
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
Jorge Alejandro Shitu

Tema: Dependencia del Gradiente de Campo Eléctrico en impurezas en
sitios de catión en óxidos con la estructura bixbita

Director: Prof. Dr. Alberto Felipe Pasquevich

Codirector: Prof. Dr. Aníbal Guillermo Bibiloni

Defendida el 18 de diciembre de 1995, frente al siguiente jurado de tesis:

Dr. Henrique Saitovich (CBPF, Río de Janeiro, Brasil)

Dr. Daniel Pusiol (UNC, Córdoba)

Dr. Enrique Baran (Facultad de Ciencias Exactas, UNLP)

Dra. Cristina Caracoche (Facultad de Ciencias Exactas, UNLP)

Dr. Luis Mendoza Zéliz (Fcaultad de Ciencias Exactas, UNLP)

INDICE

Capítulo I:

Introducción.....	1
-------------------	---

Capítulo II:

El sistema de los óxidos de tierras raras.....	9
Las transformaciones de fase.....	13
Tipo de Enlace.....	15
La estructura de defectos en los sesquióxidos con la estructura bixbita.....	16

Capítulo III

Fundamentos teóricos del método de las Correlaciones Angulares Perturbadas.....	20
La Influencia de campos extranucleares.....	23
Las Perturbaciones.....	29

Capítulo IV: Técnica Experimental

De los datos experimentales a los parámetros hiperfinos.....	35
El equipo experimental utilizado.....	36
Las sondas PAC utilizadas.....	41
Técnicas de introducción de la actividad en la muestra a medir.....	42
Sobre la transformación A→C.....	45
Equipo adicional usado en las medidas: Hornos y Equipo de vacío.....	46

Capítulo V: Resultados experimentales

Resultados para la sonda ^{111}Cd	48
- Las interacciones mayoritarias.....	48
- Comportamiento de las interacciones C y D con la temperatura.....	51

- Las interacciones minoritarias.....	55
Resultados para la sonda ^{181}Ta	60

Capítulo VI: Discusión de los resultados

El cálculo de cargas puntuales.....	68
Identificación de las interacciones observadas.....	70
Las componentes minoritarias.....	73
Dependencia del Gradiente de Campo Eléctrico con la temperatura.....	77
Modelo Original.....	82
La ionización de las impurezas PAC como fuente de la variación del GCE con la temperatura: Un análisis estadístico.....	92
Las interacciones dinámicas.....	98

Conclusiones.....	104
--------------------------	------------

Apéndice 1: Ionización de niveles donores y aceptores en semiconductores

Niveles aceptores simples.....	107
Niveles donores dobles.....	109

Apéndice 2: La dependencia del GCE Temperatura en sistemas de diversas características

Sistemas metálicos y semiconductores.....	115
La dependencia del GCE en óxidos de metal.....	117

CAPITULO I: Introducción

Con el desarrollo de diversas técnicas hiperfinas experimentales, tales como la resonancia cuadrupolar nuclear (NQR), la espectroscopía Mössbauer y las Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) desde la década del 50' en adelante, los físicos y químicos han contado con herramientas ciertamente poderosas para estudiar experimentalmente fenómenos de tipo localizado y microscópico en el estado sólido. Todas estas técnicas están basadas en la determinación de la interacción de un núcleo, denominado habitualmente sonda y la distribución de carga y/o corrientes que lo rodean. En particular, gracias al desarrollo de estas técnicas experimentales, ha sido posible la determinación del Gradiente de Campo Eléctrico (GCE) en sitios cristalinos y a través de su caracterización, el estudio de fenómenos tan diversos como transiciones de fase, procesos de oxidación interna, interacción dopante-impureza, etc. Desde otro punto de vista, la determinación del GCE resulta de importancia para contrastar modelos precisos de la distribución de carga en el estado sólido. Es claro que si se conociese la distribución de carga en un sólido, sería posible en principio determinar el GCE. Históricamente, uno puede encontrar en la literatura dos líneas de aproximación diferentes a este problema:

1) Aproximaciones semiempíricas o fenomenológicas, en donde a partir de modelos bastante simplificados se busca discriminar las contribuciones de diferentes fuentes al GCE. En la mayoría de los casos estudiados en este tipo de tratamientos no es posible esperar un buen acuerdo entre los valores absolutos de magnitudes observadas y calculadas. Habitualmente se usan entonces parámetros de corrección empíricos y se intenta reproducir la dependencia experimental del tensor GCE (a través de las dos componentes que lo definen, V_{ZZ} y η) con diferentes magnitudes físicas (temperatura (T), presión (p), concentración de impurezas, etc). Un estudio de este tipo fue aplicado por R.S.Raghavan, E.N.Kaufmann y P.Ragavahn (Ragh 69) para los metales. Más recientemente, una aproximación semejante fue aplicada por M. Rentería en su tesis doctoral (Rent 92), para el caso de los óxidos binarios, donde el autor propone, a partir de un análisis sistemático de las medidas PAC en óxidos binarios dopados con ^{111}In , la existencia de una correlación entre V_{ZZ}^{Local} (contribución al GCE de los electrones de valencia) y $V_{ZZ}^{Iónico}$ (contribución al GCE de los iones en la red cristalina).

2) Una segunda forma de tratamiento del problema deviene de la aplicación de lo que podríamos denominar en forma genérica *métodos sofisticados de cálculo*. En los últimos diez

años, diversos grupos han aplicado diversos métodos de cálculo de densidades electrónicas en cristales que han conducido, en algunos sistemas, a predicciones más o menos acertadas del GCE. Estos cálculos están basados en métodos tales como el de los orbitales moleculares en la aproximación tight-binding o el de los pseudo potenciales, que dependen fuertemente de la elección de ciertos parámetros iniciales externos. Un problema importante que presentan estos cálculos es que corresponden a la situación de una estructura cristalina ordenada en tanto que la situación que se presenta experimentalmente en la mayoría de los casos es la de una *impureza* en una estructura cristalina. Con el advenimiento de métodos potentes de cálculo y facilidades computacionales, han sido desarrollados métodos basados en primeros principios que permiten obtener resultados numéricos que, en el caso de sistemas simples arrojan resultados bastante cercanos a los observados experimentalmente. Además del gran volumen de cálculo requerido estos métodos presentan el problema de no discriminar las diferentes contribuciones al GCE.

Respecto a las técnicas experimentales que permiten determinar el GCE, la técnica PAC presenta ciertas características que, en ciertos casos, la hacen ventajosa respecto de las otras que han sido mencionadas en el primer párrafo: por un lado, no existen limitaciones debido al efecto pelicular (efecto *skin*) como en el caso de MNR y NQR; en segundo lugar (un punto particularmente importante para esta tesis), si se desea estudiar la evolución del tensor GCE en un rango amplio de temperaturas la técnica PAC no presenta las limitaciones que la influencia creciente del factor de Debye Weller con el aumento de temperatura impone a la Espectroscopía Mössbauer, que se traducen en la disminución de la amplitud de la interacción correspondiente.

En el caso de los sistemas metálicos, la dependencia del GCE con la temperatura está bien entendida en el marco de un modelo que considera la influencia de las vibraciones de red (ver Apéndice 2). En cambio, en el caso de sistemas aisladores y semiconductores, han sido observados comportamientos marcadamente diferentes que han sido explicados en el marco de modelos semiempíricos de distintas características. En algunos de ellos, la dependencia observada ha sido explicada teniendo en cuenta que la sonda hiperfina usada en las medidas forma un nivel de impureza en el esquema de bandas del semiconductor.

En general, no existen modelos completos de orden cero que describan en forma general el problema de la dependencia del GCE con la temperatura, salvo en algunos casos particulares. Un primer paso esencial para poder intentar atacar el problema adecuadamente,

es poder discriminar adecuadamente cuales son las posibles fuentes de variación del tensor GCE con la temperatura. Según la información reportada en la literatura, un análisis bastante completo del problema implicaría tener en cuenta los siguientes factores:

1) El aumento de la temperatura ocasiona una dilatación térmica de la red cristalina. Si se supone que el alejamiento relativo entre los iones de la misma es de carácter isótropo, se producirá entonces una disminución de la contribución $V_{ZZ}^{\text{iónico}}$, y por consiguiente, del V_{ZZ} . En compuestos puramente iónicos esta causa ha sido invocada muchas veces como la responsable de la dependencia observada de V_{ZZ} con T.

2) Las vibraciones de red, provocando desplazamientos de los iones de sus posiciones de equilibrio, dan lugar, en una aproximación puramente armónica a una dependencia del tipo (Kush 56):

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0) (1 - \beta T^{3/2})$$

Si se considera la posibilidad de incluir en el desarrollo del potencial términos anarmónicos en las oscilaciones, la presencia de los mismos puede dar lugar a coeficientes tanto positivos como negativos en la dependencia con T, de acuerdo con el análisis de Lucken (Luck 80) a partir de los resultados en medidas NQR en complejos de iones de transición. En general, dichos coeficientes fueron observados en los casos donde la frecuencia cuadrupolar de resonancia (la frecuencia de transición aplicada para producir transiciones entre los niveles que aparecen por el desdoblamiento debido a la interacción entre el GCE y el momento cuadrupolar nuclear) era pequeña.

3) En muchos casos, las sondas hiperfinas forman niveles de impureza donores o aceptores en la estructura de bandas de los compuestos en las que son introducidas. Dependiendo de la posición de estos niveles respecto de los bordes de banda, el cambio de la temperatura puede ocasionar procesos de ionización u ocupación de niveles excitados, dando lugar a redistribuciones de carga en el entorno de la impureza, las cuales originan una modificación del GCE. Esta posibilidad es discutida por Forkel et al en orden a explicar la dependencia observada para el caso del In_2Te_5 (Fork 82, Witt 85). En otros trabajos los autores mencionan que un proceso de ionización del nivel de impureza provocará un incremento en la densidad de portadores en la banda de conducción, y explican la variación observada en el GCE por este último mecanismo.

4) Si la configuración electrónica de la sonda no es de capa cerrada, otra posible fuente de

variación tendría que ver con el desdoblamiento de niveles electrónicos de la sonda hiperfina debido a la influencia del campo cristalino. Si la separación entre dichos niveles es suficientemente pequeña, el aumento de temperatura dará lugar a una redistribución en la ocupación estadística de estos niveles. Como las distribuciones de carga asociadas con cada nivel electrónico son diferentes, una variación en la ocupación de estos niveles se reflejará en el GCE.

El objetivo fundamental de esta tesis fue el de investigar sistemáticamente el comportamiento del GCE en un sistema factible de ser dopado con dos sondas hiperfinas que formaran diferentes niveles de impureza (aceptora y donora respectivamente), a fin de realizar un estudio comparativo del GCE y de la dependencia del mismo con la temperatura, así como la posible influencia del estado de carga de la impureza en los resultados obtenidos. En general, no existe en la literatura una comparación de este tipo, si bien este clase de experimentos podrían ayudar a discriminar la influencia de los distintos factores mencionados en los puntos 1 a 4 en el párrafo anterior. El problema para este tipo de estudios radica en las dificultades experimentales halladas a veces para introducir sondas diferentes en un mismo material. Hasta donde alcanza nuestro conocimiento, solo se ha realizado un estudio similar para el TiO_2 (Adam 94, Wenz 92).

Se escogió entonces el conjunto de los óxidos con la estructura bixbita como materiales para estudiar, usándose como sondas PAC los nucleídos $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ y $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$. Este conjunto particular de óxidos presentan la ventaja adicional de poseer una estructura con dos sitios de catión de simetría puntual bien diferentes. Como en un experimento PAC se mide la correlación de una cascada γ - γ del nucleído "hijo" de la sonda utilizada, y teniendo en cuenta los estados de valencia de los cationes en la red cristalina (+3) en el primer caso la sonda formará un nivel aceptor simple y en el segundo un nivel donador doble. Respecto a este punto, hubiera sido preferible contar con dos sondas hiperfinas que formasen niveles aceptores y donores de las mismas características (simples o dobles ambos). Dado que no existen "buenas" sondas PAC (ver Técnica experimental, Cap IV) que formen niveles donores simples, se recurrió al $^{181}\text{Ta}^{+5}$, una sonda ampliamente utilizada por los investigadores que trabajan con esta técnica. Un segundo punto de interés resulta de discriminar la posible influencia de la configuración electrónica de la sonda en la presencia de las llamadas *interacciones dinámicas* mencionadas, que conducen a la atenuación de los espectros PAC, tal como fue observada por Bibiloni et al (Bibi 84) en el caso del $^{111}\text{Cd}:\text{In}_2\text{O}_3$ y Bartos et al

(Bart 92) para $^{111}\text{Cd}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ e $^{111}\text{Cd}:\text{Y}_2\text{O}_3$.

En particular el In_2O_3 pertenece al conjunto de óxidos mencionado. Dado que contiene como elemento constituyente el nucleído padre de la sonda radioactiva, este óxido es un candidato natural para la aplicación de la técnica, y de hecho fue uno de los primeros óxidos binarios estudiados mediante la espectroscopía PAC (Bibi 84, Bibi 85). Dada la similitud de estructuras, parámetros de red y valencia de los cationes metálicos en el conjunto, el grupo de los óxidos bixbita resultaba un grupo ideal para su estudio a través de las PAC con la primera de las sondas mencionadas. Las primeras medidas en este conjunto fueron realizadas por Bartos et al (Bart 92).

Se inició entonces una investigación sistemática de este conjunto aplicando la técnica PAC al conjunto de óxidos mencionado. En primer lugar, aprovechando las facilidades de implantación existentes en el II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen se realizaron una serie de medidas sobre muestras implantadas con ^{111}In en Ho_2O_3 , Gd_2O_3 y Sm_2O_3 (Shit 91, Shit 92.a, Shit 92.b). A fin de cubrir un rango amplio de valores del parámetro de red se continuó con medidas en otros óxidos de la serie, donde la actividad se introdujo en la red cristalina por difusión térmica. En todas estas medidas se realizó un estudio de la evolución del GCE con la temperatura. Paralelamente, se comenzaron a realizar medidas PAC de estos sesquióxidos con la segunda sonda hiperfina mencionada. En los primeros trabajos se realizaron medidas sobre muestras de Yb_2O_3 , Y_2O_3 y Dy_2O_3 implantadas con $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ (Pasq 94), extendiéndose luego esta investigación a otros compuestos de la serie. Además de la caracterización de las interacciones cuadrupolares eléctricas de dicha sonda en los sitios de red, el objetivo de ese trabajo fue múltiple. Por un lado se intentaba estudiar la influencia de los diferentes estados de carga de las sondas PAC y posibles procesos de compensación de carga en el entorno de la impureza. En segundo lugar, investigar la dependencia del GCE con la temperatura, comparándola con los resultados obtenidos en el caso de la sonda $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$. Finalmente se pretendía observar la presencia o no de las interacciones dinámicas presentes en alguno de los óxidos medidos con esta última sonda.

Otro punto que pareció de interés era estudiar la posible influencia de los electrones f que poseen varios de los compuestos que cristalizan con la estructura de la bixbita. En general, estos electrones son descriptos en la literatura como niveles localizados. Este hecho apunta a la posibilidad de observar fenómenos de transferencia o redistribución de carga entre la impureza y los iones de la red cristalina. Era razonable suponer que podrían existir

diferencias en las medidas PAC correspondientes a compuestos que poseyeran tales electrones y los que no los tuvieran. Dado el desbalance local de carga que en principio introduce el hecho de tener una sonda con una carga +2 en un sitio que corresponde a un catión de carga +3, podría existir algún fenómeno de transferencia de carga entre la sonda y los electrones 4f de los cationes vecinos que justifiquen el comportamiento observado. En segundo lugar, dado que la carga extra debida a la sonda PAC es de signo diferente para cada caso, era posible esperar resultados diferentes para las medidas con cada sonda.

Se sabe, tanto por la aplicación de la teoría de grupos como por numerosos estudios usando diversas técnicas hiperfinas, en particular la espectroscopía Mössbauer, que el campo cristalino producirá en ambos sitios cristalinos diferentes desdoblamientos de los niveles 4f electrónicos. Si la diferencia en energía entre los diferentes niveles electrónicos que aparecen como consecuencia del desdoblamiento es del orden de las energías térmicas involucradas, podrían producirse entonces una repoblación térmica de estos niveles, debido a la variación de la temperatura. La redistribución de la carga electrónica entre orbitales de diferente simetría puede producir una modificación en el valor del GCE.

Se verá en el capítulo V que la comparación de los resultados obtenidos en las medidas PAC con las dos sondas empleadas en los óxidos con la estructura bixbita muestra que la dependencia del GCE con la temperatura es diferente para cada una. Este hecho induce a pensar que la *naturaleza aceptora o donora de la impureza* juega un rol fundamental en la dependencia observada. En base a esta consideración, dos posibilidades son discutidas: la ionización del nivel de impureza y, en el marco de un modelo simple, *procesos de transferencia* de la carga extra debida a la presencia de la impureza hacia los átomos ubicados en el entorno inmediato de aquella. La influencia de estos procesos en la variación del GCE es estimada usando un modelo de cargas puntuales. Esta redistribución de la carga electrónica en torno a la impureza da cuenta de la dependencia del tensor GCE (esto es, de las dos magnitudes que lo caracterizan, V_{zz} y η) con la temperatura.

Respecto al rol jugado por los electrones 4f, las medidas realizadas mostraron efectivamente que, en el caso de la sonda ^{111}In , la existencia de una variación del GCE con la temperatura está directamente relacionada a la existencia de una capa electrónica incompleta en los cationes de la estructura huésped. Esta diferencia no se observa en el caso de las medidas con ^{181}Hf . Esta diferencia se explica en razón del *signo* del exceso de carga introducido por la impureza. En el último caso, se propone que la transferencia de carga que

da cuenta de la variación del GCE se produce entre los *aniones* de la estructura cristalina.

Finalmente, se verá que las interacciones dinámicas existen únicamente en el caso de las medidas con Cd, para aquellos óxidos donde el catión de la estructura cristalina posee *estructura electrónica de capa cerrada*. La estabilidad de la configuración electrónica de este tipo de cationes hace que no sean posibles mecanismos de redistribución de carga tendientes a compensar el déficit de carga localizado en los enlaces. El movimiento de este hueco, saltando de un oxígeno a otro, con una frecuencia de movimiento comparable a la frecuencia de precesión del spin nuclear, es el responsable de las interacciones dinámicas observadas en estos casos. Cuando la temperatura es suficiente para activar el movimiento de este hueco permitiéndole su migración a otros lugares de la red cristalina, las interacciones dinámicas son removidas y se recupera la forma característica de los espectros correspondientes a interacciones cuadrupolares eléctricas estáticas. La ausencia de mecanismos de redistribución de carga es también entonces responsable de la independencia de la magnitud de V_{ZZ} y η con la temperatura, en acuerdo con la interpretación del párrafo anterior.

Referencias:

Adam 94: J.M.Adams y G.L.Catchen, *Phys.Rev.B* **50**, 2, (1994) 1264

Bart 92: A.Bartos, K.P.Lieb, A.F.Pasquevich and M.Uhrmacher, *Phys. Lett A* **157** (1991) 153

Bibi 84: A.G.Bibiloni, J.Desimoni, C.P.Massolo, L.Mendoza Zeliz, A.F.Pasquevich, F.H.Sánchez y A.R.López García, *Phys.Rev B* **29** (1984) 1109

Bibi 85: A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, J.Desimoni, L.Mendoza Zeliz, F.H.Sánchez, A.F.Pasquevich, L.damonte y A.R.López García, *Phys.Rev B* **32** (1985) 2393

Fork 82: D.Forkel, *Diplomarbeit*, Universidad de Erlangen, Alemania, 1982

Kush 56: T.Kushida, G.B.Benedek and N.Bloemberger, *Phys.Rev.***104**, **5**, (1956) 1364

Luck 80: E.A.C.Lucken *J.Mol.Struct.* **58** (1980) 121

Pasq 94: A.F.Pasquevich, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, M.Rentería, J.A.Vercesi y K.Freitag, *Phys.Rev.* **49**, 0, (1994) 14331

Ragh 75: R.S.Raghavan, E.N.Kaufmann and P.Raghavan, *Phys.Rev.Lett.* **34** (1975) 1280

Rent 92: M.Rentería, *Tesis Doctoral*, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Shit 91: J.Shitu, D.Wiarda, A.Bartos, T.Wenzel, M.Uhrmacher y K.P.Lieb, *PAC-Untersuchungen an ^{111}In in Ho_2O_3* , Reunión Anual de la Sociedad Alemana de Física, Münster, República Federal de Alemania, 8-4-1991 al 12-4-1991

Shit 92.a: J.Shitu, D.Wiarda, T.Wenzel, M.Uhrmacher, K.P.Lieb, S.Bedi y A.Bartos, *Hyperfine Interactions of ^{111}Cd in the bixbyite Rare Earth Oxides Sm_2O_3 , Gd_2O_3 and Ho_2O_3* , Reunión Anual de la Sociedad Alemana de Física, Regensburg, República Federal de Alemania, 16-3-1992 al 20-3-1992

Shit 92.b: J.Shitu, D.Wiarda, T.Wenzel, M.Uhrmacher, K.P.Lieb, S.Bedi y A.Bartos, *Phys. Rev. B* **46**, 13, (1992) 7987

Witt 85: W.Witthuhn, *Hyp.Int.* **24-26** (1985) 547

Wenz 92: T.Wenzel, A.Bartos, K.P.Lieb, M.Uhrmacher y D.Wiarda, *Ann.Phys.* **1** (1992) 155

CAPITULO II. El sistema de los óxidos de tierras raras

En el intento de modelar el comportamiento de diferentes sistemas, resulta de particular interés estudiar aquellos que presenten variaciones continuas de sus propiedades con algunas magnitudes físicas y químicas características. El conjunto de los óxidos de los elementos conocidos en el lenguaje fisicoquímico como *tierras raras*, es uno de estos sistemas. Las propiedades de estos óxidos (así como la de los compuestos de tierras raras en general) presentan tendencias sistemáticas en función del número atómico, el radio iónico del catión correspondiente, o el número de electrones f del mismo.

A moderadas temperaturas, cualquier compuesto de una tierra rara con el oxígeno es un sólido (Eyri 79). Dichos compuestos óxidos, dependiendo de cuales sean las condiciones termodinámicas y las diversas formas químicas de preparación, se presentan en diferentes fases y composiciones. En particular, en las condiciones adecuadas, todos forman sesquióxidos que presentan no menos de 5 fases cristalinas en todo el conjunto: por debajo de los 2000° se observan comunmente tres fases cristalinas: A, B y C (esta última conocida habitualmente como bixbita, y cuya estructura es compartida también por otros óxidos tales como Fe_2O_3 , Sc_2O_3 , In_2O_3 y Mn_2O_3). Por encima de dicha temperatura, trabajos de difracción de rayos X han mostrado la existencia de otras dos fases conocidas como H y X.

Dada la importancia que tiene en este trabajo, la fase C será descrita en primer lugar. La celda unidad es cúbica, con grupo espacial $T_H^7(I\bar{A}3)$ y posee 16 moléculas. De los 32 átomos metálicos, 8 se encuentran en un sitio cristalino de simetría puntual D_{3D} (al que nos referiremos de aquí en adelante como sitio "D") y los 24 restantes en un sitio con simetría puntual C_2 (sitio "C" de aquí en más). Ambos se encuentran representados esquemáticamente en las figuras 2.1 y 2.2 respectivamente.

Los 48 átomos de oxígeno presentan diferentes coordinaciones tetraédricas. De acuerdo con la simetría puntual de cada uno de los sitios cristalinos de la celda unidad, las posiciones de los átomos metálicos vienen totalmente determinadas por un parámetro rotulado habitualmente como u y la de los oxígenos por los parámetros x , y e z (Wyck 64):

$[\text{R}]^{3+}$ (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

$[\text{R}]^{3+}$ (C): (24d) $\pm(u \ 0 \ 1/4; 1/4 \ u \ 0; 0 \ 1/4 \ u; -u \ 1/2 \ 1/4; 1/4 \ -u \ 1/2; 1/2 \ 1/4 \ -u)$; B.C.

$[O]^{2-}$ (48e) $\pm(x y z; x -y 1/2-z; 1/2-x y -z; -x 1/2-y z; z x y; 1/2-z x -y; -z 1/2-x y;$
 $z -x 1/2-y; y z x; -y 1/2-z x; y -z 1/2-x; 1/2-y z -x); B.C$

En todos los casos el símbolo B.C. significa que cada posición tiene que ser repetida sumando $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ a los parámetros correspondientes.

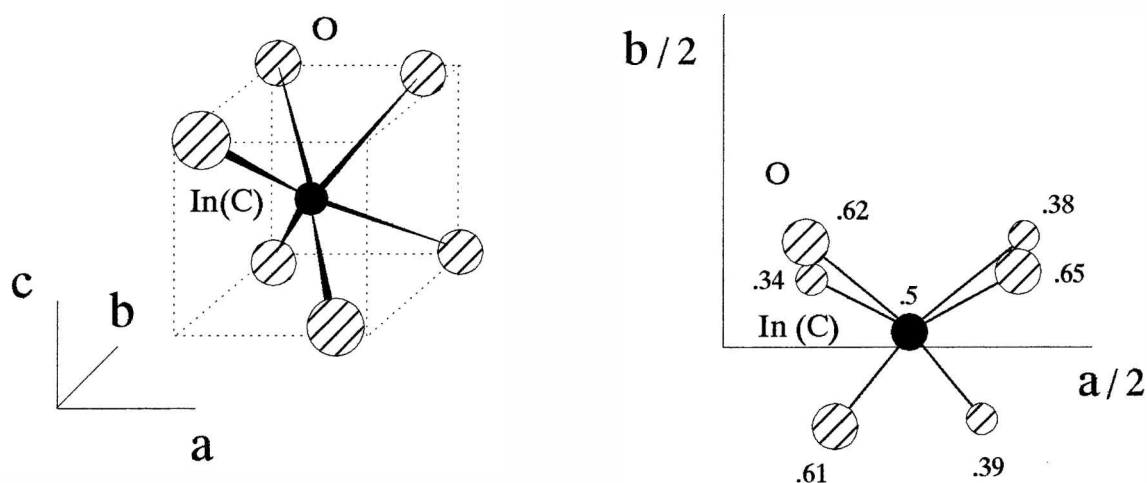


Fig 2.1: Coordinación local para el sitio C de la estructura bixbita del In_2O_3 y proyección sobre el plano a-b

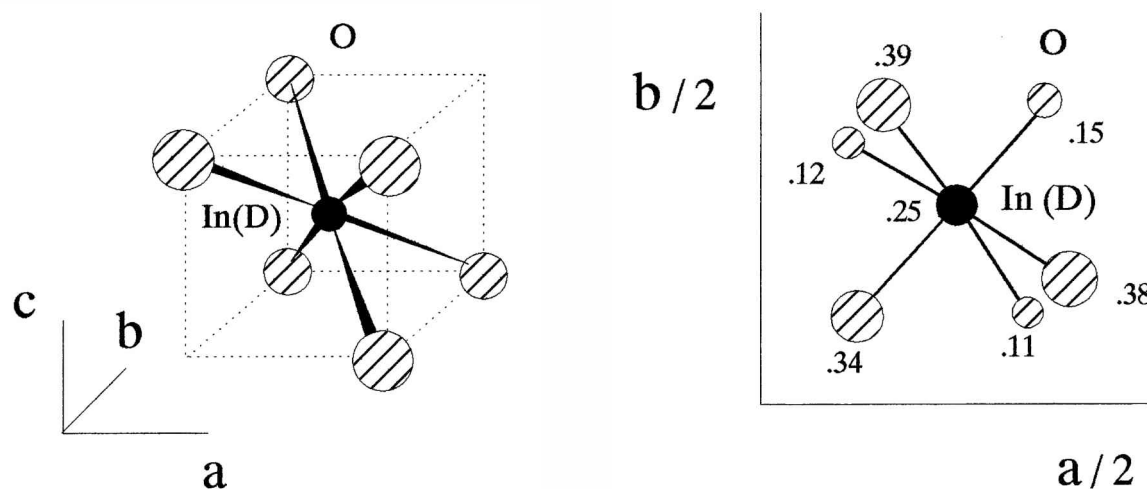


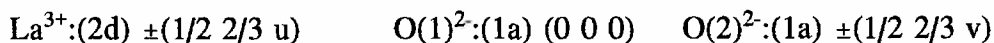
Fig 2.2: Coordinación local para el sitio D de la estructura bixbita del In_2O_3 y proyección sobre el plano a-b

En la tabla II.I se dan los parámetros cristalinos para toda la serie de óxidos con la estructura bixbita.

óxido	a [Å]	-u	x	y	z	Ref.
Sc ₂ O ₃	9.845	0.03546	0.39137	0.15477	0.38137	Norr 68
In ₂ O ₃	10.117 ₁	0.0332 ₁	0.3905 ₁₃	0.1529 ₁₁	0.3832 ₁₃	Mare 66
Yb ₂ O ₃	10.4322 ₅	0.03253 ₄	0.3910 ₆	0.1523 ₆	0.3807 ₆	Saik 85
Er ₂ O ₃	10.547	0.0330	0.394	0.149	0.380	Wyck 64
Y ₂ O ₃	10.6026 ₃	0.0326 ₂	0.3911 ₂	0.1519 ₂	0.3806 ₃	Scott 81
Ho ₂ O ₃	10.607	0.027	0.388	0.152	0.382	Wyck 64
Dy ₂ O ₃	10.667	0.028	0.387	0.148	0.378	Wyck 64
Gd ₂ O ₃	10.813	0.0332	0.3902	0.1522	0.3807	Wyck 64
Eu ₂ O ₃	10.866	0.033	0.3900	0.1519	0.3807	Gash 70
Sm ₂ O ₃	10.937	0.0329	0.3899	0.1518	0.3807	Wyck 64

Tabla II.I: Parámetros cristalográficos para sesquióxidos con la estructura bixbita

La fase A es hexagonal y la celda unitaria contiene una fórmula química. El grupo espacial es $D_{3d}^3 (C \bar{3}m)$. Los parámetros de red son $a=b=3.9373 \text{ \AA}$, $c=6.1299 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$. Los átomos metálicos presentan una coordinación de siete átomos de oxígeno (fig.2.3) con cuatro oxígenos más cercanos que los otros tres. Estos se encuentran ligados a cuatro átomos metálicos y aquellos a tres. La posición de los átomos en la celda unitaria es (Wyck 64):



Para el caso del A-La₂O₃ Los parámetros u y v se han determinado por difracción de neutrones, siendo sus valores $u=0.245_5$; $v=0.645_5$

La fase B es monoclinica y contiene 6 fórmulas químicas por celda unitaria. En este caso los átomos metálicos presentan tres coordinaciones diferentes con 6 ó 7 átomos de oxígeno según el caso (fig 2.4)

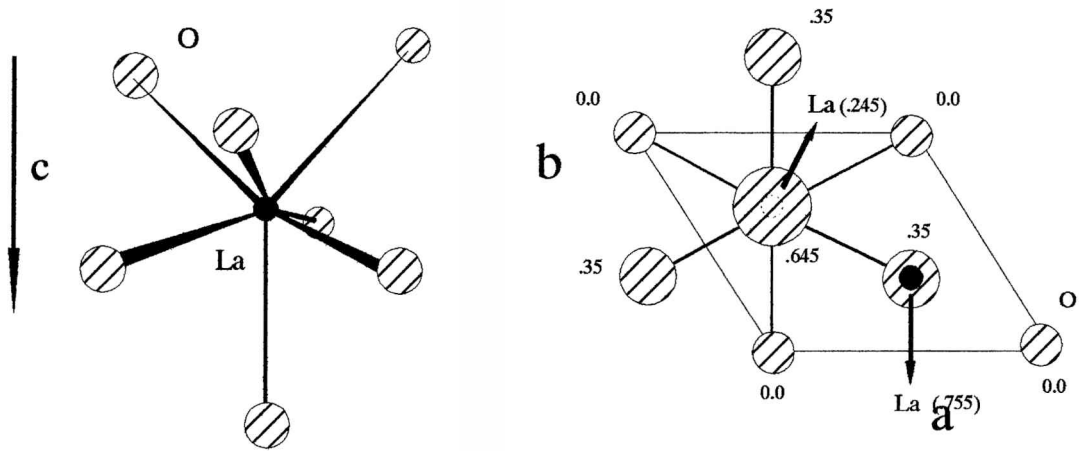


Fig 2.3: Coordinación local de catión para la estructura del A- La_2O_3 y proyección de las posiciones atómicas sobre el plano a-b

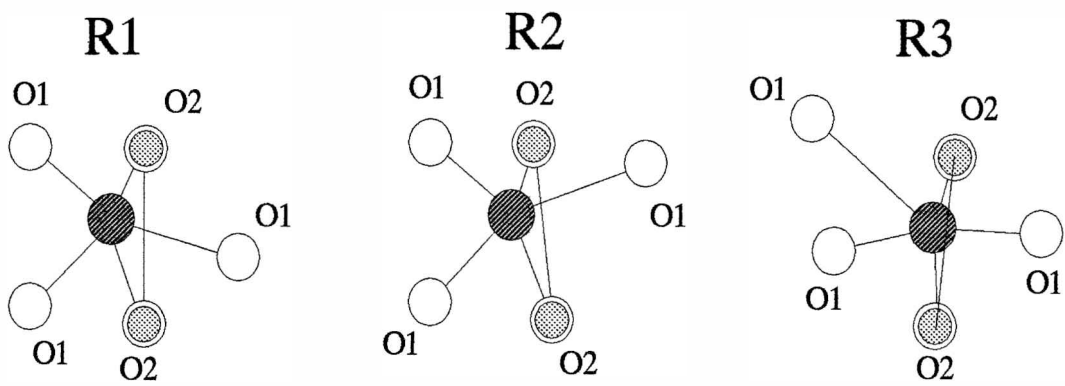


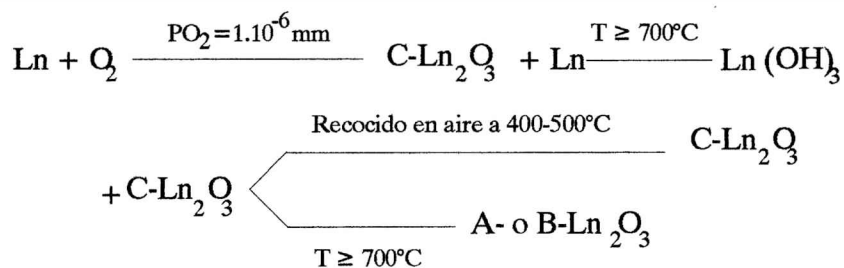
Fig 2.4: Coordinación cristalográfica para los tres sitios de catión en la estructura B- Sm_2O_3 . En los tres casos, los óxigenos correspondientes a la posición O1 se encuentran en el mismo plano que el catión ($0\ 1/2\ 0$) en tanto que en la posición O2 se superponen en cada una 2 átomos de oxígeno en los planos paralelos ($0\ 1\ 0$) y ($0\ 0\ 0$)

Las transformaciones de fase

Habitualmente, los sesquióxidos de tierras raras son termodinámicamente estables en una de las fases descriptas más arriba. De acuerdo a esta característica, los mismos pueden ser agrupados en tres grandes grupos:

1) Los óxidos de La, Ce, Pr y Nd presentan como fase estable la fase A. Diversos autores han estudiado la factibilidad de la transformación de C-A y casi todos coinciden acerca de la irreversibilidad de la misma (Glus 65, Brau 69, Mehr 65). El problema de la obtención de la fase C en este grupo de sesquióxidos se debe al hecho que por lo general la temperatura de transición A → C se encuentra por debajo de la temperatura de descomposición de los nitratos o los hidróxidos de las tierras raras correspondientes. Se sabe que la descomposición de hidróxidos y nitratos se completa en gran medida en el rango de temperaturas que van desde los 550 a los 700° C.

