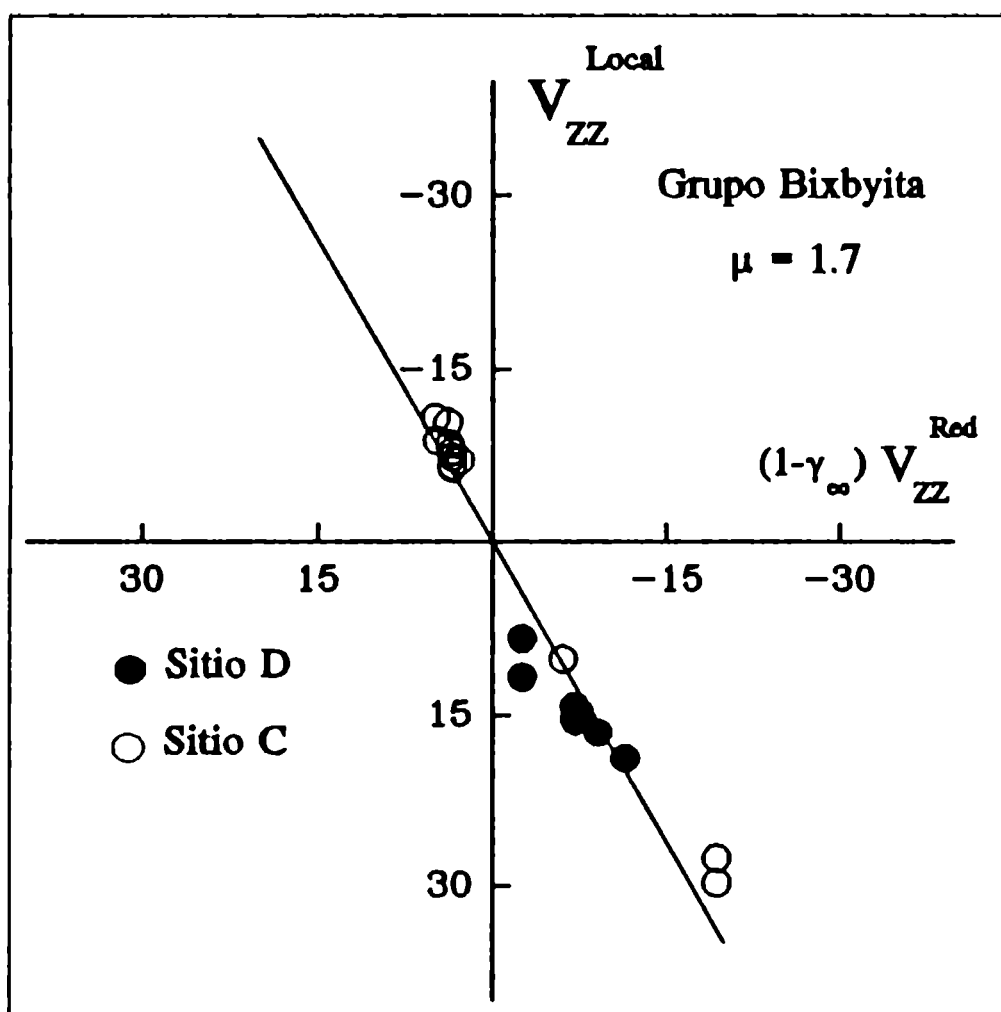


Fig. 4 Correlación de las componentes iónica y local del GCE para los puntos del grupo Bixbyita.

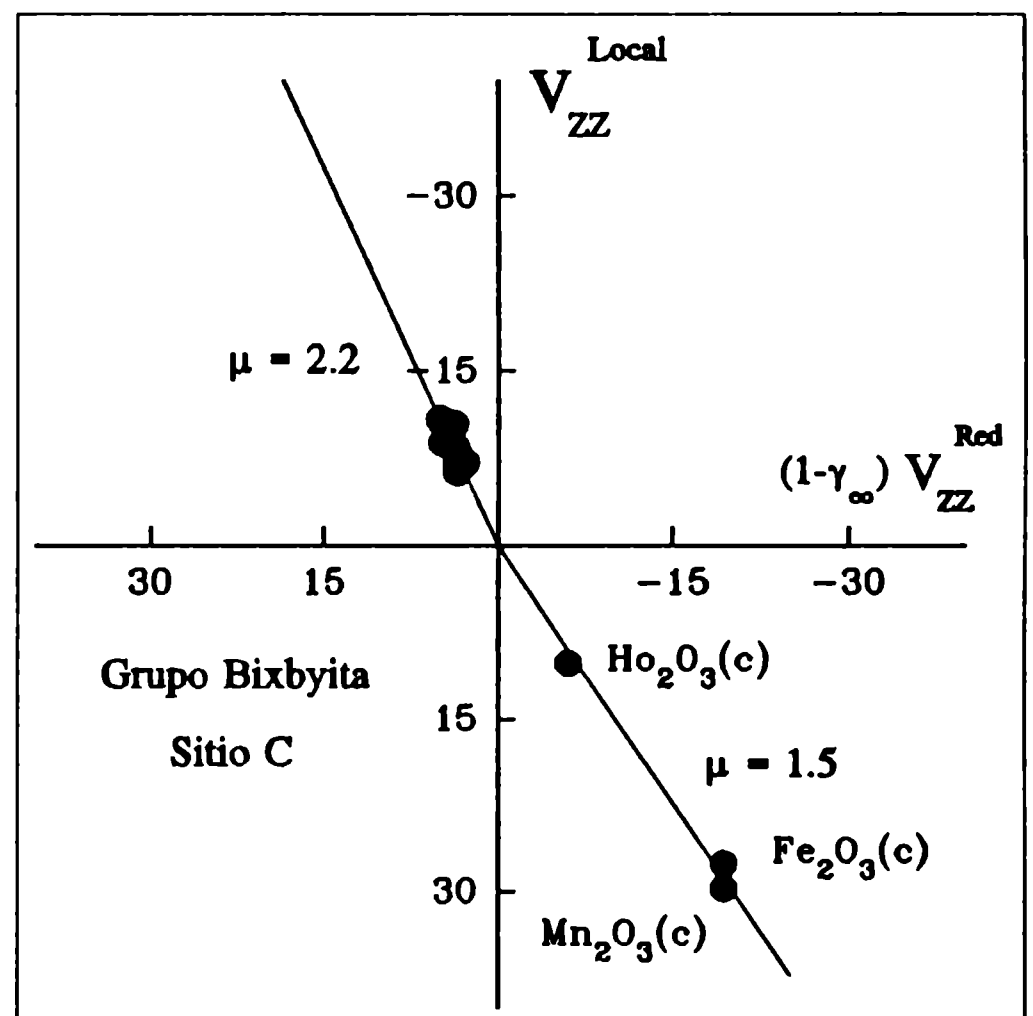


Fig. 5 Ajuste del factor  $\mu$  para el sitio C del grupo Bixbyita. Los casos anómalos se ajustaron en forma independiente.

El grupo con la mayor cantidad de puntos de la sistemática (47%), corresponde a los óxidos con estructura bixbyita. Como se mencionó anteriormente, esta estructura posee dos entornos de catión diferentes, los llamados sitios C y D, ambos con 6 oxígenos primeros vecinos (NN=6), con distancias similares pero con una simetría muy diferente. Todos los puntos correspondientes a estos dos sitios son bien ajustados con una única recta ( $\mu \approx 2$ ), pero al ser las contribuciones iónicas del GCE de signos opuestos para cada sitio, se originan dos de los 8 agrupamientos mencionados. El grupo D presenta un  $V_{zz}^{Red}$  positivo, mientras que el sitio asimétrico C posee un  $V_{zz}^{Red}$  negativo. La figura 4 muestra el ajuste general mencionado y la figura 5 el ajuste para el sitio C. Los puntos Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del sitio C fueron ajustados en forma independiente. Los tres sitios poseen un  $V_{zz}^{Red}$  positivo, en contraposición con el resto de los elementos de su grupo. Estos tres casos fueron mencionados como anómalos desde el punto de vista cristalográfico en el Capítulo VI, debido al comportamiento de los ejes principales  $Z^{NN}$  y  $Z^{Red}$ , anómalo

respecto a su grupo (ver Apendice II). Esto podría explicar el valor diferente del factor  $\mu$  para estos 3 puntos.

Mezclados por su posición en la gráfica de la figura 2 con los tres primeros grupos y con GCE mayores aún, emerge el quinto grupo conformado por aquellos sitios con coordinación tipo "rutilo" u octaédricos. Dentro de este grupo de coordinación  $NN=6$ , están los sitios rutilo del  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  y los sitios (1) y (2) del  $\text{NbO}_2$ , los sitios octaédricos de la espinela  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{B})$ , de la espinela deformada  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , del  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  y del  $\text{MoO}_3$ . Se incluyen en este grupo los sitios octaédricos regulares ( $V_{zz}^{\text{Red}}=0$ ) con la estructura del  $\text{NaCl}$ : los óxidos  $\text{CdO}$  y  $\text{NiO}$ , que se agrupan en el origen de coordenadas. En la figura 6 se muestra el resultado del ajuste para este grupo. El punto correspondiente al  $\text{TiO}_2$ , que parece alejarse de la recta, no fue tenido en cuenta en el ajuste. Este óxido fue mencionado como anómalo en el Capítulo VI, debido a sus ejes principales no coincidentes y a la disparidad de resultados respecto del óxido isomorfo  $\text{SnO}_2$ .

El sexto conjunto de puntos, también entremezclado con el resto de los grupos, corresponde al grupo "tetraédrico" ( $NN=4$ ), formado por los sitios  $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{A})$ ,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(1)$  y  $\text{ZnO}$ , con coordinación tetraédrica irregular, y el sitio tetraédrico regular ( $V_{zz}^{\text{Red}}=0$ ) del  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{A})$ . En la figura 7 se muestra el resultado del ajuste para el factor  $\mu$  de este tipo de coordinación.

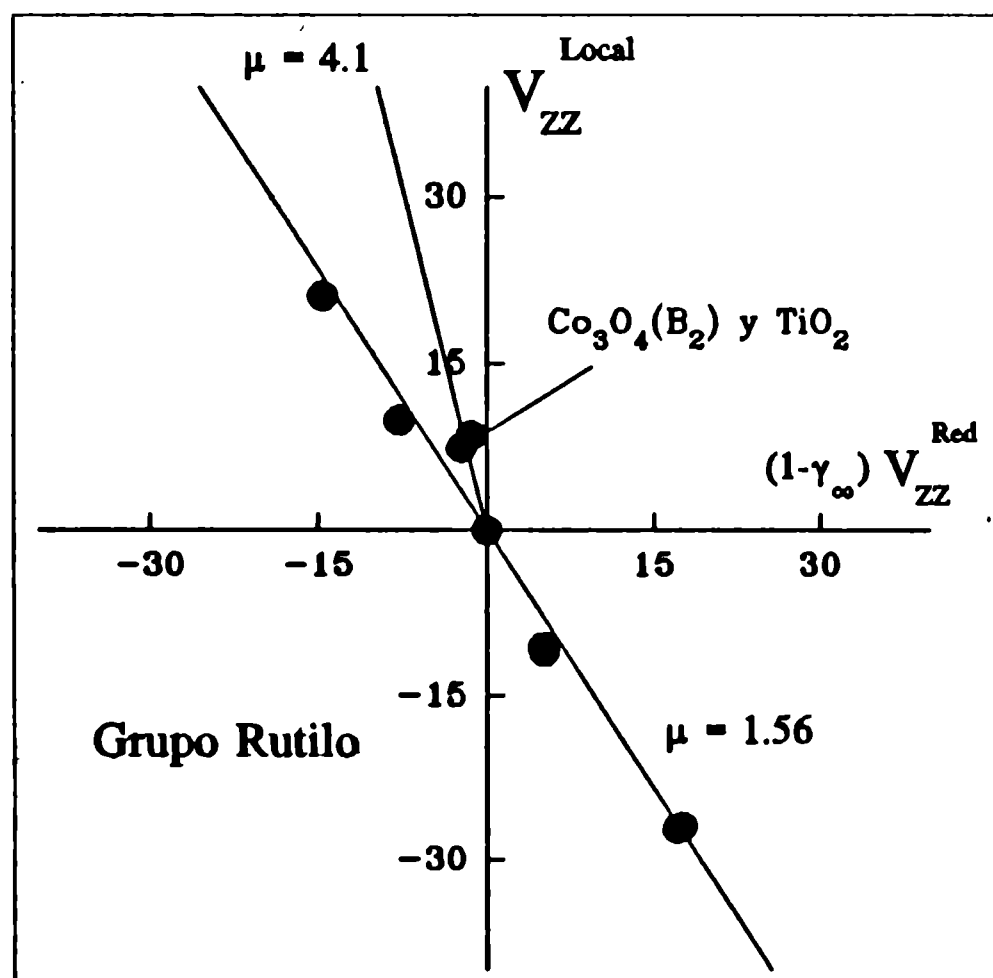


Fig.6 Ajuste del factor  $\mu$  para los óxidos del grupo Rutilo, menos el  $\text{TiO}_2$ . Se indica también un ajuste para los dos puntos más alejados.

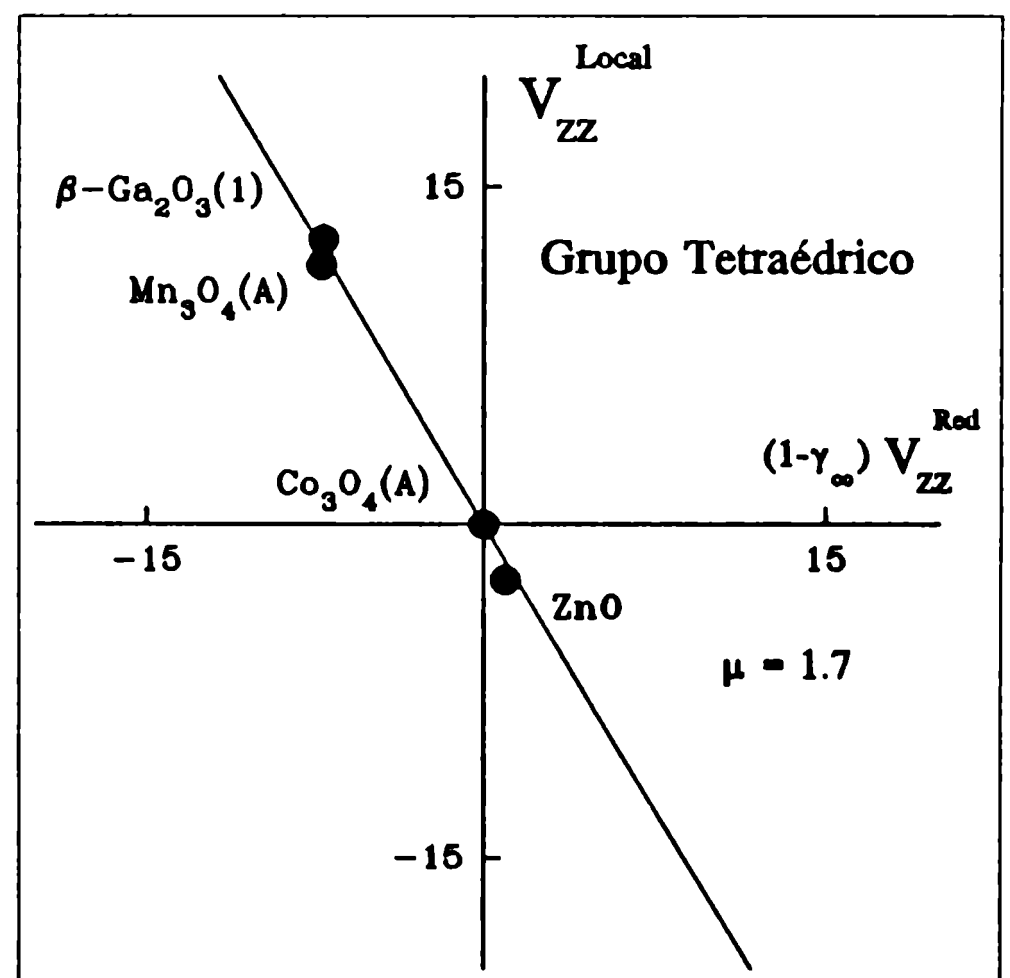


Fig.7 Disposición del grupo Tetraédrico en la correlación.