En general para este conjunto de sesquióxidos solo es posible obtener la fase C partiendo de nitratos (Loh 35), hidróxidos (Mehr 65) pasando luego por una fase amorfa intermedia. Mehrotra et al (Mehr 1965) observaron que para el caso del La_2O_3 un calentamiento lento a 400° C de la fase amorfa condujo a la fase C- La_2O_3 . Para el Nd_2O_3 , la descomposición del $\text{Nd}(\text{OH})_3$ se produjo a los 400° C y la transformación a Nd_2O_3 a 550° C. Por otro lado, Andreeva y Gíľman (Andr 1978) obtienen la fase C de los sesquióxidos de La, Ce, Nd y Eu a partir de la condensación de la fase gaseosa, usando una evaporación térmica de los correspondientes metales, obteniendo así una mezcla de hidróxido y C- Ln_2O_3 pero con una constante de red mayor que la reportada en la literatura, probablemente debido a la presencia de iones hidróxilos que contribuyen a la estabilidad de la fase C. Un tratamiento de recocido de estos condensados a 400-500° C condujo a la obtención de la fase C- La_2O_3 . En el esquema presentado más abajo se puede ver el esquema que presentan los autores para obtener la fase C de los óxidos de La, Eu y Nd:



Las temperaturas para la transición C → A varían bastante según las diferentes referencias halladas en la literatura, lo cual está relacionado con las diferentes condiciones experimentales (incluyendo los distintos grados de pureza del material de partida).

2) Respecto a los óxidos de Sm, Eu y Gd la mayoría de los trabajos reportados en la literatura dan a la fase B como la realmente estable para dichos compuestos (Roth 60, Schn 60, Wars 61). En general existe bastante coincidencia acerca de la irreversibilidad de la transformación C → B, dependiendo la temperatura de transición del compuesto y de las diferentes condiciones experimentales. Solamente en el trabajo de Warshaw y Roy (Warshaw 1961) se indica la existencia de transformaciones reversibles C → B.

3) Los óxidos de Y, Ho, Er, Tm, Yb y Lu son habitualmente reportados en la literatura como existiendo únicamente en la fase C, independientemente del método de preparación. Warshaw y Roy (Wars 61) y Rudenko y Bogonov (Rude 1970) observan transiciones de fase completamente reversibles C = B para Tb₂O₃ y Dy₂O₃.

En la figura 2.5 se presentan las distintas regiones de estabilidad y temperaturas de transición para los sesquióxidos de tierras raras. En la tabla II.III se pueden observar las diferentes temperaturas de transición.

Respecto a la influencia de la atmósfera sobre las

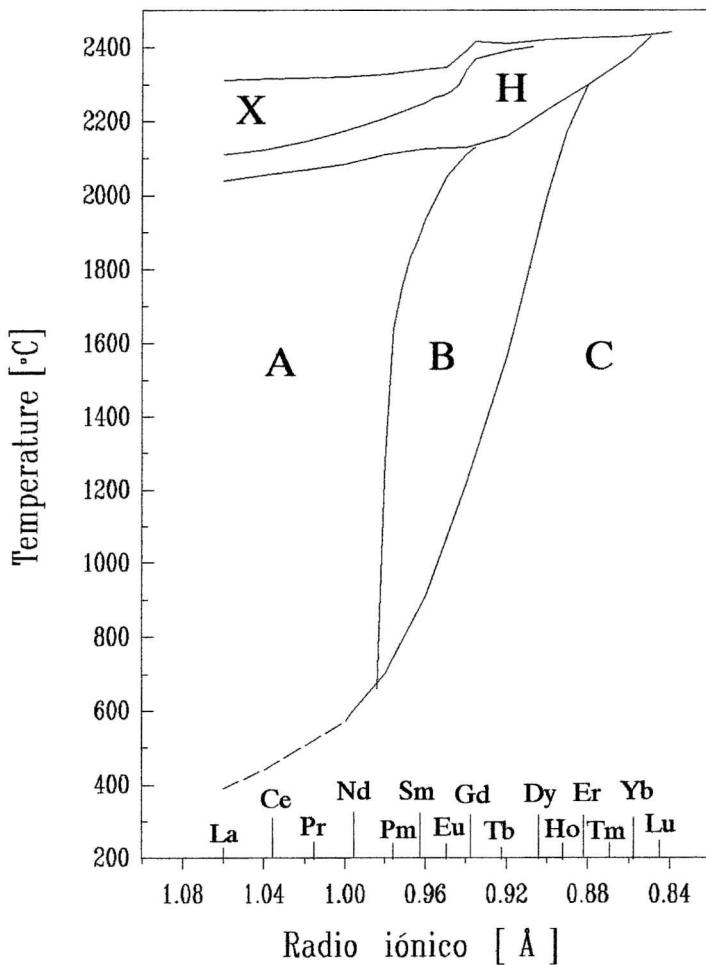


Fig 2.5: Diagrama de fases para los sesquióxidos de tierras raras

temperaturas de transición, las propiedades redox del medio influyen notablemente a aquellas. Rudenko y Boganov (Rude 1970) observaron una marcada reducción en la temperatura de transformación cuando se va desde una atmósfera oxidante a una neutra o reductora. La temperatura de descomposición de hidratos, nitratos e hidróxidos se indica en la tabla II.III.

Oxido	Nitrato	Hidróxido	Oxalato	Acetato	Carbonato
La ₂ O ₃	780	840	830	850	850
Nd ₂ O ₃	810	830	760	780	810
Sm ₂ O ₃	760	750	740	-	-
Eu ₂ O ₃	760	720	680	-	-
Gd ₂ O ₃	780	750	740	750	750
Dy ₂ O ₃	730	-	-	-	-
Ho ₂ O ₃	660	-	740	-	-
Er ₂ O ₃	630	700	720	-	-
Yb ₂ O ₃	620	650	700	680	700
Y ₂ O ₃	680	750	730	730	730

Tabla II.III: Temperaturas de producción de óxidos de tierras raras en descomposición térmica (en °C) (tomadas del trabajo de Glushkova (Glush 70))

Tipo de enlace

Los óxidos de tierras raras son compuestos de características esencialmente iónicas. Existen diversos trabajos que sustentan esta afirmación. B. Angelov (Ange 1982) calcula la energía de red U de estos compuestos usando el ciclo de Born-Haber (a partir de datos termodinámicos) y al comparar los resultados con los valores teóricos con la energía molar de Madelung W , encuentra que $(W-U)/U$, cantidad que está directamente relacionada a las contribuciones diferentes de cargas puntuales varía de 0.15 a 0.16 para la serie de óxidos con la estructura $C-Ln_2O_3$. De la misma manera calculan energías de enlace de los electrones de carozo $5p_{3/2}$, $5s$ y $4f_{7/2}$ y el acuerdo con los resultados experimentales es muy bueno. Un

segundo trabajo de estas características es el de Gashurov y Sovers (Gash 1970) que presentan cálculos teóricos de los parámetros estructurales de los sesquióxidos tipo C a partir de la minimización de la expresión de Born-Landé para la energía de red. Esta expresión es una buena aproximación a la energía de red para compuestos esencialmente iónicos (Tosi 65):

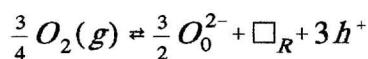
$$E = \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + c' \sum_i \frac{1}{r_i^n}$$

Los valores de los parámetros u , x , y e z se obtienen a partir de la minimización de la expresión anterior, siendo muy bueno el acuerdo entre valores teóricos y experimentales (obtenidos a partir de experimentos de difracción de neutrones). Finalmente, podemos citar el trabajo de Yokogawa, Yoshimura y Sōmisha (Yoko 1991) que realizan un estudio comparativo de la estabilidad de las tres fases de los sesquióxidos de tierras raras en función del radio iónico del catión. En este caso, el carácter covalente de los elementos es explícitamente excluido por los autores.

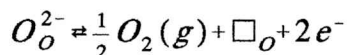
La estructura de defectos en los sesquióxidos con la estructura bixbita

No existen muchos estudios en la literatura acerca de la estructura de defectos en estos óxidos. Una de las mayores dificultades para determinar la estructura de defectos, es el desconocimiento de los mecanismos de reacción que dan origen a aquellos, dado que los mismos involucran defectos extendidos que aún no han sido aclarados. La mayoría de estos estudios mencionan a las vacancias de oxígeno como los defectos mayoritarios en estos compuestos. Bergwall (Berg 69), en un estudio del espectro de emisión de rayos X de estos sesquióxidos, muestra que la evaporación de óxidos estequiométricos en vacío da lugar a la formación de vacancias de oxígeno en la red de aniones del material, que se manifiesta en la presencia de niveles de energía localizados en la banda prohibida.

Subba Rao (Subb 70) estudia la dependencia de la conductividad con la presión de oxígeno y teniendo en cuenta la forma funcional encuentra que en el rango 2-100 Torr la conductividad para algunos casos sería tipo p proviniendo de



donde O_0^{2-} es un ion oxígeno en un sitio de oxígeno, \square_R es un sitio vacante de catión y h^+ un hueco en la banda de valencia. A presiones suficientemente bajas, los sesquióxidos son tipo n con σ proporcional a $P_{O_2}^{-1/6}$ como se espera de:



Una de las características de la estructura de la bixbita es que la movilidad de los dos tipos de iones en la misma es diferente: la subestructura de átomos de metal es rígida hasta el punto de fusión de estos materiales, y no se observa movimiento apreciable de los mismos hasta los 1200-1400°C y en cambio los átomos de oxígeno son móviles a temperaturas cercanas a los 300°C (Eyri 1979). En el mismo sentido, existen diversos trabajos donde los autores presentan evidencias de conductividad iónica en estos óxidos para temperaturas mayores que los 600°C (Wilb 75a , Wilb 75b).

Entre todos las referencias halladas en la literatura solamente el trabajo de Chul Hyun Yo (Yo 88) menciona la existencia de vacancias metálicas como defectos en uno de estos óxidos. Los autores combinan estudios realizados con termogravimetría y conductividad eléctrica, en el rango de temperaturas entre 700 y 1100°C en atmosferas con presiones de oxígeno desde 2×10^{-1} atm hasta 1×10^{-5} atm.

Kerma et al (Kerm 65), en cambio, proponen como defectos predominantes en estos óxidos las vacancias de oxígeno, que asocian a dos tipos de defectos: 1) $(O^{2-})_v$ (vacancias de ion oxígeno dos veces cargadas efectivamente) asociadas con $2 R^{3+}:e$ (electrón ligado a un sitio de catión adyacente a la vacancia de oxígeno) y 2) un centro tipo $(O^{2-})_v:2e$ (vacancia de ion oxígeno con dos electrones atrapados. Este último centro se comporta como un análogo en el estado sólido al átomo de Helio. Puesto que la vacancia de ion oxígeno tiene una carga efectiva +2 para ligar dos electrones pero no tiene un núcleo central y la constante dieléctrica del material es alta, entonces la energía de enlace de estos electrones a la vacancia de ion oxígeno será débil y formarán niveles discretos cercanos al fondo de la banda de conducción. Los centros tipos $R^{3+}:e$ pueden crear centros donores profundos, los cuales pueden dominar la conducción eléctrica en el rango de temperaturas medio.

Miller y Daane (Mill 80) por su parte, señalan que cuando sesquióxidos de tierras raras están sujetos a condiciones de reducción, se forman defectos de Schottky en la red de

aniones, los cuales pueden considerarse sitios de ion positivos efectivos capaz de atrapar electrones. Ellos proponen que la evaporación de estos óxidos en alto vacío puede dar lugar a muestras que consisten de una mezcla de óxidos estequiométricos y no-estequiométricos. Esto puede atribuirse a la liberación de oxígeno de la red de aniones, formando así vacancias que afectan grandemente las propiedades del material. Esta forma de crear centros de color conduce a niveles de energía localizados en la banda prohibida, los cuales se reflejan como picos estrechos bajos en los espectros de emisión de Rayos X, observados por los autores en la referencia mencionada

REFERENCIAS:

Andr 78: A.F.Andreeva and I.Ya.Gil'man, *Izv.Akad.Nauk.SSSR, Neorg.Mater.*, **10** (1974) 1645

Ange 82: B.Angelov, *J.Phys.C* **15** (1982) L239-L242

Berg 69: Bergwall S. y A.S.Nigavekar, *Phys.Kondens.Materie* **10** (1969) 107-115

Brau 69: G.Brauer y A.Siegbert, *Z.Anorg.Allgem.Chem.* **371** (1969) 263

Eyri 79: LeRoy Eyring, "*Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earths*", editado por North-Holland Publishing Company (K.A.Gschneider.Jr and L.Eyring,1979) p 337

Gash 70: G.Gashurov y O.J.Sovers *Acta Cryst.B* **26** (1970) 937

Glus 65: V.B.Glushkova y A.G.Boganov, *Bull.Acad.Sci.USSR Div.Chem.Sci.* **1965** 1101

Kerm 65: B.K.Kerma, Virendra Pratap & H.B.Lal, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **18** (1965) 150-158

Mare 66: M.Marezio, *Acta Cryst.* **20** (1966) 723

Mehr 65: P.N.Mehrotra, G.V.Chandrashekar, C,N Rao y E.C.Subbarao, *Trans. Faraday Soc.* **62** (1966) 3586

Mill 68: A.E.Miller y A.H.Daane, *J.Inorg.Nucl.Chem.* **27** (1965) 1955

Norr 68: R.Norrestam, *Ark. Kemi.* **29** (1968) 343

Roth 60: R.S.Roth y S.J.Schneider, *Natl.Bur.Stand.* **64 A** (1960) 309

Rude 1970: V.S.Rudenko y A.G.Boganov, *Inorg. Mat.* **6** (1970) 1893

- Saik 85: A.Saiko, N.Ishizawa, N.Mizutani y M.Kato, *Yogyo Kyohai Shi* **93** (1985) 649.
También en G.Will, N.Masciocchi, M.Hurt, y W.Parrish, *Acta Cryst. A* **43** (1987) 677
- Schn 60: S.J.Schneider y R.S.Roth, *Natl.Bur.Stand.* **64 A** (1960) 317
- Scott 81: H.G.Scott, *Acta Cryst.A* **37** (1981) 456
- Subba 70: Subba Rao, G.V., S.Ramdas, P.N.Mehrotra y C.N.R.Rao, *J.Solid State Chem.* **2** (1970) 377
- Tosi 65: (Solid State Physics, el trabajo de cálculos de energías de red para compuestos iónicos)
- Wars 61: I.Warshaw y R.Roy, *J.Phys.Chem.* **65** (1961) 2048
- Wyck 64: R.W.G.Wyckoff, "*Crystal Structures*", editado por Interscience Publishers, Vol 1 (John Wiley & Sons, New York, 1964)
- Wilb 75a: Wilbert, Y. N.Dherbomeg y H.Breuil, *C.R.Acad.Sci.Paris Series c* **280** (1975) 373
- Wilb 75b: Wilbert, H.Breuil y Y. N.Dherbomeg, *C.R.Acad.Sci.Paris Series c* **280** (1975) 465
- Wars 61: Warshaw 1961, transiciones de fase completamente reversibles $C \rightleftharpoons B$ para Tb_2O_3 y Dy_2O_3
- Yo 88: Chul Hyun Yo, Cheol Woo Kim, Eun Seok Lee, Woong Bum Pyon y Jae Shi Choi, *J.Phys.Chem.Solids* **49**, 7 (1988) 835
- Yoko 91: Y.Yokogawa, M.Yoshimura y S.Sōmiya, *Jour. Mat. Sci. Lett.* **10** (1991) 509

CAPITULO III. Fundamentos teóricos del método de las Correlaciones Angulares Perturbadas

El fenómeno físico en el cual se basa la técnica PAC es la interacción de un núcleo (que se encuentra en un estado excitado, y que se desexcita a través de una cascada γ - γ) con campos electromagnéticos extranucleares. La determinación experimental de esta interacción permite conocer los campos con los cuales el núcleo está interactuando. En el caso particular de la aplicación de esta técnica a problemas del estado sólido se obtiene información sobre los campos que producen las cargas eléctricas que componen el material en el cual se halla inmerso el núcleo sonda.

Antes de describir dicha interacción, veamos que ocurre con la cascada γ - γ del núcleo en cuestión en ausencia de campos extranucleares. Este fenómeno fue estudiado por primera vez en forma teórica por Hamilton (Hami 40) y experimentalmente por Brady y Deutsch (Brad 47, Brad 50). Una descripción completa del problema puede encontrarse en Frauenfelder (Frau 55). Para ello, haremos uso del formalismo de la matriz densidad, que se encuentra descrito en cualquier texto estándar de mecánica cuántica.

Supongamos entonces que un núcleo decae de un estado excitado a través de dos radiaciones sucesivas R_1 - R_2 , como se indica en la figura 3.1. La probabilidad de que un núcleo decayendo a través de la cascada $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ emita las radiaciones R_1 y R_2 en las direcciones \bar{k}_1, \bar{k}_2 y en los ángulos sólidos $d\Omega_1$ y $d\Omega_2$ viene dada por $W(\bar{k}_1, \bar{k}_2) d\Omega_1 d\Omega_2$ donde a $W(\bar{k}_1, \bar{k}_2)$ se la conoce como función de correlación. Para derivar esta función consideremos la transición $I_i \rightarrow I$. Aplicando el formalismo indicado en el párrafo anterior, el estado intermedio de la cascada γ - γ quedará descrito por la matriz densidad $\rho(\bar{k}_1)$ que viene dada por:

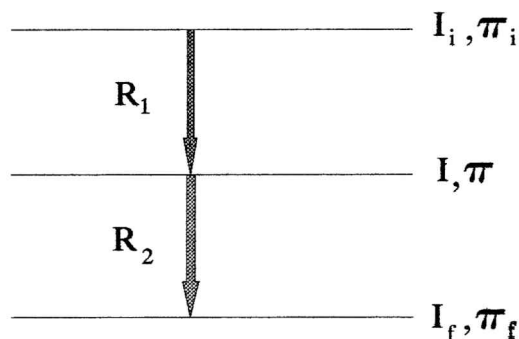


Figura 3.1: Cascada γ - γ y números cuánticos involucrados en ella

$$\langle m | \rho(\bar{k}_1) | m' \rangle = S_1 \sum_{m_i, m_i'} \langle m | H_1 | m_i \rangle \langle m_i | \rho_i | m_i' \rangle \langle m' | H_1 | m_i' \rangle^* \quad (3.1)$$

Aquí, S_1 representa la suma sobre todas las propiedades no medidas de la radiación, $\langle m | H_1 | m_i \rangle$ representa $\langle I m \bar{k}_1 \sigma_1 | H_1 | I_i m_i \rangle$ donde σ_1 es la polarización (la componente del spin de R_1 en la dirección de \bar{k}_1 y H_1 es el operador que describe la emisión de radiación con las características mencionadas. Se obtiene una expresión similar para la matriz $\rho(\bar{k}_2)$ que describe el estado final de la cascada. Con estas dos expresiones, la función de correlación puede expresarse como:

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2) = \sum_{mm'} \langle m | \rho(\bar{k}_1) | m' \rangle \langle m' | \rho(\bar{k}_2) | m \rangle \quad (3.2)$$

Esta ecuación es válida únicamente si el operador densidad $\rho(\bar{k}_1)$ para el estado intermedio no se modifica antes de la emisión de la segunda radiación. Este no es el caso cuando existen campos extranucleares, como se verá más adelante. En ese caso el cambio en la matriz densidad se expresará a través de una transformación unitaria tal que:

$$\rho_b(\bar{k}_1) = G \rho_a(\bar{k}_1) \quad (3.3)$$

Para calcular explícitamente los elementos de matriz, es conveniente pasar a una representación en términos del momento angular L y la paridad π de la radiación emitida. La relación entre ambas representaciones viene dada por las matrices de rotación $D_{\mu M}^L(\bar{k}_2 \rightarrow \bar{z})$. La expresión final que se obtiene es (Frau 65):

$$\begin{aligned} \langle m | H | m_i \rangle &= \sum_{L\pi M'\mu} (-1)^{-I+L-m_i} \begin{vmatrix} I & L & L_i \\ m & M & -m_i \end{vmatrix} \langle 0\sigma | L\mu\pi \rangle \\ &\times \langle m_i | | L\pi || I_i' \rangle D_{M\mu}^{L*}(\bar{z} \rightarrow \bar{k}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Podemos ahora utilizar esta expresión en la ecuación 3.22 para hallar una expresión para los elementos de matriz $\langle m | \rho(\bar{k}) | m' \rangle$. Expresando los símbolos de Clebsch Gordan a través de los símbolos 3j, y usando las propiedades de simetría de los mismos, y teniendo en cuenta que $m_j = m + M$, se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned} \langle m | \rho(\bar{k}) | m' \rangle = & S_1 \sum_{LL'} \sum_{KN\tau} (-1)^{-2I-I_i L+m-L'} (2k+1)^{\frac{1}{2}} c_{k\tau}(LL') \times \\ & \times \begin{pmatrix} I & I & K \\ m' & -m & N_2 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} I & I & k \\ L & L' & I_i \end{Bmatrix} \langle I || L\pi || I_i \rangle \langle I || L'\pi; || I_i \rangle^* D_{N_2\tau_2}^{*k_2}(\bar{z} \rightarrow \bar{k}_2) \end{aligned} \quad (3.5)$$

En esta expresión, los coeficientes $c_{k\tau}(LL')$ son los llamados parámetros de radiación de Racah, que dependen exclusivamente de las propiedades de la radiación. Los elementos de matriz $\langle m | \rho(\bar{k}_1) | m' \rangle$ y $\langle m | \rho(\bar{k}_2) | m' \rangle$ vienen dados por la expresión anterior con los subíndices adecuados. Con estas dos expresiones uno encuentra el resultado para la función de correlación $W(\bar{k}_1, \bar{k}_2)$. Usando las relaciones de ortogonalidad para los símbolos 3-j y teniendo en cuenta las propiedades de los símbolos 6-j que conducen a la regla de selección sobre el índice de suma k:

$$0 < k < \text{Min}(2I, 2L_1, 2L_2)$$

y teniendo en cuenta que uno no observa la polarización de la radiación emitida, lo que se traduce en que τ_1 y τ_2 deben ser 0 (con lo cual las representaciones D^k se reducen a polinomios de Legendre) la expresión para la función de correlación no perturbada se simplifica a:

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2) = W(\theta) = \sum_{k \text{ pares}} A_{kk'} P_k(\cos(\theta)) \quad (3.6)$$

Los factores $A_{kk'}$ se pueden expresar como el producto de dos factores independientes que dependen cada uno unicamente de los parámetros de cada transición:

$$A_{kk'} = A_k(L_1 L_1 I_i I) A_k(L_2 L_2 I_f I)$$

La Influencia de campos extranucleares:

Cuando el conjunto de núcleos se encuentra bajo la influencia de campos extranucleares (durante el tiempo en el que los núcleos se encuentran en el nivel intermedio de la cascada) ocurrirán esencialmente dos fenómenos. Por un lado, en principio (dependiendo de cuales sean los campos en juego y cual sea el valor del spin del nivel intermedio) se producirá un desdoblamiento de los niveles nucleares y por el otro lado se producirán transiciones entre dichos niveles, poblando unos en detrimento de otros. Desde el punto de vista de una analogía con una visión semiclásica se producirá una *precesión* del espín nuclear en torno al eje de cuantización. Desde el punto de vista estadístico se producirá una variación en la población de los subniveles nucleares. De acuerdo con esta discusión, la función de correlación variará en el tiempo y esto se expresará matemáticamente a través de la aparición de una función de perturbación $G_{kk}(t)$ que contendrá toda la información relevante de los campos responsables de aquella. Para tratar el problema en forma adecuada debemos encontrar el hamiltoniano de interacción entre el núcleo y los campos extranucleares. En el caso que nos ocupa, estamos interesados en la interacción entre el núcleo y el gradiente de campo eléctrico. El hamiltoniano de interacción puede obtenerse a partir del principio de correspondencia utilizando la expresión correspondiente a la energía de interacción electrostática entre el núcleo y el medio que lo rodea:

$$W_E = \iint \frac{\rho_e(\bar{r}_e) \rho_n(\bar{r}_n)}{|\bar{r}_e - \bar{r}_n|} d\bar{r}_e d\bar{r}_n \quad (3.7)$$

donde $\rho_n(\bar{r}_n)$ corresponde a la densidad de carga nuclear y $\rho_e(\bar{r}_e)$ a las cargas no nucleares. Salvo los electrones s, las demás fuente de carga no nucleares son externas a él. Despreciando el efecto de dichos electrones, desarrollando $|\bar{r}_e - \bar{r}_n|^{-1}$ en armónicos esféricos y utilizando el principio de correspondencia obtenemos para el operador hamiltoniano:

$$H_e = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} Q_l^m V_l^m \quad (3.8)$$

donde Q_l^m son los operadores del momento cuadrupolar nuclear expresados en coordenadas esféricas:

$$Q_l^m = \frac{\sqrt{4\pi}}{2^{l+1}} \sum_j e_j R_j^l Y_l^m(\theta_j, \phi_j) \quad (3.9)$$

y V_l^m son los operadores de campo en coordenadas esféricas:

$$V_l^m = e \frac{\sqrt{4\pi}}{2^{l+1}} \sum_k r_k^{-(l+1)} Y_l^m(\theta_k, \phi_k) \quad (3.10)$$

En esta última ecuación sumamos sobre todas las cargas presentes en el núcleo. Teniendo en cuenta que las funciones de onda nucleares tienen paridad definida solo sobrevivirán los elementos de matriz correspondientes a los términos pares en la sumatoria. Por otro lado, razones de simetría imponen que en un estado nuclear de espín I se observen solo momentos con $l \leq 2I$. La suma por lo tanto se reducirá a los términos pares. De ellos, el término correspondiente a $l=0$ corresponde a la interacción coulombiana entre cargas puntuales que no producirá desdoblamiento entre los niveles nucleares y por lo tanto es excluido del análisis. Los términos con $l \geq 4$ se desprecian porque son mucho menores que el término $l = 2$. Recurriendo al teorema de Wigner-Eckart podemos expresar los operadores del momento cuadrupolar nuclear en función de los operadores del momento angular nuclear I :

$$\begin{aligned} Q_2^0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} (3I_z^2 - I^2) \\ Q_2^{\pm 1} &= \sqrt{6} \frac{eQ}{4I(2I-1)} (I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_z) \\ Q_2^{\pm 2} &= \sqrt{6} \frac{eQ}{4I(2I-1)} I_{\pm}^2 \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde eQ es el momento cuadrupolar espectroscópico. De la misma manera podemos expresar las componentes del operador de campo

$$V_2^0 = \frac{1}{2} \sum_j e_j \frac{3z_j^2 - r_j^2}{r_j^5} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{r=0} = -\frac{1}{2} V_{ZZ}$$

$$V_2^{\pm 1} = \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_j e_j \frac{z_j (x_j \pm iy_j)}{r_j^5} = -\frac{1}{\sqrt{6}} (V_{XZ} \pm iV_{YZ}) \quad (3.12)$$

$$V_2^{\pm 2} = \frac{1}{4\sqrt{6}} \sum_j e_j \frac{(x_j^2 - y_j^2 \pm 2ix_j y_j)}{r_j^5} = -\frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{XX} - V_{YY} \pm 2iV_{XY})$$

En todas estas expresiones, la función $V(x,y,z)$ corresponde al potencial electrostático producido por todas las cargas externas al núcleo en cuestión.

Una forma adecuada de trabajar es transformar las expresiones obtenidas a un sistema de coordenadas donde el operador V_{ij} ($i,j=X,Y,Z$) sea diagonal. Esto es posible, ya que dicho operador, por su construcción, es simétrico. Dado que las componentes del tensor diagonalizado satisfacen la ecuación de Laplace en el sistema de referencias mencionado queda completamente definido por dos magnitudes. La elección usual es tomar ambas cantidades como V_{ZZ} y η , donde η viene definido por:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (3.13)$$

El sistema de ejes principales queda definido con la asignación $|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$, con lo que

los valores de η quedan definidos en el rango $0 \leq \eta \leq 1$.

Los elementos de matriz del hamiltoniano en la representación $|m\rangle$ vendrán dados por:

$$\begin{aligned} \langle Im | H_e | Im' \rangle &= \hbar \omega_Q [3m^2 - I(I+1)] \delta_{mm'} + \\ &+ \hbar \omega_Q \frac{\eta}{2} [(I \pm m - 1)(I \pm m)(I \mp m - 1)(I \mp m + 2)] \delta_{mm' \pm 2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Aquí hemos introducido la frecuencia de interacción cuadrupolar, definida como:

$$\omega_Q = \frac{e Q V_{ZZ}}{4I(2I+1)\hbar} \quad (3.15)$$

En el caso particular de $I=5/2$ la expresión explícita de la matriz para el hamiltoniano H_e viene dada por:

$$\langle m | H_Q | m' \rangle = \hbar \omega_Q \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

y cuando el campo posea simetría axial, esto es, $\eta=0$, resulta claro que la matriz es diagonal. Resolviendo la ecuación secular correspondiente y obteniendo autovalores y autovectores para el sistema se encuentra que los niveles $\pm m$ son doblemente degenerados. Los autovalores del hamiltoniano correspondientes a cada nivel serán los valores serán:

$$E_{\pm 5/2} = 10 \hbar \omega_Q, \quad E_{\pm 3/2} = -2 \hbar \omega_Q, \quad E_{\pm 1/2} = -8 \hbar \omega_Q$$

Para obtener los autovalores y autovectores correspondientes a campos que no posean simetría axial, la matriz M tendrá que diagonalizarse. En este caso, en general, los autoestados serán una combinación lineal de los autoestados $|m\rangle$ originales. Los autovalores de la energía serán (Mend 79) :

$$\begin{aligned}
 E_{\pm \frac{5}{2}} &= \hbar \omega_Q \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \cos\left(\frac{1}{3} \arccos \beta\right) \\
 E_{\pm \frac{3}{2}} &= -\hbar \omega_Q \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \cos\left(\frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta)\right) \\
 E_{\pm \frac{1}{2}} &= -\hbar \omega_Q \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \cos\left(\frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta)\right)
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Por lo mencionado en el párrafo anterior, el subíndice asignado a los autovalores de la energía para campos sin simetría axial indica que esta rotulación es exacta solo en el caso $\eta=0$. En las tres expresiones anteriores α y β son funciones que dependen de el parámetro de asimetría:

$$\alpha = 4\sqrt{7(3+\eta^2)} \quad \beta = 1920\sqrt{3} \frac{(1-\eta^2)}{\alpha^3} \tag{3.19}$$

Las frecuencias de transición entre los niveles desdoblados serán:

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm \frac{3}{2}} - E_{\pm \frac{1}{2}}) \\
 \omega_2 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm \frac{5}{2}} - E_{\pm \frac{3}{2}}) \\
 \omega_3 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm \frac{5}{2}} - E_{\pm \frac{1}{2}})
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

En la figura 3.2 puede observarse a los autovalores de energía en función de los valores posibles del parámetro η . Más adelante (ver fig 3.4), cuando relacionemos los datos experimentales con la teoría desarrollada en este capítulo, se verá que estas frecuencias son las componentes que aparecen en la deconvolución en la transformada de Fourier de un espectro PAC experimental. De las expresiones anteriores queda claro que las frecuencias de transición entre los diversos subniveles nucleares son funciones por un lado del valor de la componente mayor del tensor GCE en el sistema de ejes principales V_{ZZ} (a través de la frecuencia de interacción cuadrupolar ω_Q) y del parámetro de asimetría η por el otro. En la literatura suele usarse en lugar de ω_Q la constante de acoplamiento ν_Q . La relación entre ambas viene dada por:

$$\nu_Q = 4I(2I-1) \frac{\omega_Q}{2\pi} = \frac{eQV_{ZZ}}{h} \quad (3.21)$$

En función de la constante de acoplamiento podemos expresar la frecuencias de transición como:

$$\omega_n = g_n(\eta) \nu_Q \quad (3.22)$$

El cálculo completo de las funciones $g_n(\eta)$ puede hallarse en el trabajo de tesis de Mendoza

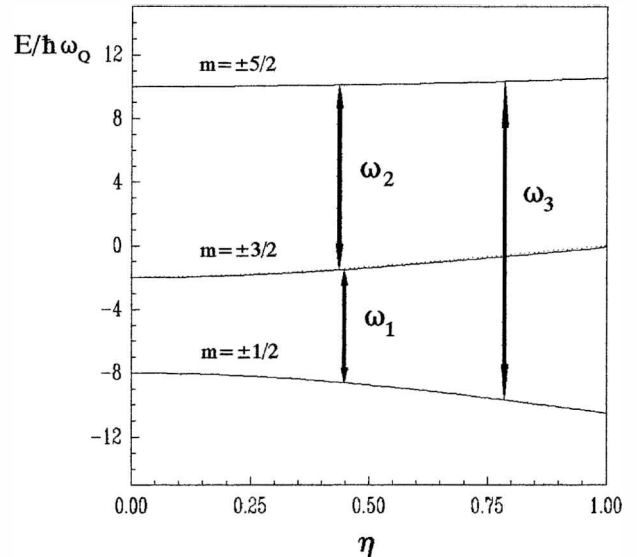


Fig 3.2: variación de los autovalores de la energía correspondiente a cada uno de los autoestados nucleares ($I=5/2$) en función del parámetro de asimetría η

(Mend 79)

Las perturbaciones

Supongamos entonces que el núcleo interactúa con un campo extranuclear mientras se encuentra en su estado intermedio. Usaremos el formalismo de la matriz densidad para estudiar la evolución del sistema debido a esta interacción, representada por el hamiltoniano K . La evolución del sistema estará descrita por el operador de evolución temporal $\Lambda(t)$, solución de la ecuación de Schrödinger:

$$\Lambda(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t K(t') dt'\right) \quad (3.23)$$

En función de este operador la función de correlación angular perturbada puede expresarse como:

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2, t) = \sum_{\substack{m_f, m_f' \\ m_a, m_a'}} \langle m_f | H_2 \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \langle m_f | H_2 \Lambda(t) | m_a \rangle^* \langle m_a | H_1 | m_i \rangle \quad (3.24)$$

Introduciendo las expresiones para las matrices densidad y restringiendo la discusión a correlaciones direccionales y a correlaciones de polarización circular obtenemos (Frau 68):

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2, t) = 4\pi \sum_{k_1, k_2} A_{k_1, k_2} [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)]^{1/2} \sum_{N_1, N_2} G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2} Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.25)$$

donde $G_{k_1, k_2}^{N_1, N_2}(t)$ es el factor de perturbación y los ángulos θ_i, ϕ_i ($i=1,2$) están dados por las direcciones de los dos rayos γ emitidos. Este factor contiene toda la información acerca de la

evolución de los niveles intermedios nucleares bajo la acción de los campos extranucleares. En la expresión explícita de este factor aparecen los elementos de matriz del operador de evolución $\Lambda(t)$:

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2}(t) = \sum_{m_a m_b} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{1/2} \quad (3.26)$$

$$\times \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m_a & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m_b & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \langle m_b | \Lambda(t) | m_a \rangle \langle m_b | \Lambda(t) | m_a' \rangle^*$$

Conviene expresar los elementos de matriz del operador de evolución temporal $\Lambda(t)$ en la representación $|m\rangle$. Para ello se diagonaliza la matriz del hamiltoniano H_Q en el sistema de ejes de simetría cristalinos S' y luego se la rota para expresar el resultado en el sistema S cuyo eje Z es el eje de cuantificación (Fig.3.3). En el caso de muestras policristalinas, se realiza finalmente un promedio sobre los ángulos de Euler que definen la rotación entre los sistemas S y S' , para tener en cuenta todas las posibles orientaciones de los microcristales de la muestra. El desarrollo completo puede hallarse en Frauenfelder (Frau 65). El resultado final es:

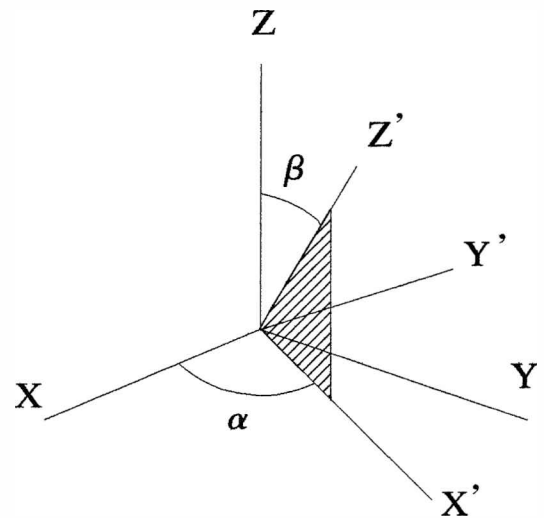


Fig 3.3: ángulos de Euler que definen la orientación entre los ejes del sistema de coordenadas cristalino y el sistema de cuantificación

$$G_{k_1 k_2}^{N_1 N_2} = \sum_{\substack{m_a m_b \\ n, n'}} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{\frac{1}{2}} \exp[-(i/\hbar)(E_n - E_{n'})]$$

$$\times \langle n | m_b \rangle^* \langle n | m_a \rangle \langle n' | m_b' \rangle \langle n' | m_a' \rangle^* \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m_a' & -m_a & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m_b' & -m_b & N_2 \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

En el caso de simetría axial, H_Q es diagonal y desarrollando la expresión (3.1) para este caso se obtiene:

$$G_{KK}(t) = \sum_n \sigma_{kn} \cos(n\omega_0 t) \quad (3.28)$$

donde los coeficientes σ_{kn} vienen dados por

$$\sigma_{kn} = \sum_{mm'} \left(\begin{matrix} I & I & k \\ m' & -m & m-m' \end{matrix} \right)^2 \quad (3.29)$$

En el caso de simetría no axial, considerando el caso $I=5/2$, diagonalizando la matriz (3.1), obtenemos la siguiente expresión:

$$G_{kk}(t) = \sigma_{k0}(\eta) + \sum_n \sigma_{kn}(\eta) \cos(\omega_n(\eta) t) \quad (3.30)$$

dada la magnitud de las anisotropías experimentales, solo tenemos que considerar los términos con $k=2$. La expresión final para el factor de perturbación en el caso de una interacción cuadrupolar eléctrica se reduce entonces a:

$$G_{22}(t) = \sigma_{20}(\eta) + \sum_n \sigma_{2n}(\eta) \cos(\omega_n(\eta) t) \quad (3.31)$$

De esta expresión, se desprende que el factor de perturbación para el tipo de interacción considerada queda completamente definido a través del parámetro de asimetría η y la constante cuadrupolar de acoplamiento ν_Q .

La expresión 3.31 debe modificarse para tener en cuenta los siguientes factores:

I) Las sondas hiperfinas pueden ubicarse en entornos cristalinos diferentes, experimentando por

lo tanto diferentes interacciones hiperfinas. Desde el punto de vista de los datos experimentales, esto significa que tendremos en lugar de $G_{22}(t)$ una combinación lineal de factores de perturbación $G_{22}^i(t)$, siendo los coeficientes de dicha combinación lineal las fracciones f_i de sondas que experimentan la i -ésima interacción.

II) La expresión obtenida para el factor de correlación perturbada tiene implícita en su deducción que la distribución de cargas que origina cada interacción está perfectamente definida. Experimentalmente, este no es el caso. La distribución al azar de defectos en la red cristalina tales como defectos puntuales, presentes en la muestra original o bien inducidos por la presencia de la sonda misma, así como defectos remanentes por daño por radiación en muestras implantadas o activadas, da lugar a una distribución en los valores del tensor GCE. Habitualmente, se representa estas distribuciones a través de distribuciones lorentzianas o gaussianas $P(\omega_i)$ para la i -ésima interacción.

De acuerdo con estas consideraciones, la expresión final para la relación de asimetría será:

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_i f_i G_{22}^i(t) \quad (3.32)$$

con

$$G_{22}^i(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\eta^i) \cos(g_n(\eta^i) v_Q^i t) e^{(-g_n(\eta^i) v_Q^i \delta_Q^i t)^P / P} \quad (3.33)$$

siendo v_Q^i, η^i y δ_Q^i los parámetros hiperfinos que caracterizan la interacción i -ésima. Por otro lado es claro que las fracciones f_i satisfacen la condición $\sum_i f_i = 1$. Los factores exponenciales que aparecen dan cuenta si la distribución es lorentziana ($P=1$) con:

$$P(\omega) = \frac{\delta}{\pi (\delta^2 + (\langle \omega \rangle - \omega)^2)} \quad (3.34)$$

o gaussiana ($P=2$) en cuyo caso:

$$P(\omega) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} e^{-\langle\omega\rangle - \omega)^2/2\delta^2} \quad (3.35)$$

Una vez construido el espectro $R(t)$, se ajustan por cuadrados mínimos no lineales los datos experimentales a la función definida en la ecuación 3.33, para obtener los parámetros hiperfinos correspondientes a cada interacción. La bondad del ajuste correspondiente se cuantifica en términos del valor del χ^2 del mismo.

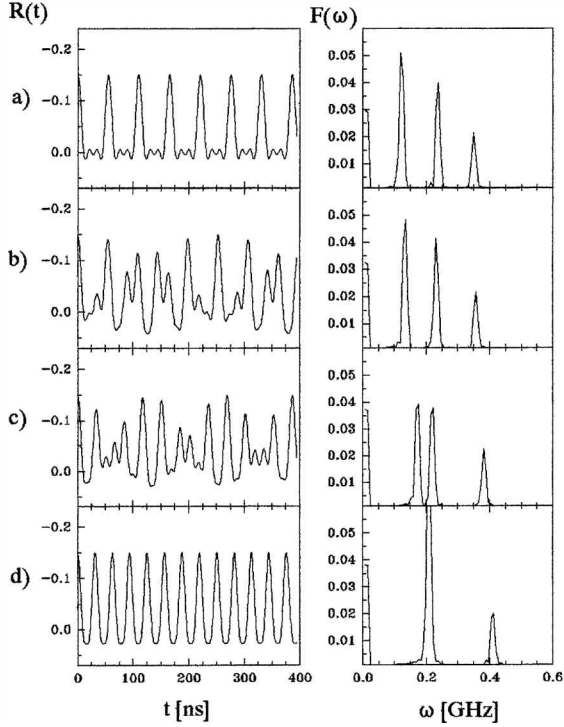


Fig. 3.4.a: *variación de $R(t)$ para una única interacción con $\delta=0$ para distintos valores de η : a) $\eta=0.0$; b) $\eta=0.3$; c) $\eta=0.7$; d) $\eta=1.0$*

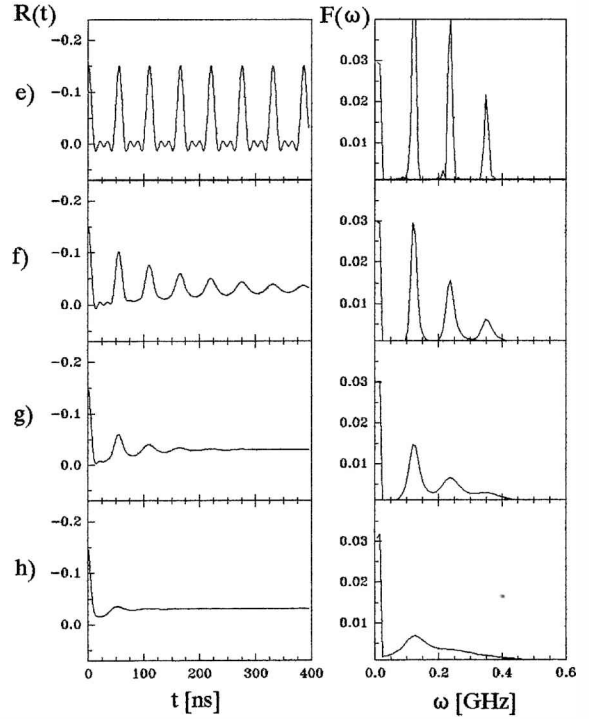


Fig. 3.4.b: *variación de $R(t)$ para una única interacción con $\eta=0$ para distintos valores de δ : a) $\delta=0.0$; b) $\delta=0.05$; c) $\delta=0.15$; d) $\delta=0.4$*

En la figuras 3.4.a) y b) podemos observar cómo varía el aspecto general de un espectro PAC para una única interacción con un cierto valor de U_Q para distintos valores del parámetro

de asimetría η y la distribución δ . A la derecha de los espectros se presentan las correspondientes transformadas de Fourier, indicándose en los mismos la presencia de las tres frecuencias de transición ω_1, ω_2 y ω_3 .

REFERENCIAS:

Brad 47: E.L.Brady y M.Deutsch, *Phys Rev.* **72** (1947) 870

Brad 50: E.L.Brady y M.Deutsch, *Phys Rev.* **78** (1950) 559

Frau 55: H.Frauenfelder y R.M.Steffen en "*Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy*", editado por K.Siegbahn, vol 2 (North Holland, Amsterdam 1968) p 997 y sig.

Ham 1940: D.R.Hamilton, *Phys Rev.* **58** (1940) 122

Mend 1979: L.Mendoza Zeliz, *Tesis Doctoral*, (1979) Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata

CAPITULO IV: Técnica Experimental

4.1 De los datos experimentales a los parámetros hiperfinos

En esta sección describiremos como se obtienen los parámetros hiperfinos a partir de los datos experimentales. En la práctica, usando un dispositivo experimental que será descrito más adelante, se detectan las coincidencias de las radiaciones γ_1 - γ_2 , separadas por un tiempo t , en dos detectores separados por un ángulo θ . El número de coincidencias viene dado por:

$$C^{\text{exp}}(\theta, t) = AP_1P_2\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_C W^{\text{exp}}(\theta, t) e^{-t/\tau} + C^{\text{acc}} \quad (4.1)$$

En esta expresión, A es la actividad de la muestra a medir, P_1 y P_2 son las probabilidades de emisión de las radiaciones γ_1 y γ_2 , ϵ_1 y ϵ_2 las eficiencias de los detectores para cada una de las radiaciones, ϵ_C la eficiencia del circuito electrónico, τ la vida media del nivel intermedio y C^{acc} las coincidencias accidentales, esto es, aquellas que se originan en radiaciones γ_1 y γ_2 provenientes de núcleos diferentes. La figura 4.1 muestra un espectro típico de

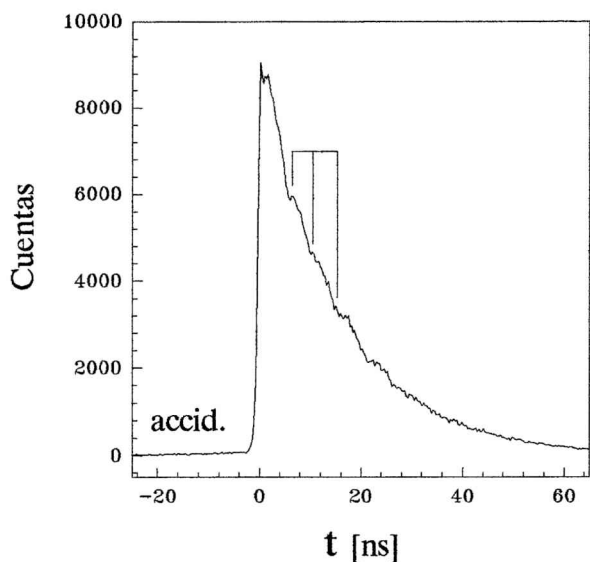


Fig 4.1: Espectro de coincidencias γ - γ en un experimento PAC

coincidencias de un experimento CAP. Tal como se ve, en acuerdo con la ec. 4.1 en la misma puede observarse la modulación de una interacción cuadrupolar eléctrica (que produce oscilaciones típicas en el espectro cuyos máximos están indicados por las líneas en la figura) a la forma exponencial típica del decaimiento radioactivo del nucleído sonda. La presencia de las coincidencias accidentales puede observarse fácilmente en la existencia de un fondo constante (*background*) para todo tiempo t .

El instante $t=0$ corresponde a una coincidencia γ_1 - γ_2 de rayos γ emitidos por el mismo núcleo, sin diferencia temporal entre

ellos. $W(\theta,t)$ es la función de correlación angular perturbada definida en el capítulo III.

Debido a la resolución temporal finita del equipo de correlaciones, la función de correlación medida experimentalmente contendrá información de tiempos anteriores y posteriores al tiempo t de medida. Por lo tanto tendremos que convolucionar la expresión teórica de $W(\theta,t)$ con la respuesta en tiempos del equipo usado. De esta manera, la relación entre las funciones de correlación teórica y experimental será:

$$W^{\text{exp}}(\theta,t) = \frac{\int_0^{\infty} r(t-t') W(\theta,t) e^{-t'/\tau} dt'}{\int_0^{\infty} r(t-t') e^{-t'/\tau} dt'} = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(\cos(\theta)) \quad (4.2)$$

De las expresiones anteriores, utilizando las coincidencias experimentales a 90° y 180° , se puede obtener la función $G_{22}^{\text{exp}}(t)$ a través de lo que conoce como relación de asimetría o espectro de precesión de espín (espectro PAC o $R(t)$ en la terminología usual en la literatura).

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ,t) - C(90^\circ,t)}{C(180^\circ,t) + 2C(90^\circ,t)} = A_{22}^{\text{exp}} G_{22}^{\text{exp}}(t) \quad (4.3)$$

La combinación elegida para los espectros de coincidencias medidos hace posible eliminar todas las constantes y el factor exponencial de la ecuación (1). Finalmente, los parámetros hiperfinos se obtienen por un procedimiento de ajuste por cuadrados mínimos no lineales de la expresión (3.33) a la función $R(t)$ definida en la ecuación 4.3.

4.2 El equipo experimental utilizado

Todas las medidas descriptas en esta tesis fueron realizadas utilizando equipos convencionales de PAC de tres y cuatro detectores. Describiremos aquí la conformación de un equipo PAC de cuatro detectores. El arreglo de tres detectores es enteramente similar y

puede ser entendido en el marco del anterior. Según la electrónica de la que se disponga y la respuesta temporal de ciertos módulos que componen el equipo de correlaciones angulares, podemos distinguir dos tipos de configuraciones electrónicas denominadas comúnmente rápido-lenta y rápido-rápido. Esta terminología se refiere al tiempo de crecimiento de los pulsos electrónicos involucrados. Pulsos rápidos se refieren a aquellos donde dicho tiempo de crecimiento es del orden de unos pocos nseg, en tanto que los lentos son aquellos donde los tiempos involucrados están en el orden de los cientos de nseg. Se puede hallar una descripción excelente de cada una de las partes y su funcionamiento en el texto de W.R.Leo (Leo 87). Referimos al lector a dicha referencia para una descripción detallada de las mismas.

En la figura 4.2 se presenta un esquema en bloques de un equipo de 4 detectores rápido-lento tradicional donde se observan las diferentes partes que lo conforman. Recordemos que el proceso que queremos medir, tal cual se describió en la sección de la teoría de las CAP, es la correlación angular en el tiempo de las dos radiaciones sucesivas de una cascada γ - γ . Para ello, el proceso comienza con la detección de los rayos γ_1 y γ_2 por dos detectores de centelleo rotulados por D en el esquema simplificado del equipo. Las características esenciales de estos detectores son la resolución en energía y la resolución temporal. En la última también influyen los módulos que serán descriptos a continuación. Los detectores de centelleo consisten esencialmente en un cristal (entre los más usados para un equipo PAC se encuentra los de NaI(Tl), CsF y BaF₂) acoplado ópticamente a un fotomultiplicador. La interacción de los rayos γ con el cristal produce rayos visibles o ultravioletas que originan una corriente de fotoelectrones que es amplificada en el fotomultiplicador. Por cada fotón detectado se obtienen del detector dos pulsos que contienen la información relevante acerca del proceso que estamos considerando: el pulso de dinodo (que es enviado a la rama lenta del equipo) y que contiene toda la información de la energía (la altura del pulso es proporcional a la misma). El segundo pulso es el pulso de ánodo y contiene la información temporal, es decir, el momento de detección del rayo gamma, la que se determina por el flanco inicial de rápido crecimiento del mismo. Esta información es enviada a la llamada rama rápida del equipo.

Analicemos como se procesa la información electrónica en cada rama del equipo de CAP. Los pulsos lentos son conformados en un preamplificador (P) y posteriormente

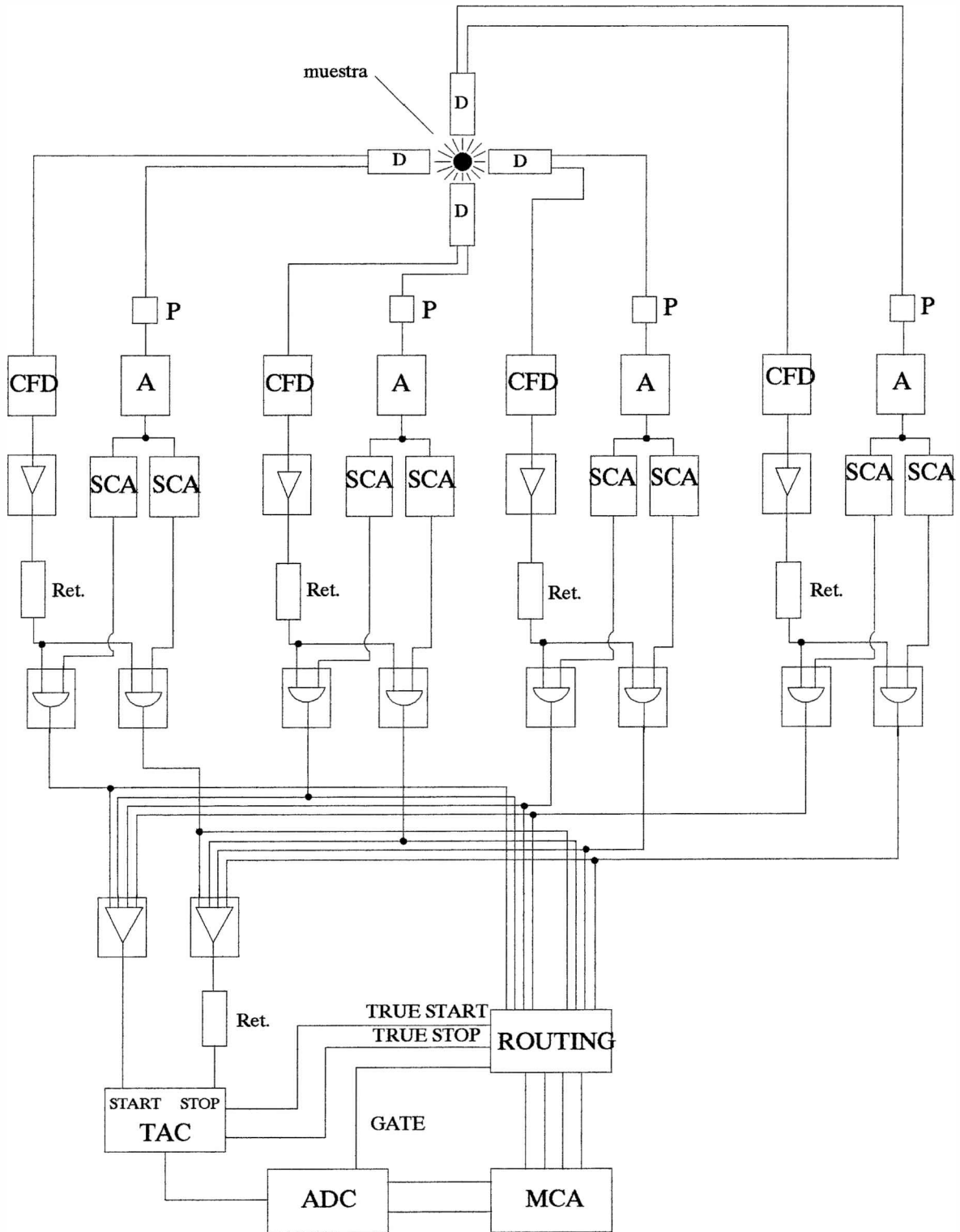


Fig 4.2: Diagrama en bloques de un equipo de correlaciones angulares (lógica electrónica lento-rápida)

amplificados (A). Para seleccionar los rayos de la energía adecuada se utiliza un Analizador Mono Canal (SCA), el cual entrega un pulso lógico por cada γ detectado. Estos pulsos son enviados a una unidad de ruteo o direccionamiento (ROU). En la denominada rama rápida se procesa la información temporal de una coincidencia, a partir de los pulsos de ánodo. Para eliminar el ruido electrónico, dichos pulsos pasan por un discriminador a fracción constante (CFD). Este dispositivo electrónico entrega pulsos de salida si la altura del pulso de entrada es mayor que un cierto valor umbral.

Los pulsos de salida de los CFD son retardados para ponerlos en coincidencia temporal con los pulsos de la rama lenta. Los dos pulsos son enviados a una unidad de coincidencias (una por cada γ proveniente de cada detector) que generará un pulso lógico de salida cuando reciba simultáneamente los pulso del CFD y del SCA correspondiente. Los pulsos de salida de estas unidades de coincidencias, luego de pasar por dos mezcladores que reciben la información proveniente de todos los detectores del equipo, son enviados al Convertidor de Tiempo en Amplitud (TAC) que cuando recibe los dos pulsos de una cierta coincidencia genera tres pulsos lógicos: dos de ellos son pulsos de validación, uno para el pulso start y el otro para el stop cuya finalidad es habilitar la unidad de routing para que esta reciba la información que le llega de la rama lenta. El tercero es un pulso cuya amplitud es proporcional a la diferencia en tiempos de los mismos. A fin de correr el cero de los tiempos y contar con un número adecuado de canales disponibles para detectar coincidencias accidentales para hacer el descuento de las mismas, los pulsos de salida del mezclador correspondiente a los stops son retardados mediante el empleo de un retardo electrónico adecuado

Finalmente las informaciones procedentes de la rama rápida y la lenta son enviadas al analizador multicanal (MCA), compuesto por dos partes esenciales: el convertidor analógico digital (ADC) y la memoria de acceso aleatorio (RAM). La memoria se encuentra dividida en nuestro caso en 8 partes (que pueden tener 256 o 512 canales según el modelo de MCA empleado). La información se procesa de la siguiente manera: el ADC recibe dos pulsos, un pulso de gate o compuerta desde la unidad de routing (que habilita la unidad cada vez que se produce una coincidencia) y el pulso del TAC proporcional a la diferencia de

tiempos. A la memoria RAM llegan dos pulsos, uno proveniente de la unidad de routing y el otro proveniente del ADC. Este último lleva la información temporal y enviará un pulso a un canal que se determina por la altura del pulso, en tanto que el pulso proveniente de la unidad de routing le "informa" al MCA que combinación de eventos ha producido la coincidencia, produciendo un pulso que direcciona el pulso de ADC a una de las 8 memorias del MCA.

Con un equipo de cuatro detectores se obtienen ocho o doce espectros de coincidencias, cuatro u ocho correspondientes a 90° y las restantes a 180° . Después de descontar las coincidencias accidentales, los espectros obtenidos son combinados mediante la siguiente expresión:

Finalmente, utilizando estos espectro de coincidencias se obtiene la relación de asimetría que se definió en la ecuación 4.3.

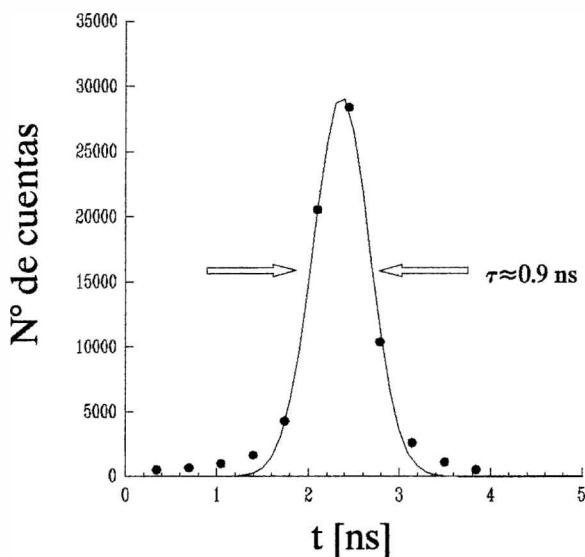


Fig. 4.3: Resolución temporal de un detector de BaF_2 . La línea llena representa el ajuste de los puntos experimentales a una gaussiana

emiten separados por una diferencia temporal casi nula. En la fig 4.3 se muestra la resolución temporal de uno de los detectores de centelleo mencionados más arriba.

Por otro lado, la medida de la calibración en tiempos del equipo de correlaciones, se realiza enviando al TAC una secuencia de pulsos generados electronicamente separados por diferencias temporales fijas y conocidas.

La resolución temporal de un equipo de correlaciones se determina midiendo la coincidencia de sucesos simultáneos, usándose como uno de los métodos más comunes, la detección de los dos rayos γ de 511 keV que se suceden después de la aniquilación de positrones en una fuente de ^{22}Na , los cuales son emitidos a 180° entre sí. Otra alternativa es medir la coincidencia de los dos rayos γ de 1100 y 1300 keV que están presentes en la cascada de decaimiento del ^{60}Co y se

4.3 Las sondas PAC utilizadas:

Existe una serie de condiciones generales que tiene satisfacer una buena sonda PAC:

a) vida media del nucleído padre de valor adecuado. Si esta es muy pequeña, la estadística de los espectros de coincidencias será muy pobre, y si es muy grande, será necesario emplear una actividad muy elevada en la muestra, con el consiguiente aumento en el número de coincidencias accidentales y aumento del ruido electrónico.

b) un valor elevado de la anisotropía de la cascada γ - γ empleada.

c) energías de los rayos γ lo suficientemente elevadas para evitar la absorción de los mismos en el material a medir y cuya diferencia en energías no sea menor que la resolución en energía de los detectores de centelleo utilizados en la experiencia.

d) un valor del momento cuadrupolar nuclear Q adecuado (que estará determinado por los valores de GCE a medir y la resolución temporal del equipo usado).

Las dos sondas PAC usadas en esta investigación satisfacen, en términos generales, estos criterios. En este trabajo han sido usadas las dos sondas probablemente más frecuentemente utilizadas en experimentos PAC: $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ y $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$. En la figura 4.4 se muestran los esquemas de decaimiento correspondientes y en la tabla IV.I un resumen de los parámetros relevantes para un experimento PAC. En ambos casos, los valores de la anisotropía hexadecapolar A_{44} son despreciables en comparación con A_{22} .

Isótopo Padre	$T_{1/2}$ [d]	Modo de Decaimiento	Isótopo Hijo	Energía γ_1 - γ_2 [keV]	I	Q [barns]	$\tau_{1/2}$ [ns]	A_{22} [%]
^{111}In	2.8	EC	^{111}Cd	171-245	5/2+	0.83 ₁₃	84.1	-18.0 ₂
^{181}Hf	42.4	β^-	^{181}Ta	133-482	5/2+	2.53	10.8	29.5

Tabla IV.I: Parámetros característicos de las sondas hiperfinas usadas en este trabajo.

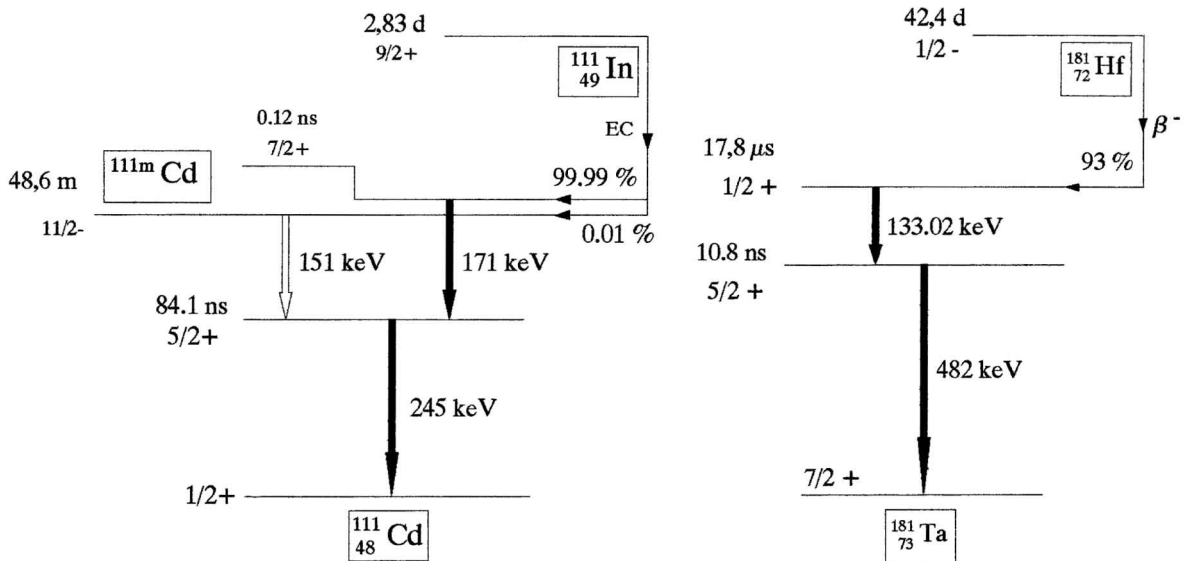


Fig 4.4: Esquemas de decaimiento de las sondas PAC usadas en este trabajo. Derecha: $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$; Izquierda: $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$

4.4) Técnicas de introducción de la actividad en la muestra a medir

Existen diferentes procedimientos para introducir las sondas radioactivas en las muestras a medir. En los experimentos llevados a cabo se han utilizado esencialmente dos de ellos, los cuales serán descriptos a continuación sucintamente.

Implantación:

a) Muestras con ^{111}In : Este método se utilizó aprovechando las facilidades del implantador IONAS del II Physikalisches Institut de la Universidad de Göttingen (Uhrm 1985). Dicha máquina es esencialmente un acelerador lineal de iones pesados que permite implantarlos con energías en el rango de 100 a 500 keV. La actividad se introduce en el acelerador en forma de una solución de InCl_3 en 0.04 moles de HCl. El ion deseado se obtiene evaporando térmicamente la solución antes de acelerar los iones, enfocándose adecuadamente el haz deseado con el uso de cuadrupolos y octupolos magnéticos. En el caso particular de las muestras utilizadas en este trabajo, se utilizaron energías de implantación del orden de los 400

keV con corrientes de aproximadamente 7 nA y coeficientes de transmisión del orden del 10%. De esta manera, las actividades obtenidas se ubican entre los 0.1 y 0.2 mCi.

Las muestras se preparan depositando pequeñas cantidades de óxidos en forma de polvo sobre láminas de plata y sometiendo a continuación al proceso de implantación descrito en el párrafo superior. Las muestras implantadas se recuecen a altas temperaturas para eliminar el daño por radiación.

a) Muestras con ^{181}Hf : Para las muestras medidas con la sonda ^{181}Hf , en todos los casos la actividad se introdujo por implantación, mediante las facilidades del implantador del Institut für Strahlen und Kernphysik. de la Universidad de Bonn, Alemania. Pastillas sinterizadas de óxidos fueron implantadas a aproximadamente 150 keV y con dosis totales de implantación del orden de 10^{13} iones/cm². Para remover el daño por radiación remanente las muestras implantadas fueron sometidas a recocidos a altas temperaturas en atmósfera abierta. En la tabla IV.I se dan los valores de la energía y corrientes de implantación para la sonda ^{181}Hf .