Finalmente, los dos últimos grupos, con menor número de puntos, poseen una importancia radical en el entendimiento de toda la sistemática y podría decirse que son el punto de partida para la proposición del modelo "naive", que se describirá en la sección siguiente, y la clave para su comprensión. El primero de ellos, el grupo tenorita, está constituido por los óxidos  $\text{CuO}$  y  $\text{AgO}$ , con sus cuatro oxígenos de

coordinación describiendo un cuadrado deformado que contiene al metal en el centro del mismo. Se suma a este grupo el óxido SnO, con una coordinación cuadrada perfecta pero con la sonda desplazada de su centro. Para este grupo el factor  $\mu$  es ligeramente inferior que el de los grupos antes descritos. Finalmente, el segundo grupo, cuprita, constituido por los óxidos que presentan la simetría más alta posible (NN=2), Cu<sub>2</sub>O y Ag<sub>2</sub>O, donde los dos oxígenos NN se coordinan linealmente con la sonda. En este grupo el factor  $\mu$  toma el menor valor de la sistemática, muy próximo a la unidad. Estos valores surgen del ajuste mostrado para ambos grupos en la figura 8.

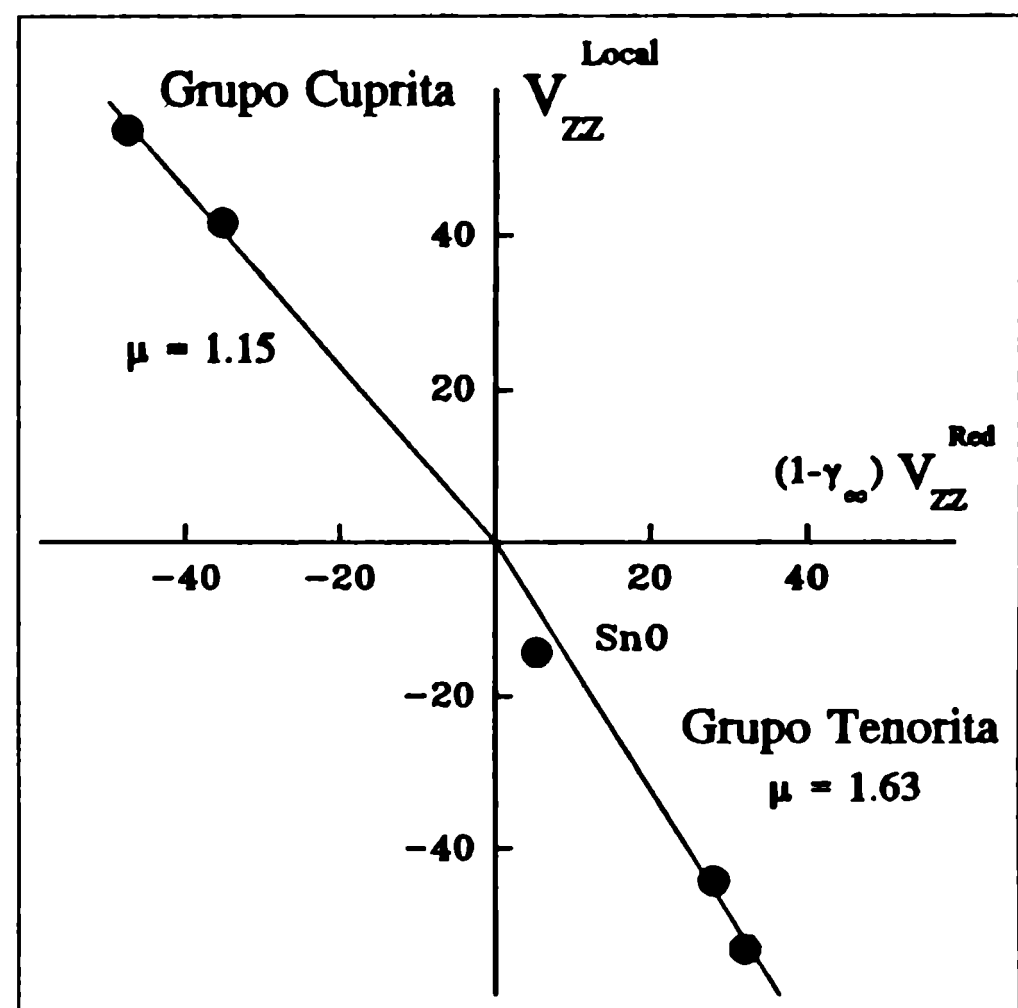


Fig.8 Correlación para los grupos Tenorita y Cuprita.

Los tres puntos que se agrupan en el origen, que fueron incluidos en distintos grupos de acuerdo a la simetría de la coordinación NN, constituyen un test de la parametrización propuesta en la expresión 3, ya que muestran que al ser nulo el GCE generado por la distribución de carga iónica exterior a la sonda, la contribución local proveniente de los electrones de valencia también lo es.

En vista del agrupamiento encontrado a lo largo de la correlación, en función de la geometría de la coordinación de oxígenos primeros vecinos en los sitios de catión, la expresión general de la ec. 3 para la componente local del GCE debe ser reescrita de la siguiente forma:

$$V_{zz}^{Local} = -\mu^{NN} (1-\gamma_{\infty}) V_{zz}^{Red} \quad , \quad (4)$$

donde  $\mu^{NN}$  es el factor que concentra toda la información de la componente local del GCE, característica de cada simetría de coordinación.

En la sección siguiente presentamos un escenario donde se describen los distintos orígenes del GCE y que da cuenta de todos los rasgos principales de la correlación entre las contribuciones iónica y local.

#### 7.4 El Modelo de la "Esponja Esférica"

Inspirados en el comportamiento fenomenológico de la componente local del gradiente de campo eléctrico, desarrollamos un modelo simple que predice la inversión de signos de ambas contribuciones al GCE,  $V_{zz}^{Loc}$  y  $V_{zz}^{Rad}$ , y que da cuenta de todas las características principales de la correlación entre ambas contribuciones al GCE.

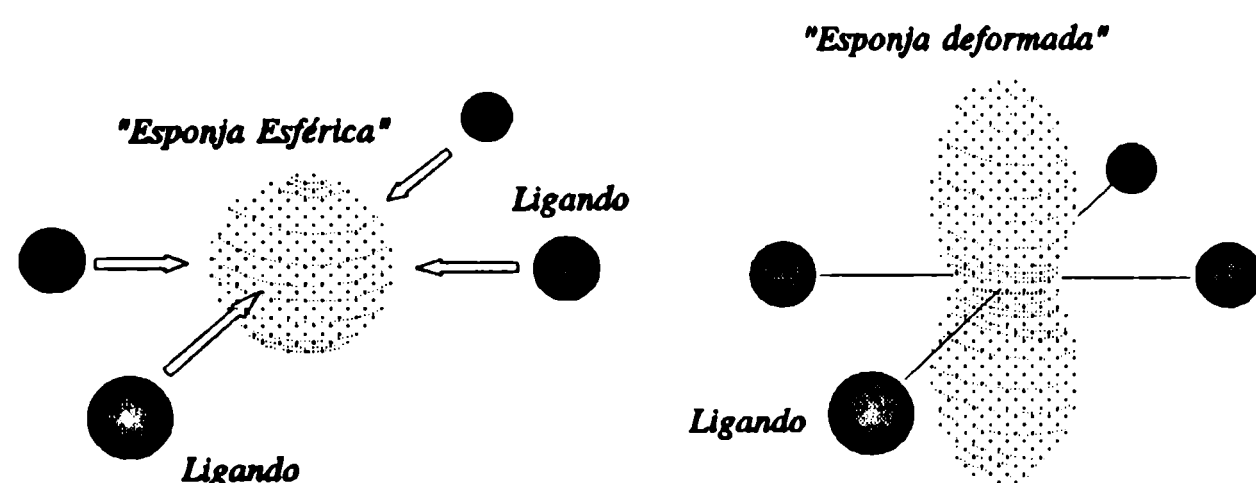


Fig.9 "Esponja Esférica" sometida a fuerzas electrostáticas en las direcciones de los ligandos y la consecuente deformación originada.

En este escenario, la contribución mayoritaria a la componente local del gradiente de campo eléctrico se origina en la deformación de la nube electrónica de los electrones más externos de la sonda debido a la repulsión electrostática de los ligandos, deformación determinada principalmente por la distribución geométrica de los iones oxígeno primeros vecinos en la red alrededor del sitio de

cación, ocupado en nuestro caso por el átomo-sonda  $^{111}\text{Cd}$ . Con el sólo objeto de fijar ideas, esta situación puede ser vista como una "esponja esférica" centrada en el átomo-sonda, sometida a la compresión mecánica de fuerzas externas en las direcciones de los ligandos, que producirá una deformación en ella según las posiciones relativas de los mismos, tal como se esquematiza en la figura 9. Para un dado micro-entorno, los electrones más externos de la sonda se desplazarán alejándose de los ligandos, localizándose entre ellos con la máxima distancia permitida en cada caso por la geometría del arreglo de primeros vecinos, ocupando los electrones posiciones energéticamente más favorables. En este marco, es entonces posible calcular a través de este simple modelo el signo de la contribución local al GCE para cada simetría de coordinación impureza-oxígenos primeros vecinos, si conocemos la distribución de carga adoptada en cada caso.

Este modelo se basa principalmente en consideraciones electrostáticas. Sin embargo, puede encontrarse su correlato mecano-cuántico, en términos de diferentes ocupaciones y/o hibridación de los orbitales electrónicos más externos del átomo-sonda. Sin pérdida de generalidad, supondremos al átomo-sonda en el origen origen de coordenadas, donde serán calculados todos los GCE ( $V_{zz}(\vec{r}=0)$ ). El eje Z será el eje principal de la geometría en cuestión donde el gradiente de campo eléctrico toma su valor máximo ( $V_{zz} > V_{xx} > V_{yy}$ ).

Se puede demostrar fácilmente que el  $V_{zz}$  producido en el origen de coordenadas por una carga puntual  $q$ , situada en la posición  $\vec{r}$ , viene dado por:

$$V_{zz}(\vec{r}=0) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{3z^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right) \quad , \quad (5)$$

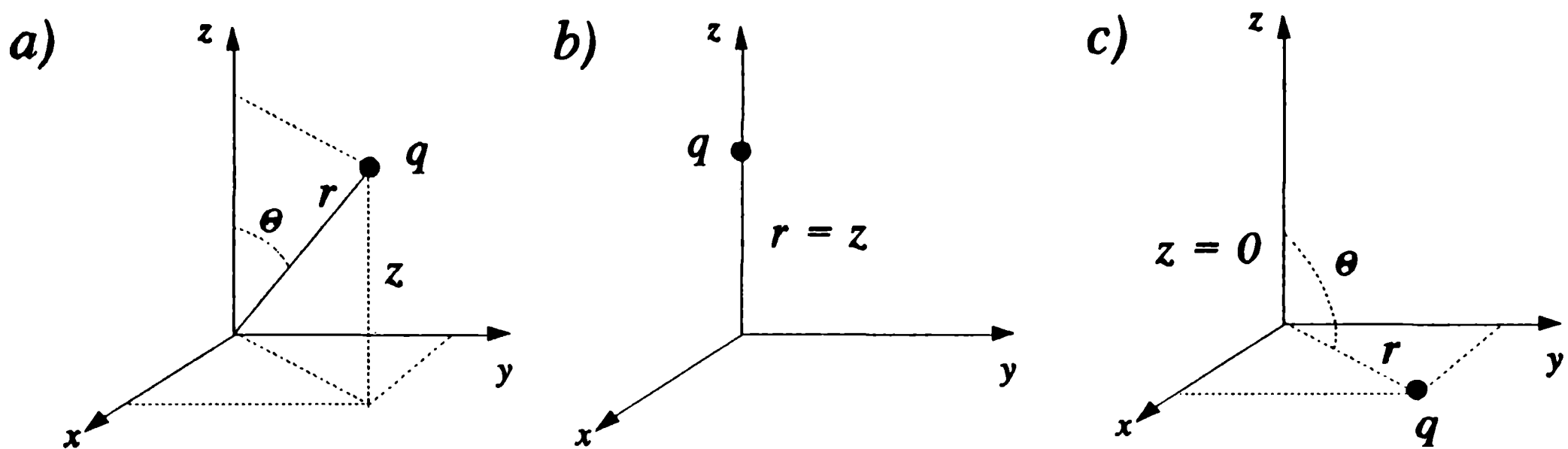


Fig.10 Coordenadas de una carga puntual  $q$  situada en: a) posición genérica, a una distancia  $r$  del origen de coordenadas; b) en el eje Z y c) en el plano X-Y.

donde  $r$  es el módulo del vector  $\vec{r}$  y  $z$  su proyección sobre el eje Z (ver Fig.10 (a)). Un simple reemplazo de términos muestra que una carga negativa  $q$  localizada sobre el eje principal Z, a una distancia  $a$  del origen de coordenadas, produce un GCE *negativo*, de valor (ver Fig.10 (b)):

$$V_{zz}(z=a) = 2 \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a^3} \quad (6)$$

Al mismo tiempo toda carga puntual negativa  $q$  situada en el plano X-Y ( $z=0$ ), produce en el origen de coordenadas un GCE *positivo*, de valor (ver Fig.10 (c)):

$$V_{zz}(z=0) = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a^3} \quad (7)$$

Una vez calculadas las contribuciones de cargas negativas (como lo son los iones oxígeno y los electrones) distribuidas en el eje Z y en el plano principal X-Y, podemos intentar calcular el signo de la contribución local al GCE según la deformación de los electrones producida por cada simetría de oxígenos primeros vecinos.

Es conveniente describir primero los casos donde el GCE externo es no nulo ( $V_{zz}^{\text{Red}} \neq 0$ ), comenzando por el grupo cuprita, formado por los óxidos  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Ag}_2\text{O}$ . La coordinación más sencilla entre los óxidos binarios posee dos iones oxígeno coordinados linealmente con el átomo-sonda. Para esta configuración la carga electrónica se distribuirá sobre un plano pasante por la sonda, perpendicular al eje a lo largo del cual actúan las fuerzas electrostáticas repulsivas de los iones. Esta situación se representa esquemáticamente en la figura 11, donde la "esponja esférica" es deformada por las fuerzas compresoras externas, adoptando una forma con la simetría sugerida en la figura 11 (der.).