Compuesto	Energía [keV]	Dosis [iones/cm ²]
Sc ₂ O ₃	150	1 x 10 ¹⁴
Gd ₂ O ₃	"	1.3 x 10 ¹⁴
Yb ₂ O ₃	"	10 ¹³
Y ₂ O ₃	"	"
Dy ₂ O ₃	"	"
Sm ₂ O ₃	"	"
In ₂ O ₃	"	"

Tabla IV.II: Datos de implantación para los experimentos con ^{181}Hf

Difusión: En este caso, la actividad se introduce en las muestras depositando $^{111}\text{InCl}_3$ sobre pequeñas cantidades de óxido en forma de polvo. La sal de Cl se evapora mediante el uso de una lámpara infrarroja, y luego se procede a la difusión de la actividad por medio de tratamientos térmicos, en vacío o aire según el caso. Algunas veces también se utilizan

atmósferas de baja presión de argón u otros gases nobles, con el objeto de evitar procesos de oxidación

Otros procedimientos: Queremos mencionar aquí por razones de completitud de esta reseña otros procedimientos alternativos que se utilizan habitualmente para la preparación de muestras PAC activadas.

1) En el caso de óxidos, uno de los procedimientos más usados consiste en implantar o difundir la actividad, según el caso, sobre muestras metálicas de alta pureza. A continuación, se procede a la oxidación del mismos en atmósferas y temperaturas adecuadas en cada caso (Mass 1988, Bibi 1988).

2) Otro método bastante utilizado (por ejemplo, para obtener In_2O_3) consiste en la disolución del metal usando una solución de ácido nítrico y $^{111}\text{InCl}_3$ diluida en agua destilada para formar nitrato de indio acuoso ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La solución obtenida se somete a un proceso de calentamiento lento donde se evapora en primer término el agua y a continuación el ácido nítrico. A continuación se calcina a una temperatura adecuada el polvo residual, sometiendo finalmente el material obtenido a un tratamiento a altas temperaturas para obtener el óxido buscado libre de imperfecciones.

3) Un método alternativo, que ha sido utilizado en ciertos compuestos, consiste en la producción de la actividad via reacciones nucleares con uno de los elementos propios del material a estudiar. En el caso de la sonda ^{111}In , habitualmente se trata de procesos donde las partículas incidentes son partículas livianas tales como deuterones, neutrones o alfa. También existen ciertos experimentos donde se ha producido sondas no convencionales como el Rh para estudiar compuestos de Nb. En este caso, se obtiene la actividad mediante la reacción $^{93}\text{Nb}(^{12}\text{C},5\text{n})^{100}\text{Ag}$ (Shit 92).

4) En compuestos que presentan Zr como componente, un método utilizado habitualmente consiste en la activación por neutrones térmicos de las pequeñas cantidades de Hf que siempre se encuentra en dichos compuestos como contaminante natural.

En los procedimientos señalados en los puntos 3 y 4, un aspecto esencial a considerar es que los muestras a medir no contengan elementos que, debido a una sección eficaz de reacción nuclear o captura neutrónica comparables o mayores que la que da lugar a la sonda

PAC, puedan producir en el proceso otros nucleídos con radiaciones que pudieran interferir con la cascada de la sonda PAC de interés.

4.5 Sobre la transformación A=C

A los efectos del trabajo comparativo que se llevó a cabo en esta tesis hubiera resultado de importancia intentar estudiar la fase C de Nd_2O_3 y La_2O_3 . Por un lado desde el punto de vista de una investigación sistemática como la que se pretende, puede observarse que el valor del radio iónico se encuentra entre los mayores para el conjunto de óxidos de tierras raras. Teniendo en cuenta la relación lineal que existe entre constante de red y radio iónico, se podría cubrir el rango completo de valores del parámetro de red. Por el otro lado, desde el punto de vista de la configuración electrónica del catión huésped tanto el La ($4f^0$) como el Nd($4f^3$), hubiera resultado interesante completar todo el conjunto de tierras raras, en particular en lo que hace a la dependencia con la temperatura del GCE y la presencia o no de interacciones dinámicas.

En el caso del La_2O_3 , habitualmente el material de partida (La_2O_3 , Alfa products, producto n° 12345, pureza=99.99%) fue una mezcla de A- La_2O_3 y diversos hidróxidos del material, en particular $\text{La}(\text{OH})_3$. Un primer tratamiento de recocido a 1000°C , en aire dio por resultado la transformación de todo el material a la fase A- La_2O_3 . Dado que la mayoría de los autores indican que la transformación de fase A=C tiene lugar a los 400°C , se intentó un segundo tratamiento sobre una muestra del material original por 24 hs, en un vacío de 10^{-3} - 10^{-4} mbar. La elección de la atmósfera de vacío se hizo teniendo en cuenta el trabajo de Rudenko y Boganov, donde los autores muestran una marcada relación de la temperatura de transición con las condiciones redox de la atmósfera, que consiste en una reducción de la temperatura de transición cuando se pasa de una atmósfera reductora a una oxidante (Rude 70). El resultado obtenido fue una mezcla de las fases iniciales presentes con mayor proporción de A- La_2O_3 . Tratamientos más prolongados sobre muestras con distintos contenidos iniciales de óxidos e hidróxidos arrojaron esencialmente el mismo resultado.

En el caso del Nd_2O_3 , se realizaron análisis de rayos X sobre las muestras adquiridas

(Alfa products, pureza 99.99%) para identificar las fases presentes. El resultado de los mismos indicó que todo el material presente correspondía a la fase B. Diversos tratamientos térmicos sobre muestras del material original no indujeron transformación alguna en las muestras. Se intentó producir la fase del C del óxido a partir del metal, mediante un tratamiento de un trozo de metal (Alfa products, pureza 99.99%) a 400°C durante 1 hora. El resultado de los análisis de rayos X realizados indicaron una transformación completa de todo el material a la fase B-Nd₂O₃.

4.6 Equipo adicional utilizado en las medidas: Hornos y equipos de vacío

Los hornos utilizados son de un diseño relativamente sencillo y consisten en arrollamientos de alambres de materiales tales como kantal, de pocas espiras, que se encuentran dentro de cilindros cuyas paredes son de un material cerámico que se cuece a alta temperatura. Estos hornos fueron desarrollados teniendo en cuenta la necesidad de mantener durante el desarrollo de una medida de correlaciones la muestra lo más cerca posible de los detectores, para tener la mejor estadística posible. Para evitar que el calor generado por el horno dañara el cristal del detector, se colocó alrededor del horno una doble cubierta protectora de aluminio, con una capa de aire entre medio de ambas.

Para llevar a cabo las medidas de vacío utilizando este horno, se utilizaron tubos de cuarzo evacuados previamente en atmósferas adecuadas utilizando bombas mecánicas (hasta 10⁻² mbar de presión) y eventualmente bombas difusoras (hasta 10⁻⁶ mbar) previamente a la medida y selladas con un soplete.

En el caso de las medidas desarrolladas en en la Universidad de Göttingen, se realizaron en mesas equipadas con hornos fijos conectados a bombas de vacío como las mencionadas previamente, lo cual permite realizar medidas en diferentes rangos de temperatura y atmósferas. Las muestras se preparan de acuerdo al método indicado en la sección "Preparación de las muestras" en los hornos mencionados, con la ayuda de un pequeño marco doble de metal, donde se coloca internamente la muestra dentro de un envoltorio de plata laminada, sujeta por tornillos a dicho marco, y alrededor del cual se coloca

el arrollamiento metálico que proporciona la temperatura deseada.

Las medidas a bajas temperaturas se desarrollaron usando un crióstato, que esencialmente consiste en un dispositivo que tiene una cámara de vacío, donde la muestra se coloca en un "dedo" de cobre que está conectado directamente a un depósito donde se introduce helio líquido. La temperatura más baja que se puede alcanzar con el criostato utilizado llega a 11 K aproximadamente. Para variar la temperatura hasta RT, alrededor de la muestra se arrollan unas pocas vueltas de alambre en una disposición parecida a los hornos descritos más arriba y que también se alimentan usando una fuente de tensión.

REFERENCIAS:

Bibi 1988: A.G.Bibiloni, J.Desimoni, C.P.Massolo y M.Rentería, *Phys.Rev B* **43** (1991) 10086

Leo 87: William R.Leo, "*Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments: A how to approach*", editado por Springer-Verlag, (1987)

Lupa 93: D.Lupascu, J.Albohn, J.Shitu, A.Bartos, K.Królas, M.Uhrmacher y K.P.Lieb, *Hyp. Int* **80**, (1993) 959

Mass 1988: C.P.Massolo, M.Rentería, J.Desimoni y A.G.Bibiloni, *Phys.Rev B* **43** (1991) 10086

Rude 70: V.S.Rudenko y A.G.Boganov, *Inorg. Mat.* **6** (1970) 1893

Shit 92: J.Shitu, M.Rentería, C.P.Massolo, A.G.Bibiloni y J.Desimoni, *Int.Jour.Mod.Phys.B* **6** (1992) 2345

Uhrm 1985: M.Uhrmacher, K.Pampus, F.J.Bergmeister, D.Purschke y K.P.Lieb, *Nucl. Instrum. and Methods B* **9** (1985) 234

Capítulo V RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 Resultados para las medidas con la sonda ^{111}In :

En la figura 5.1 se presentan los espectros CAP correspondientes a las medidas con $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ y las correspondientes transformadas de Fourier, a temperatura ambiente, luego de los tratamientos de recocido ya indicados. En la tabla V.I se da un resumen de los parámetros hiperfinos obtenidos de ajustes por cuadrados mínimos los espectros correspondientes. Comparando dichos resultados, en primer lugar, se puede señalar que los parámetros hiperfinos ajustados tienen características comunes, independientemente del óxido en consideración, lo cual permite suponer que las interacciones hiperfinas observadas provienen de sondas ubicadas en entornos con características similares. Teniendo en cuenta estas características comunes, han sido rotuladas de igual manera. Así, nos referiremos a ellas en lo que sigue como interacciones C, D, 3, 4 y B. En segundo lugar, atendiendo a las características mencionadas, podemos agrupar las mismas en dos grandes grupos que describiremos con más detalle a continuación. Por un lado, consideraremos las interacciones C y D, que son las componentes mayoritarias, y en un segundo grupo, tendremos en cuenta a las restantes.

5.1.1) Las interacciones mayoritarias:

Entre el 70 y el 80% de las interacciones observadas corresponden en todos los casos a las rotuladas con los subíndices C y D. Respecto a las características más salientes de las mismas puede señalarse que:

- De ambas, la interacción C es la que presenta una población mayor. Asimismo, el cociente $(f_C + f_i)/f_D$ (con $f_i = f_3, f_4$) está en el rango 2.5~3.
- Los parámetros de asimetría para la interacción C tienen valores altos (entre 0.65 y 0.95, según el caso) al contrario de la interacción D (en todos los casos, $\eta_D < 0.15$).

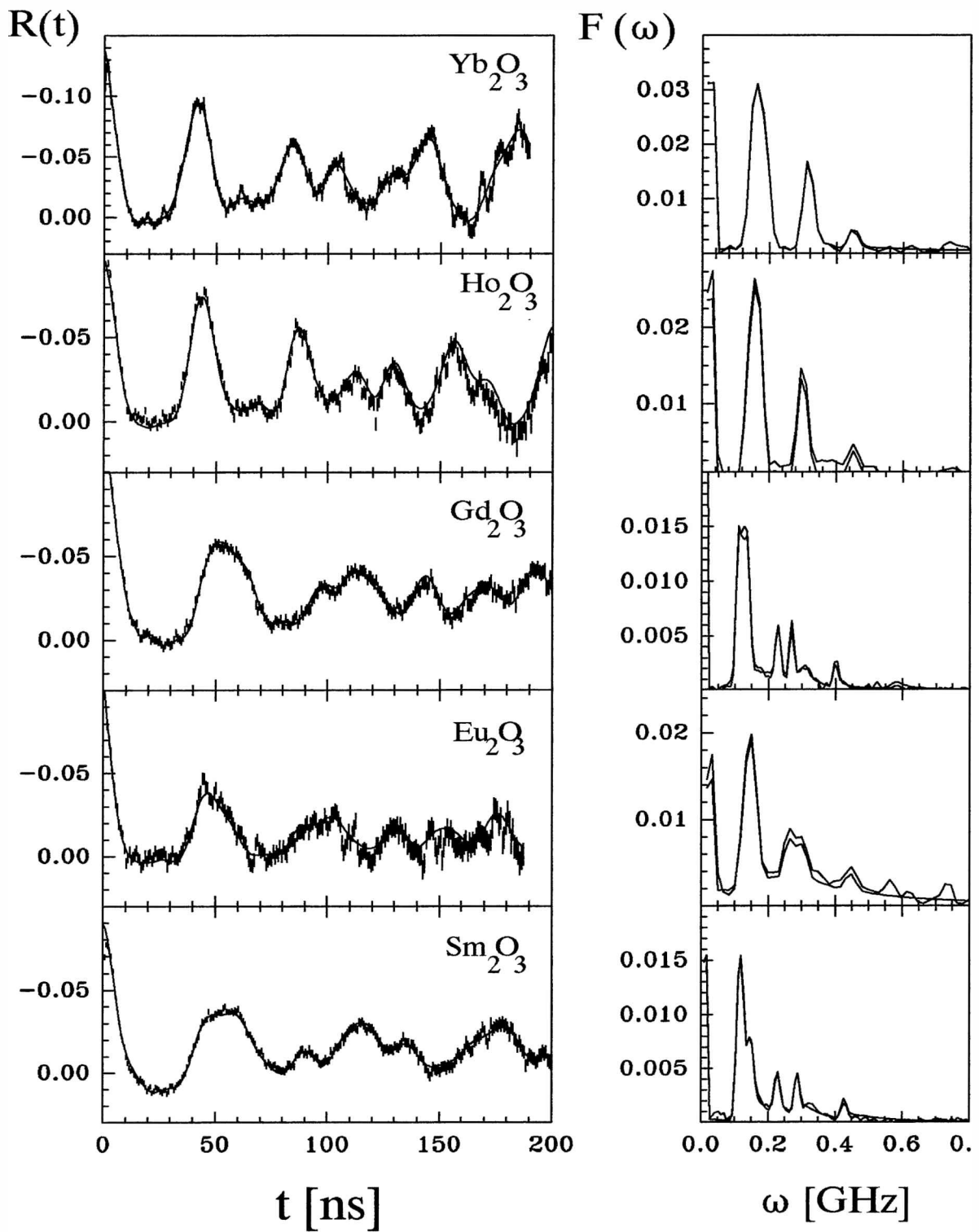


Fig 5.1: Espectros PAC de óxidos de tierras raras con ^{111}In como sonda hiperfina. En todos los casos, las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente

M_2O_3	i	f_i [%]	$\nu_Q^{(i)}$ [MHz]	$\eta^{(i)}$	$\delta_q^{(i)}$ [%]	REF.
Sc_2O_3	C	≈ 65	132.3_3	0.712_3	< 5	Bart 92
	D	≈ 20	166.4_2	0.00	< 1	
	3	< 20	193_5	0.73_1	< 7	
In_2O_3	C	75_5	118_1	0.71_1	< 5	Bibi 85
	D	25_5	154_1	0.00	< 3	
Yb_2O_3	C	60 - 75	96_1	0.77_1	3_1	Bart 92
	D	20 - 25	152_2	0.00	1.1_6	
	3	< 18	107_5	0.00	2 - 10	
Er_2O_3	C		82.0_5	0.823_5	2.6_8	Lupa 94
	D		42.6_5	0.00	1.0_5	
Y_2O_3	C	50 - 65	89.0_9	0.773_5	1 - 14	Bart 92
	D	15 - 25	150.0_9	0.00	0.5 - 7.5	
	3	< 35	165_3	0.30_2	8_2	
Ho_2O_3	C	50 - 57	81_1	0.83_2	3.7_9	Shit 92
	D	16 - 29	150_2	0.00	1.3_9	
	3	20 - 25	175_{10}	0.4_1	13_3	
	4	10 - 20	86_9	< 0.2	7_2	
Dy_2O_3	C	30 - 75	83_2	0.82_1	2 - 9	Bart 92
	D	25_2	150_1	0.00	< 1.5	
	4	≈ 40	177_7	0.36_3	7_1	
Gd_2O_3	C	38_3	63.5_5	0.95_3	4_2	Shit 92
	D	20_3	145.2_2	0.05_3	2_1	
	3	15_3	167_6	0.45_7	10_4	
	4	12_3	93_6	0.2_1	4_3	
	B	15_2	209_1	1	1.0_2	
Eu_2O_3	C	45_3	70.6_2	0.858_6	3.6_{11}	Pasq 92
	D	27_3	147.1_4	0.07_3	0_3	
	3	27_2	207_8	0.48_6	42_9	
Sm_2O_3	C	44_2	59.1_4	0.90_2	4_2	Shit 92
	D	33_2	144.1_3	0.07_3	2_1	
	3	8_2	175_5	0.40_7	11_4	
	B	15_2	210_3	0.98_1	1.5_2	

Tabla V.I: Parámetros hiperfinos para Cd^{111} en óxidos con la estructura bixbita.

Comportamiento de las interacciones C y D con la temperatura:

Los ajustes realizados a los espectros de todos los óxidos considerados revelan que estas dos interacciones se encuentran presentes en todas las medidas realizadas, independientemente de la temperatura de la muestra. El análisis de la variación de los parámetros hiperfinos correspondientes a estas dos interacciones muestra que:

- En los casos de Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 y Er_2O_3 , las frecuencias cuadrupolares correspondientes a ambas interacciones aumentan con la temperatura, y en todos los casos el aumento es más importante para la interacción C que para la D. Estos resultados se muestran en la figura 5.2 y 5.3 respectivamente. En el caso de los óxidos restantes la magnitud del incremento es más pequeña o inexistente. En la tabla V.II se dan los valores de los parámetros A y B correspondientes a un ajuste de una dependencia lineal de la constante de acoplamiento con la Temperatura, así como las variaciones porcentuales observadas en el rango de temperaturas medido.
- Los valores de la distribución δ en general disminuyen ligeramente con el aumento de la temperatura.

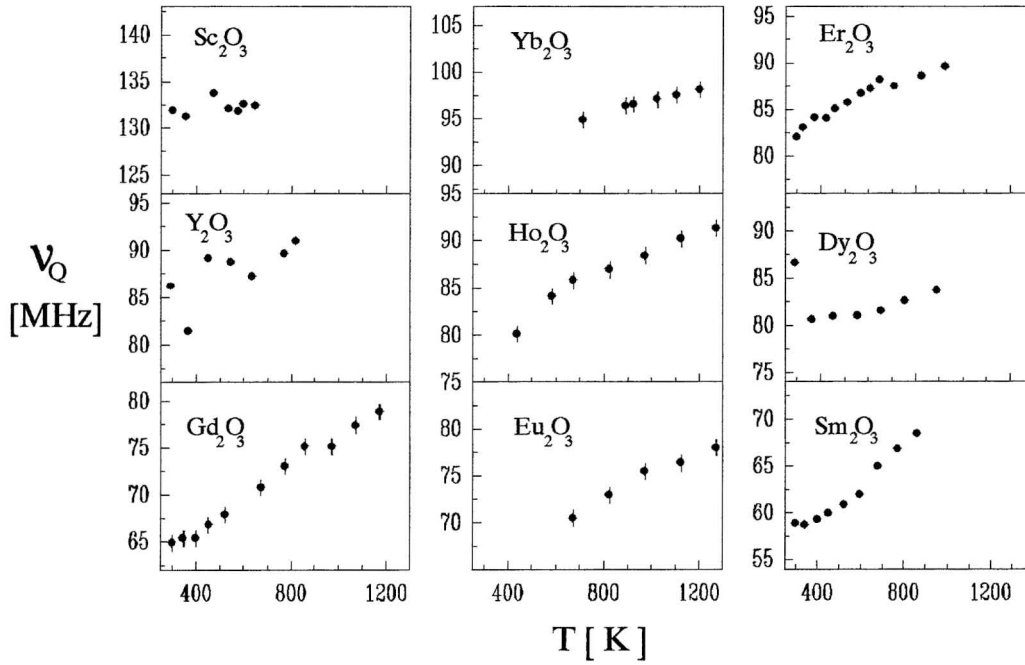


Fig 5.2: Variación de la constante de acoplamiento para el sitio C en óxidos con la estructura bixbita para las medidas con ^{111}In

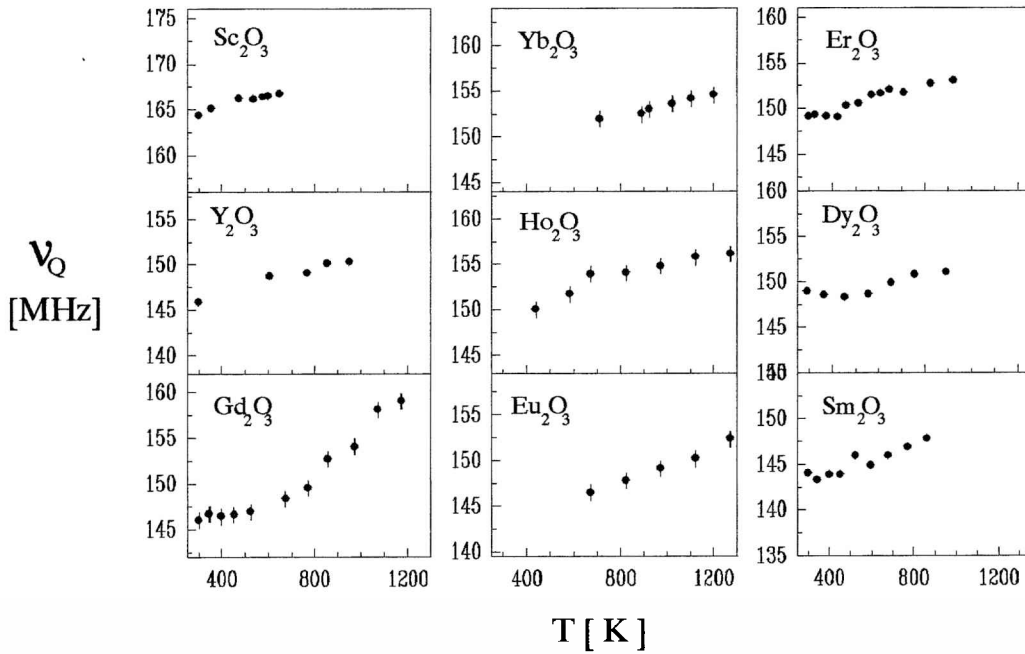


Fig 5.3: Variación de la constante de acoplamiento para el sitio D en óxidos con la estructura bixbita para las medidas con ^{111}In

óxido	a [Å]	A [MHz]	B [10 ⁻³ MHz/K]	T _{med} [K]	(*)	(**)
Sc	9.845	131.3 ₁₃	1.9 ₂₆	300-650	0.5	0.6
Y	10.602	81.4 ₂₉	11 ₄	295-820	5.6	4.8
Sm	10.937	54.3 ₅	14.8 ₁₀	300-863	16.3	9.6
Eu	10.866	62.6 ₁₂	12.3 ₁₂	673-1273	10.7	7.51
Gd	10.813	59.2 ₄	17.3 ₆	300-1173	27.6	17.4
Dy	10.667	78.2 ₆	5.8 ₉	365-892	3.8	3.05
Ho	10.607	77.3 ₄	11.4 ₅	440-1273	13.98	11.2
Er	10.547	79.5 ₆	11.5 ₁₀	77-773	9.8	7.6
Yb	10.432	90.5 ₄	6.5 ₄	440-930	3.42	3.2

óxido	a [Å]	A [MHz]	B [10 ⁻³ MHz/K]	T _{med} [K]	(*)	(**)
Sc	9.845	162.8 ₄	6.1 ₈	300-650	0.5	0.6
Y	10.602	147.5 ₁₁	7.6 ₂	295-820	3.4	5.1
Sm	10.937	142.2 ₄	5.6 ₇	300-863	3.0	4.4
Eu	10.866	139.9 ₇	9.4 ₇	673-1273	4.0	5.9
Gd	10.813	144.4 ₄	5.4 ₆	300-1173	4.5	6.5
Dy	10.667	146.8 ₇	4.6 ₁₂	365-892	1.7	2.5
Ho	10.607	147.3 ₆	7.5 ₈	440-1273	4.0	6.0
Er	10.547	146.8 ₇	7.1 ₇	77-773	2.1	3.1
Yb	10.432	147.6 ₅	5.7 ₄	440-930	1.7	2.6

Tabla V.II: Variación de las constantes de acoplamiento ν_Q (C) (arriba) y ν_Q (D) (abajo) con la temperatura. El significado de los valores en cada columna es el siguiente:

A y B: parámetros para el ajuste por cuadrados mínimos de la relación $\nu_Q = A + B T$

(*): Variación porcentual de ν_Q (C, D) en el rango de temperaturas indicado (valores exper.)

(): Idem (*) pero en base a la relación $\nu_Q = A + B T$**

El parámetro de asimetría: En la figura 5.4 se observa la variación del parámetro de asimetría para el sitio C con la temperatura para alguno de los óxidos considerados. Esencialmente, se observa que en algunos de los óxidos que presentan electrones 4f, en especial en aquellos que han mostrado el mayor aumento en la frecuencia, η_C disminuye con T.

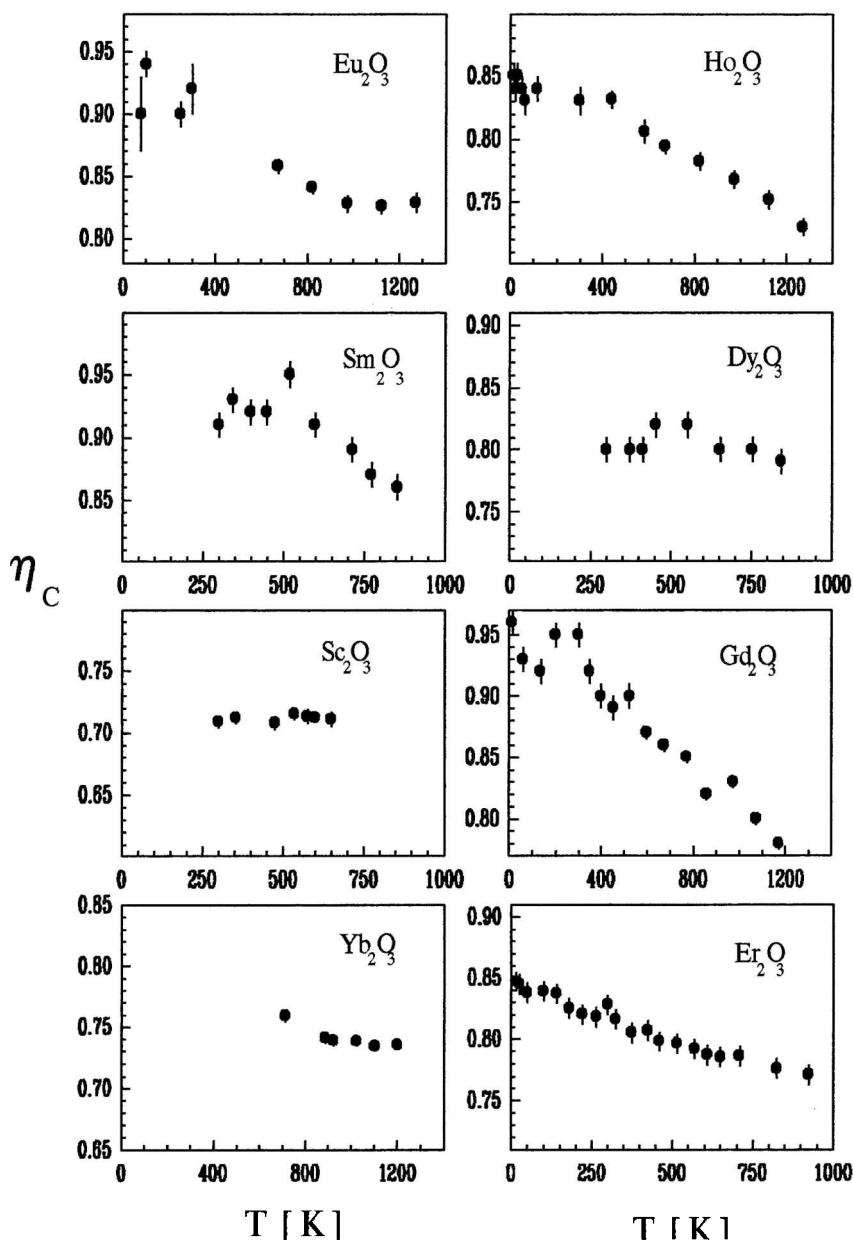


Fig 5.4: Variación de los valores experimentales del parámetro de asimetría η_C para las medidas en óxidos con la estructura bixbita (sonda ^{111}In)

En la tabla V.III se indican las variaciones porcentuales de η_C en el rango de temperaturas de medida para los óxidos que presentan una variación más significativa.

Oxido	Variación [%]	Rango de Temp. [K]
Eu ₂ O ₃	- 11.8	300-1000
Gd ₂ O ₃	- 17.9	300-1000
Sm ₂ O ₃	- 7.5	300-1000
Ho ₂ O ₃	- 14.0	300-1000

Tabla V.III: Variaciones porcentuales del parámetro de asimetría η_C para algunos óxidos de Tierras raras.

Los valores de η_D , en cambio, fluctúan alrededor de un cierto valor medio (entre 0 y 0.1, según el caso) dentro de los límites de los errores experimentales.

Interacciones dinámicas: Entre temperatura ambiente y las temperaturas más altas no se observaron interacciones dinámicas para el caso de los óxidos con la estructura bixbita cuyos cationes pertenecen al sexto periodo de la tabla periódica (los así llamados tierras raras). Esto contrasta con los resultados obtenidos por Bartos et al (Bart 91) en Y₂O₃ y Sc₂O₃ y Bibiloni et al en In₂O₃ (Bibi 84, Bibi 85). Este tipo de interacciones también fueron observadas por Lupascu et al (Lupa 92) para el caso de A-La₂O₃.

5.1.2) Las interacciones minoritarias:

En la mayoría de los casos fueron necesarias interacciones adicionales para ajustar los espectros, algunas de las cuales pueden ser agrupadas de acuerdo a los valores de los parámetros que las caracterizan en 3 grandes grupos. Una de las interacciones, rotulada con la letra B, se observa únicamente en aquellos óxidos que poseen como estructura estable la fase B-R₂O₃ (R=Sm, Eu, Gd). La interacción rotulada como 3 fue observada en la mayoría de

los compuestos estudiados donde la actividad se introdujo por implantación, y que además tuvieron tratamientos de recocido en vacío y a temperaturas algo menores que aquellas muestras donde la actividad se introdujo impregnando la muestras con $^{111}\text{InCl}_3$ de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo 2.

En lo que sigue se describirán por un lado, el comportamiento de las fracciones con la temperatura y los diversos tratamientos de recocido recibidos (en algunos casos) y por el otro, describiremos brevemente las características salientes de las interacciones adicionales a las C y D observadas en cada caso en particular.

Ho_2O_3 (muestras implantadas): Además de las dos interacciones C y D, fueron necesarias interacciones adicionales para ajustar los espectros. Tal como fue indicado en la descripción general, sus parámetros hiperfinos son similares a los observados por Bartos et al (Bart 92) en otros óxidos con la estructura bixbita. Se trata de una distribución, cuya frecuencia tiene un valor medio (considerando todas las medidas realizadas) de 165 Mhz y un parámetro de asimetría $\eta_3=0.4$ (1). La población correspondiente en las muestras I y II, que fueron sometidas a un recocido a alta temperatura se mantuvo constante en el rango de temperaturas estudiado. En cambio en la muestra III, medida sin recocido previos, mostró una progresiva reducción con el aumento de la temperatura, desde un 46(5)% a $T=99^\circ\text{C}$ hasta un 25(5)% para $T=256^\circ\text{C}$, permaneciendo luego constante. Tratamientos de recocido sucesivos de esta muestra ,en vacío, a $T=600^\circ\text{C}$, 700°C y 800°C redujeron su población hasta un 6%.

Ho_2O_3 (muestras preparadas por difusión): En las muestras en donde la actividad se introdujo por difusión no se observaron interacciones adicionales. La relación de fracciones disminuyó paulatinamente de $f_C/f_D \approx 3$ a RT hasta $f_C/f_D \approx 2$ a $T=1273\text{ K}$.

Sm_2O_3 : Después de realizar los tratamientos de recocido indicados en el capítulo IV, se realizaron dos series de medidas sobre muestras implantadas: uno consistió en medidas en aire abierto y el otro en un vacío de 2.7×10^{-2} mbar. Además de las interacciones C y D, se observaron dos interacciones adicionales: una que llamaremos B y otra con parámetros hiperfinos similares a la interacción 3 observada en Ho_2O_3 . El valor de las poblaciones se

mantiene constante dentro de los errores experimentales en todo el rango de temperaturas estudiado, y puede ser resumido de la siguiente forma: aproximadamente 2/3 partes de las sondas radioactivas experimentan las interacciones C ó D; por otra parte, la relación $(f_C+f_3)/f_D \approx 3.0(5)$ se satisface para todo el rango de temperaturas estudiado. Por su parte f_B oscila alrededor del 10% del total. En cuanto a las distribuciones, las interacciones C,D y B están bien definidas ($\delta_i \leq 7\%$ en todos los casos ($i=B,C$ O D)). En particular, δ_D decrece con el aumento de T desde 7%(RT) a 2.5%(585° C). Por otro lado, similarmente al caso de Ho_2O_3 , los valores de δ_3 son grandes (entre 20 y 30%) característicos de una distribución.

La interacción B está caracterizada por una alta frecuencia (a RT, $\omega_B=361$ MHz) que decrece con el aumento de T (5.6% entre RT y 585° C) y $\eta_C \approx 0.0$

En cuanto a las medidas realizadas en vacío los resultados son similares a los observados en las realizadas a aire abierto.