Como consecuencia directa de la distribución geométrica de esta coordinación NN, surge claramente que la contribución iónica de la red al GCE es negativa,  $V_{zz}^{\text{Red}} < 0$ , mientras que el GCE originado por la distribución de carga mostrada en la figura 10 confiere un signo positivo a la contribución local del GCE,

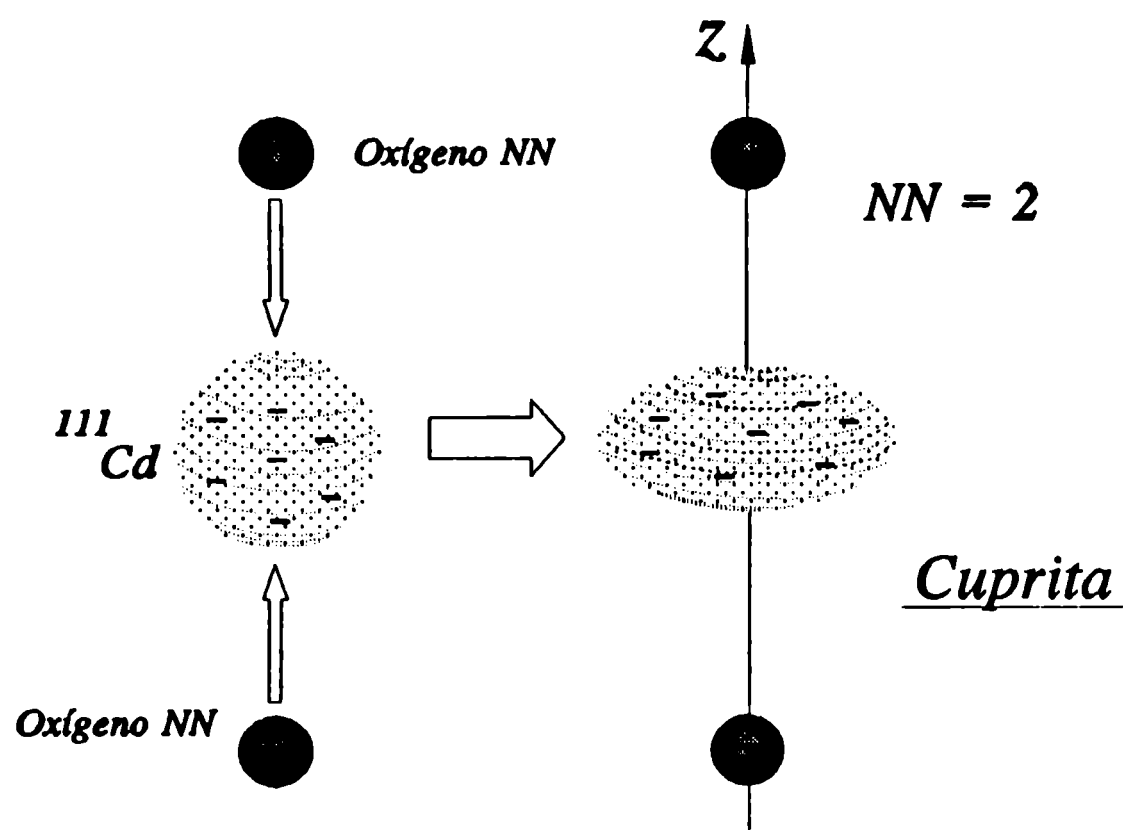


Fig.11 "Esponja esférica" en la coordinación lineal  $NN=2$  del grupo Cuprita. La deformación originada es perpendicular al eje de simetría.

Consideremos ahora el grupo tenorita, tipificado por los óxidos  $\text{CuO}$  y  $\text{AgO}$ , que presentan una coordinación  $NN=4$  dispuesta en la forma que se indica en la figura 12 (izq.). Cuando una simetría de este tipo da cuenta del valor del  $V_{zz}^{\text{Red}}$ , la deformación electrónica será perpendicular al plano descrito por los cuatro iones oxígeno, como se muestra en la figura 12 (der.), distribuyéndose la carga electrónica principalmente a lo largo del eje principal  $Z$ . Esta vez,  $V_{zz}^{\text{Local}}$  posee signo negativo, de acuerdo con la expresión 6 para cargas situadas sobre el eje  $Z$  (Fig.10 (b)). Nuevamente, los signos predichos por el modelo reproducen correctamente la inversión de signos de la correlación de la figura 2.

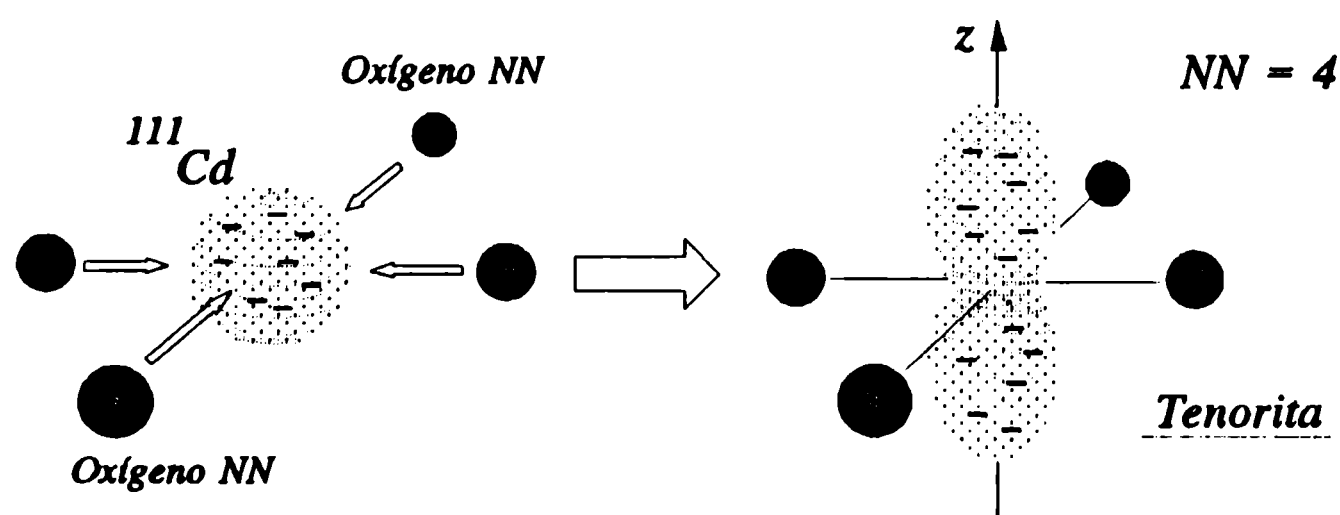


Fig.12 "Esponja esférica" en la coordinación planar cuadrada del grupo Tenorita ( $NN=4$ ) y la deformación originada.

De las ecuaciones 6 y 7 vemos que el GCE producido por una carga localizada en el eje  $Z$  es exactamente el doble que el GCE producido por la misma carga situada en el plano  $X-Y$ , a la misma distancia del origen. Según nuestro modelo, las componentes locales en los grupos cuprita y tenorita se originan en distribuciones de carga localizadas principalmente en el plano  $X-Y$  y a lo largo del eje  $Z$ , respectivamente. Este hecho puede explicar el origen de la aparente "saturación" encontrada en la correlación para la simetría de coordinación  $NN=2$  ( $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) con respecto a los compuestos de coordinación  $NN=4$  en primer término y al resto de los grupos con número de coordinación mayores que 4 en segundo término.

$V_{zz}^{\text{Local}} > 0$ , según se deduce de las ecuaciones 6 y 7. Esta predicción del modelo reproduce perfectamente los signos de ambas componentes del GCE, mostradas por los puntos de este grupo de simetría en la correlación de la figura 2.

Debido a su simplicidad, el anterior enfoque nos abre el camino para entender el origen de los signos de las distintas distribuciones de carga y poder resolver los casos más complejos.

En la figura 13 se muestran esquemáticamente las partes angulares de los orbitales atómicos  $s$ ,  $p$  y  $d$ . La configuración electrónica del átomo de Cd es  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ . La distribución electrónica propuesta en

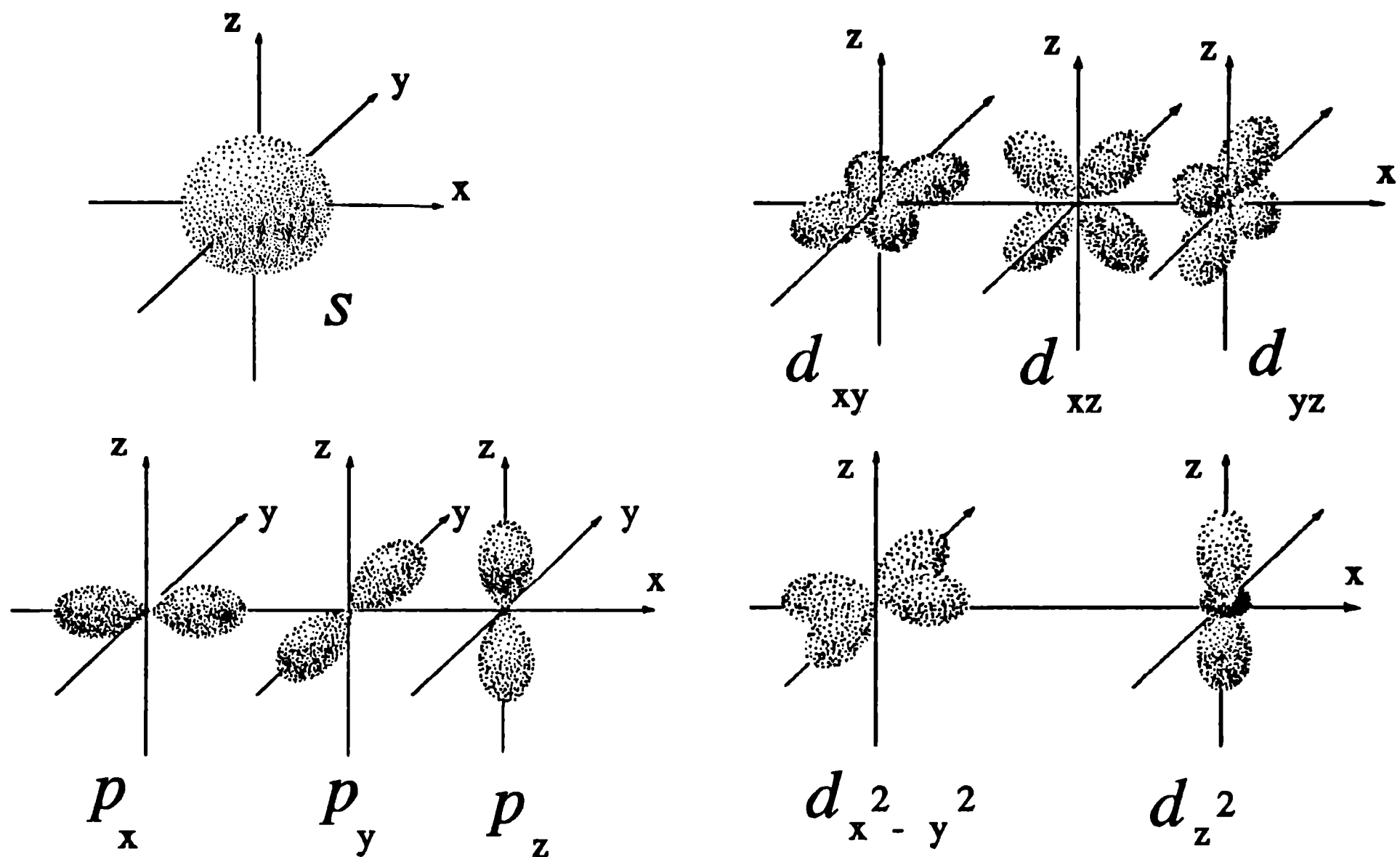


Fig.13 Representación de las partes angulares de los orbitales atómicos  $s$ ,  $p$  y  $d$ .

el caso de la simetría lineal del grupo cuprita podría corresponderse, por ej., con una ocupación preferencial de los orbitales atómicos  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  de la sonda, que se distribuyen angularmente sobre un plano perpendicular al eje principal  $Z$ , como se muestra en la figura 13. Podemos verificar el resultado que acabamos de obtener haciendo uso de resultados mecano-cuánticos. En este punto, la intención no es proponer una combinación de orbitales que se correspondan con la deformación descrita, sino poner a prueba a través de una distribución *continua* los cálculos que acabamos de realizar con una distribución discreta de concentraciones de carga negativa. La expresión para el  $V_{zz}$  en la aproximación "Tight Binding" (TB), originado por una geometría de red axialmente simétrica cualquiera (como es el caso de mucho de los grupos que trataremos y de éste en particular), proveniente de la ocupación de las diferentes subcapas de los orbitales  $d$  (Amaral et al., 1984), viene dada por:

$$V_{zz} = -\frac{|e|}{2\pi\epsilon_0} \int \frac{R_{n2}^2(r)}{7r} (-2n_{xy} - 2n_{x^2-y^2} + n_{yz} + n_{zx} + 2n_{3z^2-r^2}) dr \quad , \quad (8)$$

donde  $R_{n2}^2(r)$  es la parte radial de la función de onda  $d$  y los términos  $n_{xy}$  hasta  $n_{3z^2-r^2}$  son los números de ocupación para cada uno de los cinco orbitales  $d$ . En la expresión 8 vemos que el  $V_{zz}$  adopta un signo

positivo si los términos originados en los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  dominan, orbitales que se localizan, como la deformación propuesta para el grupo cuprita, mayoritariamente en el plano X-Y.

A pesar que la coordinación del grupo tenorita no presenta una simetría axial exacta en todos sus óxidos, la simetría de este grupo permite también la utilización de ec. 8. Vemos que si la ocupación del orbital  $d_{3z^2-r^2}$  domina (al igual que los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ), en correspondencia con la deformación propuesta para esta coordinación, el signo del  $V_{zz}$  es negativo, en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos en nuestro modelo, a través de una localización discreta de carga.

Las simetrías restantes, con números de coordinación NN=6, son más difíciles de tratar. En efecto, hasta aquí los resultados obtenidos no dependen de las distancias de coordinación, siempre que, tanto los iones como la distribución electrónica de carga estuvieran o bien sobre el eje principal Z o bien sobre el plano X-Y. En los casos que describiremos, las distancias relativas y ángulos formados entre la sonda y los oxígenos NN, son gravitantes en la determinación del signo del  $V_{zz}^{Loc}$ . La mayoría de las coordinaciones con NN=6 son de tipo octaédrica, y varían desde octaédros regulares hasta totalmente distorsionados. En todos estos casos, el  $V_{zz}^{Red}$  es el resultado de la adición de distintas sub-configuraciones de iones NN, arbitrariamente elegidas. La contribución de estas sub-configuraciones será positiva o negativa, dependiendo del ángulo que los iones formen con el eje principal Z (ver Fig.10 (a)). La ec. 5 puede ser expresada en función del ángulo  $\theta$  mediante:

$$V_{zz}(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) \quad (9)$$

Igualando la ec. 9 a cero, se obtiene el ángulo  $\theta$  máximo para que la carga  $q$  origine un GCE negativo:

$$\begin{aligned} 0 < \theta < 54.7^\circ &\rightarrow V_{zz} < 0 \quad , \\ 54.7^\circ < \theta < 90^\circ &\rightarrow V_{zz} > 0 \end{aligned} \quad (10)$$

De igual forma, la componente local  $V_{zz}^{Loc}$  vendrá dada por la deformación de la sub-configuración de iones que domine. La ec. 10 puede luego ser utilizada para evaluar el signo de las distribuciones electrónicas originadas en cada simetría.

Discutamos ahora los sitios C y D del grupo bixbyita. El sitio simétrico D puede ser visto como un octaedro distorsionado (figura 14, izquierda). Cuatro oxígenos se localizan en un plano que contiene a la sonda, prácticamente perpendicular al eje Z. Los otros dos iones se alinean con la sonda a  $29^\circ$  del plano x-y. Ambas sub-configuraciones producen una deformación de carga cercana al eje z, originando una contribución negativa para el  $V_{zz}^{Loc}$ , como es el caso del grupo del sitio D en la correlación encontrada.



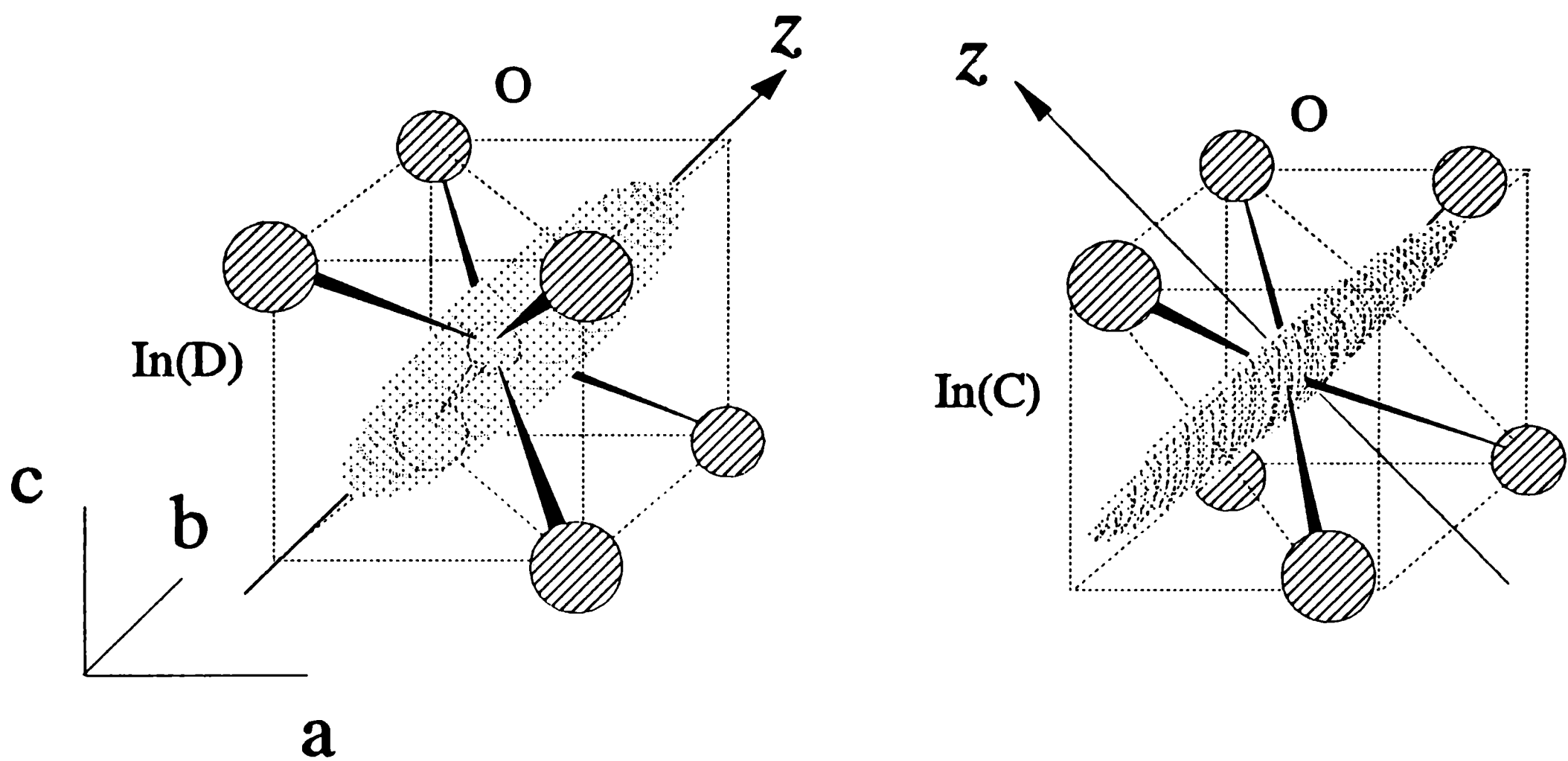


Fig.14 Deformación principal de la esponja esférica en las coordinaciones de los sitios D (der.) y C (izq.) del grupo bixbyita.

Concerniendo al sitio C de las bixbyitas, 4 oxígenos NN se encuentran en los vértices de un trapezoide prácticamente planar, conteniendo a la sonda y al eje Z (figura 14, derecha). Los otros 2 iones están muy próximos al plano X-Y, con un ángulo O-Cd-O=140°. La primera sub-configuración produce un  $V_{zz}^{Red}$  negativo y la segunda uno positivo. Esta cancelación de efectos es la causante de los valores negativos del  $V_{zz}^{Red}$  del sitio C, los que son en magnitud menores que los correspondientes al sitio D, donde todos los iones NN contribuyen con el mismo signo. La configuración dominante producirá una deformación elongada, distribuida principalmente en el plano X-Y, originando un signo positivo para la componente local. Esta afirmación concuerda con el signo de la contribución local al GCE encontrado para la totalidad de los sitios C con  $V_{zz}^{Red} < 0$ .

Existen tres excepciones al comportamiento general del sitio C del grupo bixbyita: los óxidos  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  y  $Ho_2O_3$ . La geometría de los oxígenos NN en el sitio C de estos compuestos es ligeramente diferente, a pesar que lo suficiente como para cambiar las direcciones de los ejes principales del GCE: el eje Z es perpendicular a la configuración planar de los 4 oxígenos NN y paralelo a la línea que une a los otros dos primeros vecinos oxígeno (ver Fig.15, izq.). La configuración planar produce un  $V_{zz}^{Red}$  positivo, mientras que la otra un  $V_{zz}^{Red}$  negativo. En los tres compuestos, es la configuración planar la que produce un GCE mayor, originando el signo positivo que presenta el  $V_{zz}^{Red}$ . La deformación electrónica de carga dominante se localizará a lo largo del eje Z (ver Fig.15, der.), produciendo un  $V_{zz}^{Loc}$  negativo, tal como se encuentra en la correlación.

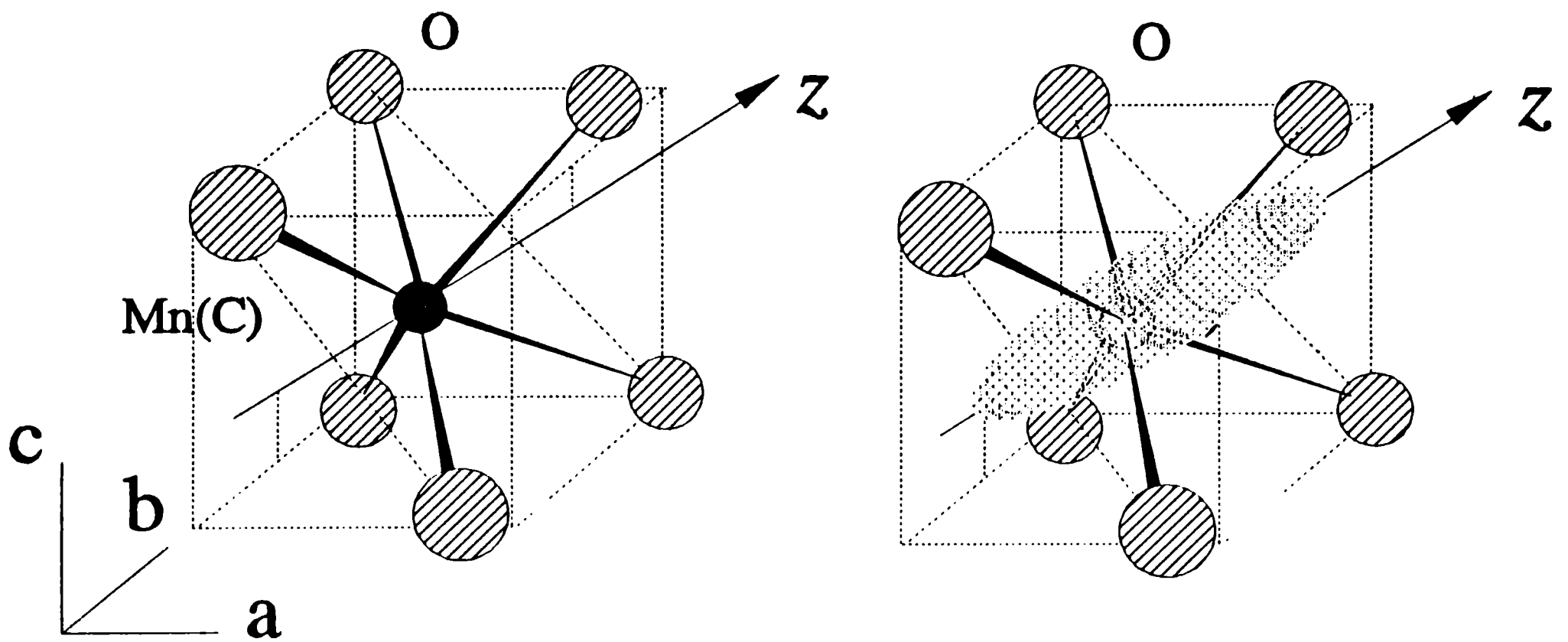


Fig.15 Coordinación "anómala" del sitio C en los óxidos de Mn, Fe y Ho (izq.) y deformación de la nube electrónica ante esta simetría de coordinación (der.)

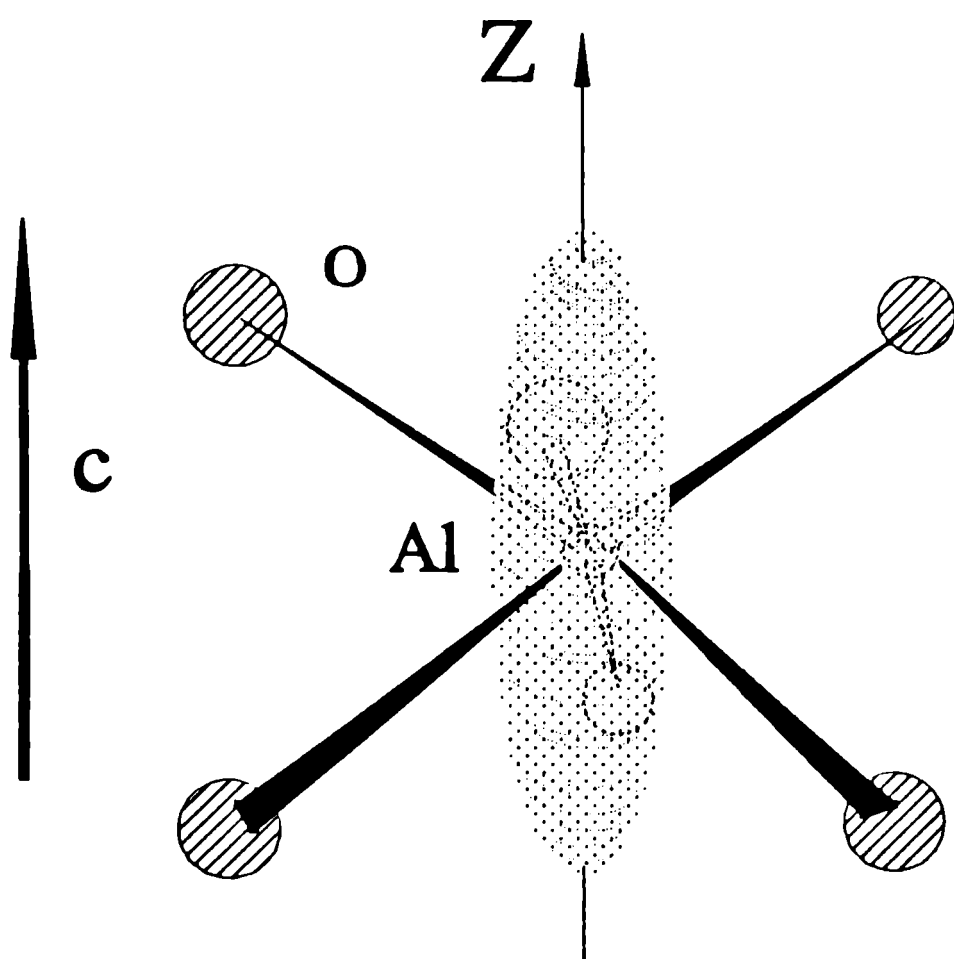


Fig.16 Deformación de la "esponja esférica" en la coordinación axialmente simétrica del grupo corundum.

La coordinación de orden 6 de los sitios corundum, puede ser descrita como dos sub-configuraciones de tres iones situadas en dos planos paralelos, uno por encima y el otro por debajo del plano principal X-Y. Los 3 iones se sitúan alrededor del eje Z con simetría ternaria (Fig.16). En este caso, se espera una deformación neta elongada alrededor del eje Z, como se sugiere en la figura 16. Esta distribución origina una componente local negativa, en acuerdo con nuestra sistemática y con la asignación de signo particular realizada para este grupo en la sección VII.2. Las contribuciones al  $V_{zz}^{\text{Red}}$  de ambas sub-configuraciones iónicas son de signos opuestos,

debido al ángulo que cada una forma con el eje Z. El hecho de que el  $V_{zz}^{\text{Red}}$  sea el resultado de la adición de configuraciones de signo opuesto y la deformación electrónica sea producida por ambas en la misma dirección, origina que el grupo corundum presente el factor  $\mu$  más grande de todos los grupos de la sistemática y uno de los GCE iónicos más pequeños.

El conjunto de datos restante correspondientes a coordinaciones octaédricas (grupo rutilo), tetraédricas y de coordinación NN=7 (de idéntico análisis al grupo corundum), puede ser analizado de la misma manera, dando resultados concordantes con la correlación presentada.

En el caso de las simetrías donde el  $V_{zz}^{\text{Red}}=0$  debido a una coordinación tetraédrica u octaédrica

regular, dos situaciones serían compatibles con una contribución nula de la componente local. En el primer caso, debido a la simetría regular de la distribución de los ligandos, en ángulos y distancias, la "esponja esférica" no se deforma, sólo se comprime manteniendo su forma y aumentando la energía del sistema, produciendo un  $V_{zz}^{Loc}=0$ . Esto sería más plausible para el caso del arreglo octaédrico regular de los NN que para el tetraédrico. En la segunda posibilidad se propone una deformación neta de las capas electrónicas exteriores. En el caso de un tetraedro, una posibilidad es que la distribución electrónica se efectúe alejándose simétricamente de los ligandos y ocupando los vértices restantes del cubo de la figura 17, complementarios de aquellos ocupados por los oxígenos, formando un "anti-tetraedro". La otra sería una localización electrónica en los ejes de un octaedro regular pasantes por los centros de las caras del cubo, tal como se muestra en la figura 18, disposición ésta un poco menos favorable energéticamente. Ambas posibilidades generan un GCE local nulo. Este es el caso del sitio tetraédrico regular del  $Co_3O_4$  (sitio (A)).