Yb_2O_3 (muestras implantadas): Las medidas realizadas por Bartos et al (Bart 1991) mostraron la presencia de la interacción adicional f_3 y se satisface como en otros casos la relación $f_C+f_3/f_D \approx 3$. Esta fracción desaparece para $T_m > 650$ K. Sus parámetros hiperfinos vienen dados aproximadamente por $\nu_{Q3}=107(5)$ MHz, $\eta_3=0.0$ y $\delta_3=2-10$ MHz. Por encima de la temperatura indicada, se satisface la relación $f_C / f_D \approx 3$

Yb_2O_3 (muestras preparadas por difusión): Los resultados de estas medidas se complementan con los realizados sobre muestras implantadas por Bartos et al (Bart 1991), sobre muestras implantadas descritos en el párrafo anterior. En el caso de los experimentos realizados con la actividad introducida por difusión, solo fueron necesarias las interacciones C y D para ajustar los espectros. La relación de poblaciones f_C / f_D se encuentra en el rango 2~2.8, correspondiendo los valores más elevados a las temperaturas de medida mayores.

Gd_2O_3 : Para este compuesto se realizaron tres experimentos diferentes: en el primero (*muestra I*), se estudió la evolución de muestras implantadas con ^{111}In , sometidas a procedimientos de recocido a 450, 600 y 750° C respectivamente. Luego del último tratamiento (*muestra II*), se realizaron medidas a aire abierto, desde temperatura ambiente

hasta los 585°C (limitaciones experimentales impidieron realizar medidas sucesivas a temperaturas más altas). La tercera serie de medidas se llevó a cabo usando el método tradicional de difusión para introducir la actividad, y básicamente se intentó estudiar la evolución de los parámetros hiperfinos en la zona de altas temperaturas (700 a 900°C). Los resultados fueron los siguientes:

Muestra I: Fueron necesarias hasta 5 interacciones para ajustar los espectros. Salvo las poblaciones, los demás parámetros hiperfinos se mantienen esencialmente constantes después de cada tratamiento de recocido y se encuentran indicados en la tabla V.I. Se observan las interacciones C y D, y tres interacciones adicionales. Una de ellas, f_3 , tiene parámetros similares a las distribuciones observadas en otras tierras

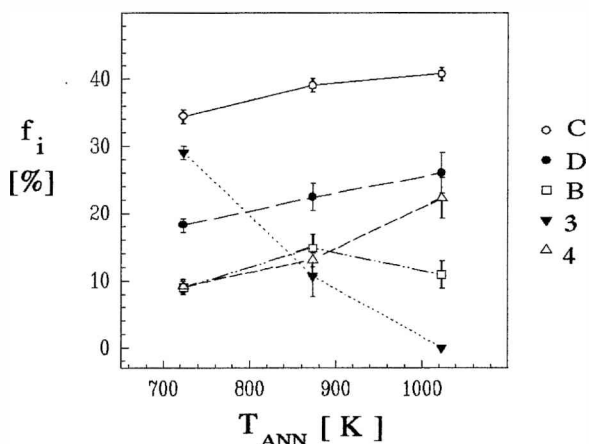


Fig 5.5: Evolución de las diferentes fracciones con la temperatura de annealing para $^{111}\text{In}:\text{Gd}_2\text{O}_3$

raras y su población disminuye con el aumento de la temperatura de recocido (Ver figura 5.5). Por otro lado, la interacción B es similar a la observada en Sm_2O_3 , con una población que aumenta con T_{REC} desde el 7% al 18%. La interacción 4 está caracterizada por una frecuencia cuadrupolar $\omega_4=82.5\text{-}85.7$ MHz, $\eta_4=0.0$ y una distribución del orden de 6%. El cociente $(f_3+f_4+f_C)/f_D$ es del orden de 3.0.

Muestra II: En esta serie de medidas, fueron necesarias 4 interacciones para ajustar los espectros. No se observó la interacción 3. Los parámetros hiperfinos son similares a aquellos indicados en tabla V.I. En cuanto al comportamiento de las fracciones podemos decir que:

a) El cociente $(f_4+f_C)/f_D$ se mantiene entre 3.5(3) y 2.7(3) para todo el rango de temperaturas estudiado.

b) Con el aumento de la temperatura, decrece la fracción f_4 en beneficio de f_C (que pasa del 32% a 250°C al 50% a 585°C), en tanto que f_D se mantiene casi constante entre el 21-23%, desde el último tratamiento de recocido.

c) f_B fluctúa entre el 8 y el 15%, con distribuciones que varían entre el 4 y el 22% (las mayores distribuciones corresponden a las mayores poblaciones).

Muestra 3: En esta serie de medidas, se procedió a la difusión de la actividad como está indicado en el capítulo IV. Luego del tratamiento se procedió a medir sucesivamente a RT, 700, 800 y 900° C. Los resultados pueden resumirse como sigue:

a) Con respecto a los dos experimentos anteriores, se observan solo tres interacciones: C, D y B.

b) La población f_B aumenta con el aumento de temperatura, llegando al 62%. Por otro lado, el cociente f_C/f_D varía alrededor del valor 2.5(5).

Dy₂O₃: Los datos están tomados de Bartos et al (Bart 91). Luego del procedimiento de recocido sobre las muestras implantadas, los autores realizan medidas entre RT y 895 K. Se observan 3 interacciones, cuyas poblaciones satisfacen la relación $f_C+f_3/f_D \approx 3$. La fracción f_3 desaparece por encima de $T_m=350$ K. No se observan interacciones dinámicas.

Sc₂O₃: Entre 295 y 600 K fueron necesarias dos distribuciones adicionales a las interacciones C y D para ajustar los espectros con $\nu_{Q4}=75(5)$ MHz, $\eta_4 \approx 0.8(1)$ $\delta_4=20(5)$ MHz y $\nu_{Q5} \approx 0$ MHz $\delta_5=20(5)$ MHz. Por encima de $T_m=550$ K aparece otra fracción f_3 caracterizada por $\nu_{Q3}=193(5)$ MHz, $\eta_3=0.73(1)$ y $\delta_3=3-13$ MHz. Otra vez, se satisface $f_C+f_3/f_D \approx 3$ por encima de 550 K. Para temperaturas debajo de $T_m=500$ K los espectros muestran la presencia de una interacción dinámica ($\lambda_G=20(10)$ MHz; $\lambda_{2R}=200(100)$ MHz) (Bart 91).

Er₂O₃: Pasquevich et al (Pasq 92) realizaron medidas entre 77 y 773 K. Una tercera interacción fue necesaria para ajustar los espectros. Se trata de una distribución cuya frecuencia aumenta con la temperatura, ($\omega_Q=15.6(1)$ MRad/seg para $T=398$ K a $\omega_Q=21(1)$ MRad/seg a $T=773$ K con $\eta=0$ y $\delta \approx 2$ Mrad/seg). En este caso la relación de fracciones fue $f_C+f_3/f_D \approx 4$.

5.2) RESULTADOS PARA LA SONDA ^{181}Hf :

Describiremos ahora los resultados obtenidos en las medidas realizadas con la sonda ^{181}Hf . En las figuras 5.6.a) y 5.6.b) se muestran los espectros tomados a temperatura ambiente para todo los compuestos estudiados, así como las correspondientes transformadas de Fourier. En la tabla V.VI se presenta un cuadro comparativo de los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes por cuadrados mínimos para dichos espectros para las medidas a temperatura ambiente. Tal como puede observarse, solamente dos interacciones

M_2O_3	i	f^i [%]	ν_Q^i [MHz]	η^i	δ_Q^i [%]	REF.
Sc_2O_3	C	34.2 ₁₅	126.7 ₁₀	1.0	5.7 ₁₀	a ser publicados
	D	66 ₃	161.8 ₄	0.17 ₁	1.2 ₂	
In_2O_3	C	44.3 ₂₆	111.3 ₁₅	0.62 ₃	12 ₁	Verc 93
	D	55.7 ₃₃	143.8 ₂	0.16 ₁	.96 ₃	
Yb_2O_3	C	64 ₂	122.6 ₅	0.47 ₁	1.3 ₃	Pasq 94
	D	36 ₂	209 ₂	0.01 ₄	1.4 ₅	
Er_2O_3	C	79 ₄	115.0 ₄	0.568 ₆	2.6 ₃	a ser publicados
	D	21 ₁	203 ₁	0.0	0.6 ₃	
Y_2O_3	C	64 ₂	116.8 ₃	0.536 ₄	1.6 ₂	Pasq 94
	D	36 ₂	204.9 ₆	0.04 ₄	0.7 ₁	
Dy_2O_3	C	69 ₅	106.9 ₅	0.649 ₇	2.9 ₄	Pasq 94
	D	31 ₅	195.1 ₉	0.0 ₂	0.9 ₄	
Gd_2O_3	C	48 ₇	106.2 ₆	0.76 ₁	2.2 ₄	a ser publicados
	D	26 ₁	198.2 ₇	0.0 ₄	1.3 ₄	
	3	26 ₄	225 ₂	0.0	1.3 ₄	

Tabla V.V: Parámetros correspondientes a las interacciones cuadrupolares eléctricas de ^{181}Ta en óxidos con la estructura bixbita a temperatura ambiente

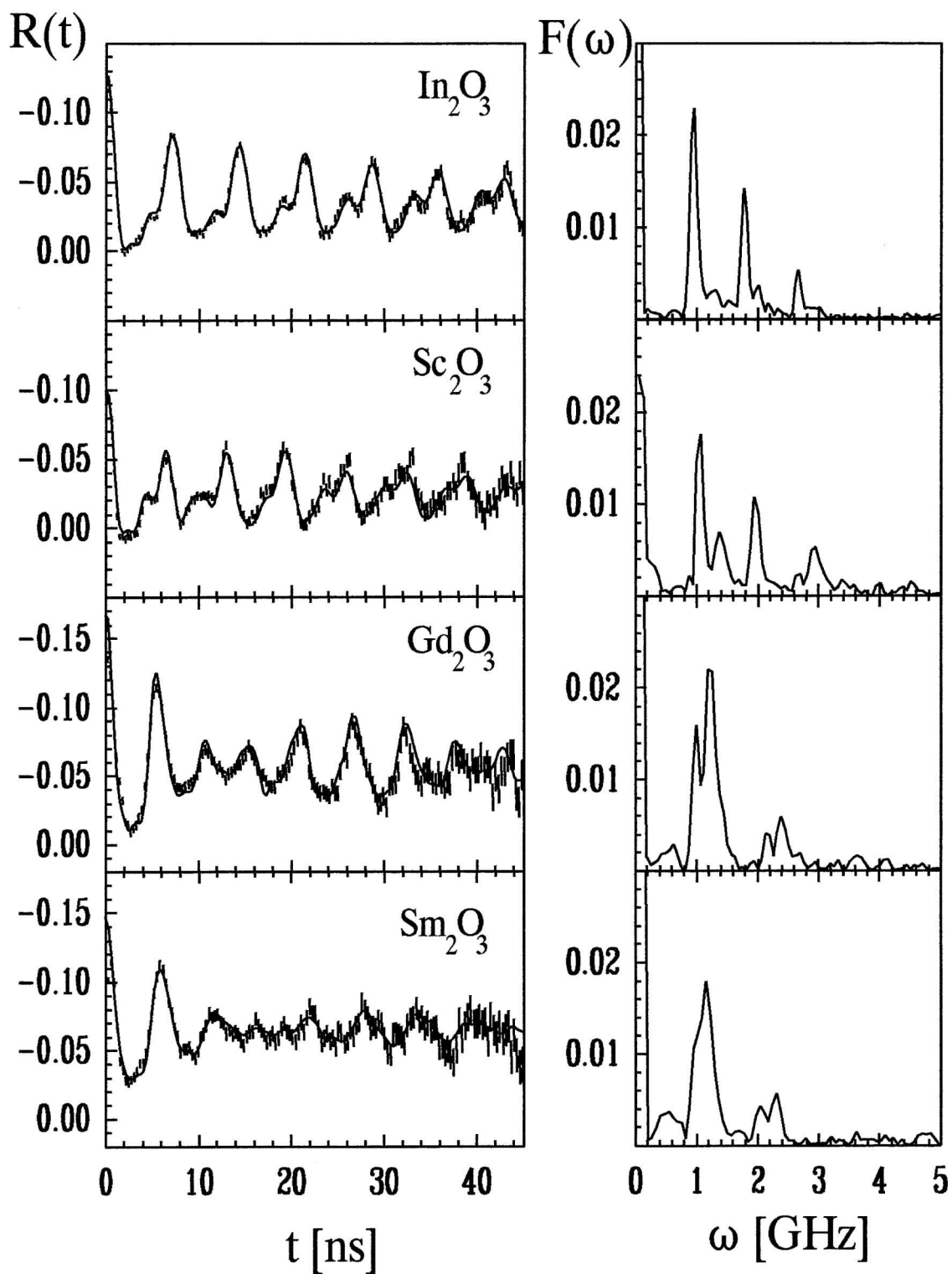


Fig 5.6.a): Espectros PAC para óxidos bixbita a RT, para medidas con ^{181}Hf como sonda hiperfina

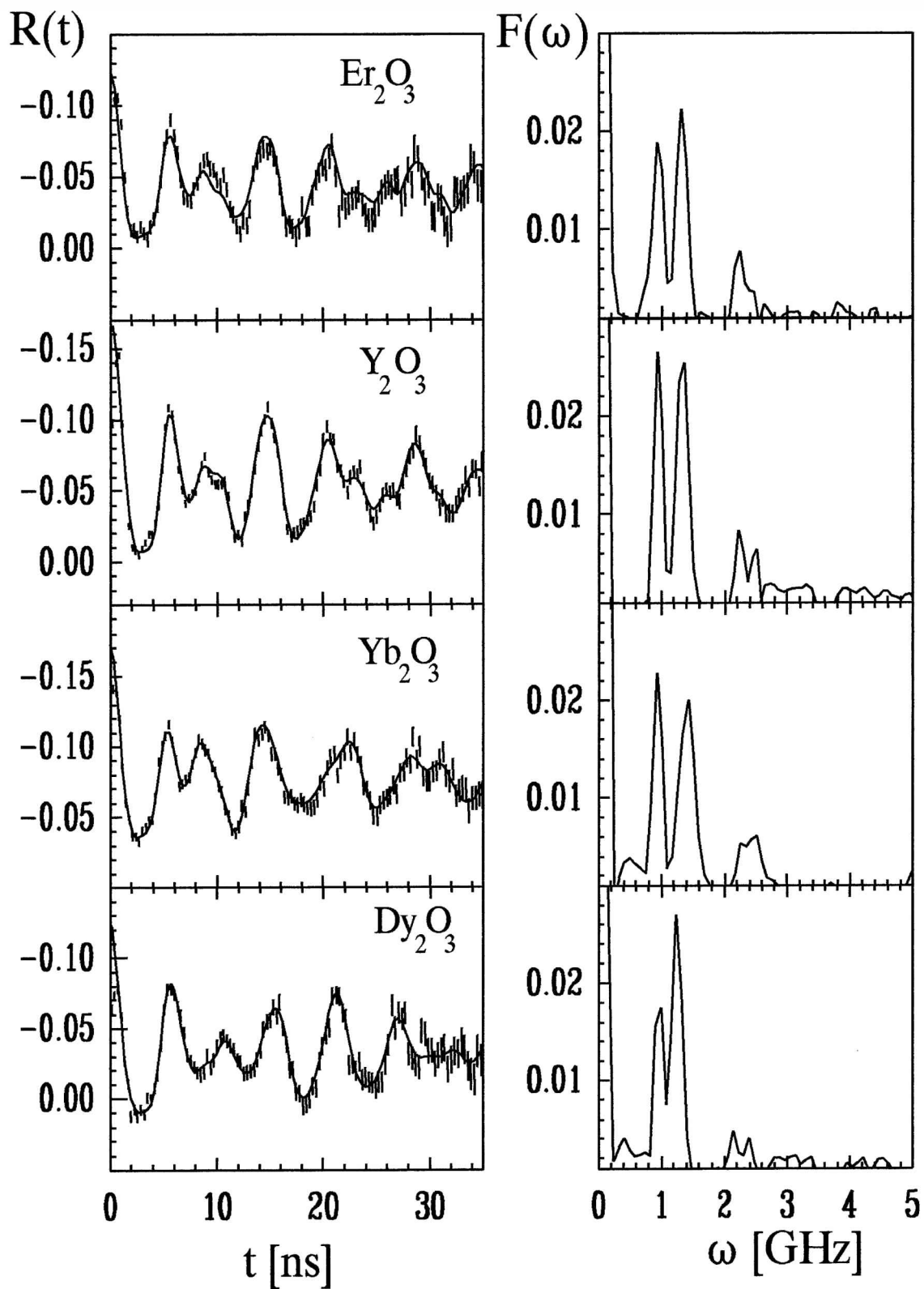


Fig 5.6.b): Espectros PAC para óxidos con la estructura bixbita con ^{181}Hf como sonda hiperfina

fueron necesarias para ajustar los espectros PAC. Estas dos interacciones tienen características similares a aquellas rotuladas C y D en el caso de las muestras medidas con ^{111}In , pero con un comportamiento diferente en lo que hace la evolución térmica de las mismas. Estas características comunes pueden ser resumidas como sigue:

- ✓ Ambas están bien definidas, con valores de δ que, en general, no superan el 5 %
- ✓ En todos los óxidos, la relación entre las frecuencias de interacción cuadrupolar para cada compuesto observada fue $\nu_Q^C < \nu_Q^D$
- ✓ Al igual que en el caso de las medidas con ^{111}In , los parámetros de asimetría correspondientes a ambas interacciones son diferentes: los valores del parámetro de asimetría η_C varían entre 0.6 y 1.0 (salvo un caso donde $\eta = 0.5$) en tanto que aquellos correspondientes a la interacción rotulada D varían en todos los casos entre 0 y 0.2.

Existen tres diferencias significativas respecto a las medidas con In:

a) por un lado, las frecuencias cuadrupolares decrecen con el aumento de T. Esta disminución es en general mayor para la interacción D que para la C. En las figuras 5.7 y 5.8 puede observarse la evolución de las constantes de acoplamiento con T para todos los óxidos medidos.

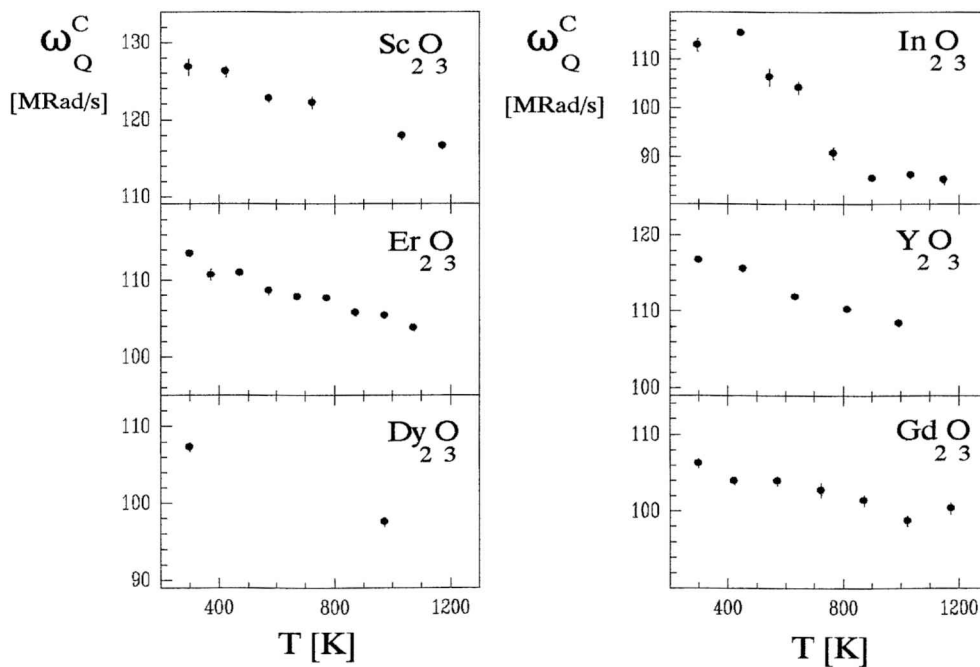


Fig 5.7: Variación de ν_Q^C con la temperatura para los sitios C de la estructura bixbita en las medidas con ^{181}Hf

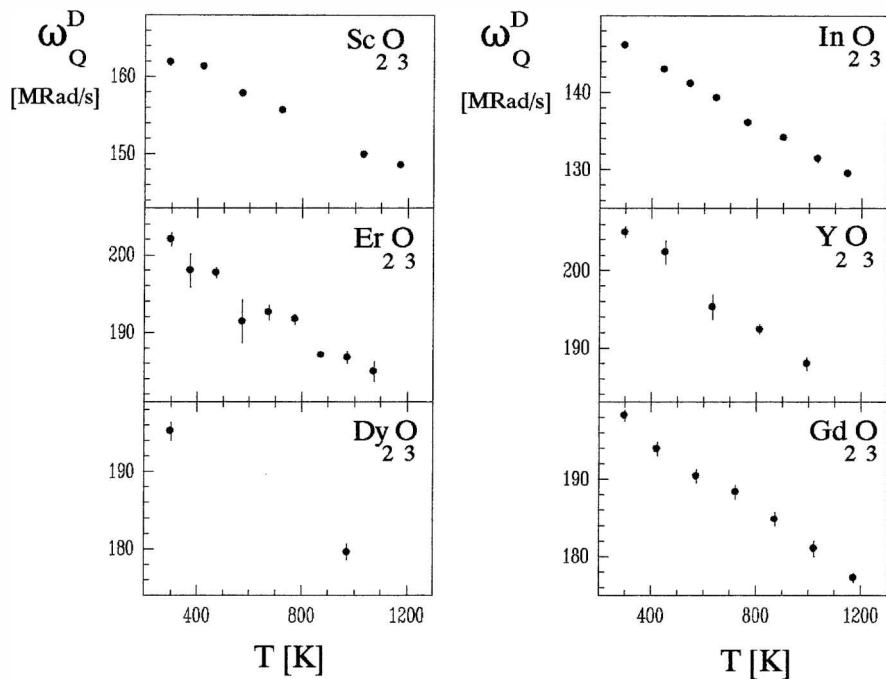


Fig 5.8: Variación de ν_Q con la temperatura para el sitio D en óxidos con la estructura bixbita para las medidas con ^{181}Hf

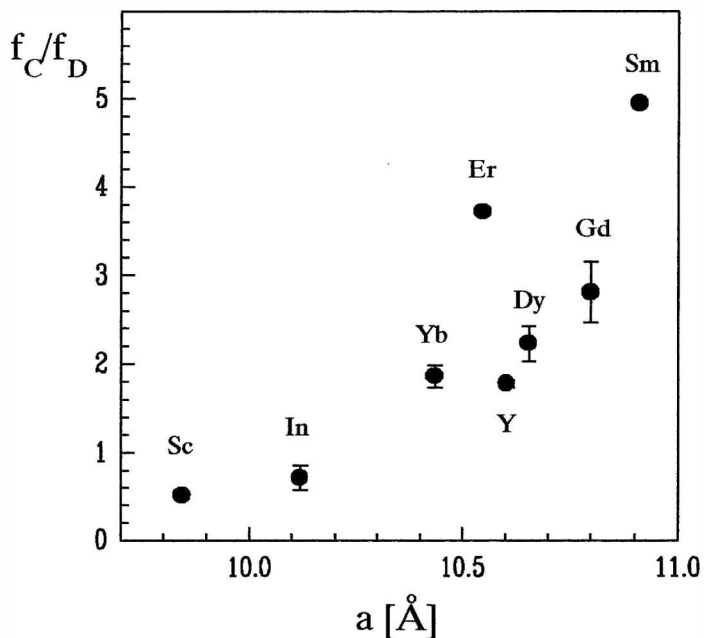


Fig 5.9: Cociente f_C/f_D en función del radio iónico en las medidas con ^{181}Hf

b) El cociente de las fracciones muestra desviaciones del comportamiento de $f_C/f_D \approx 3$ observado para ^{111}In . En general se observa una relación más o menos lineal entre el parámetro de red y el valor del cociente f_C/f_D , aumentando desde 1 para Sc_2O_3 hasta 3 para el caso de Gd_2O_3 . El gráfico del cociente f_C/f_D para el caso de

las medidas tomadas a temperatura ambiente se muestra en la figura 5.9.

c) El parámetro de asimetría correspondiente al sitio más asimétrico muestra, en algunos casos, un comportamiento inverso al observado para las medidas con la sonda ^{111}In , aumentando con T (salvo en el caso del Sc_2O_3). En la figura 5.10 se muestra la evolución de η_C con la temperatura. Las variaciones porcentuales del mismo se indican en la tabla V.VII:

Oxido	Variación [%]	Rango de Temp. [K]
Er_2O_3	+ 12.1	300-1000
Gd_2O_3	+ 11.3	300-1000
Y_2O_3	+ 11.1	300-1000
Dy_2O_3	+ 16.9	300-1000

Tabla V.VII: Variación aproximada de η_C para algunos óxidos de tierras raras con la sonda ^{181}Hf

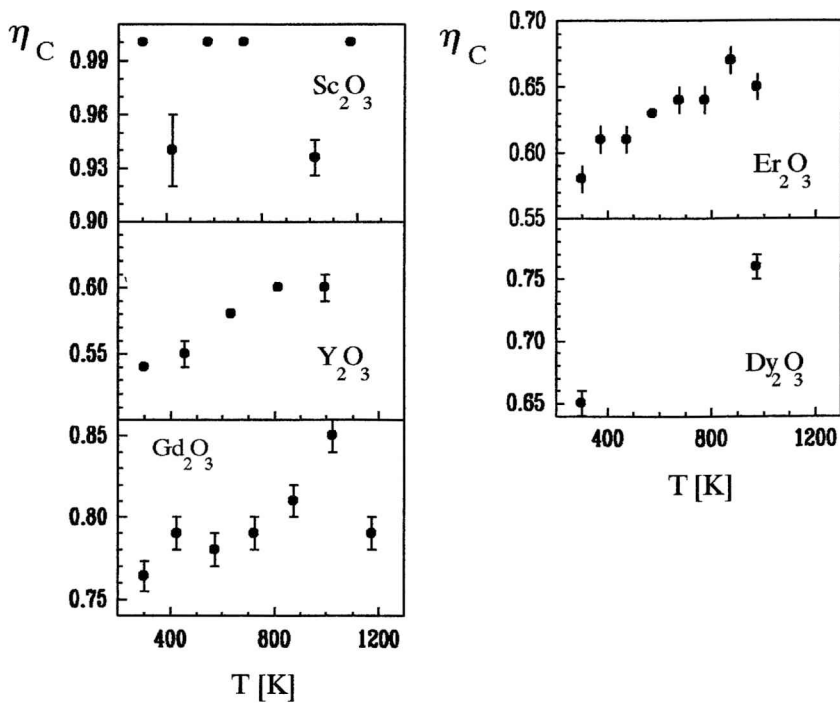


Fig 5.7: Evolución de η_C con la temperatura para las medidas con ^{181}Hf en óxidos con la estructura bixbita.

En cuanto a η_D el comportamiento es similar al observado en las medidas con la sonda ^{111}In , fluctuando alrededor de un valor medio que oscila entre 0 y 0.1 según el caso.

Interacciones Dinámicas: En las medidas PAC realizadas con esta sonda, en ningún caso fueron observadas este tipo de interacciones.

REFERENCIAS:

Bart 92: A.Bartos, K.P.Lieb, A.F.Pasquevich and M.Uhrmacher, *Phys. Lett A* **157** (1991) 153

Bibi 84: A.G.Bibiloni, J.Desimoni, C.P.Massolo, L.Mendoza Zeliz, A.F.Pasquevich, F.H.Sánchez y A.R.López García, *Phys.Rev B* **29** (1984) 1109

Bibi 85: A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, J.Desimoni, L.Mendoza Zeliz, F.H.Sánchez, A.F.Pasquevich, L.damonte y A.R.López García, *Phys.Rev B* **32** (1985) 2393

Lupa 95: D.Lupascu, *Tesis Doctoral*, Universidad de Göttingen, República Federal de Alemania

Pasq 94: A.F.Pasquevich, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, M.Rentería, J.A.Vercesi y K.Freitag, *Phys. Rev.* **49**, 0, (1994) 14331

Shit 92: J.Shitu, D.Wiarda, T.Wenzel, M.Uhrmacher, K.P.Lieb, S.Bedi y A.Bartos, *Phys.Rev B* **46** (1992) 7987

Verc 93: J.A.Vercesi, A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, M.S.Moreno, A.F.Pasquevich y K.Freitag, *Phys. Rev.* **47** (1993) 490

CAPITULO VI Discusión de los resultados

6.1) El cálculo de cargas puntuales:

Tal como se expresó en el capítulo III, si se conociera la densidad de carga $\rho(\vec{r})$ en la posición \vec{r} se podrían calcular las componentes del tensor GCE en el origen de coordenadas usando:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \rho(\vec{r}) \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} d\vec{r} \quad 6.1)$$

donde V representa el volumen total del sólido en consideración. Habitualmente, existen diversos métodos teóricos y experimentales que permiten, utilizando determinadas aproximaciones, obtener expresiones para la densidad de carga, con diferente grado de exactitud.

El modelo más simple que se usa para calcular el tensor GCE en sitios cristalinos de estructuras ordenadas es el llamado modelo de cargas puntuales (MCP). Como su nombre lo indica, en este modelo se representa la distribución de cargas en material en consideración como un arreglo puntual de iones ubicados en los sitios de la red cristalina del compuesto en cuestión. Las posiciones de los iones se obtienen, por ejemplo, a partir de los resultados de experimentos de difracción de rayos X o neutrones. Habitualmente, la carga asignada a los mismos para realizar el cálculo es la valencia nominal. Si bien, obviamente, este modelo es una representación extremadamente simplificada de la distribución de carga en un material, ha sido utilizado frecuentemente en la literatura para predecir (en el caso de compuestos de características iónicas): a) los valores del parámetro de asimetría para cada sitio cristalino b) en algunos casos, el cociente entre los valores de V_{ZZ} correspondientes a diferentes sitios cristalinos. En particular, se lo ha aplicado para estimar el GCE en sitios cristalinos, en primera aproximación, para el caso de óxidos binarios. Para estos compuestos que poseen una composición química genérica $M_X O_Y$ la carga asignada a los oxígenos será $q_O = -2|e|$ y la correspondiente a los iones metálicos $q_M = +4Y/X$. Así la expresión correspondiente a las

componentes del tensor GCE se reduce a:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ion} Z_{ion} |e| \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \quad (6.2)$$

donde Z_{ion} es la valencia nominal asociada con cada ion. La sumatoria en la ecuación 6.2 se realiza sobre las sitios de la red cristalina.

El método que hemos usado en este trabajo para realizar la sumatoria indicada en la ecuación (6.2) es el de la suma directa sobre las posiciones de la red cristalina, que converge rápidamente dada la dependencia $1/r^3$. Para realizar el cálculo se consideran las contribuciones de las cargas situadas dentro de una esfera con centro en el origen. El radio de la misma se elige teniendo en cuenta que la diferencia entre los resultados obtenidos en el cálculo para cargas fuera de esta esfera no sea mayor que los valores típicos de los errores experimentales. Considerando que los errores experimentales en los valores de V_{ZZ} y η están en el orden del 1%, los valores típicos del radio de corte rondan los 100 Å en el caso de los óxidos considerados en esta tesis.

Tal como quedó expresado en el capítulo 2, los óxidos de tierras raras y en general los óxidos con la estructura bixbita son compuestos esencialmente iónicos. Todavía puede ser enunciado un argumento más, además de los allí presentados, en favor de esta hipótesis. Si se calcula el grado de ionicidad de estos compuesto teniendo en cuenta las diferencias de electronegatividades entre catión y anión, el mismo resulta todavía mayor que el correspondiente a compuestos tales como el MgO o el NiO. Stoneham et al (Ston 81a, Ston 81 b) han calculado la estructura de defectos, curvas de dispersión y energía de formación de estos dos últimos óxidos (Ston 81) basados en modelos totalmente iónicos, obteniendo valores en muy buen acuerdo con los resultados experimentales.

Resulta entonces procedente comparar los resultados experimentales, en una primera aproximación, con las predicciones del modelo de cargas puntuales. En la tabla VI.I se presentan los resultados del cálculo de cargas puntuales para V_{ZZ} y η , para ambos sitios cristalinos, tomando para el parámetro de red de los sesquióxidos los valores correspondientes a temperatura ambiente.

6.2) Identificación de las interacciones observadas

6.2.1) Las interacciones C y D: Los resultados descritos en el capítulo V muestran que tanto en las medidas con $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ como en los experimentos con $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$, la mayor parte de las sondas hiperfinas (entre un 60 y un 100% según el caso) experimentan dos interacciones bien definidas que fueron rotuladas oportunamente C y D. Estas interacciones

Oxido	V_{ZZ}^C [$10^{+20}\text{V}/\text{m}^2$]	η_C	V_{ZZ}^D [$10^{+20}\text{V}/\text{m}^2$]	η_D
Sc_2O_3	-1.2639	0.948	2.3404	0.00
In_2O_3	-1.6115	0.827	2.4970	0.00
Y_2O_3	-1.1471	0.611	2.4464	0.00
In_2O_3	-1.6115	0.827	2.4970	0.00
Sm_2O_3	-1.1540	0.630	2.3626	0.00
Eu_2O_3	-1.1666	0.633	2.3918	0.00
Gd_2O_3	-1.1454	0.660	2.3460	0.00
Dy_2O_3	-1.5642	0.642	3.7894	0.00
Ho_2O_3	2.0069	0.809	3.0156	0.00
Er_2O_3	-0.9256	0.570	2.4593	0.00
Yb_2O_3	-1.2180	0.718	2.5330	0.00

Tabla VI.I: Resultado del cálculo de cargas puntuales para V_{ZZ} y η en los dos sitios cristalinos de catión para óxidos con la estructura bixbita

corresponden a sondas ubicadas en sitios sustitucionales de catión de la estructura bixbita rotuladas con el mismo nombre (cf Cap.II). Los fundamentos que permiten esta asignación son los siguientes:

a) En el caso de las medidas con In, recordemos que el In_2O_3 es uno de los óxidos que posee la estructura tipo bixbita. La coordinación local que exhiben los dos sitios cristalinos de la misma se presenta entonces como una coordinación "natural" para el In. Teniendo en cuenta que el In posee igual valencia y menor o igual radio iónico que todos los cationes de los óxidos considerados en esta tesis, es lógico suponer que esta sonda hiperfina ocupará sitios sustitucionales de catión en la estructura cristalina.

b) Para todos los casos, ambas interacciones están bien definidas, con valores de las

distribuciones correspondientes que en líneas generales no superan el 3%. Esta situación es propia de sondas ubicadas en sitios sustitucionales en la estructura cristalina.

c) La simetría local de los sitios cristalinos permite esperar parámetros de asimetría diferentes para sondas ubicadas en los sitios sustitucionales de catión de la estructura bixbita, correspondiendo un valor de η grande para el sitio C (correspondiente a una simetría puntual C_2) y pequeño para el sitio D (correspondiente a una simetría puntual D_{3d}). Estos resultados están en acuerdo con cálculos utilizando el modelo de cargas puntuales. Merece destacarse que, en general, el acuerdo cuantitativo entre los valores calculados y experimentales es bastante bueno. En la figura 6.1 se muestra los valores del parámetro de asimetría correspondiente a los valores experimentales a temperatura ambiente y los resultados del cálculo de cargas puntuales con los parámetros de red a dicha temperatura.

d) Si la distribución de las sondas hiperfinas respetase estrictamente la relación entre la cantidad de sitios C y D, se debería observar una relación de fracciones $f_C/f_D \approx 3$. Experimentalmente se observa (salvo para algunos óxidos medidos con ^{181}Hf , lo cual será discutido en particular más adelante) que $f_C > f_D$. Las desviaciones del cociente $f_C^{\text{exp}}/f_D^{\text{exp}}$ del valor teórico pueden explicarse teniendo en cuenta la posibilidad de defectos asociados a la presencia de la impureza en el sitio C (ver "Otras interacciones")

e) Aún en el caso de compuestos iónicos se sabe que las predicciones del modelo de cargas puntuales no concuerdan con los valores experimentales del GCE. Sin embargo, es razonable esperar que la relación de los valores de frecuencias

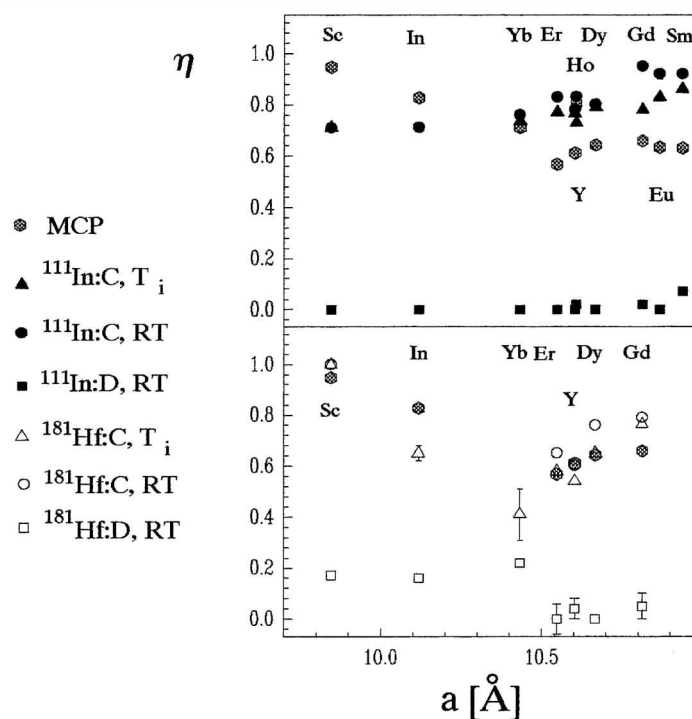


Figura 6.1: Valores experimentales y calculados por cargas puntuales de los parámetros de asimetría para ambos sitios de catión en los óxidos bixbita. En todos los casos, T_i indica las máximas temperaturas de medida para cada óxido, ya indicadas en tabla V.I

obtenidos con el MCP concuerde aproximadamente con la obtenida a partir de los datos experimentales. Se observa que en todos los casos $\omega_{QC}^{Exp} < \omega_{QD}^{Exp}$ en acuerdo con los resultados obtenidos utilizando el modelo de cargas puntuales (cf tabla VI.I y Fig 6.2).

En el caso de las medidas con ^{181}Hf , si bien el argumento a) no es aplicable completamente en lo que hace a la valencia de la sonda utilizada, el hecho de que los resultados experimentales (salvo, como quedo dicho, el cociente de fracciones) coinciden en sus aspectos generales con los de las medidas con ^{111}In y la validez del argumento del radio iónico de la sonda permiten también en este caso asignar las dos interacciones observadas C y D, a las interacciones hiperfinas experimentadas por sondas ubicadas en los dos sitios de catión de la estructura cristalina.

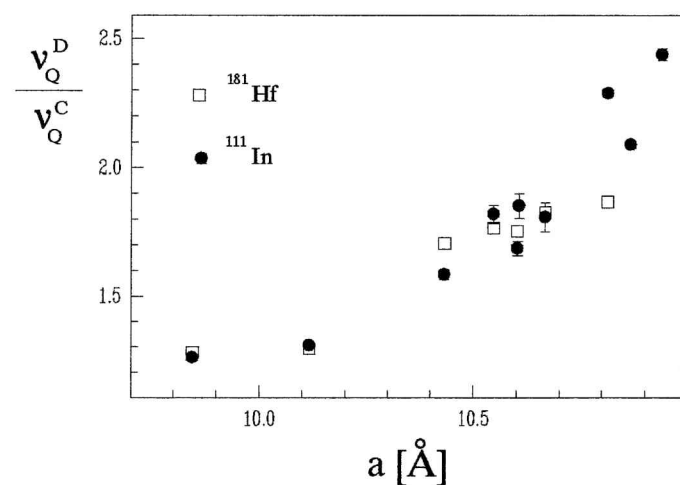


Fig 6.2: Cociente de las frecuencias cuadrupolares de los dos sitios cristalinos de la estructura bixbita para las medidas con ambas sondas

En la figura 6.2 se presenta el resultado del cociente de las frecuencias cuadrupolares para ambos sitios cristalinos para todos los óxidos medidos y ambas sondas, para los valores correspondientes a temperatura ambiente. Tal como se observa en el gráfico, el valor de dicho cocientes es independiente de la sonda utilizada. Esto concuerda con la suposición de que la sonda hiperfina

es de alguna manera una "espectadora" en la red huésped. Hasta nuestro conocimiento, no existe otro estudio en la literatura que presente tal comparación para un sistema tan extenso de compuestos como el estudiado en esta tesis.

6.2.2) Las componentes minoritarias

Tal como se describió detalladamente en el capítulo V de esta tesis, además de las

interacciones rotulada C y D, se observaron interacciones adicionales en las medidas con ^{111}In :

a) la interacción B: Esta interacción se observó solamente en los Sm_2O_3 y Gd_2O_3 . Estos óxidos sufren una transformación a la fase B, a temperaturas entre los 500 y 900°C según las condiciones experimentales (atmósferas en la cual se encuentra la muestra, presencia de diversas impurezas, condiciones de preparación, etc) (Rude 70, Glus 65). Los datos de la literatura son bastante dispersos y en general no hay un acuerdo acerca de cuales son las condiciones precisas de transformación. Existen además algunos autores que aseveran que la única fase realmente estable para Sm_2O_3 , Eu_2O_3 y Gd_2O_3 es la fase B (Schn 60, Roth 60, Wars 61).

Análisis de difracción de rayos X de los polvos utilizados para preparar las muestras, previos a las medidas, mostraron la presencia de pequeñas cantidades de las fases B de dichos óxidos (de un 10 a un 15%, aproximadamente).

Con el objeto de identificar si la interacción B estaba relacionada con la presencia de la fase homónima, se procedió a obtener la fase B- Sm_2O_3 realizando sobre las muestras originales un tratamiento de 1050°C durante 20 hs. El análisis de rayos X realizado sobre el

producto obtenido mostró la transformación completa del material a la fase B. Las muestras así obtenidas fueron implantadas con ^{111}In . El resultado de la medida a temperatura ambiente (después del tratamiento de recocido para eliminar el daño por radiación.) se muestra en la figura 6.3. Tal como se observa, existe una única interacción casi monocromática. En la

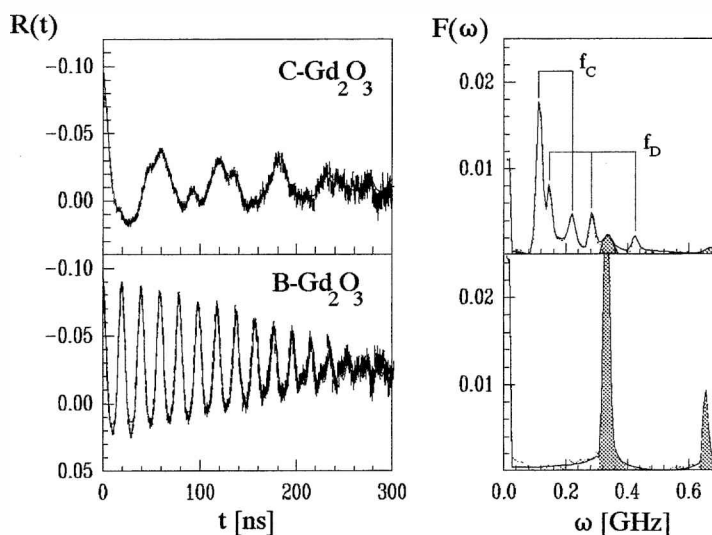


Fig. 6.3: comparación de las funciones de perturbación $R(t)$ y su transformada de Fourier para $^{111}\text{In}:\text{Sm}_2\text{O}_3$ (fase C, arriba) con aquellos correspondientes a $^{111}\text{In}:\text{Sm}_2\text{O}_3$ (fase B, abajo)

transformada de Fourier de los espectros PAC puede observarse claramente que el pico correspondiente a ω_{1B} en la parte superior de la figura se corresponde exactamente con el pico correspondiente a la primera frecuencia de transición para las medidas $^{111}\text{In}:\text{Sm}_2\text{O}_3$.

Oxido	T_{MED} [K]	ν_Q [MHz]	η	δ_Q [%]
B- Sm_2O_3	300	207.8	0.98	1.4
	773	194	0.94	0.18
C- Sm_2O_3	300	209 ₁	1	0.9 ₂
	773	195.8 ₅	0.99	5 ₁

Tabla VI.II: Parámetros hiperfinos correspondientes a la interacción B en $^{111}\text{Cd}:\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ y $^{111}\text{Cd}:\text{C-Sm}_2\text{O}_3$

Tal como se observa en la tabla VI.II, los parámetros hiperfinos correspondientes a ambas interacciones son coincidentes. Además, la fracción de sondas que experimentan la interacción B en las medidas realizadas oscila entre un 10 y un 15%, en acuerdo con la cantidad de B- Sm_2O_3 identificada por espectroscopía de Rayos X en las muestras estudiadas.

Por todas las razones expuestas, asignamos la interacción f_B a sondas ubicadas en regiones del material con la fase B.

b) Las interacciones 3 y 4: Vamos a discutir ahora una posible interpretación del origen de las fracciones adicionales observadas en las medidas con $^{111}\text{Cd}^{+2}$, que hemos rotulado 3 y 4 respectivamente. Las mismas tienen ciertas características en común que fueron descritas con cierto detalle en el capítulo anterior:

- i) En primer lugar, se trata de distribuciones lo que está indicando que la sonda se encuentra en regiones desordenadas de la estructura cristalina.
- ii) En segundo lugar, considerando cada una de ellas en particular, tanto V_{ZZ} como η tienen valores similares para todos los óxidos estudiados.
- iii) En el caso de los óxidos donde fueron observadas interacciones dinámicas, estas fracciones adicionales no fueron observadas cuando aquellas se hicieron presentes.

Desde el punto de vista de la evolución de las mismas con la temperatura tal cual fue

indicado en la sección anterior, existen ciertos casos donde puede observarse que a cierta temperatura, V_{ZZ} y η experimentan una transición a otros valores. En la tabla VI.III se indican las temperaturas de transición y parámetros hiperfinos correspondientes para aquellos sesquióxidos donde fue observado este fenómeno.

Compuesto	T [K]	P [mbar]	ν [MHz]	η	δ [%]
Gd ₂ O ₃	300-523	aire	87 ₃	0	6 ₂
	598-858	"	118 ₇	0.76 ₅	11 ₅
Sm ₂ O ₃	300-448	2.7 10 ⁻²	151 ₃	0.69 ₉	16 ₇
	448-863	"	130 ₆	0.62 ₅	23 ₆
	300-598	aire	182 ₄	0.44 ₄	12 ₅
	678-863	"	168 ₁	0.35 ₃	15 ₄
Er ₂ O ₃	300-478	"	97 ₄	0	5 ₄
	563-773	"	113 ₃	0	12 ₃
Eu ₂ O ₃	77-373	"	126 ₅	0	5 ₄
	523	"	99 ₄	0	12 ₃

Tabla VI.III: Valores que toman algunas componentes minoritarias 3 y 4 para óxidos con la estructura bixbita en las medidas con ¹¹¹Cd en los rangos de temperatura indicado

No existe en la literatura mucha información acerca de la posible estructura de defectos de estos óxidos, aunque la mayoría de los reporte en la literatura apuntan a una posible presencia de vacancias de oxígeno en la red cristalina (ver Capítulo III).

Existen varias razones para atribuir las distribuciones observadas a la presencia de complejos de vacancias de oxígeno distribuidas aleatoriamente en posiciones cercanas a sondas hiperfinas en ciertas regiones del material:

i) Según L.Eyring (Eyri 70) existen diferencias en cuanto a la movilidad de los iones consituyentes de la red cristalina: la subestructura de átomos de metal es rígida y se requieren temperaturas del orden de 1200-1400°C antes de que ocurra un apreciable movimiento de átomos metálicos. En contraste, el movimiento de átomos de oxígeno comienza a los 300°C en los sesquióxidos de tierras raras. De la misma manera, existen varias referencias en la literatura acerca de la existencia de conductividad por iones de oxígeno (Eyri 70)

ii) Tal como se mencionó, estas interacciones adicionales se observaron fundamentalmente en el caso de muestras implantadas. La introducción de la actividad por implantación, como es sabido, produce fuertes distorsiones en la red cristalina. Dado que los tratamientos de recocido (en el caso de muestras de Sm_2O_3 , Gd_2O_3 y Ho_2O_3 implantados con $^{111}\text{Cd}^{+2}$) fueron realizados en condiciones de vacío y temperaturas no demasiado elevadas, es razonable suponer que en ciertas regiones del material subsisten estructuras no ordenadas de vacancias de oxígeno en las cercanías de sondas.

iii) En el mismo sentido, Bergwall and Nigavekar (Berg 69) indican que la evaporación de óxidos de tierras raras en alto vacío puede dar lugar a muestras que consisten de una mezcla de óxidos estequiométricos y no-estequiométricos, que atribuyen a la liberación de oxígeno de la red de aniones, formando así vacancias que afectan grandemente las propiedades del material. Los autores identifican estas vacancias por la presencia de niveles de energía localizados en la banda prohibida en los espectros de emisión de Rayos X. La presencia de diferentes ordenamientos de la estructura de vacancias puede dar lugar a distribuciones de frecuencias.

Existe una cierta correlación entre la temperatura y atmósfera del tratamiento de recocido y los valores de f_3 y f_4 . En particular, los mayores valores para dichas poblaciones se observaron para el caso de las muestras implantadas de Gd_2O_3 y Sm_2O_3 , donde las condiciones de recocido de las mismas fueron $T_{\text{REC}}=1023$ K y $p_{\text{REC}}=2 \times 10^{-5}$ mbar. La combinación de una temperatura de recocido no demasiado elevada (en comparación con otros casos) y el vacío durante el tratamiento pueden haber ocasionado una no muy eficiente recuperación del daño por radiación, favoreciendo la permanencia de diversas asociaciones de vacancias en las muestras implantadas.

Por otro lado, el hecho de un cambio en los valores de V_{ZZ} y η a una cierta temperatura T_{M} , parecería estar indicando la ocurrencia de una redistribución de la estructura de defectos mencionada a una determinada temperatura de transición. En cualquier caso, es obvio que se requieren experimentos adicionales para identificar claramente el origen de estas componentes menores observadas.

6.3) Dependencia del Gradiente de Campo Eléctrico con la Temperatura:

Intentaremos explicar en esta sección los fundamentos de un modelo elemental para explicar los resultados obtenidos para la dependencia del GCE con la temperatura para las dos sondas utilizadas. Resumamos entonces los resultados obtenidos descriptos detalladamente en el capítulo V. En el caso de los óxidos cuyos cationes poseen electrones 4f, la evolución térmica de las frecuencias de interacción cuadrupolar correspondientes a las dos sondas usadas son opuestas. En el caso del ^{111}In , en ambos sitios se observó una dependencia creciente del V_{ZZ} con T, siendo el incremento más importante para las sondas ubicadas en el sitio C que para aquellas ubicadas en el sitio D. En el caso del ^{181}Ta , la dependencia de la frecuencia cuadrupolar con la temperatura para ambos sitios es la opuesta a la observada para $^{111}\text{Cd}^{+2}$ y en este caso la magnitud del cambio en V_{ZZ} es aproximadamente de la misma magnitud para ambos sitios cristalinos. Asimismo, tal como se expresó en la sección de resultados experimentales, el parámetro de asimetría correspondiente al sitio C decrece con T para las medidas realizadas con ^{111}Cd y muestra el comportamiento opuesto para los experimentos realizados con ^{181}Ta . Por otro lado, para el caso de las medidas con ^{111}Cd , los parámetros hiperfinos de los compuestos que no poseen electrones f se mantienen esencialmente constantes con T en el rango de temperaturas investigado. En estos compuestos, además, dentro de un cierto rango de temperaturas, han sido observadas interacciones dinámicas.

La dilatación térmica de red, si es isótropa, producirá una disminución de las componentes del GCE. La importancia de la misma se puede estimar usando el modelo de cargas puntuales. En la tabla VI.IV se presentan los resultados de dicho cálculo teniendo en cuenta los valores del parámetro de red (Stec 60) entre temperatura ambiente y la máxima temperatura de medida. Tal como puede observarse, la disminución de V_{ZZ} para ambos sitios varía entre el 1,5 y 2,5 % según el óxido. En cuanto a los parámetros de asimetría, las variaciones de η_C son aún menores y η_D se mantiene constante e igual a 0 para todo el rango de temperaturas considerado (en cualquier caso).

Compuesto	a (RT) [Å]	T_{Med}^{MAX} [K]	a (T_{Med}^{MAX}) [Å]	$\Delta V_{ZZ}^{MCP}(C)$ [%]	$\Delta V_{ZZ}^{MCP}(D)$ [%]	$\Delta \eta^{MCP}(C)$ [%]
Sc ₂ O ₃	9.8440	1173	9.91696	-2.11	-2.20	-0.27
Yb ₂ O ₃	10.4325	1203	10.5108	-2.02	-2.12	-2.23
Er ₂ O ₃	10.5465	1073	10.6089	-2.02	-1.80	+0.23
Y ₂ O ₃	10.6032	993	10.6633	-1.46	-1.58	-0.18
Ho ₂ O ₃	10.6080	1273	10.6943	-2.43	-2.29	+0.40
Dy ₂ O ₃	10.6542	973	10.7124	-1.69	-1.63	-0.57
Gd ₂ O ₃	10.7992	1173	10.8774	-2.35	-2.25	-0.40
Eu ₂ O ₃	10.8261	1273	10.9094	-2.27	-2.25	-0.68
Sm ₂ O ₃	10.9109	863	10.9646	-1.58	-1.41	+0.81

Tabla VI.IV: Variación porcentual en el rango de temperaturas estudiado de los parámetros hiperfinos debido a la dilatación térmica de la red cristalina calculados usando el modelo de cargas puntuales

Respecto a la contribución de las vibraciones de red, esta es, en primera aproximación similar para ambas sondas, despreciando la diferencia en los modos locales debido a la presencia de impurezas en la red cristalina. Habitualmente, en la aproximación armónica el efecto de tal contribución es disminuir el valor del GCE con T. Un modelo alternativo es el de Lucken (Luck 80), que prevé una contribución positiva de términos anarmónicos.

La situación que resulta claramente diferente en ambos casos, proviene de la característica de las sondas usadas, como niveles de impureza en la banda de valencia de los compuestos estudiados. El ¹¹¹Cd⁺² es una impureza aceptora simple y el ¹⁸¹Ta⁺⁵ una impureza donora doble. Si se comparan la distribución de carga respecto de la red sin impurezas en los sitios de catión, en el primer caso habrá un defecto de carga con carga $q_{DEF} = +e$ (un hueco) y en el segundo un exceso de carga $q_{DEF} = -2e$ localizados en el sitio de impureza. La variación de la temperatura podría dar lugar a dos fenómenos que podrían provocar una redistribución de esta carga originada en la presencia de la impureza y en consecuencia, un cambio del GCE. Como primera alternativa, podría pensarse en una redistribución de la misma hacia átomos cercanos a la posición del átomo sonda. Cabría

preguntarse aquí, teniendo en cuenta los resultados obtenidos con ^{111}Cd si los electrones 4f juegan algún papel en estos posibles procesos de redistribución de carga. En segundo lugar, si los niveles de impureza correspondientes a las sondas hiperfinas se encuentran suficientemente cerca de los bordes de banda (de conducción en el caso del $^{181}\text{Ta}^{+5}$, de valencia en el caso del $^{111}\text{Cd}^{+2}$) el aumento de temperatura podría dar lugar a la ionización de los mismos. En este caso, la evolución del GCE con la temperatura vendrá dada por un promedio estadístico de los valores de GCE correspondientes a la impureza ionizada y neutra, usando como factores de peso las funciones de Fermi correspondientes.

Una segunda característica a tener en cuenta, es que el aumento más importante del GCE con T se produce para el caso del ^{111}In en el sitio C, que de acuerdo a la simetría puntual de dicho sitio y a los valores observados del parámetro de asimetría, presenta la distribución más asimétrica de carga de los dos sitios sustitucionales de catión en la estructura cristalina. Una distribución de carga esférica no produce GCE. Si la distribución de carga asociada con el electrón promovido al nivel aceptor en el sitio D tiene cierta simetría esférica, su contribución al GCE será pequeña y ciertamente, menos importante que para una distribución asimétrica de la misma. En el caso de las medidas con la sonda ^{181}Ta , la variación es más importante para el sitio D que para el C.

Existen ciertos modelos que intentan explicar la dependencia con la Temperatura del GCE en semiconductores teniendo en cuenta la repoblación térmica de los dos estados de carga diferentes asociados con la sonda hiperfina. La existencia de dos configuraciones de carga diferentes para la impureza puede dar lugar a resultados experimentales diferentes. Si durante la vida media del estado intermedio de la sonda CAP, las impurezas se encuentran en uno u otro estado de carga, entonces en los espectros experimentales debería observarse la presencia de dos interacciones diferentes. Esto es lo que uno podría denominar *limite estatico*. El aumento de la temperatura, podría entonces dar lugar al incremento de la fracción de sondas que experimentan una interacción en detrimento de la otra. Esta situación ha sido observada por Pasquevich et al (Pasq 93) en el caso de $^{111}\text{Cd}:\text{Ga}_2\text{O}_3$. Si la carga de las impurezas cambia durante la vida media del estado intermedio, se puede tener la situación de GCE dependiente del tiempo: frecuencia de cambio del orden de la vida media. O, si la frecuencia de cambio es muy alta, de manera que la impureza cambia muchísimas veces de

carga durante la vida media, entonces se observa el promedio de las configuraciones (interacción estática). Esto es lo que se conoce como "motional narrowing".

Una cuestión que también se destaca entre los resultados experimentales en el caso de las medidas con la sonda ^{111}In , es que las medidas realizadas en los óxidos que no poseen electrones f, la dependencia de el GCE con la temperatura fue mucho menor o incluso nula. Al contrario, las medidas realizadas con ^{111}In en óxidos de tierras raras presentaron la dependencia ya señalada. Respecto a las interacciones dinámicas, la situación fue la inversa: fueron observadas en el primer conjunto y no en el segundo. Esta situación podría indicar la posibilidad de que dichos electrones estén jugando algún papel importante en ambos fenómenos.

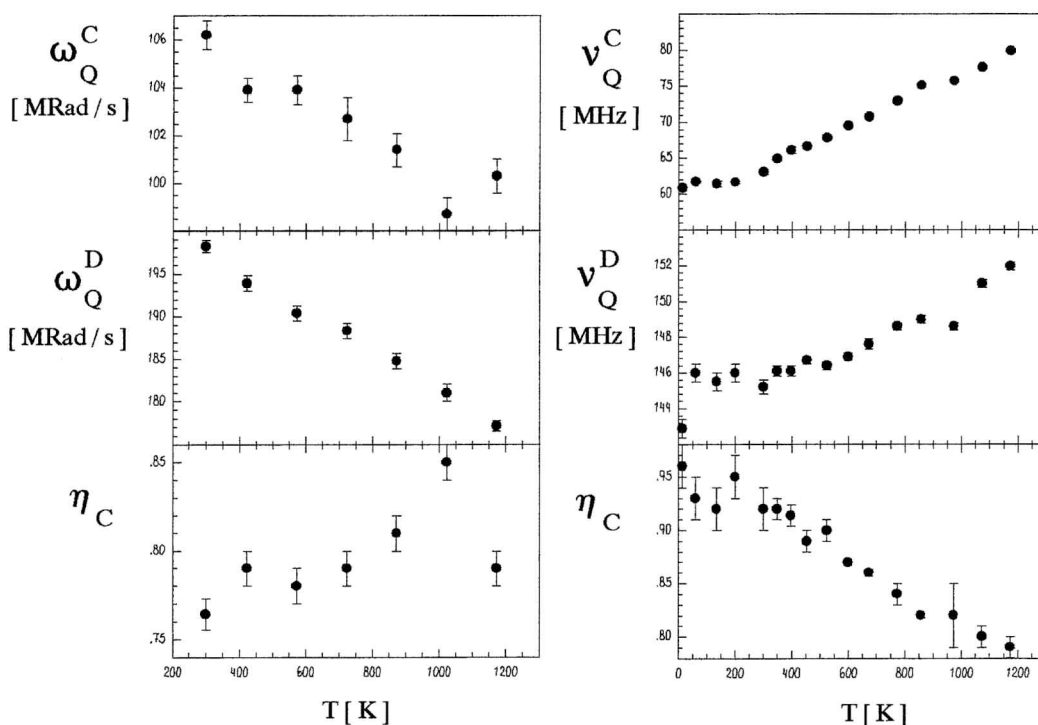


Fig. 6.4: Variación de los parámetros hiperfinos para el Gd_2O_3 . Izquierda: ^{111}Cd ; derecha ^{181}Hf

Intentaremos por lo tanto desarrollar un modelo muy simple que tenga en cuenta lo señalado más arriba para poder explicar los resultados obtenidos. Elegiremos para comparar el caso del Gd_2O_3 , ya que es uno de los óxidos que mejor tipifica el comportamiento general que describimos más arriba para los óxidos con electrones f. Los resultados experimentales muestran aproximadamente los siguientes resultados. Para el caso de las medidas con ^{111}In ,

v_C y v_D aumentan entre 14 y 1173 K, 30 y 5 % respectivamente, en tanto que η_C disminuye un 15 % para el mismo rango de temperatura. Para el caso de las medidas con ^{181}Hf v_C y v_D disminuyen entre 300 y 1173 K un 7 y 9% aproximadamente en cada caso, en tanto que η_C aumenta un 11% en el mismo rango de temperaturas. En la figura 6.4 se presenta la evolución con la temperatura de los parámetros hiperfinos obtenidos para el caso de este óxido usando ambas sondas.

MODELO ORIGINAL:

En esta sección intentaremos explicar la evolución del tensor GCE con la temperatura en el marco de un modelo muy simple que tiene en cuenta que las sondas hiperfinas forman niveles de impureza en la estructura de bandas del material. A partir de esta idea, analizaremos diferentes procesos probables de redistribución de la carga extra debido a la presencia de la impureza, utilizando el modelo de cargas puntuales para estimar los resultados. Como hemos dicho, la impureza $^{111}\text{Cd}^{+2}$ en sitios sustitucionales de catión de la estructura bixbita forma un nivel acceptor en el esquema de bandas del material. A $T=0$ K, la presencia del hueco generará una carga adicional de valor $q_{\text{EXT}}(T=0) = +e$. En el caso de que la impureza es $^{181}\text{Ta}^{+5}$, tendremos un nivel donador doble y $q_{\text{EXT}}(T)$ será $-2e$ a $T=0$ K. Queda ahora por proponer cual será la distribución de esta carga adicional en cada caso. El análisis de la distribución de aniones y cationes en la estructura cristalina de los óxidos bixbita muestra que los dos tipos diferentes de sitios de catión se encuentran coordinados sucesivamente por *esferas de coordinación de oxígenos y cationes*. A $T=0$ K, parece lógico suponer como hipótesis de partida que la carga adicional q_{EXT} se encuentre localizada en el entorno inmediato de la impureza. En esta aproximación, representaremos la carga adicional debido a la presencia de la impureza como un conjunto de cargas puntuales q_K ubicadas en la posición de los iones vecinos a la sonda, de tal manera que la suma de todas ellas satisfaga la relación $\sum_K q_K = q_{\text{EXT}}$. En el caso del Cd^{+2} , esto significa que cargas puntuales de valor $q_{\text{EXT}} = +1/6$ serán colocadas en la posición de los 6 átomos de oxígenos primeros vecinos a la posición de la impureza. En el caso del $^{181}\text{Ta}^{+5}$, teniendo en cuenta que los orbitales 2p

de los átomos de oxígeno están llenos, esta carga negativa adicional no puede ubicarse sobre los oxígenos, y por lo tanto será dividida equivalentemente en la primera esfera de coordinación de cationes, y en consiguiente, se considerarán cargas puntuales de valor $q_{EXT} = -1/3$ ubicadas en la posición de los átomos de la esfera de cationes primeros vecinos a la posición de la impureza. En la figura 6.5 se presenta un esquema de la distribución de esta carga adicional.

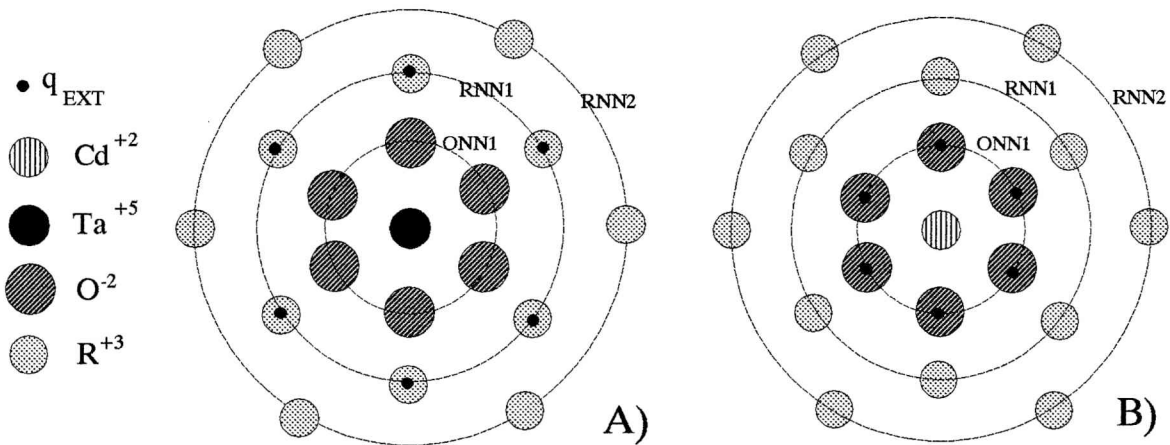


Figura 6.5: Representación esquemática de la redistribución de la carga extra q_{EXT} debido a la presencia de la sonda en la red cristalina. A) Sonda Ta^{+5} ; B) Sonda Cd^{+2}

A medida que la temperatura aumenta, la energía térmica suministrada a esta carga adicional dará lugar a un proceso de redistribución de la misma. Analizaremos a continuación algunas alternativas viables para el mismo y procederemos a estimar su influencia en la evolución del tensor GCE con la temperatura utilizando el modelo de cargas puntuales.

Alternativa A: partiremos entonces de la distribución uniforme de la carga adicional propuesta arriba. Dependiendo de la posición del nivel de impureza respecto a los bordes de banda, el aumento de temperatura puede provocar la ionización del mismo. En una aproximación simple, uno podría representar este proceso como una disminución de la carga adicional $q_{EXT}(T)$, de manera que en el límite para $T \rightarrow \infty$, $q_{EXT}(T) \rightarrow 0$. En el caso de que la

impureza es $^{181}\text{Ta}^{+5}$, $q_{\text{EXT}}(T)$ será $-2e$ a $T=0$ K y a medida que aumenta T , disminuirá paulatinamente su magnitud hasta $q=0$ para $T \rightarrow \infty$. En ambos casos la variación de carga, naturalmente, dará origen a una variación del valor del GCE.

Tal como se observa en las fig 5.1 y 5.2, V_{ZZ} varía en forma aproximadamente lineal con T . Suponiendo una relación de ese tipo, se puede obtener por un procedimiento de ajuste por cuadrados mínimos el valor aproximado de la constante de acoplamiento a $T=0$ K ($v_Q^{\text{EXP}}(0)$). Para el caso de las sondas Cd^{+2} , la carga extra debido a la presencia de las impurezas se supone (a dicha temperatura) totalmente localizada en los 6 átomos de oxígeno primeros vecinos a la impureza, lo que significa $q_{\text{EXT}}(T=0) = +1/6$. Se procedió entonces a normalizar el valor de la constante de acoplamiento obtenida a partir de los cálculos de cargas puntuales para esta carga adicional al obtenido mediante el ajuste de la expresión $v_Q^{\text{EXP}}(T) = v_Q^{\text{EXP}}(0) + bT$ a los valores experimentales. En el caso del Ta^{+5} , cargas puntuales de valor $q_{\text{EXT}} = -1/3$ se consideraron en la posición de los 6 cationes primeros vecinos de la posición de la sonda. Esto se debe a que los orbitales p del oxígeno están completamente llenos.