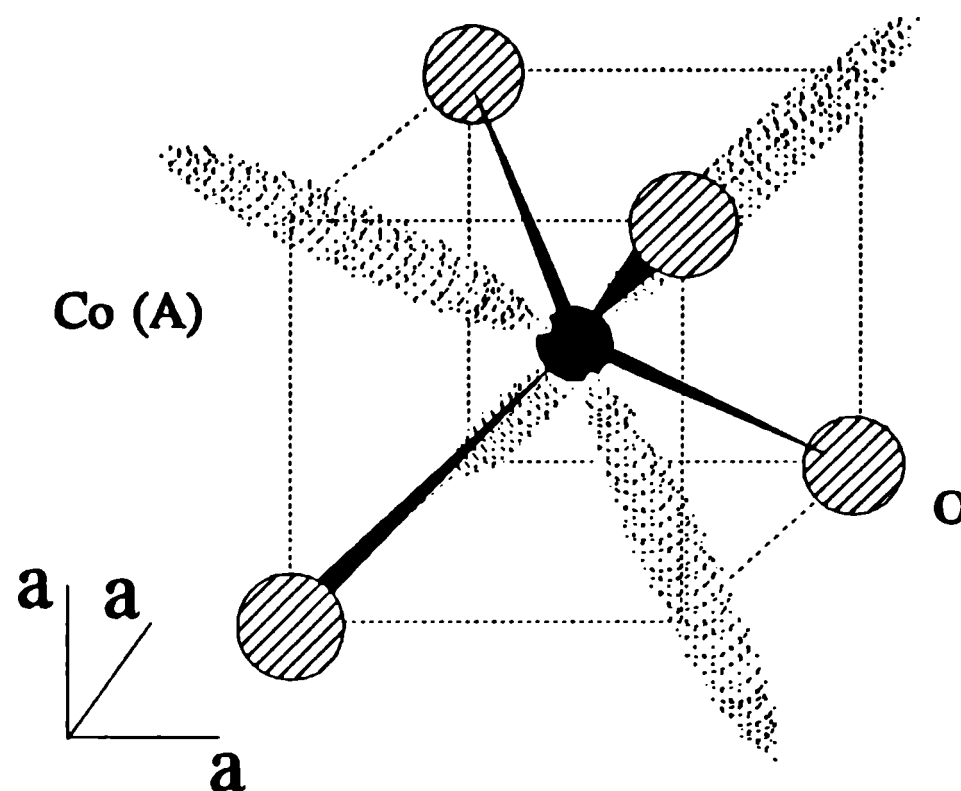


Fig.17 Deformación de la "esponja esférica" en forma de "anti-tetraedro", frente a la coordinación tetraédrica  $NN=4$ .

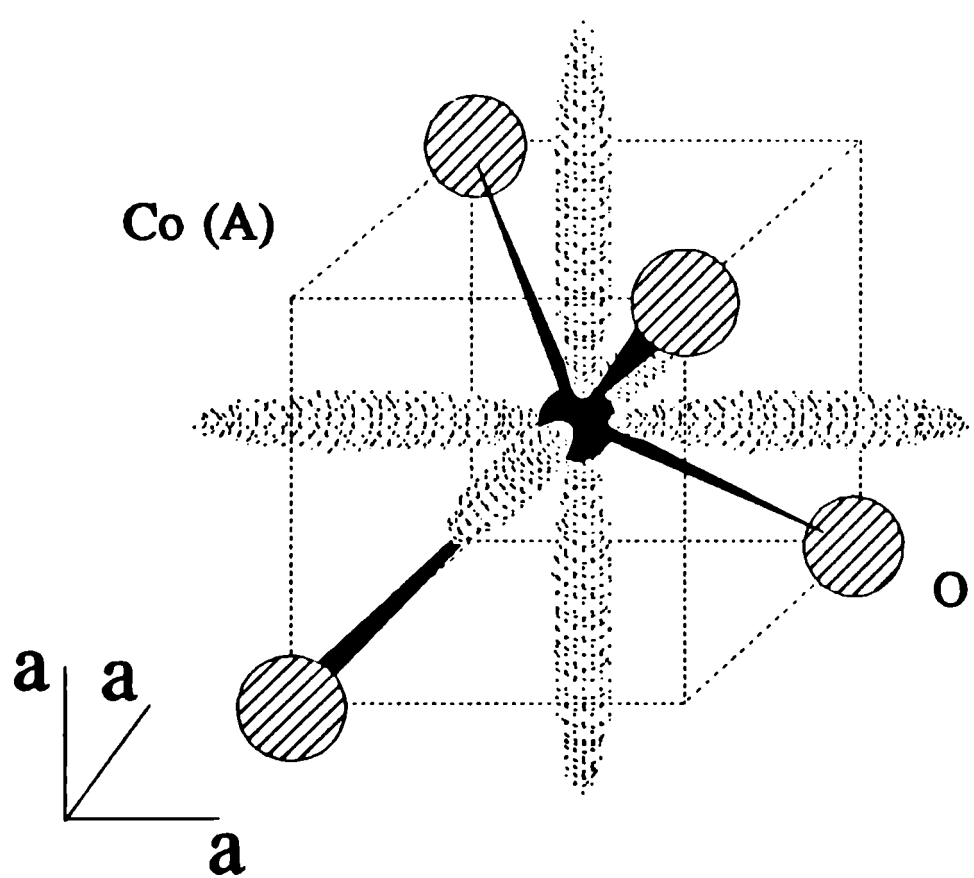


Fig.18 Deformación menos favorable de la carga electrónica hacia las caras del cubo ante la disposición tetraédrica de los ligandos.

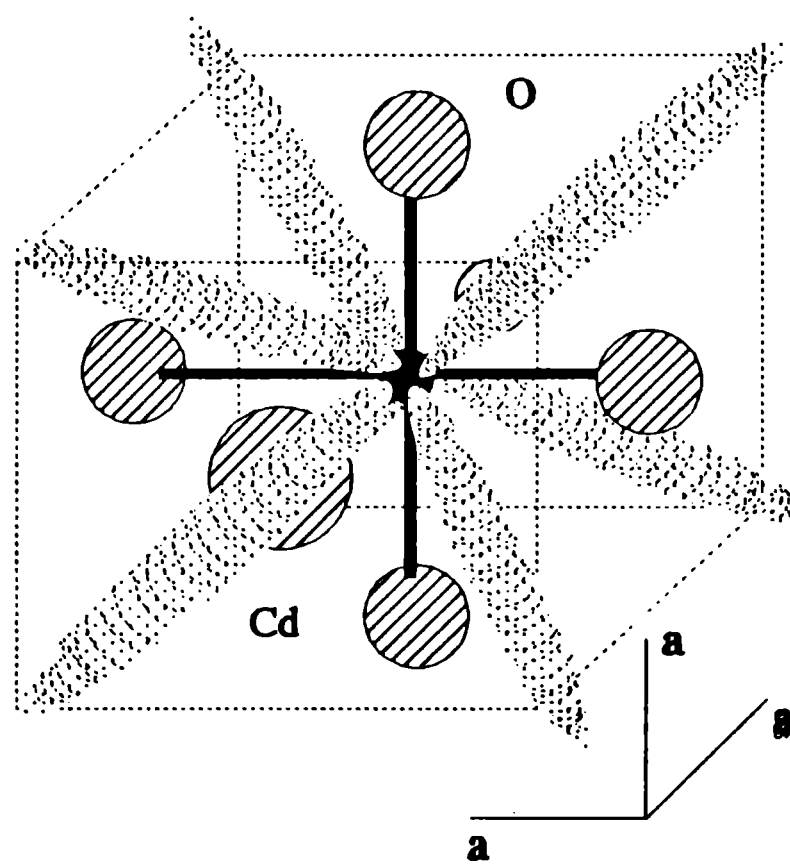


Fig.19 Deformación de la esponja esférica hacia los vértices del cubo, alejándose de las direcciones de los ligandos en la estructura NaCl.

En el caso del octaedro regular, la localización de los electrones puede efectuarse hacia los ocho vértices desocupados del cubo imaginario que engloba al octaedro, tal como se esquematiza en la figura 19. Esta disposición es la más favorable energéticamente y también produce un GCE local nulo. La fuerte correlación entre las contribuciones iónica y local al GCE encontrada en esta sistemática puede ser entendida dentro del simple modelo que hemos descrito. Los rasgos de la correlación son compatibles con una

deformación de la nube electrónica más externa del átomo-sonda, debida a las fuerzas electrostáticas repulsivas entre iones y electrones. La forma y magnitud de la deformación está determinada principalmente por la distribución de los iones oxígeno primeros vecinos alrededor de la sonda.

Cabe preguntarse si la componente local no se correlaciona más fuertemente con el GCE producido por los oxígenos primeros vecinos,  $V_{zz}^{NN}$ , que con la componente iónica. La gráfica de  $V_{zz}^{Loc}$  en función de  $V_{zz}^{NN}$  contesta negativamente esta pregunta, como se aprecia en la figura 20, donde la distribución de los puntos es mucho más dispersa que la presentada en la figura 2. Esto se explica si se tiene presente que es toda la red, o al menos algunas capas atómicas, las que definen la contribución iónica al GCE. Si bien la geometría de los oxígenos NN juega un papel importante en el origen de la componente local, es un número mayor de capas atómicas las que definen el gradiente de campo eléctrico observado.

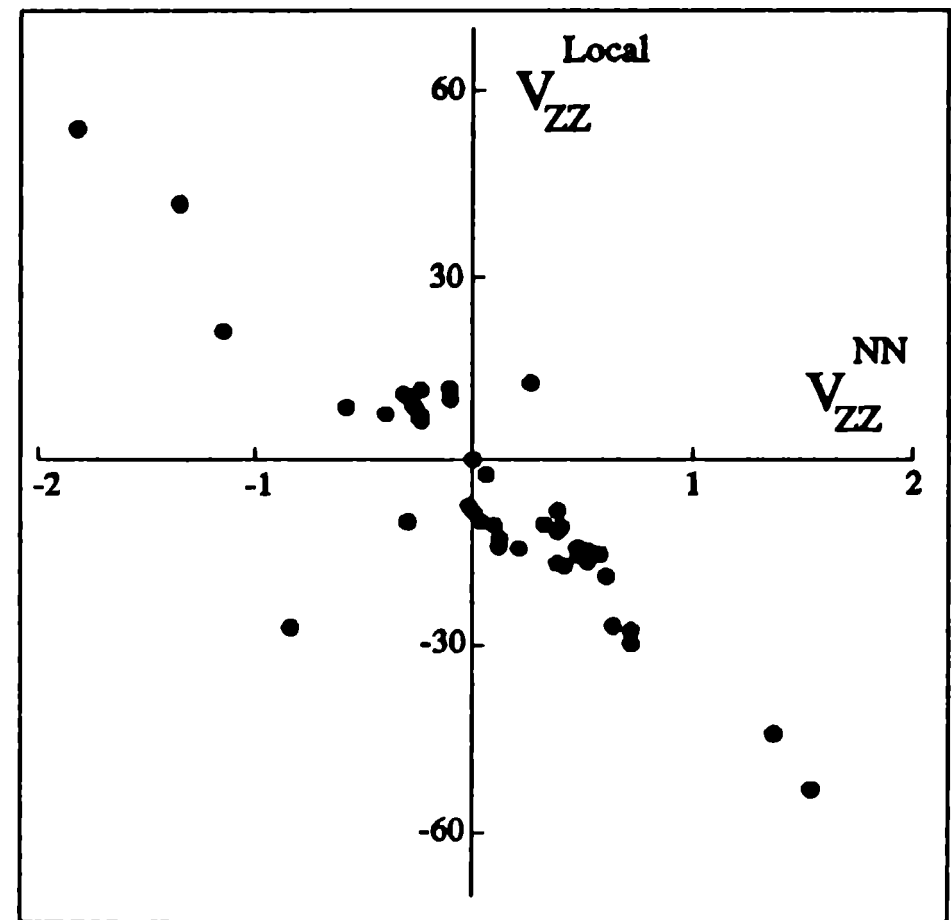


Fig.20 Dispersión de los datos encontrada si se grafica la componente local del GCE en función de  $V_{zz}^{NN}$ .

Una vez propuesto el modelo que describe el origen de la contribución local al GCE, podemos volver a la expresión del GCE experimental de la ec. 2 y, utilizando la parametrización de la ec. 4, podemos obtener una expresión general para el gradiente de campo eléctrico en óxidos binarios:

$$V_{zz}^{Exp} = (1-\gamma_{\infty})(1-\mu^{NN})V_{zz}^{Red} \quad (11)$$

En esta expresión queda explícito el hecho que este nuevo análisis engloba al enfoque del parámetro  $\beta$ , descrito en el Capítulo I. La diferencia fundamental radica en que en el análisis presentado en esta Tesis, los dos primeros factores de la expresión 5, que coinciden en valor absoluto con el parámetro positivo  $\beta$ , poseen un sentido físico: el primer factor da cuenta de la deformación del carozo electrónico debido al GCE externo y el segundo factor da cuenta de la distribución de carga de los electrones de valencia que originan la componente local del GCE.

## 7.5 Comparación del Modelo con Cálculos Teóricos

Si bien no existen hasta el momento predicciones teóricas del GCE en impurezas en óxidos binarios, es interesante comparar los resultados encontrados en nuestra sistemática con los cálculos teóricos existentes en la literatura sobre gradientes de campo eléctricos sobre  $^{63}\text{Cu}$  en algunos óxidos binarios. La configuración electrónica del átomo de Cu es  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . La principal diferencia es que según el estado de oxidación con que actúe, el Cu puede presentar la capa  $3d$  incompleta, mientras que *nominalmente* el Cd presenta la capa  $4d$  completa. En realidad, esta afirmación para el átomo de Cd no es absoluta (por ejemplo en el caso de hibridación, aunque el átomo de Cd actúe con valencia +2) y debe ser confirmada por algún experimento sensible a la ocupación de esta capas electrónicas o al menos calculado por algún método teórico, en función de las distintas geometrías de coordinación del catión presentes en óxidos binarios.

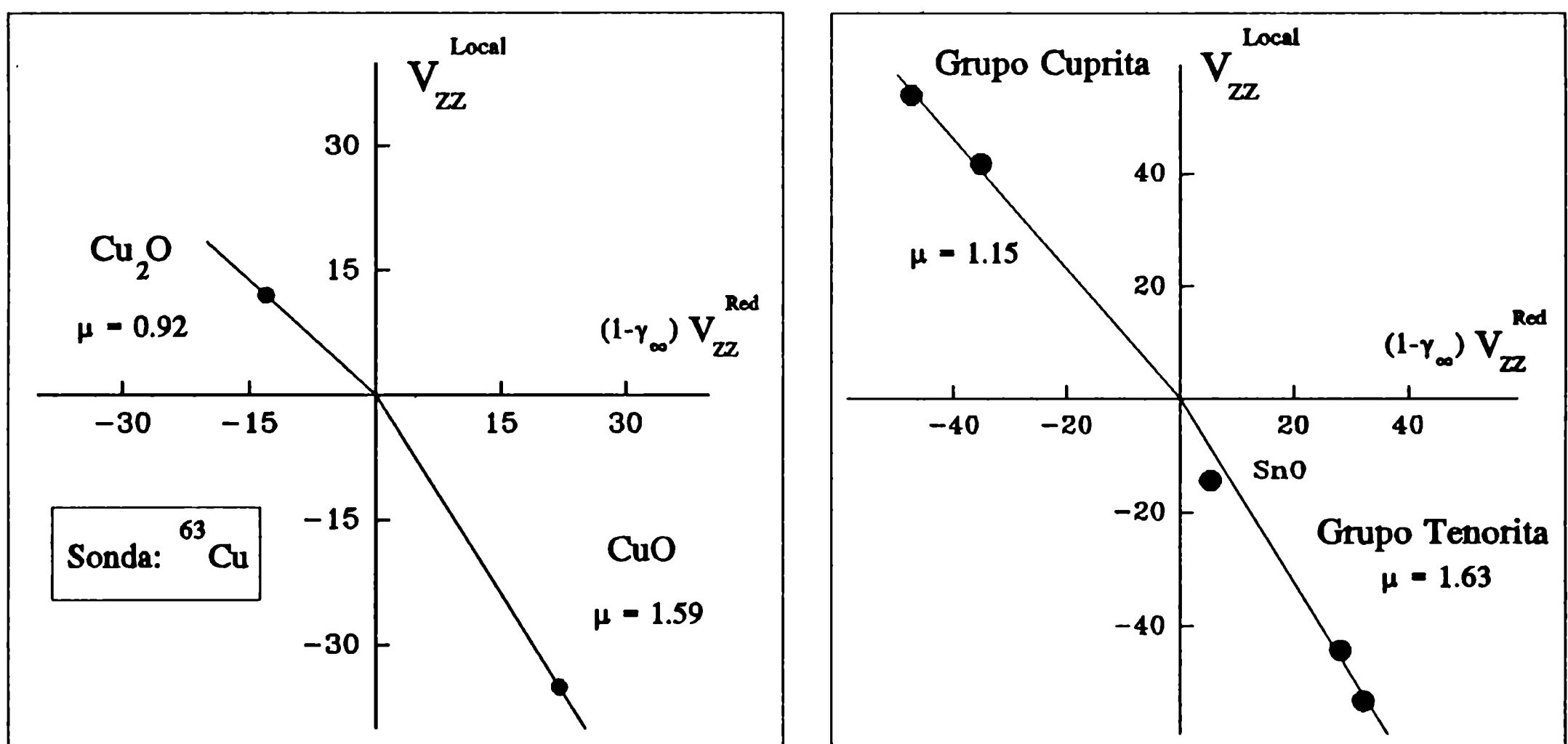


Fig.21 Comparación de resultados teóricos para el átomo  $^{63}\text{Cu}$  (Saúl y Weissmann, 1990) con los resultados empíricos para las simetrías lineal y cuadrada.

Quizás una de las comparaciones más interesante provenga de los resultados predichos para distintas geometrías catión-oxígenos NN realizados con el Método Iterativo de Huckel Extendido (IEH), método semi-empírico que utiliza orbitales moleculares en clusters catión-oxígenos NN, en la aproximación "Tight Binding" (TB). En la figura 21 se comparan los resultados para la componente local del GCE para las simetrías lineal (NN=2) y cuadrada (NN=4) de los óxidos de cobre  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$  calculados con el método IEH por Saúl y Weissmann (1990) (izq.), junto con los valores obtenidos para los grupos cuprita y tenorita en nuestra sistemática (der.). No sólo la inversión de signos de nuestra correlación es reproducida, sino que existe un excelente acuerdo cuantitativo entre los cálculos teóricos y nuestros resultados empíricos, para ambas coordinaciones.

Orgel (1958) propuso como posibilidad para el enlace en el óxido  $\text{Cu}_2\text{O}$ , entre el catión y sus dos oxígenos NN, una hibridación  $d-s$ : un electrón  $4d$  resigna su posición energéticamente favorable y pasa a ocupar un orbital  $5s$ . Esto se realiza con el propósito de formar un híbrido  $d-s$ , donde la carga electrónica se aleja de los ligandos. Esta separación de carga negativa del eje aumenta la atracción entre los ligandos y el ión  $\text{Cu}^+$ , disminuyendo la energía total del sistema y justificando ampliamente la promoción del electrón  $d$  al estado  $s$ . Este apartamiento de carga del eje de simetría propuesta por Orgel, coincide con la deformación de carga propuesta en nuestro modelo. En la figura 22 se describe el mecanismo de la hibridación (izquierda) y se compara con las deformaciones propuestas (derecha). La hibridación de signo contrario a la propuesta para el caso del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , podría correlacionarse, como se ve en la figura 22 (abajo), con la deformación de la "esponja esférica" en el caso de la coordinación cuadrada ( $\text{CuO}$ ).

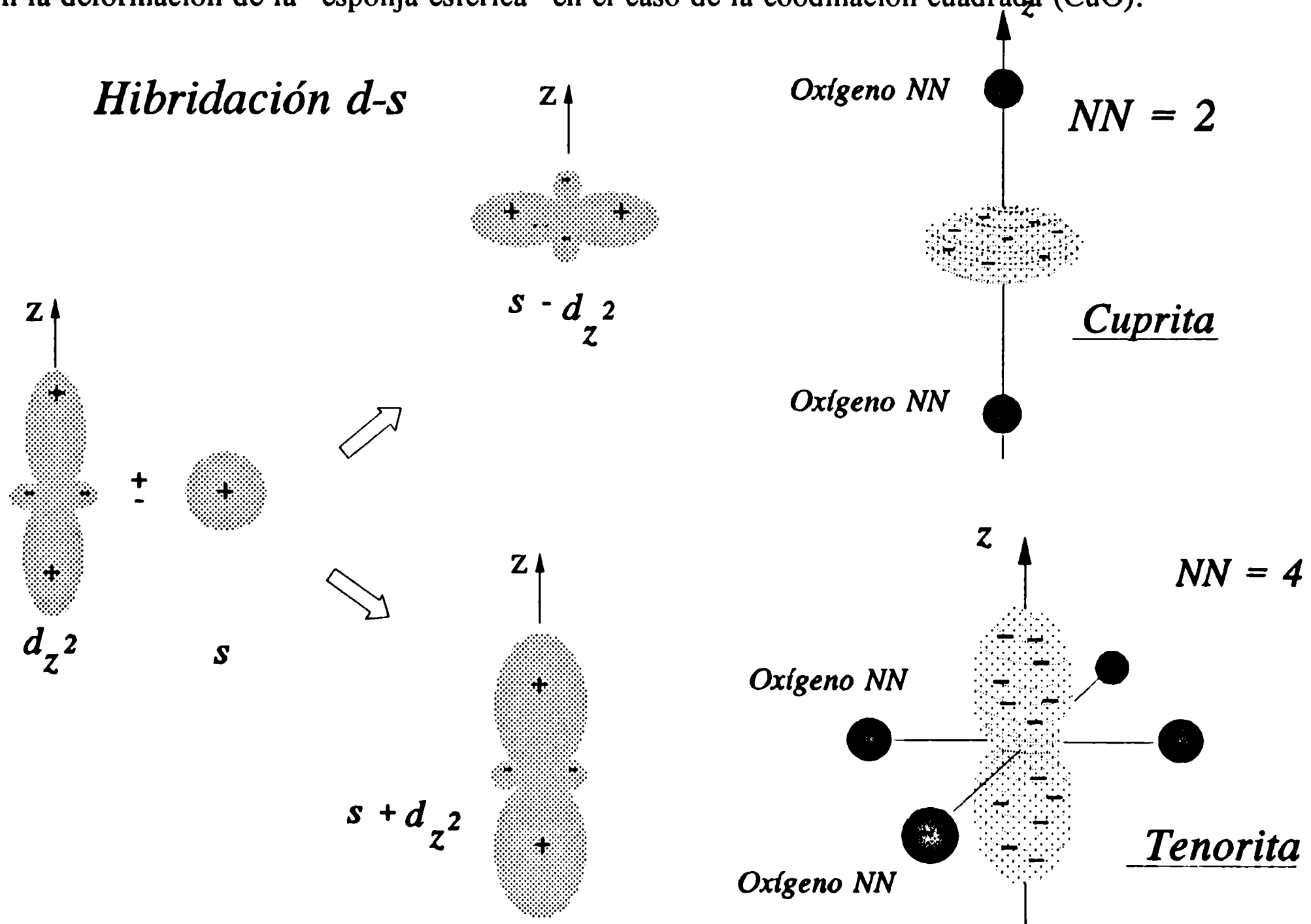


Fig.22 Mecanismo de hibridación  $d-s$  y comparación de la distribución de carga resultante con las deformaciones propuestas para las simetrías lineal y cuadrada.

Nagel (1985) estudió la influencia del enlace químico sobre el GCE en  $^{61}\text{Cu}$  y  $^{63}\text{Cu}$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$  mediante un cálculo de "clusters" basado en el Método de Dispersión Múltiple  $X_\alpha$  ( $\text{MSX}_\alpha$ ). Sus resultados, en acuerdo con la tesis de Orgel, afirman que la componente iónica posee una importancia menor comparada con la componente local del GCE y predice una falta de carga entre el catión y el ión oxígeno y una distribución aplanada en torno a la sonda, originando un  $V_{zz}^{\text{Total}} > 0$ , de signo opuesto a  $V_{zz}^{\text{Red}}$ . Estos resultados son también compatibles con medidas de difracción de rayos x, que indican una distribución de carga perpendicular al eje de simetría (Mullen y Fischer, 1981; Lewis y Schwarzenbach, 1983). También están

de acuerdo con los resultados de las 3 últimas publicaciones mencionadas. En la figura 23 se muestran resultados del cálculo de densidad electrónica en  $\text{Cu}_2\text{O}$ , obtenida por Marksteiner et al. (1986) mediante un cálculo auto-consistente con el método no-relativista de Ondas Planas Linearizadas Aumentadas (LAPW).

En la figura 23 se aprecia la deformación de la densidad electrónica de valencia de la capa  $d$  alrededor del catión, perpendicular al eje de simetría Cu-O. En la figura 24 (a) se muestra el mapa de densidad electrónica de valencia total con el cálculo LAPW, y en la figura 24 (b) se grafica la diferencia entre aquel mapa y la simple superposición de iones  $\text{Cu}^+$  y  $\text{O}^{2-}$ , indicando las zonas menos negativas una mayor concentración de electrones de valencia, y por ende, una deformación de la carga, en la dirección perpendicular a los ligandos, tal como propone nuestro modelo.

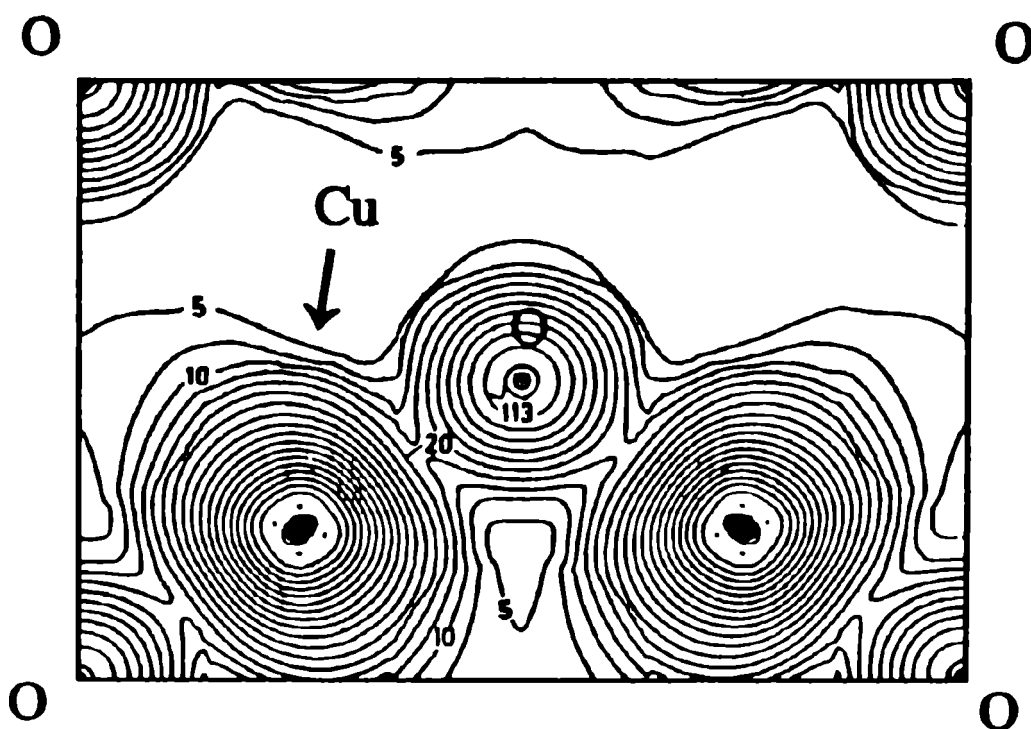


Fig.23 Densidad electrónica calculada con el método LAPW para la banda "d" en  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Marksteiner et al, 1986).

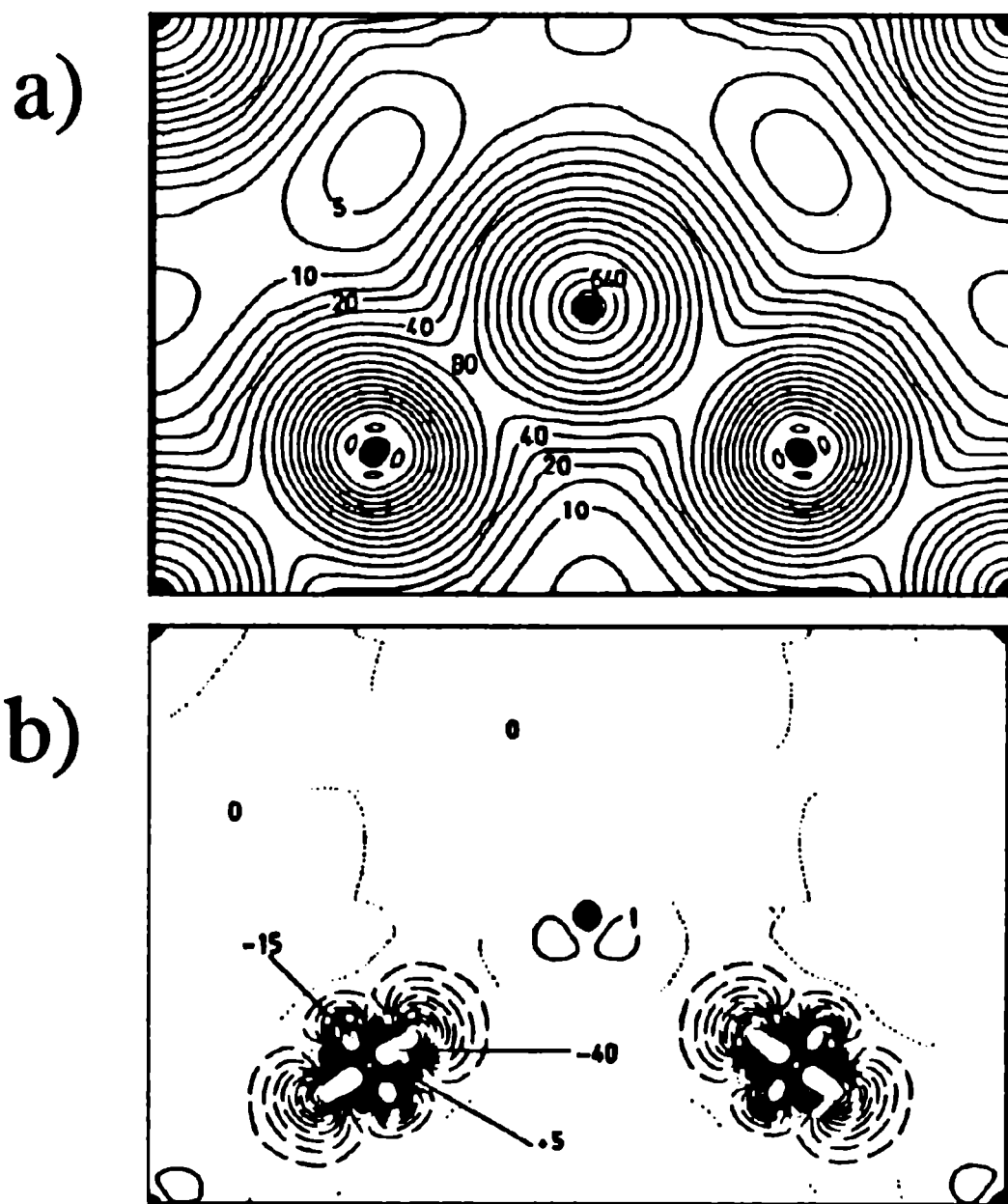


Fig.24 Mapa de densidad electrónica de valencia para  $\text{Cu}_2\text{O}$  (a) y diferencia entre aquel y una distribución de iones  $\text{Cu}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  (ver texto).