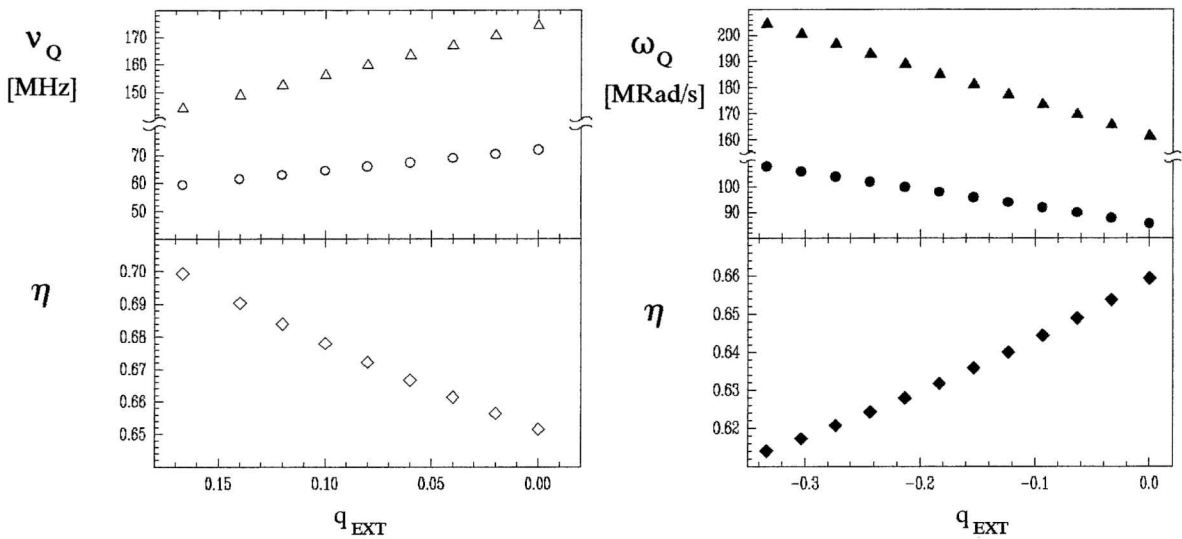


Fig 6.6: variación de los parámetros hiperfinos para las sondas Cd^{+2} (izquierda) y Ta^{+3} (derecha) en Gd_2O_3 calculados por cargas puntuales en el marco del modelo de ionización de impureza propuesto en el párrafo anterior

En la figura 6.6 se muestran los resultados del cálculo para los sitios C y D para el caso de Gd_2O_3 para ambas sondas. Tal cual puede verse en la figura, el signo de la variación de V_{ZZ} y η_C calculado coincide para ambas sondas con el observado experimentalmente.

En la figura 6.7 puede observarse un gráfico comparativo de las variaciones porcentuales en los parámetros hiperfinos experimentales y los calculados via cargas puntuales.

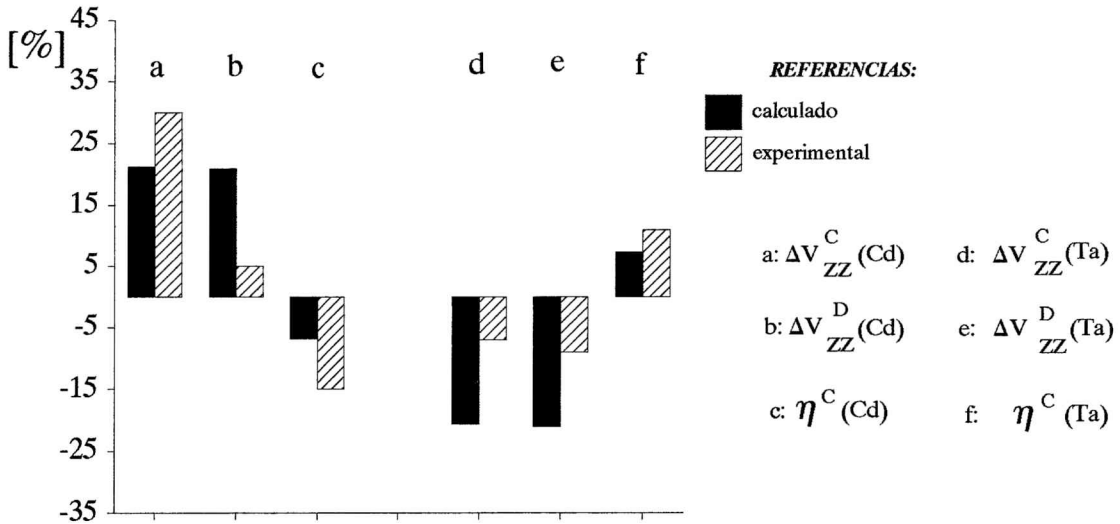


Fig 6.7: Comparación en las variaciones porcentuales de los parámetros hiperfinos medidos y calculados en el marco de la alternativa A

Una segunda información que podríamos obtener en esta aproximación muy simple, es la cantidad de carga que debe ser transferida para dar cuenta de las variaciones observadas en cada caso (para ambas sondas y ambos sitios) para V_{ZZ} . Teniendo en cuenta la dilatación térmica de la red cristalina, y proponiendo la siguiente relación

$$V_{ZZ}^{EXP}(T) = \gamma V_{ZZ}^{CP}(q(T), a(T)) \quad (6.3)$$

donde γ se obtiene de los valores de

$$\gamma = \frac{V_{ZZ}^{EXP}(0)}{V_{ZZ}^{CP}(q(0), a(0))} \quad (6.4)$$

donde $V_{ZZ}^{EXP}(0)$ es el valor de V_{ZZ}^{EXP} obtenido de un ajuste lineal para los datos

experimentales, $V_{ZZ}^{CP}(q(0), a(0))$ es el valor del cálculo de cargas puntuales usando los valores del parámetro de red (obtenido por extrapolación de los valores del trabajo de Stecura y Campbel (Stec 1960) y $q(0)$ tiene para cada sonda los valores indicados en el párrafo superior. En Tabla VI.V se muestran los resultados correspondientes a la transferencia de carga necesaria para reproducir la variación ajustada por una aproximación lineal de V_{ZZ} entre 0 y 1173 K. Es menester aclarar que para reproducir el valor del incremento observado en V_{ZZ} por las sondas ^{111}In ubicadas en el sitio C, fue necesario distribuir la carga extra en forma ligeramente no-uniforme entre los oxígenos pertenecientes a ONN1.

	sitio C	sitio D
$^{111}\text{Cd}^{+2}$	+e	+0.24e
$^{181}\text{Ta}^{+5}$	-0.67e	-0.86e

Tabla VI.V: Cantidad de carga transferida necesaria para reproducir las variaciones observadas de GCE para el Gd_2O_3 con ambas sondas hiperfinas

Respecto a los valores calculados para el parámetro de asimetría η_D , el valor obtenido por el cálculo de cargas puntuales se mantuvo en todos los casos constante e igual a 0.

Alternativa B: existen, desde un punto de vista fenomenológico, dos objeciones importantes al modelo planteado para la alternativa A:

I) Tal como se mencionó en el capítulo II, los óxidos bajo consideración tienen bandas prohibidas de energía grandes. Es probable entonces que la diferencia de energía entre los niveles de impureza y las bandas de valencia o conducción según el caso sean tan grandes que la probabilidad de transferencia de carga entre niveles de impureza y bandas debido a una excitación térmica sea despreciable.

II) Teniendo en cuenta de la actividad de las muestras implantadas o difundidas un experimento PAC normal, se puede estimar que la densidad de sondas es aproximadamente $10^{12} \sim 10^{13}$ at/cm³. Un análisis cuidadoso de la evolución del GCE con la temperatura usando las funciones estadísticas de ocupación adecuadas en cada caso (ver debajo), nos indica que

la densidad de sondas necesarias para justificar el comportamiento observado es mucho mayor que el valor experimental.

III) El modelo no tiene en cuenta el hecho que, en el caso de la sonda ^{111}Cd , las variaciones observadas son esencialmente significativas para el caso de los óxidos que poseen electrones f.

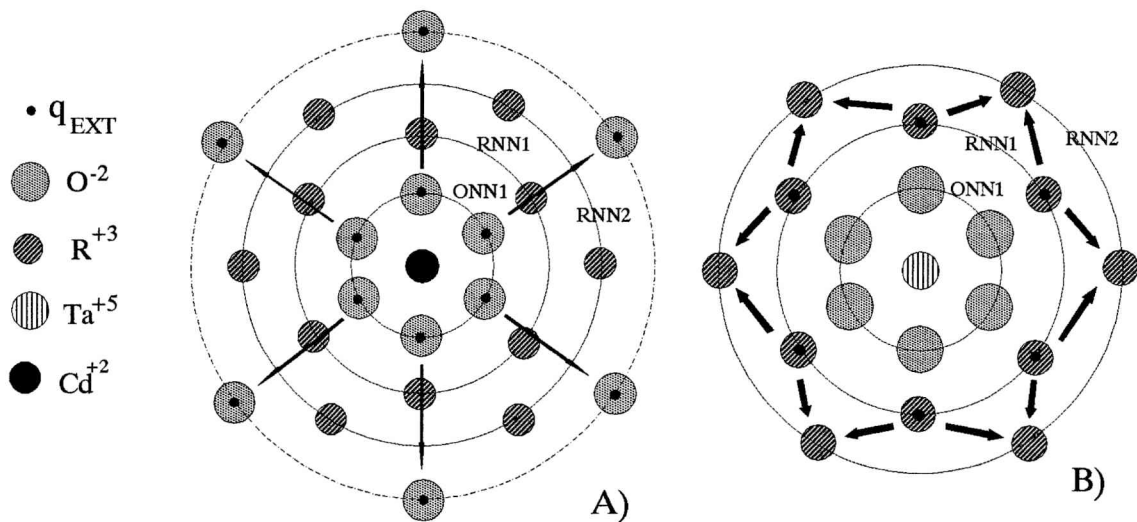


Fig 6.8: Esquematización del proceso de transferencia de la carga extra debido a la presencia de la impureza. A) Cd^{+2} ; B) Ta^{+5} .

Una segunda alternativa que de alguna manera elimina las objeciones presentadas se representa esquemáticamente en la figura 6.8. En vez de suponer una ionización completa del sitio de impureza, como implica la hipótesis que $q(\text{T}) \rightarrow 0$ cuando $\text{T} \rightarrow \infty$, trabajaremos con la hipótesis que la carga adicional que aparece en la red cristalina debido a la presencia de la impureza permanece ligada al sitio de impureza. A medida que la temperatura aumenta, el suministro de energía térmica posibilita la transferencia del exceso de carga desde las esferas de coordinación atómicas más cercanas a la impureza, hacia las más externas. Tal como se dijo antes, cada sitio de catión está coordinado sucesivamente con capas de cationes y aniones respectivamente (ver la representación esquemática de la figura 6.5). Llamaremos de aquí en adelante ONN1 a la esfera de coordinación de átomos de oxígeno primeros vecinos, RNN1 a la primera capa de cationes vecinos, y RNN2 a la segunda esfera de coordinación de cationes. Nuevamente recurriremos al modelo de cargas puntuales para estimar la variación

del GCE debido a la redistribución de carga generada por la presencia de la impureza con la temperatura. De la misma manera que para el primer esquema planteado, en el caso de la impureza $^{111}\text{Cd}^{+2}$ ($^{181}\text{Ta}^{+5}$) a $T=0$ la carga estará repartida entre los átomos de la esfera de coordinación ONN1 (RNN1) y con el aumento de T esta carga se irá redistribuyendo hacia RNN1 (RNN2), donde al igual que antes la supondremos uniformemente repartida entre todos los átomos de la esfera de la coordinación correspondiente. Se realizaron cálculos de cargas puntuales modelando este comportamiento. Los resultados del cálculo para los dos sitios cristalinos para ambas sondas se muestran en la figura 6.9, tanto para el valor del GCE así como η_C . Para cualquier valor de Q_{EXT} , el valor calculado de η_D , siempre fue 0, tanto para ^{111}In como para ^{181}Hf .

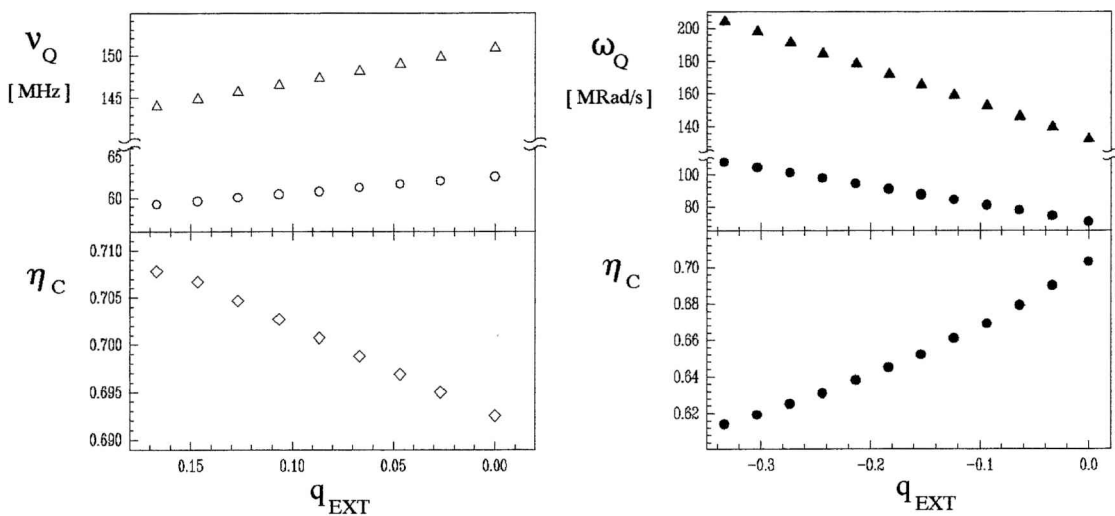


Fig 6.9: Variación en los parámetros hiperfinos para ambas sondas calculados para la alternativa B usando el modelo de cargas puntuales. Los valores correspondientes a V_{ZZ} están normalizadas de acuerdo al procedimiento explicado en página P. Derecha: Cd^{+2} ; Izquierda Ta^{+5}

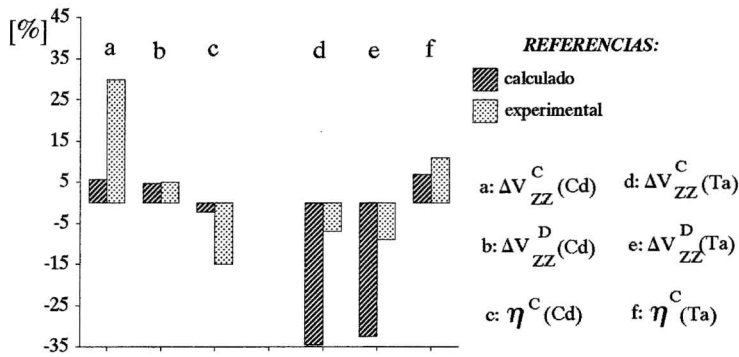


Fig 6.10: comparación de la variación porcentual de los parámetros hiperfinos experimentales y calculados para el proceso de transferencia de carga planteado en la alternativa B

Como se observa, las pendientes de las curvas de V_{ZZ} y η calculados correspondientes a los dos sitios cristalinos, tienen el mismo signo que las correspondientes a las observadas experimentalmente. Los valores de las variaciones porcentuales de V_{ZZ} para los sitios C y D en el caso de cada sonda, así como los resultados obtenidos para η_C , se muestran en la fig 6.10.

Alternativa C: Con el objeto de lograr un mejor acuerdo cuantitativo con las variaciones de los parámetros hiperfinos observadas experimentalmente, pueden plantearse ligeras modificaciones a la alternativa B. Así, en el caso de la sonda ^{111}Cd , podemos suponer que participan del proceso de transferencia los cationes correspondientes a la esfera de coordinación RNN2. Planteando entonces una transferencia de carga desde la esfera ONN1 a RNN1 y luego de RNN1 a RNN2, se logra un acuerdo mucho mejor para las variaciones porcentuales en los parámetros hiperfinos para el sitio C (Fig 6.11). Para el sitio D, el acuerdo es mucho mejor considerando solo la transferencia ONN1-RNN1.

Si bien los valores absolutos del parámetro de asimetría calculado por cargas puntuales son un poco diferentes de los valores experimentales, las variaciones porcentuales muestran un razonable acuerdo con las observadas experimentalmente.

Un mejor acuerdo con los valores experimentales de las variaciones porcentuales en los parámetros hiperfinos correspondientes al sitio C para ^{111}Cd se obtiene si se propone una transferencia no uniforme de carga entre los diferentes átomos vecinos a la posición de la impureza. Esta posibilidad parece más factible para el sitio C que para el D, ya que las distancias

entre este último sitio y cada átomo perteneciente a las esferas ONN1 y RNN1 (respectivamente) son exactamente iguales, en tanto que en el caso del primer sitio cristalino las mismas son diferentes.

En el marco del modelo planteado y teniendo en cuenta los resultados descritos en los dos párrafos anteriores, uno podría pensar que un proceso de transferencia de carga diferenciado para cada sitio y cada compuesto, pero siempre en el escenario general planteado, podría dar cuenta de la evolución térmica de los parámetros hiperfinos. Dado la simpleza del modelo y del método de cálculo utilizado, los resultados obtenidos son sorprendentemente buenos.

A modo de resumen, presentamos en la tabla VI.VII las variaciones porcentuales de los valores experimentales y calculados para las diferentes alternativas propuestas para el caso del Gd_2O_3 . Todos los resultados indicados corresponden a una ionización o transferencia total de carga.

En el marco de un modelo extremadamente simple y sin ignorar la sencillez de los cálculos realizados, uno podría extraer como conclusión que:

a) En el caso de la impureza Cd^{+2} , para el sitio C la variación de los resultados experimentales se puede explicar en el marco del proceso de transferencia ONN1-RNN1-RNN2 y para el sitio D, la transferencia ONN1-RNN1.

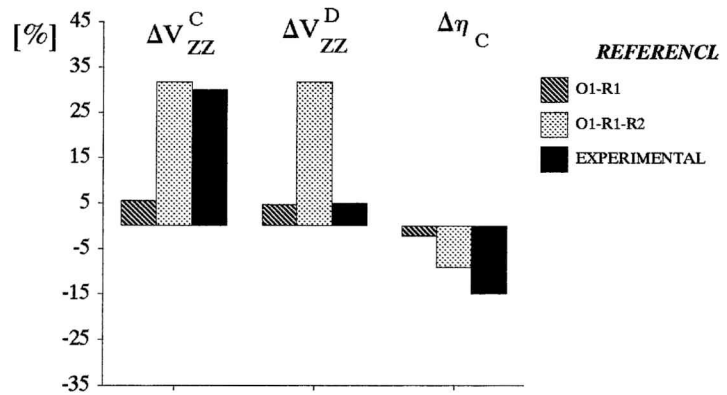


Fig. 6.11: Comparación en las variaciones porcentuales de los parámetros hiperfinos en el caso del Cd^{+2} con la participación en la transferencia de carga de la esfera RNN2

Sonda		$\Delta V_{ZZ}(C) [\%]$	$\Delta V_{ZZ}(D) [\%]$	$\eta(C) [\%]$
^{111}Cd	Experimental	+ 30	+ 5	-15
	Ionización	+ 21.3	+ 20.9	- 6.8
	Transf. ONN1-RNN1	+ 5.6	+ 4.8	- 2.7
	Transf.ONN1-RNN1-RNN2	+ 31.8	+ 31.8	- 9.2
^{181}Ta	Experimental	- 7	- 9	+ 11
	Ionización	- 20.7	- 21.1	+ 7.4
	Transf. RNN1-RNN2	-34.6	-32.5	+14.5

Tabla VI.VIII: Resumen de los resultados de las variaciones porcentuales experimentales y calculados (para las diferentes alternativas descritas en los párrafos anteriores) en los parámetros hiperfinos para el caso del Gd_2O_3

b) Para el Ta^{181} , las variaciones porcentuales calculadas en los parámetros hiperfinos tienen el mismo signo que las variaciones experimentales. Para lograr un buen acuerdo cuantitativo en las variaciones de los parámetros hiperfinos es necesario trabajar en dos hipótesis diferentes:

- Para el sitio D, una transferencia o ionización parcial de carga extra es suficiente para dar cuenta en cada caso de los valores de ΔV_{ZZ}^D observados experimentalmente.

- Para el sitio C, la situación no es tan simple. En el marco de un proceso de ionización, una ionización de $\Delta q_{\text{EXT}} = -0.67$ e da lugar a una variación $\Delta V_{ZZ}^C(\text{teor}) = -7\%$ en acuerdo con el valor experimental pero con el mismo valor de Δq_{EXT} se obtiene para el parámetro de asimetría $\Delta \eta^C(\text{teor}) \approx +2\%$ en comparación al valor experimental $\Delta \eta^C(\text{exp}) = +11\%$. Si consideramos el proceso de transferencia R1-R2, con el valor de $\Delta q_{\text{EXT}} = -0.40$ e obtenido de la condición $\Delta V_{ZZ}^C(\text{teor}) = \Delta V_{ZZ}^C(\text{exp}) = -7\%$ se obtiene $\Delta \eta^C(\text{teor}) \approx +2\%$. Planteando en cambio la condición $\Delta \eta^C(\text{teor}) = \Delta \eta^C(\text{exp}) = +11\%$ (que se obtiene con $\Delta q_{\text{EXT}} = -1.66$ e) se obtiene $\Delta V_{ZZ}^C(\text{teor}) \approx -29\%$ en comparación con $\Delta V_{ZZ}^C(\text{teor}) = -7\%$

Como conclusión, para obtener un mejor acuerdo cuantitativo para ambos parámetros hiperfinos en el marco de los modelos planteados, tenemos que suponer que la carga extra

debido a la impureza se distribuye en forma no-uniforme entre los cationes pertenecientes a la esfera RNN1.

Merecen discutirse los resultados obtenidos para Sc_2O_3 con la sonda ^{181}Ta , donde se observó una variación significativa de los valores de las constantes de acoplamiento entre temperatura ambiente y 1000°C (ver figura 5.10) en tanto que η_C se mantuvo constante. Resultados similares se observan en las medidas con la misma sonda en In_2O_3 . Si bien estos compuestos no presentan electrones f, el mecanismo que existiría aquí sería uno similar al planteado en el caso de los óxidos de tierras raras, pero ahora la transferencia de la carga necesaria para dar cuenta de los parámetros hiperfinos sería con la participación de los electrones 3d del catión en el caso del Sc y 5p en el caso del In. Los resultados del cálculo muestran entonces características similares a los detallados en el caso del Gd_2O_3 .

La ionización de las impurezas PAC como fuente de la variación del GCE con la Temperatura: Un análisis estadístico

Para analizar más rigurosamente la posibilidad de explicar la variación observada del GCE en acuerdo con la ionización de los niveles de impureza de las sondas PAC, tenemos que recurrir a la estadística. La situación que queremos describir es, en rigor, la de un equilibrio estadístico entre las dos situaciones de carga posible para la impureza. Esto significa que el GCE será un promedio pesado por las funciones estadísticas adecuadas entre los valores que corresponderían a cada situación. A modo de adelanto en la discusión que haremos, recordemos que si uno observa el conjunto de los resultados obtenidos, se observa que, en general, la forma de la dependencia del GCE con la temperatura es aproximadamente lineal (ver figuras 5.2, 5.3, 5.7 y 5.8). Si se quiere justificar este tipo de variación del GCE a través de una ionización de los niveles de impureza, la densidad de los los niveles de impureza tendría que ser varios órdenes de magnitud mayor que el de las sondas PAC. Para valores semejantes a los experimentales, el aspecto que debería observarse en un gráfico de V_{ZZ} vs T es el de una función tipo "escalón". Un buen ejemplo de este comportamiento es el de la variación de V_{ZZ} con T para el caso de $^{111}\text{Cd}:\text{In}_2\text{Se}_5$ (ver apéndice 1)

La descripción matemática detallada de la deducción de las funciones estadísticas que se usan en esta sección se desarrolla en el apéndice 1 de esta tesis. Analizaremos separadamente el caso de cada impureza.

Consideremos entonces inicialmente el caso de la sonda $^{111}\text{Cd}^{+2}$. De acuerdo con la expresión A.5 del apéndice 1 , la evolución térmica de V_{ZZ} con la temperatura viene dada por:

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0) + \frac{[V_{ZZ}(-) - V_{ZZ}(0)]}{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{N_A}{p_0} T^{-3/2} \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right)}} \quad (6.5)$$

con:

$$p_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_h k}{h^2} \right)^{3/2} \quad (6.6)$$

donde $V_{ZZ}(0)$ y $V_{ZZ}(-)$ representan el GCE en el aceptor neutro y cargado respectivamente, E_A la diferencia de energías entre el nivel aceptor y la banda de valencia, N_A la densidad de átomos aceptores y m_h la masa efectiva del hueco (ver apéndice). La figura 6.12 muestra los ajustes de la ecuación 6.5 a los valores experimentales para N_A libre (línea punteada) y $N_A^{C,D} = 10^{19}$ átomos/m³ (línea llena) respectivamente.

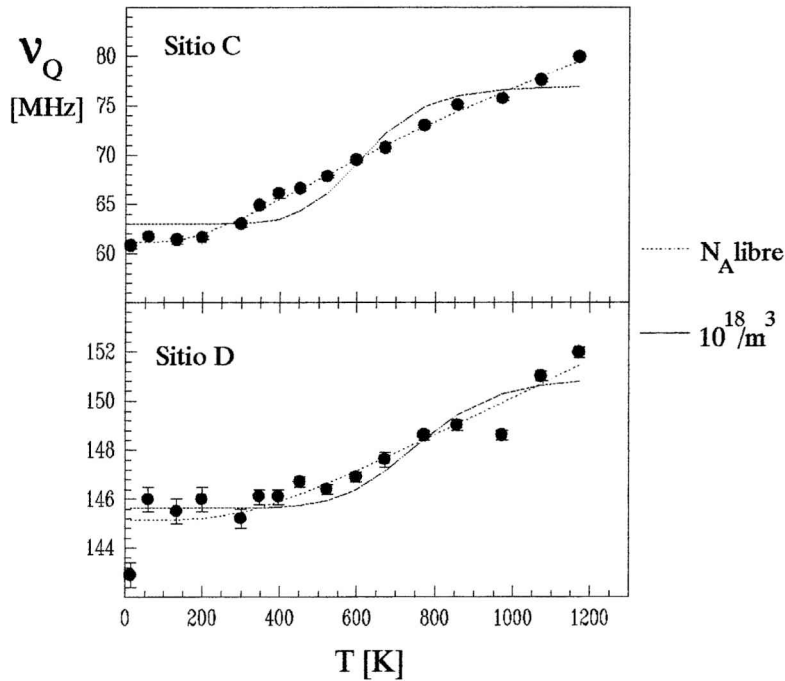


Fig 6.12: Ajuste de la ecuación 6.5 a los datos experimentales correspondientes a $^{111}\text{Cd}:\text{Gd}_2\text{O}_3$. La línea de trazos lleno corresponde al ajuste con N_A libre y la de trazo punteado a $N_A=10^{19}/\text{m}^3$

El ajuste de los valores experimentales de V_{ZZ} a la ecuación 6.5 con los parámetros E_A y N_A libres, arroja como resultados:

$$E_A^C = 0.08 \text{ eV}, \quad N_A^C = 6.3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

para el sitio C y

$$E_A^D = 0.14 \text{ eV}, \quad N_A^D = 8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

para el sitio D respectivamente. Los valores obtenidos para la densidad N_A son de 3 a 4 órdenes de magnitud mayores que la densidad de impurezas debido a la presencia de sondas PAC, que puede ser calculados en forma estimativa a partir de la actividad de las muestras ($10^{18} \sim 10^{19}$ átomos/m³). Esto está indicando claramente que este no puede ser el mecanismo que explique la variación observada.

Consideremos ahora el caso de la impureza $^{181}\text{Ta}^{+5}$. El cálculo detallado de las funciones estadísticas correspondientes a la ionización de donores dobles fue desarrollado por C.Champness (Cham 56). La existencia de un nivel donor doble implica que tenemos que considerar en nuestra discusión la existencia de dos niveles de impureza diferentes. Desde un punto de vista de su posición en el esquema de bandas del semiconductor, el superior representa la energía de cada uno de los dos electrones en un centro neutro y el nivel más bajo la energía del único electrón en un centro de impureza una vez ionizado (ver Fig 6.14 más adelante abajo).

A bajas temperaturas se producirá la ionización del primer nivel de impureza de acuerdo con la expresión (ver apéndice):

$$f_1 = \frac{n}{N} = \frac{2}{1 + (1 + 1/\alpha)^{1/2}} \quad (6.7)$$

dónde n es el número de electrones (por unida de volumen) excitados a la banda de conducción, N es la densidad de centros donores y α viene dado por:

$$\alpha = \frac{N_e}{2N} \exp \left[\frac{E_1 - E_0}{kT} \right] \quad (6.8)$$

En esta expresión, E_1 y E_0 son las energías del nivel de impureza y del borde de la banda de conducción respectivamente y N_e es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción.

Una vez que se alcanza la condición $n=N$ comienza la ionización del segundo nivel de acuerdo a la expresión:

$$f_2 = \frac{n}{N} = \frac{4\beta}{(1-\beta) [\pm \{1 + 8\beta / (1-\beta)^2\}^{1/2} - 1]} \quad (6.9)$$

con β determinado por:

$$\beta = \frac{N_e}{2N} \exp\left(\frac{E_2 - E_0}{kT}\right) \quad (6.10)$$

Análogamente al caso anterior, E_2 representa la posición del nivel de energía del nivel de impureza una vez ionizado. En el límite $T \rightarrow \infty$, $n=2N$.

Según el valor que tome la diferencia $E_0 - E_2$ consideraremos en nuestro análisis siguiente dos posibilidades:

a) Si $E_0 - E_2 \gg kT$, siendo T cualquiera de las temperaturas de medida, la evolución del GCE con la temperatura estará determinada unicamente por la ionización del primer nivel de impureza. De acuerdo a las expresiones anteriores, la expresión correspondiente para $V_{ZZ}(T)$ vendrá dada por:

$$V_{ZZ}(T) = A + f_1 B \quad (6.11)$$

dónde:

$$A = V_{ZZ}(0) \quad B = V_{ZZ}(+1) - V_{ZZ}(0) \quad (6.12)$$

siendo $V_{ZZ}(0)$ el valor de V_{ZZ} para la impureza en su estado neutro, y $V_{ZZ}(+1)$ el correspondiente a la impureza una vez ionizada.

b) Por otro lado, si la posición del nivel más bajo está lo suficientemente cerca al borde de la banda de conducción como para que a altas temperaturas se produzca la ionización del mismo, la evolución térmica de V_{ZZ} vendrá dada por:

$$V_{ZZ}(T) = A' + (1-f_1) B' + (f_2 - 1) C' \quad (6.13)$$

con:

$$A' = V_{ZZ}(+1) \quad B' = V_{ZZ}(0) - V_{ZZ}(+1) \quad C' = V_{ZZ}(+2) - V_{ZZ}(+1) \quad (6.14)$$

dónde $V_{ZZ}(+2)$ es el valor de V_{ZZ} para una impureza dos veces ionizada.

En los procedimientos de ajuste correspondientes a la primera alternativa, no fue posible mantener N , E_0-E_1 , A y B libres en el procedimiento de ajuste, ya que los valores obtenidos para el parámetro B carecían de significado físico. Como procedimiento alternativo, se realizaron ajustes de los valores de v_Q a una ecuación análoga a la 6.11 para diferentes valores de N . Los mejores ajustes corresponden a valores de N que son de 5 a 6 órdenes de magnitud mayores que los valores experimentales.

Consideremos entonces la segunda posibilidad, esto es, que se produzca también la ionización del segundo nivel. Si se ajustan los valores experimentales de v_Q a una expresión análoga a la ec. 6.13, con todos los parámetros libres (A , B , C , E_0-E_1 , E_0-E_2 y N), nuevamente los resultados obtenidos indican un valor de N considerablemente mayor que el correspondiente a la densidad experimental de impurezas PAC.

	A	B	C	E_0-E_1	E_0-E_2	N	Norma
SITIO D	187.6±1.2	15.1±3.9	-28.8±9.7	0.12±0.06	0.37±0.06	4.2±5.4	0.619
SITIO C	102.6±1.7	11.9±4.6	-18.7±9.4	0.04±0.23	0.33±0.06	7.4±10.5	0.471

Tabla VI.IX: Parámetros obtenidos para el ajuste de los valores experimentales de V_{ZZ} a la ec. 6.13

En la figura 6.13 se muestra, a fin de mostrar la diferencia entre ambos casos, la variación de V_{ZZ} correspondiente al ajuste de la ecuación 6.13 a los valores experimentales para el caso de la sonda ^{181}Hf para $N=10^{19}/\text{m}^3$ y los valores de N indicados en la tabla VI.IX.

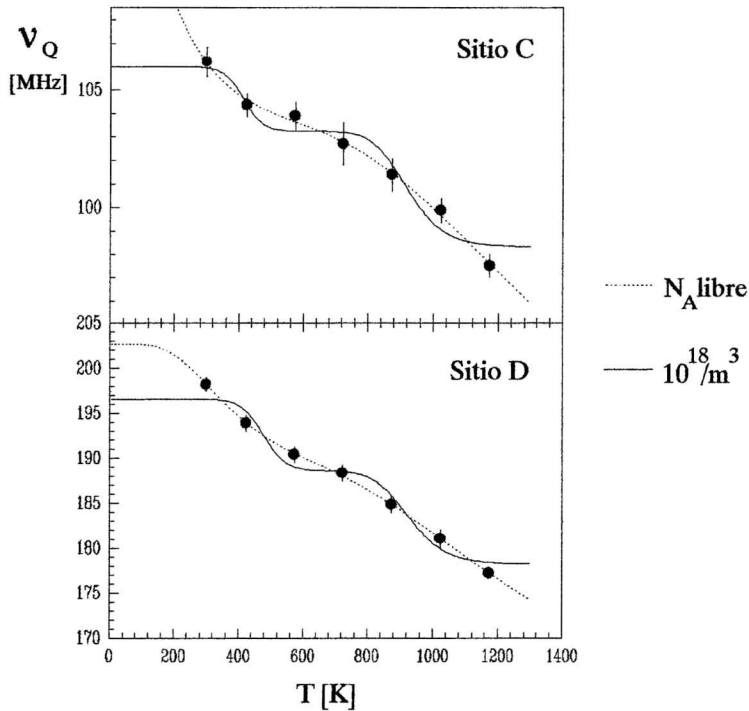


Fig. 6.13: Ajuste de la ecuación 6.13 a los datos experimentales para $^{181}\text{Hf}:\text{Gd}_2\text{O}_3$. La línea de trazo lleno representa el ajuste correspondiente a $N_A=10^{19}/\text{m}^3$ (fijo) y la de trazo punteado, el correspondiente a N_A libre.