Todos estos resultados, provenientes de distintos métodos de cálculo, sostienen las hipótesis utilizadas en nuestro trabajo, confirmando los resultados de inversión de signo entre las componentes iónica y local y las deformaciones de la carga electrónica de valencia propuestas en esta Tesis, para las anteriores simetrías de coordinación.

La hibridación de orbitales del átomo-sonda podría ser una de las causas de esta distribución de carga, dado que tiende a separar carga del eje entre la sonda y los ligandos. Luego, enlaces de tipo  $\pi$  entre la impureza y sus oxígenos primeros vecinos serían compatibles con la distribución electrónica propuesta y podría ser el origen del gradiente de campo eléctrico local.

**Referencias**

- L. Amaral, F.P. Livi y A.A. Gomes, *An. Acad. Brasil. Ciênc.* **56** (1984) 17.
- E. Bodenstedt y B. Perscheid, *Hyp. Int.* **5** (1978) 291.
- A. Dalgarno, *Adv. Phys.* **11** (1962) 281.
- T.P. Das y R. Bersohn, *Phys. Rev.* **102** (1956) 733.
- F.D. Feiock y W.R. Johnson, *Phys. Rev.* **187** (1969) 39.
- H.M. Foley, R.M. Sternheimer y D. Tycko, *Phys. Rev.* **93** (1954) 734.
- E.N. Kaufmann y R.J. Vianden, *Rev. Mod. Phys.* **51** (1979) 161.
- J. Lewis y D. Schwarzenbach, *Z. Krist.* **162** (1983) 162.
- P. Marksteiner, P. Blaha y K. Schwarz, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **64** (1986) 119.
- D. Mullen y K. Fischer, *Z. Krist.* **156** (1981) 85.
- S. Nagel, *J. Phys. Chem. Solids* **46** (1985) 743.
- L.E. Orgel, *J. Chem. Soc.* (1958) 4186.
- R.S. Raghavan, P. Raghavan y E.N. Kaufmann, *Phys. Rev. C* **12** (1975a) 2022.
- R.S. Raghavan, E.N. Kaufmann y P. Raghavan, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975b) 1280.
- A. Saúl y M. Weissmann, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4196.
- R.M. Sternheimer y H.M. Foley, *Phys. Rev.* **92** (1953) 1460.
- R.M. Sternheimer y H.M. Foley, *Phys. Rev.* **102** (1956) 731.
- R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **95** (1954a) 736.
- R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **96** (1954b) 951.
- R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **130** (1963a) 1423.
- R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **132** (1963b) 1637.
- R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **146** (1966) 140.
- R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **159** (1967) 266.



## CONCLUSIONES

Se realizó un estudio sistemático por técnicas hiperfinas del gradiente de campo eléctrico en los 51 sitios hiperfinos de los 36 óxidos medidos hasta el presente por la técnica PAC, utilizando la sonda  $^{111}\text{Cd}$ , conjunto representativo de compuestos aisladores y semiconductores.

Se propone un nuevo enfoque que tiene en cuenta las distintas contribuciones u orígenes del GCE. En esta aproximación, el GCE experimental tiene su origen en dos contribuciones principales:

$$V_{zz}^{Exp} = V_{zz}^{Iónico} + V_{zz}^{Local} \quad , \quad (1)$$

donde  $V_{zz}^{Iónico}$  representa la contribución originada en la distribución de iones en la red cristalina y  $V_{zz}^{Local}$  es la contribución de los electrones de valencia. Mediante el cálculo de la contribución iónica, puede estimarse la componente local del gradiente de campo eléctrico para la totalidad de los óxidos incluidos en esta sistemática.

El resultado fundamental de esta Tesis es la puesta en evidencia de una fuerte correlación entre la contribución local y la componente iónica del GCE, con una inversión de signos entre ambas contribuciones, para todos los óxidos binarios medidos hasta el presente. Nuestros resultados revelan la fuerte dependencia del GCE con la geometría de coordinación de los iones oxígeno primeros vecinos del catión en cada red cristalina.

Del aspecto general de la correlación y del agrupamiento de los puntos en la gráfica, fue posible extraer una parametrización para la componente local del GCE:

$$V_{zz}^{Loc} = -\mu^{NN}(1-\gamma_{\infty})V_{zz}^{Red} \quad , \quad (2)$$

donde  $\mu^{NN}$  depende de la geometría de la coordinación del catión con los átomos oxígeno ligantes. De la combinación de las ecuaciones 1 y 2, es posible obtener una expresión general para el GCE en óxidos binarios:

$$V_{zz}^{Exp} = (1-\gamma_{\infty})(1-\mu^{NN})V_{zz}^{Red}$$

En esta expresión queda explícito el hecho que el análisis realizado en esta Tesis engloba a la aproximación del parámetro  $\beta$  propuesta por Bolse et al. La diferencia fundamental radica en que mediante este nuevo enfoque los términos multiplicativos de la expresión (3) poseen un sentido físico y dejan de ser un factor correctivo que se debe conocer para reproducir valores experimentales a partir del cálculo de  $V_{zz}^{Red}$ .

Un simple escenario, basado principalmente en consideraciones electrostáticas, da cuenta de la inversión de signos entre las contribuciones local e iónica y explica todos los rasgos principales de la

correlación empírica encontrada. En este simple modelo, la contribución local se origina en la distribución de la densidad electrónica de valencia alrededor de la impureza, determinada principalmente por la distribución de los oxígenos primeros vecinos (NN) del átomo-sonda. Esta distribución puede ser modelizada en forma ingenua a través de la deformación de una "esponja esférica", que representa a los electrones exteriores al carozo electrónico de la impureza central, localizados dentro de la primera esfera de coordinación de primeros vecinos oxígeno. La deformación es producida debido a las fuerzas repulsivas electrostáticas actuantes en las direcciones de los ligandos. La aplicación de este simple modelo a cada una de las simetrías de primeros vecinos NN, reproduce en todos los casos la inversión de signos mostrada por la correlación entre las componentes local e iónica del GCE. Otros rasgos de la correlación, como el agrupamiento de puntos para distintas simetrías de primeros vecinos, el aparente "efecto de saturación" para las simetrías con número de coordinación más bajo y los valores relativos del factor  $\mu^{NN}$  para cada uno de los grupos con distintas simetrías de coordinación, también son explicados en el marco de este modelo.

La comparación con cálculos teóricos realizados en la impureza  $^{63}\text{Cu}$  por Saúl y Weissmann, para las simetrías de coordinación lineal (NN=2) y cuadrada (NN=4), confirman tanto la inversión de signos encontrada en la correlación como los valores cuantitativos del factor  $\mu^{NN}$  para estos dos entornos locales.

En la literatura, diferentes autores sostienen la existencia de distribuciones de la densidad electrónica de valencia con las formas geométricas propuestas en este trabajo para los óxidos con la coordinación lineal de orden 2 (grupo cuprita). Estas deformaciones serían compatibles con la hibridación de orbitales del átomo-sonda, dando lugar a enlaces electrónicos de tipo  $\pi$  entre la impureza y los iones oxígeno primeros vecinos.

Experimentos que permitan la determinación del signo del GCE en óxidos binarios en alguno de los óxidos que tipifican los distintos grupos de simetría, permitirán confirmar la asignación de signos realizada en esta Tesis, y así convalidar nuestra sistemática. El desarrollo de cálculos teóricos, tal como los efectuados con el método Iterativo de Huckel Extendido en "clusters" impureza-iones oxígeno, para los distintos grupos de simetría en que cristalizan los óxidos binarios, serán una importante test de la correlación existente entre las contribuciones local e iónica al GCE y de los mecanismos subyacentes en el origen del GCE local.

Si bien esta primera investigación constituye una primera aproximación empírica al estudio del origen del gradiente de campo eléctrico, la intención es que sus resultados contribuyan al desarrollo de modelos teóricos y a la realización de experimentos tendientes a profundizar en el entendimiento del GCE en semiconductores y aisladores.

**APENDICE I**

Cociente entre las frecuencias de interacción en función del parámetro de asimetría  $\eta$ .

(  $\omega_3/\omega_1 = 1 + \omega_2/\omega_1$  )

$\eta$	$\omega_2/\omega_1$	$\eta$	$\omega_2/\omega_1$	$\eta$	$\omega_2/\omega_1$	$\eta$	$\omega_2/\omega_1$
0.00	2.0000	0.30	1.7976	0.60	1.4137	0.90	1.0865
0.01	1.9999	0.31	1.7856	0.61	1.4011	0.91	1.0773
0.02	1.9988	0.32	1.7737	0.62	1.3889	0.92	1.0682
0.03	1.9978	0.33	1.7614	0.63	1.3766	0.93	1.0594
0.04	1.9958	0.34	1.7490	0.64	1.3644	0.94	1.0505
0.05	1.9933	0.35	1.7366	0.65	1.3525	0.95	1.0419
0.06	1.9909	0.36	1.7240	0.66	1.3404	0.96	1.0333
0.07	1.9874	0.37	1.7114	0.67	1.3285	0.97	1.0248
0.08	1.9834	0.38	1.6987	0.68	1.3168	0.98	1.0164
0.09	1.9794	0.39	1.6856	0.69	1.3050	0.99	1.0081
0.10	1.9745	0.40	1.6728	0.70	1.2934	1.00	1.0000
0.11	1.9692	0.41	1.6599	0.71	1.2820		
0.12	1.9637	0.42	1.6469	0.72	1.2707		
0.13	1.9575	0.43	1.6336	0.73	1.2595		
0.14	1.9510	0.44	1.6204	0.74	1.2484		
0.15	1.9438	0.45	1.6075	0.75	1.2375		
0.16	1.9366	0.46	1.5943	0.76	1.2266		
0.17	1.9285	0.47	1.5811	0.77	1.2158		
0.18	1.9204	0.48	1.5679	0.78	1.2052		
0.19	1.9119	0.49	1.5548	0.79	1.1946		
0.20	1.9028	0.50	1.5417	0.80	1.1842		
0.21	1.8936	0.51	1.5288	0.81	1.1739		
0.22	1.8840	0.52	1.5157	0.82	1.1637		
0.23	1.8743	0.53	1.5028	0.83	1.1536		
0.24	1.8639	0.54	1.4898	0.84	1.1437		
0.25	1.8535	0.55	1.4769	0.85	1.1339		
0.26	1.8427	0.56	1.4641	0.86	1.1242		
0.27	1.8316	0.57	1.4514	0.87	1.1145		
0.28	1.8206	0.58	1.4387	0.88	1.1051		
0.29	1.8092	0.59	1.4261	0.89	1.0957		



## APENDICE II

**Anomalías cristalográficas:** En este punto detallaremos aquellos sitios de óxidos que presentan anomalías respecto del resto de óxidos de su mismo "*grupo cristalino*", desde el punto de vista de los resultados predichos para los parámetros hiperfinos calculados con el modelo de cargas puntuales, expuestos en las Tablas I a VIII del Capítulo VI.

### GRUPO "A-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>."

Los dos óxidos de este grupo poseen el sistema de ejes de Red y NN no coincidentes, ocasionando un  $\eta^{NN}$  distinto al  $\eta^{Red}$ .

### GRUPO "CORUNDUM"

El  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee una inversión de signo entre  $V_{zz}^{NN}$  con respecto al  $V_{zz}^{Red}$  de todo este grupo, producido tal vez por la leve diferencia entre ambos sistemas de ejes  $Z^{Red}$  y  $Z^{NN}$ .

El m-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que en realidad no posee la simetría del resto del grupo, posee ambos valores de  $V_{zz}$  con signo opuesto al resto de los óxidos del grupo.

### GRUPO "BIXBYITA"

El sitio C del Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un valor positivo de  $V_{zz}^{Red}$ , mientras que para todos los demás óxidos del grupo "bixbyita" el valor predicho es negativo. Si se observan las direcciones del eje  $Z^{NN}$  y de Red en este sitio, vemos que el eje  $Z^{NN}$  coincide con el de los demás óxidos al igual que la magnitud y signo del  $V_{zz}^{NN}$ , mientras que el eje Z de Red es anómalo. Curiosamente, ambos valores de  $\eta$  predichos son coincidentes entre sí y con el valor experimental.

En los óxidos isomorfos Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el sitio D presenta sólo como anomalía un valor  $V_{zz}^{Red}$  de 2 a 3 veces más pequeño que el de los demás óxidos del grupo "bixbyita". En cambio, el sitio C posee valores de  $V_{zz}^{Red}$  y  $V_{zz}^{NN}$  de signo opuesto al resto del grupo, de acuerdo con la inversión de los ejes principales en ambos casos. Un detalle a tener en cuenta en las discusiones del Capítulo VII es que el  $\eta^{Red}$  difiere del  $\eta^{Exp}$ .

### GRUPO "RUTILO"

Se destaca el sitio Nb(1) en NbO<sub>2</sub> por la inversión de signo entre  $V_{zz}^{Red}$  y  $V_{zz}^{NN}$ , acompañada de una diferencia entre los sistemas de ejes principales de Red y NN. También lo hace el TiO<sub>2</sub>, ya discutido en el Capítulo VI, con la no coincidencia de sus ejes  $Z^{Red}$  y  $Z^{NN}$  entre sí y con lo esperado para el óxido isomorfo

SnO<sub>2</sub>. Ni el  $\eta^{\text{Red}}$  ni el  $\eta^{\text{NN}}$  coinciden con el valor de  $\eta^{\text{Exp}}$ .

En este grupo hay tres sitios de óxidos que presentan una leve diferencia entre sus ejes Z Red y NN, presentando todos una discrepancia entre el valor de  $\eta^{\text{Red}}$  y  $\eta^{\text{Exp}}$ : estos son el sitio B del Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el MoO<sub>3</sub> y el sitio 2 del  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Recordemos aquí que la asignación de la interacción hiperfina observada en este último compuesto no es concluyente respecto del sitio que representa.

#### GRUPO "TETRAEDRICO"

El sitio 1 del  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee al eje Z<sup>Red</sup> no coincidente con el eje Z<sup>NN</sup>, siendo los valores  $V_{zz}^{\text{Red}}$  y  $V_{zz}^{\text{NN}}$  de signos opuestos.

#### GRUPO "TENORITA"

La carga nominal del sitio Ag(2) del AgO no ha sido determinada, pudiendo ser 3+ o 2+. Esto lleva a sendas posibilidades para el cálculo de  $V_{zz}^{\text{Red}}$ . Si suponemos la carga 2+, los dos valores de  $\eta$  teóricos coinciden con el experimental, como así también los respectivos ejes principales de Red y NN. Si adoptamos la carga 3+, sólo el  $\eta^{\text{Red}}$  no concuerda con el  $\eta^{\text{Exp}}$ . Por ésto y por lo expuesto en el Capítulo V, suponemos como hipótesis de trabajo a la carga 2+ como la adecuada.

## APENDICE III

### 1 - Algunas relaciones útiles entre parámetros hiperfinos.

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}2\pi}{4I(2I-1)h} \quad ; \quad \nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad , \quad (1)$$

luego

$$\omega_Q = \frac{\nu_Q 2\pi}{4I(2I-1)} \quad (2)$$

Para  $I=5/2+$  (como es el caso de los niveles intermedios del  $^{111}\text{Cd}$  y  $^{181}\text{Ta}$ ) tenemos:

$$\omega_Q = \frac{\pi}{20} \nu_Q \quad y \quad \nu_Q = \frac{20}{\pi} \omega_Q \quad (3)$$

Relación numérica entre  $V_{zz}$  y  $\nu_Q$

$$V_{zz} = \frac{\nu_Q}{Q} \frac{h}{e} \quad , \quad (4)$$

que con los siguientes valores:

$$h/e = 41,35669 \cdot 10^{-6} \text{ eV s}$$

$$Q(^{111}\text{Cd}, 5/2+ 245 \text{ keV}) = (+) 0,83(13) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ (Herzog et al, 1980)}$$

$$Q(^{181}\text{Ta}, 5/2+ 482 \text{ keV}) = (+) 2,36(5) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ (Butz y Lerf, 1983)}$$

resulta, para el  $^{111}\text{Cd}$ ,

$$V_{zz} = \nu_Q \text{ (MHz)} 49,82734 \cdot 10^{18} \text{ en V/m}^2$$

$$\nu_Q = V_{zz} \text{ (V/m}^2) 0,0200693 \cdot 10^{-18} \text{ en MHz}$$

y para el  $^{181}\text{Ta}$ :

$$V_{zz} = \nu_Q \text{ (MHz)} 17,524021 \cdot 10^{18} \text{ en V/m}^2$$

$$\nu_Q = V_{zz} \text{ (V/m}^2) 0,0570645 \cdot 10^{-18} \text{ en MHz}$$

## 2 - Errores en el cálculo del "factor de anti-apantallamiento" $\beta$ .

El factor  $\beta$  se definió en el Capítulo I como  $\beta = V_{zz}^{Exp}/V_{zz}^{Red}$ . La extracción del valor experimental de  $V_{zz}^{Exp}$  a partir de la ec. 4 de este apéndice, está afectada de un error debido a la incerteza en la determinación experimental del momento cuadrupolar nuclear  $Q$  del estado  $I=5/2+$  del  $^{111}\text{Cd}$ , con un error relativo del 15%. Este error se propaga en el cálculo del factor  $\beta$ , originando un error relativo:

$$\frac{\Delta\beta^{(Q)}}{\beta} = \frac{Q \Delta Q}{(Q^2 - \Delta Q^2)} = \frac{1}{\left(\frac{Q}{\Delta Q} - \frac{\Delta Q}{Q}\right)} = \frac{R}{(1-R^2)} = 0,16 \quad , \quad (5)$$

que resulta ser del 16% para el caso de la sonda  $^{111}\text{Cd}$  (en la ec. 5,  $R$  es el error relativo del momento cuadrupolar  $Q$ ). Estos errores, debido a su gran magnitud, no son mostrados en los gráficos de las figuras 2 y 3 del Capítulo I.

Si se tiene en cuenta el error en la medida experimental de la constante de acoplamiento,  $\Delta\nu_Q^{Exp}$ , éste se propaga en el cálculo del factor  $\beta$  de la manera siguiente:

$$\beta = \frac{\nu_Q^{Exp}}{\nu_Q^{PCM}} \quad \Delta\beta^{(Exp)} = \frac{\Delta\nu_Q^{Exp}}{\nu_Q^{PCM}} \quad \frac{\Delta\beta^{(Exp)}}{\beta} = \frac{\Delta\nu_Q^{Exp}}{\nu_Q^{Exp}} \quad (6)$$

El error relativo en la determinación experimental PAC de  $\nu_Q$  es del orden del 1%, luego de éste orden es el error relativo que acompaña al factor  $\beta$  originado en este tipo de error.

Si se tiene en cuenta el error en las posiciones cristalográficas de los iones en el red, que se propaga en el cálculo de  $\nu_Q^{Red}$ , podemos estimar el error relativo del factor  $\beta$  debido a esta contribución de incerteza. Llamaremos  $R$  al error relativo  $\Delta\nu_Q^{Red}/\nu_Q^{Red}$ . Tenemos entonces:

$$\frac{\Delta\beta^{(Red)}}{\beta} = \frac{1}{\left(\frac{\nu_q^{Red}}{\Delta\nu_q^{Red}} - \frac{\Delta\nu_Q^{Red}}{\nu_{Q_{Red}}}\right)} = \frac{1}{\left(\frac{1}{R} - R\right)} = \frac{R}{1-R^2} \quad (7)$$

Como se menciona en el Capítulo VI, errores menores al 0,1% en las posiciones de los iones oxígeno producen variaciones del orden del 1% en los cálculos de  $\nu_Q^{Red}$ . Estos valores propagan un error relativo en el factor  $\beta$  también del orden del 1%. En muy contados casos en que el error cristalográfico supera algunos porcentos, el error relativo de red  $R$  puede llegar hasta un 25%. Este valor de  $R$  propaga un error del 27% en el cálculo del factor  $\beta$ .

El error relativo total sobre el cálculo del factor  $\beta$  puede expresarse:

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\Delta\beta^{(Exp)}}{\beta} + \frac{\Delta\beta^{(Q)}}{\beta} + \frac{\Delta\beta^{(Red)}}{\beta} \quad , \quad (8)$$

donde los términos son del orden del 1%, 16% y del 1 al 25% respectivamente.



### 3 - Errores en el cálculo del $V_{zz}^{Local}$ y $V_{zz}^{Iónico}$ .

De la expresión VII.2 vemos que las incertezas del  $V_{zz}^{Exp}$  y del  $V_{zz}^{Iónico}$  se propagan en el cálculo de la componente local del GCE:

$$\Delta V_{ZZ}^{Loc} = \Delta V_{ZZ}^{Exp} + (1-\gamma_{\omega}) \Delta V_{ZZ}^{Red} \quad (9)$$

El error relativo del  $V_{zz}^{Iónico}$  está dado por:

$$\frac{\Delta V_{ZZ}^{Iónico}}{V_{ZZ}^{Iónico}} = \frac{\Delta V_{ZZ}^{Red}}{V_{ZZ}^{Red}}, \quad (10)$$

que es del orden del 1% en general, salvo contados casos en que puede llegar al 25%.

Los errores en  $V_{zz}^{Exp}$  pueden provenir, como se mencionó en la sección 2 de este apéndice, de la incerteza experimental en  $\nu_Q$  en una medida PAC,

$$\frac{\Delta V_{ZZ}^{Exp}}{V_{ZZ}^{Exp}} = \frac{\Delta \nu_Q^{Exp}}{\nu_Q^{Exp}}, \quad (11)$$

o de la incerteza experimental del momento cuadrupolar  $Q$  del estado intermedio,

$$\frac{\Delta V_{ZZ}^{(Q)}}{V_{ZZ}^{Exp}} = \frac{R}{(1-R^2)}, \quad \text{con } R = \frac{\Delta Q}{Q} \quad (12)$$

Los errores relativos correspondientes a estas dos fuentes de error son del orden del 1% y del 16% respectivamente. El error total en el  $V_{zz}^{Loc}$  vendrá dado por:

$$\Delta V_{ZZ}^{Loc} = V_{ZZ}^{Exp} \frac{\Delta \nu_Q^{Exp}}{\nu_Q^{Exp}} + V_{ZZ}^{Exp} \frac{R}{(1-R^2)} + V_{ZZ}^{Iónico} \frac{\Delta V_{ZZ}^{Red}}{V_{ZZ}^{Red}} \quad (13)$$

Si utilizamos los valores relativos usuales en los tres términos de la ec. 13, y escogemos los valores de  $V_{zz}^{Exp}$  y  $V_{zz}^{Iónico}$  más grandes de la sistemática, es decir los valores para el CuO y Cu<sub>2</sub>O respectivamente (ver Tablas I y II del Capítulo VII), las barras de error de los puntos de la figura 2 del Capítulo VII (si no se tiene en cuenta la contribución del error en  $Q$ ) son más pequeñas que los puntos mismos:

$$\Delta V_{ZZ}^{Loc} = (0,2 + 3,35 + 0,47)10^{21} \text{ V/m}^2 \quad (14)$$

**Referencias**

T. Butz y A. Lerf, *Phys. Lett. A* **97** (1983) 217.

P. Herzog, K. Freitag, M. Reuschenbach y H. Walitzki, *Z. Phys. A* **294** (1980) 13.

## Agradecimientos

Finalizando esta etapa y frente al inicio de una nueva, deseo expresar mi agradecimiento a Patricia Massolo por el apoyo permanente y dedicación que me brindó durante todo este período de mi formación, por sus criteriosos consejos y por el entusiasmo transmitido en todas las actividades que emprendimos. Sería imposible olvidar muchos momentos vividos en el exterior gracias a que me empujó a "salir", cuando no era evidente el beneficio, como así también muchos momentos y amigos compartidos en Paris y Groningen. Agradezco también el apoyo recibido y las fructíferas discusiones a cerca de este trabajo, en los momentos más difíciles previos a la redacción de esta Tesis. Los Capítulos I y VI, así como la Introducción y las Conclusiones, no serían tan claros sin el consejo de su pluma.

Quiero manifestar un especial agradecimiento a Guillermo Bibiloni, por el continuo apoyo y dedicación hacia mi formación, desde aquellos días de 1986; por conformar junto con Patricia Massolo un grupo en el que nos es muy grato trabajar a todos los que lo conformamos. Sería también imposible olvidar los buenos momentos de trabajo y sociólogo compartidos en los nevados días en Göttingen, donde este trabajo comenzó a gestarse. A pesar del reducido tiempo del que dispone, agradezco el seguimiento de este trabajo, la minuciosa lectura de esta Tesis y sus acertados comentarios.

Deseo agradecer a los Profesores Dr. A.R. López García, Dr. L.A. Mendoza Zélis, Dr. M.C.G. Passeggi, Dr. O.E. Piro y Dra. M. Weissmann, por la deferencia de haber aceptado ser miembros del Jurado de esta Tesis.

Expreso mi agradecimiento al Dr. Luis Mendoza Zélis, por los comentarios sobre este trabajo, previos a la redacción de la Tesis y las fructíferas y certeras discusiones durante la corrección de la misma. Agradezco también al Dr. Francisco Sánchez por sus positivos comentarios sobre este trabajo, previos a la escritura de esta Tesis, y por las claras explicaciones sobre la determinación del signo del GCE con la técnica Mössbauer.

Deseo agradecer al Dr. Mario Passeggi por el interés y dedicación puestos en la lectura y corrección de la Tesis y por los comentarios realizados.

Agradezco al Dr. Oscar Piro por la minuciosa lectura y corrección del manuscrito. Sin ellas, la presentación final del texto no sería tan cuidadosa.

Deseo agradecer a la Dra. Mariana Weissmann por los comentarios del trabajo previo a la escritura de esta Tesis y por la comunicación de sus cálculos del GCE en los óxidos de cobre. Agradezco infinitamente a Andrés Saúl y a Gabriel Fabricius por disminuir mi ignorancia sobre los métodos teóricos de cálculo del GCE. La esclarecedora charla con Andrés está en el "origen" de las ideas presentadas en esta Tesis.

Al Dr. Alberto López García, le agradezco la facilitación de extensa bibliografía sobre cálculos de GCE y sus comentarios sobre el trabajo.

Las observaciones sobre puntos importantes del trabajo previo a esta Tesis, realizados por el Dr. Alberto Pasquevich, son también agradecidas.

Deseo hacer extensivo mi agradecimiento al Prof. Klaus Peter Lieb, quien me acogió en 1988 en su grupo del ZPI de Göttingen y con quien realizamos una fructífera colaboración. Sin su apoyo, brindado de diversas formas, posiblemente este trabajo no se hubiese realizado. Agradezco también la eficaz tarea realizada por todo el grupo "PAC" del ZPI, por su contribución a la determinación experimental del GCE en óxidos binarios.

Quiero agradecer al Dr. Sydney Galès, con quien trabajé durante un año y medio en Física Nuclear Experimental. Si no me hubiese "prohibido" trabajar en mis temas de Estado Sólido durante el día, tal vez las ideas de esta Tesis no existirían hoy. Deseo agradecer profundamente la amistad, cariño y apoyo que me brindó la gente del Institut de Physique Nucleaire d'Orsay durante mi estadía en Paris, período durante el cual desarrollé las partes más importantes de este trabajo. A Sydney, Jean Marie, Henri, Simone, Didier, Vernotte, Maurice, Agnès, Jacques, Hélène, Michelle, Claire y a todo el personal del IPN, que sería imposible nombrar en estas pocas líneas.

Agradezco también a todos aquellos con los que he compartido la realización y análisis de experimentos PAC: A.G. Bibiloni, J. Desimoni, C.P. Massolo, R. Mercader, M.S. Moreno, F.G. Requejo, J. Shitu, las colaboraciones de A. Bartos, K. Freitag, K.P. Lieb, M. Uhrmacher, D. Wiarda. Así mismo hago extensivo mi agradecimiento a todos los compañeros de trabajo de nuestro laboratorio que contribuyen diariamente a que esta tarea pueda realizarse.

Los experimentos PAC realizados en La Plata no podrían llevarse a cabo sin la inestimable ayuda técnica de todo el Laboratorio de Electrónica del Depto. de Física. Deseo expresar mi especial reconocimiento a Ing. Jorge Runco, quien nos asiste en todo momento y a toda hora para "depanarnos" y con quien tuve el placer de "armar" y poner a punto el equipo PAC de tres detectores. El diseño y construcción de la electrónica faltante y necesaria para su funcionamiento fue realizada impecablemente por él.

Agradezco también a Toto Martínez por la utilización de la impresora laser, sin la cual este trabajo no sería lo que es.

Deseo agradecer a Fernando Anselmino, quien me permitió escribir y dibujar en su PC la mayor parte de esta Tesis, sin limitación horaria alguna y soportando la "pequeña" pila de carpetas y libros durante más de 3 meses en su dormitorio. Igualmente a Silvia, Osvaldo y Natalia quienes me tuvieron "becado" las 24 hs y también por su aliento.

A Carina, es poco todo lo que pueda decir. Sólo ella sabe todo el apoyo, estímulo y comprensión que me viene brindando desde que la conocí, y en especial en este último año de trabajo agotador. Innumerables son los momentos en que me ha hecho compañía en horas insólitas y más aún el tiempo que no he podido brindarle, siendo la primera en "soportar" el relato de estas ideas. Le agradezco profundamente su sostén durante estos últimos días de nerviosismo.

A mis padres, Mario y Yolanda, deseo agradecerles el enorme esfuerzo y apoyo brindados para llevar a cabo estos estudios, y por su permanente ayuda y ejemplo. A Fernando, deseo agradecerle el haber soportado la falta de vehículo, en especial en estos últimos dos meses.

A mi abuelo, Alfredo Carlos Rentería, por haber enseñado las primeras letras a quienes más lo necesitaban, cruzando sierras y montañas, y por su enorme esfuerzo y apoyo para que sus hijos pudiesen estudiar.

A mi padrino, Julio César Ocampo, por el ejemplo brindado durante mi niñez y adolescencia y , aún hoy, en mi formación como ser humano.

Agradezco también a mis amigos, que me apoyaron y estimularon a continuar la tarea en los momentos difíciles. A ellos les debo también muchos momentos que no he podido dedicarles durante todo este año de trabajo, como me hubiese gustado.

Finalmente, desearía agradecer a todos aquellos que, por inadvertencia, hubiese podido olvidar en estas líneas.