Una posibilidad que debemos considerar en nuestra discusión es la influencia de niveles de impureza correspondientes a defectos puntuales propios de estos óxidos. Tal como se mencionó en el capítulo II, la mayor parte de las referencias en la literatura apuntan a la presencia de vacancias de oxígeno como posibles defectos en estos óxidos. Este tipo de defectos forman niveles donores en el esquema de bandas de estos óxidos. Los ajustes de la ecuación 6.5 a los datos experimentales están indicando que necesitaríamos una densidad del orden de $10^{24} \sim 10^{25}/\text{m}^3$. El cálculo de la densidad atómica del material arroja un resultado de $N_{\text{MAT}} \sim 0.9 \times 10^{29}/\text{m}^3$. Estos dos resultados están indicando que un material no estequiométrico $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}$, con $x \sim 0.0001$, número razonable para el caso de óxidos.

Si se toma en cuenta lo señalado en el párrafo anterior, la ionización simultánea de los niveles donores debido a las vacancias de oxígeno y las sondas PAC, podría estar justificando la variación observada del GCE en las medidas con la sonda ^{181}Hf . Supongamos ahora que los niveles de impureza correspondientes a las vacancias y las sondas PAC se encuentran cerca de los bordes de banda (Fig 6.14). Debido al elevado valor del gap de energía de estos óxidos, si existiese una concentración de vacancias del orden de magnitud señalado en el párrafo anterior, en el caso de las medidas realizadas con ^{111}Cd , las impurezas PAC

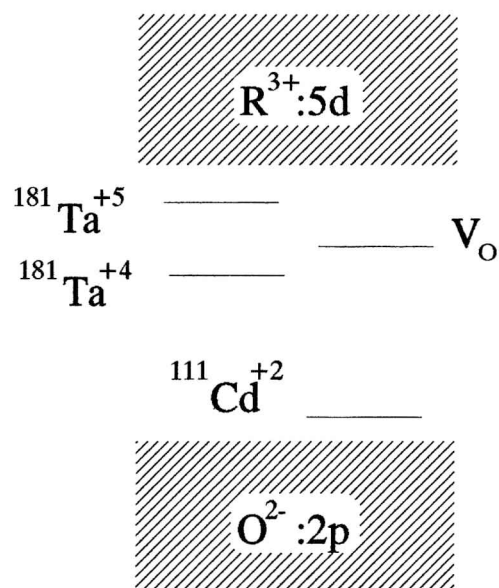


Fig 6.14: Representación esquemática de los niveles de impureza en los óxidos con la estructura bixbita.

permanecerían en el estado de carga +3 en todo el rango de temperaturas de medida: en cuanto aparecieran niveles aceptores en una densidad menor a la de los niveles donores, la carga debido a estos últimos compensaría en forma inmediata el déficit de carga en los primeros. Esta es, precisamente, la situación experimental, ya que la relación entre ambos valores sería $N_{\text{VAC}}=10^7\sim 10^8 N_{\text{SON}}$. La densidad de carga local en torno de la impureza permanecería entonces constante, y por lo tanto, el valor del GCE no cambiaría, en contra de las observaciones.

Las interacciones dinámicas

En las medidas realizadas con ^{111}In por debajo de cierta temperatura crítica T_C , se observan interacciones dinámicas para óxidos de tierras raras cuyo cationes tienen estructura electrónica de capa cerrada, esto es In_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 y La_2O_3 . Para temperaturas mayores que T_C los espectros obtenidos mostraron solamente interacciones cuadrupolares estáticas y además en el caso de los 3 primeros óxidos mencionados arriba, los parámetros hiperfinos no mostraron dependencia térmica alguna. En cambio, en el caso del La_2O_3 hay una clara

dependencia térmica de la frecuencia cuadrupolar así como del parámetro de asimetría tal como se observa en la figura 6.15 (Lupa 95).

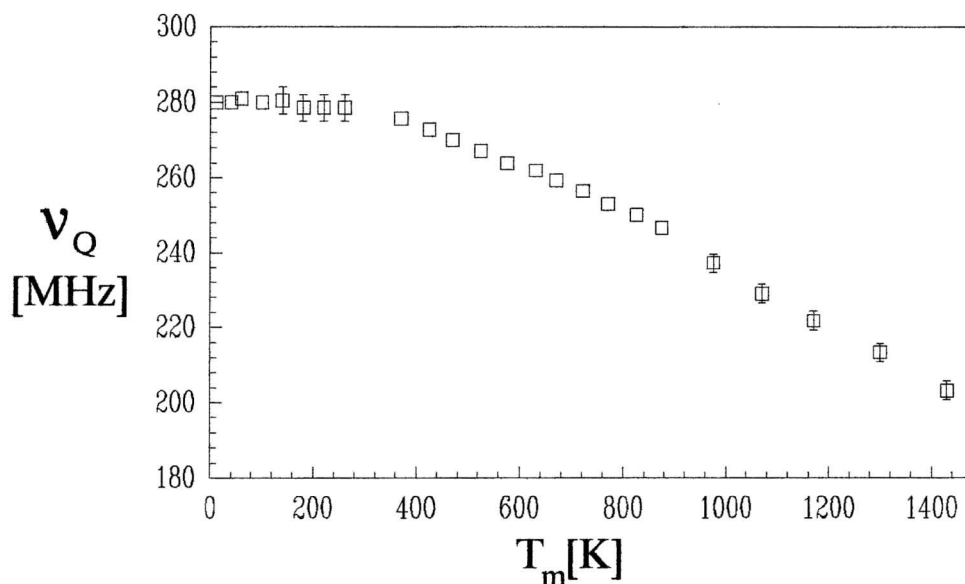


Fig 6.15: Dependencia térmica de la magnitud de V_{ZZ} en $A-La_2O_3$ para la sonda ^{111}Cd . El parámetro de asimetría se mantuvo siempre por debajo de $\eta < 0.005$ (de Lupa 94)

En la tabla VI.IX se indica la estructura electrónica de los cationes de los óxidos considerados en esta tesis, así como de las sondas utilizadas. Tal como se desprende de dicho cuadro, se observa que los cationes de los óxidos mencionados en el párrafo anterior presentan estructura electrónica de capa cerrada. Debido a la estabilidad energética de una configuración de capa cerrada es poco probable que se produzcan fenómenos de transferencia de carga desde dichos iones como los planteados para explicar la dependencia con la temperatura del GCE.

Por otro lado, la presencia del Cd^{+2} en un sitio sustitucional de catión generará un hueco, dejando insatisfechos los requerimientos de enlace de los óxigenos de la primera esfera de coordinación que rodean la sonda. Dada la estructura electrónica de los cationes que forman la red cristalina, en un material cuya composición es perfectamente estequiométrica o dicho de otra manera, sin defectos capaces de aportar el electrón necesario para llenar el hueco generado por la presencia de la impureza, este hueco quedará localizado en el entorno inmediato de la sonda hiperfina. Los espectros $R(t)$ en este caso diferirán según cual sea la situación de este hueco. Podemos imaginar distintas alternativas (fig 6.16):

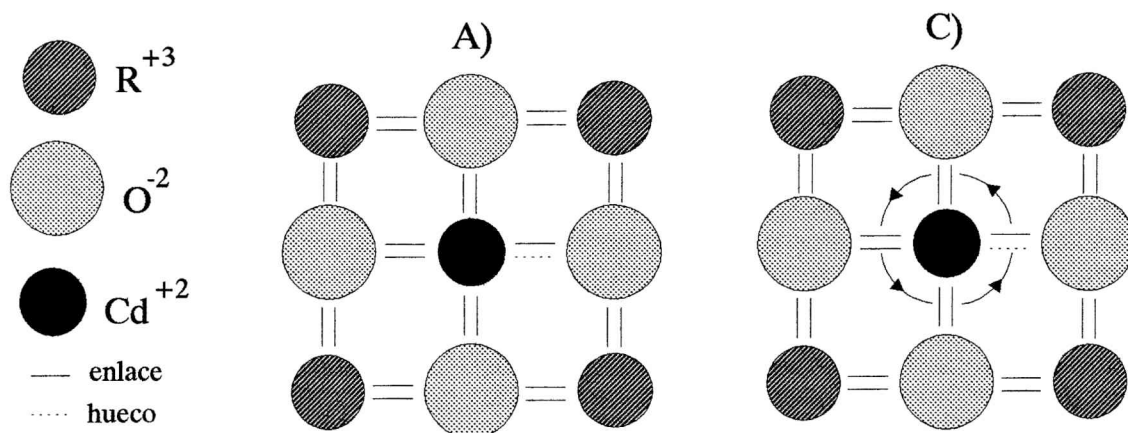


Figura 6.16: Representación esquemática de las alternativas A y C detalladas abajo, para la situación del hueco originado por la presencia de la impureza Cd^{+2} en óxidos R_2O_3

Elemento	Configuración electrónica	Carga formal [e]	Radio iónico [Å]
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	+3	1.15
Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	+3	0.81
Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	+3	0.93
In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	+3	1.21
Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	+2	0.97
Hf	[Kr]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	+4	0.81
Ta	[Kr]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	+5	0.71
Sm	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	+3	1.04
Eu	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	+3	1.12
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	+3	1.02
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	+3	0.99
Ho	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	+3	0.97
Er	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	+3	0.96
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	+3	0.94

Tabla VI.IX: configuración electrónica, carga formal y radio iónico de los cationes de los óxidos bixbita y la sondas PAC utilizadas

- a) El hueco queda localizado en alguno de los enlaces en particular o bien en compuestos de características esencialmente iónicas en alguno de los átomos de oxígeno pertenecientes a la primera esfera de coordinación. Es de esperar además una dilatación local en torno a la impureza. Experimentalmente esta situación se traducirá en la aparición de una *nueva interacción bien definida* en el espectro PAC, diferente de la que se observaría en el caso de que el hueco estuviese ocupado.
- b) El hueco ocupa alguno de los enlaces o iones cercanos a la impureza, pero la ocupación es aleatoria respecto a en *cual* de ellos se localiza, para diferentes posiciones de las sondas en la red cristalina. Es esperable entonces la aparición de una *distribución de frecuencias alrededor de algún valor medio* en el espectro PAC.
- c) El hueco salta de óxigeno a óxigeno, con una frecuencia tal que es observable por la correlación angular. Esta situación daría origen entonces a una interacción dinámica.

En el caso c) en particular, la eliminación del hueco originado por la presencia de la impureza mediante el dopaje con elementos donores provocaría la desaparición de las interacciones adicionales descritas en cada caso en particular tal como se presenta en el trabajo de Bibiloni et al, (Bibi 85, Bibi 87). Medidas PAC utilizando ^{111}In como sonda hiperfina realizadas sobre In_2O_3 evidenciaron la presencia de interacciones dinámicas, por debajo de cierta temperatura crítica. Los autores realizan entonces medidas sobre muestras de In_2O_3 dopado con Sn^{4+} metálico, que es un elemento donador y el resultado indica que a medida que se incrementa el contenido de Sn en la muestra, disminuye progresivamente la atenuación de los espectros PAC.

En el caso de todos los óxidos cuyos cationes tienen capas 4f que no son cerradas, tal como se mostró en la sección de resultados experimentales no se observa interacción dinámica alguna en todas las medidas realizadas con ^{111}In . En el marco de la discusión que se presenta arriba para la dependencia de la frecuencia cuadrupolar con la temperatura, estos niveles 4f, localizados sobre los iones de tierras raras, forman centros atractivos para los huecos, con los cuales es posible, a través de un desplazamiento de la media de la distribución de la carga del hueco, deslocalizar al mismo, impidiendo de esa manera la situación planteada en el caso c). Este sencillo esquema de razonamiento explica entonces cualitativamente la ausencia de interacciones dinámicas en este conjunto de óxidos.

Concluyendo, solo es posible entonces esperar interacciones dinámicas en aquellos óxidos de composición estequiométrica cuyos cationes presentan estructura electrónica de capa cerrada.

Referencias:

Berg 69: S.Bergwall y A.S.Nigavekar, *Phys.Kondens.Materie* **10** (1969) 107

Bibi 84: A.G.Bibiloni, J.Desimoni, C.P.Massolo, L.Mendoza Zeliz, A.F.Pasquevich, F.H.Sánchez y A.R.López García, *Phys.Rev B* **29** (1984) 1109

Bibi 85: A.G.Bibiloni, C.P.Massolo, J.Desimoni, L.Mendoza Zeliz, F.H.Sánchez, A.F.Pasquevich, L.Damonte y A.R.López García, *Phys. Rev B* **32** (1985) 2393

Cham 56: C.H.Champness, *Proc.Phys.Soc.B* **69** **12** (1956) 1335

Eyri 79: LeRoy Eyring, "*Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earths*", editado por North-Holland Publishing Company (K.A.Gschneider.Jr and L.Eyring,1979) p 337

Glus 65: V.B.Gluskova y A.G.Boganov, *Bull Acad.Sci.USSR Div.Chem. Sci.* (1965) 1101

Lal 81: H.B.Lal y K.Gaur, *J.Mat.Sci.* **23** (1988) 919

Luck 80: E.A.C.Lucken *J.Mol.Struct.* **58** (1980) 121

Lupa 95: D.Lupascu, *Tesis Doctoral*, 1995, Universität de Göttingen, República Federal de Alemania

Pasq 93: A.F.Pasquevich, M.Uhrmacher, L.Ziegeler y K.P.Lieb, *Phys.Rev.B* **48** **14** (1993) 10052

Roth 60: R.S.Roth y S.J.Schneider, *Natl.Bur.Stand.* **64** **A 4** (1960) 309

Rude 70: V.S.Rudenko y A.G.Boganov, *Inorg.Mater.* **6** (1970) 1893

Schn 60: S.J.Schneider y R.S.Roth, *Natl.Bur.Stand.* **64** **A 4** (1960) 317

Stec 60: S.Stecura and W.J.Campbell, *Bur.Min.*, (1960), Rept. 5847.

Ston 81 a: M.J.L.Sangster y A.M.Stoneham, *Philosophical Magazine* **43-4** (1981) 597

Ston 81 b: M.J.L.Sangster, A.M.Stoneham y P.W.Tasker, *Philosophical Magazine* **B 44** (1981) 603

Wars 61: I.Warshaw y R.Roy, *J.Phys.Chem.* **65** (1961) 2048

CONCLUSIONES

Utilizando la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas, se realizó un estudio sistemático del gradiente de campo eléctrico en impurezas en sitios de catión en óxidos con la estructura bixbita, y en particular, de la dependencia con la temperatura de las interacciones hiperfinas observadas. Las sondas utilizadas, $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ y $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ forman niveles de impureza aceptores simples y donores dobles respectivamente.

La dependencia observada con la temperatura para las dos magnitudes que definen el GCE en el sistema de ejes principales fue opuesta para cada sonda: para la sonda $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$, V_{ZZ} aumenta con T para aquellas sondas ubicadas en ambos sitios de catión, mientras que en el caso de las medidas con $^{181}\text{Hf}/^{181}\text{Ta}$ decrece. Respecto a la magnitud del aumento, en el primer caso, esta variación es más importante para el sitio asimétrico, en tanto que para la segunda sonda la magnitud de la variación observada es aproximadamente la misma para ambos sitios. La forma de la dependencia es aproximadamente lineal. Respecto al parámetro de asimetría, en el caso de las sondas ubicadas en el sitio asimétrico varía en forma opuesta a V_{ZZ} para ambas sondas, en tanto que para el sitio simétrico se mantiene aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas de medida.

Este comportamiento en los parámetros hiperfinos se explicó en base a un modelo simple que se puede resumir como sigue: la impureza PAC en cada caso, tiene un estado de carga diferente del catión al cual reemplaza en la red cristalina, lo cual provoca una descompensación de carga. El incremento de temperatura producirá una redistribución de la carga adicional, modificando así el GCE. Teniendo en cuenta la característica esencialmente iónica de estos compuestos, esta variación del GCE fue evaluada usando el modelo de cargas puntuales, donde se representó la carga adicional debido a la impureza como una carga puntual del valor adecuado repartida uniformemente entre iones cercanos a la impureza: la primera esfera de coordinación de oxígenos en el caso del ^{111}Cd y la primera esfera de coordinación de cationes para ^{181}Ta . La redistribución de esta carga adicional se supuso que se produce hacia las siguientes esferas vecinas. Los resultados de los cálculos muestran que el signo de la variación de los parámetros hiperfinos coincide con el correspondiente a las observaciones experimentales.

Un análisis de la influencia de la ionización de los niveles de impureza como proceso alternativo de redistribución de carga, teniendo en cuenta las funciones estadísticas de ocupación adecuadas en cada caso, reveló que el valor de la densidad de niveles de impureza obtenidas en el ajuste de los datos experimentales a la expresión de V_{ZZ} promediada termicamente era mucho mayor que el valor experimental. Una comparación de los resultados de este análisis para el caso de las dos sondas hiperfinas, indicó que la variación del GCE observada tampoco puede ser explicada si se considera la posible existencia de niveles de impureza correspondientes a defectos propios del compuesto. Los resultados descartan entonces esta alternativa en comparación con la planteada en el párrafo anterior.

Respecto a las interacciones dinámicas, traducidas en una atenuación de los espectros PAC, se observó únicamente para el caso de las medidas con ^{111}Cd en óxidos cuyo catión posee estructura electrónica de capa cerrada, en un determinado rango de temperaturas. En acuerdo con el modelo considerado para explicar la dependencia con la temperatura, la estabilidad energética de dicha configuración electrónica, impide la redistribución de la carga adicional introducida por la sonda PAC. En cierto rango de temperaturas, el hueco queda localizado en los enlaces, saltando de oxígeno a oxígeno con una frecuencia comparable a la frecuencia de precesión del espín nuclear, y en consecuencia, se observará la presencia de las interacciones dinámicas mencionadas. Cuando la temperatura supera cierto valor crítico, la energía térmica entregada al hueco es suficiente para producir la liberación del mismo del nivel de impureza, y en consecuencia, se producirá la remoción de la atenuación en el espectro PAC y la recuperación en el mismo del aspecto propio de interacciones cuadrupolares eléctricas estáticas.

Respecto de futuras investigaciones, se podrían señalar diversos puntos de posible interés respecto a algunas de las ideas desarrolladas durante esta tesis:

- En primer lugar, sería interesante realizar medidas de la dependencia con la temperatura del GCE en óxidos binarios con la sonda ^{181}Hf que hayan sido estudiados con ^{111}Cd como sonda PAC, a fin de realizar una investigación sistemática de las mismas características desarrollada para el caso de los óxidos con la estructura bixbita y comparar los resultados obtenidos para compuestos con otras estructuras cristalinas.
- La determinación de la posición de los niveles de impureza correspondientes a las sondas

hiperfinas, ya sea por métodos experimentales (por métodos ópticos u otros adecuados) o teóricos puede brindar una información sumamente importante para confirmar los resultados expuestos en este trabajo. En el mismo sentido, sería de interés intentar describir con más precisión los fenómenos de redistribución de carga debido a la prtesencia de la impureza.

- Medidas PAC en compuestos con otro tipo de ligandos (tales como azufre) pueden aportar información de relevancia para entender la contribución de los orbitales electrónicos de aquellos al GCE. Este tipo de análisis parece de particular importancia para estudiar la validez de modelos semiempíricos del GCE en sólidos.

APENDICE 1

1) Ionización de niveles aceptores y donores en semiconductores (Shal 1975)

1.1) Niveles aceptores simples:

Consideremos el caso de un semiconductor que contiene una densidad de N_A niveles aceptores simples en la banda prohibida. La relación entre la concentración de huecos p_A y la concentración de electrones en la impureza aceptora n_A será igual a (Sha 1975):

$$n_A = N_A - p_A \quad (\text{A.1})$$

teniendo en cuenta la distribución de Fermi Dirac y la ecuación 8.1, las concentraciones n_A y p_A a temperatura T vienen dadas por:

$$p_A = \frac{N_A}{\beta^{-1} e^{\frac{F-E_A}{kT}} + 1} \quad n_A = \frac{N_A}{\beta e^{\frac{E_A-F}{kT}} + 1} \quad (\text{A.2})$$

donde β es la degeneración del nivel aceptor, F la energía de Fermi y E_A la diferencia de energía entre el nivel aceptor y el borde de la banda de valencia.

Teniendo en cuenta que la densidad de estados cerca del extremo superior de la banda de valencia es:

$$N(E) = 4 \pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2} \right)^{3/2}$$

donde m_p^* es la masa efectiva del electrón en la banda de valencia, la cantidad de huecos en la banda de valencia es:

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} f_{op}(E) N(E) dE = 4 \pi \left(\frac{2 m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} \frac{(E_v - E)^{1/2} dE}{e^{\frac{F-E}{kT}} + 1} \quad (\text{A.3})$$

donde f_{op} representa la probabilidad de ocupación de un hueco en equilibrio térmico. Vale aclarar que estas expresiones corresponden a la aproximación usual con la que se trabaja en

semiconductores elementales considerando la forma de las superficies de energía esféricas.

Planteando ahora la condición de electroneutralidad, esto es, $p_0 = n_A$, trabajando a partir de (A.3) con un poco de algebra elemental y suponiendo que estos niveles son los únicos niveles de impureza presentes en el semiconductor obtenemos que:

$$p_0 = \frac{2 N_A}{\sqrt{1 + 4 \beta e^{\epsilon_I - \epsilon_A} N_A N_V^{-1}}} \quad (\text{A.4})$$

donde N_V es la densidad efectiva de estados en la banda de valencia.

Este tipo de tratamiento fue aplicado por D.Forkel para explicar la variación observada en V_{ZZ} para el caso de $^{111}\text{Cd}:\text{In}_2\text{Se}_5$. El decaimiento radioactivo de los átomos de ^{111}In resulta en un dopado del material con átomos aceptores ^{111}Cd en la posición de átomos de In. Estos niveles son ocupados por activación térmica, cambiando la densidad local de carga y modificándose el valor del GCE. La variación de este con la temperatura viene dada entonces por un promedio dado por:

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0) + [V_{ZZ}(-) - V_{ZZ}(0)] \left(\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{N_A}{N_V} T^{-3/2} e^{E_A/kT}} \right)^{-1} \quad (\text{A.5})$$

En la figura 8.1 se presenta la dependencia con la temperatura de la constante de acoplamiento cuadrupolar de $^{111}\text{Cd}:\text{In}_2\text{Se}_5$.

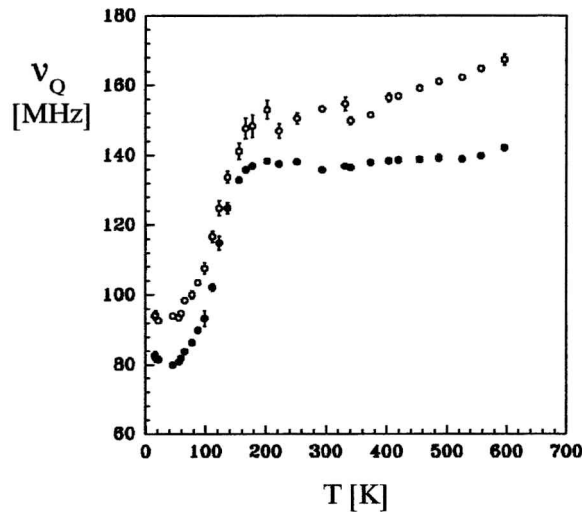


Fig 8.1: Variación de la constante de acoplamiento en función de la temperatura en los dos sitios de catión para $^{111}\text{Cd}:\text{In}_2\text{Se}_5$

1.2) Niveles donores dobles

El tratamiento de la estadística de centros de impureza divalentes en semiconductores fue desarrollado por Champness en 1956 (Cha 1956). La presencia de un nivel donador doble implica que en nuestro análisis tenemos que considerar dos niveles de impureza en la estructura de bandas del semiconductor. El nivel más alto (el más cercano al borde inferior de la banda de conducción) corresponde a la energía de cada uno de los dos electrones ligados en un centro de impureza neutro, en tanto que el nivel más bajo corresponde a la energía del único electrón presente en un centro donador una vez ionizado.

Denominaremos N a la densidad de los centros de impureza, M_0 , M_1 y M_2 a la densidad de centros de impureza neutros, una y dos veces ionizados respectivamente, n el número de electrones promovidos desde estos centros de impureza a la banda de conducción, n_1 y n_2 la densidad de electrones en los niveles superiores e inferiores respectivamente, f_1 y f_2 las funciones de Fermi para los niveles superior e inferior y N_1 y N_2 la densidad de estados para estos niveles respectivamente.

Para determinar las relaciones entre estas cantidades y las funciones estadísticas de ocupación correspondiente tendremos que contar el número de estados prestando atención particularmente a la degeneración de cada estado. Un centro neutro tiene dos electrones de espín opuesto, cada uno de los cuales puede ser promovido a la banda de conducción. Un centro una vez ionizado puede promover su único electrón a la banda de conducción o recibir un electrón del espín opuesto, provocando la conversión de este en un nivel superior. Finalmente, un nivel aceptor dos veces ionizado puede ser ocupado por un electrón en cualquier estado de espín. De acuerdo con estas consideraciones, tendremos para los niveles superior e inferior respectivamente:

$$N_1 = 2M_2 + M_1 \qquad n_1 = 2M_0$$

$$N_2 = M_1 + 2 M_0 \quad n_2 = M_1$$

El número total de estados viene dado por:

$$2(M_0 + M_1 + M_2) = 2N \quad (\text{A.7})$$

Las funciones de Fermi para ambos niveles viene dadas por:

$$f_1 = \frac{n_1}{N_1} = \frac{2 M_0}{2 M_0 + M_1} \quad f_2 = \frac{n_2}{N_2} = \frac{M_1}{M_1 + 2 M_2} \quad (\text{A.8})$$

El número total de electrones en la banda de conducción está dado por:

$$n = 2 M_2 + M_1 \quad (\text{A.9})$$

y también por:

$$n = \int_{E_0}^{\infty} 2 D(E) f(E) dE \quad (\text{A.10})$$

dónde $D(E)$ es la densidad de estados en la banda de conducción y $f(E)$ la función de Fermi. Combinando las ecuaciones (A.6)-(A.10), el número de electrones en la banda de conducción viene dado por:

$$n = \frac{2N(1-f_1)}{f_1 - f_2 + 1} = \int_{E_0}^{\infty} 2 D(E) f(E) dE \quad (\text{A.11})$$

Bajo condiciones no-degeneradas ($E_0 - E_F > kT$) y cuando los dos niveles se encuentran bien separados la ecuación anterior se reduce a:

$$x^3 + 2\alpha x^2 - 2\alpha(1-\beta)x - \alpha\beta = 0$$

dónde

$$\begin{aligned}x &= \frac{n}{2N} & \alpha &= \frac{N_e}{2N} \exp\left(\frac{E_1 - E_0}{kT}\right) \\ \beta &= \frac{N_e}{2N} \exp\left(\frac{E_2 - E_0}{kT}\right) & N_e &= 2\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}\end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

A bajas temperaturas, dónde $n \leq N$, se producirá la ionización del primer nivel de acuerdo a:

$$f_1 = \frac{n}{N} = \frac{2}{1 + (1 + 1/\alpha)^{1/2}} \quad (\text{A.13})$$

La ionización de este nivel prosigue hasta alcanzar la condición $n=N$. En la figura 8.2 se presenta el comportamiento del cociente n/N para distintos valores de E_0-E_1 y N en función de la temperatura.

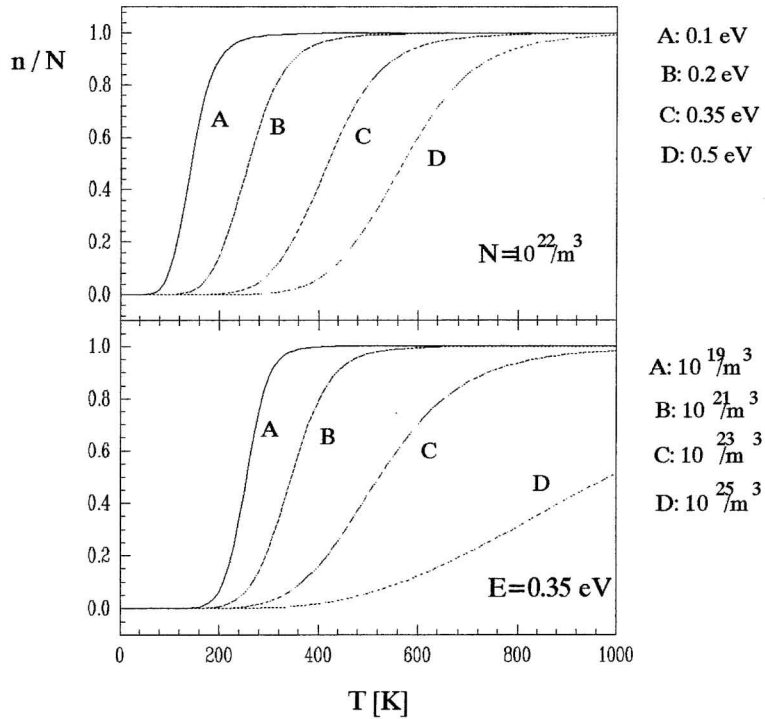


Fig 8.2: Comportamiento del cociente n/N para la ionización del primer nivel correspondiente a un donador doble, para distintos valores de N y E_1-E_0
Arriba: para todos los casos, se supone $N=10^{22}/m^3$
Abajo: para todos los casos, se supone $E_1-E_0=0.35$ eV

Comienza entonces la ionización del segundo nivel de impureza de acuerdo a:

$$f_2 = \frac{n}{N} = \frac{4\beta}{(1-\beta)[\pm\{1+8\beta/(1-\beta)^2\}^{1/2}-1]} \quad (\text{A.14})$$

En el caso que el valor de una determinada magnitud física P esté determinada por el nivel de impureza, la variación de P con la temperatura, teniendo en cuenta las expresiones A.13 y A.14 vendrá dada por:

$$P = A + (1-f_1)B + (f_2-1)C \quad (\text{A.15})$$

dónde:

$$A = P(1); \quad B = P(0) - P(1); \quad C = P(2) - P(1)$$

Aquí, $P(0)$, $P(1)$ y $P(2)$ representan el valor de P correspondientes a la impureza neutra, una y dos veces ionizada respectivamente.

En la figura 8.3 se representa el comportamiento en función de la temperatura de una supuesta magnitud física P que obedece a la ecuación A.15 para distintos valores de las diferencias $E_0 - E_1$ y $E_0 - E_2$. Los gráficos que se muestran corresponden a los valores: $A=60$; $B=30$; $C=-30$ y $N=10^{22}/\text{m}^3$.

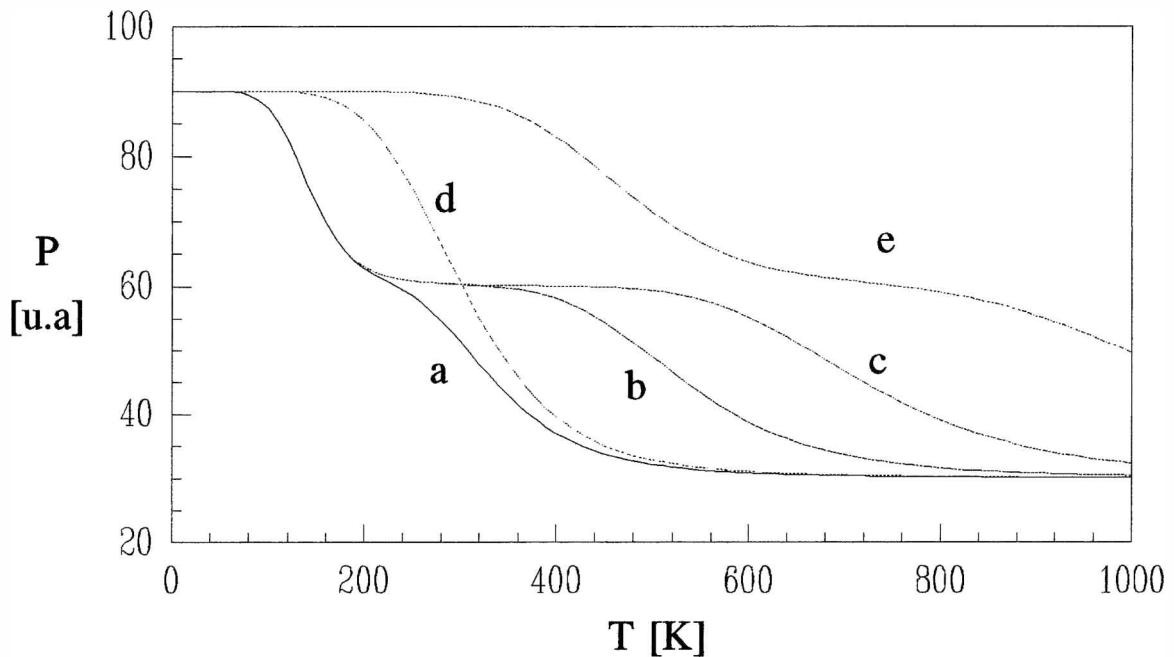


Fig 8.3: Variación de P (ec. 8.17) para los siguientes valores (en todos los casos, $A=60$; $B=30$; $C=-30$; $N=10^{22}/\text{m}^3$):

- a) $E_0 - E_1 = 0.1 \text{ eV}, E_0 - E_2 = 0.2 \text{ eV}$
- b) $E_0 - E_1 = 0.1 \text{ eV}, E_0 - E_2 = 0.35 \text{ eV}$
- c) $E_0 - E_1 = 0.1 \text{ eV}, E_0 - E_2 = 0.5 \text{ eV}$
- d) $E_0 - E_1 = 0.2 \text{ eV}, E_0 - E_2 = 0.21 \text{ eV}$
- e) $E_0 - E_1 = 0.4 \text{ eV}, E_0 - E_2 = 0.8 \text{ eV}$

REFERENCIAS:

1) Shal 1975: *Física de los semiconductores*, K.V.Shalimova, Editorial Mir, 1975

2) Cham 1956: C.H.Champness, *Proc.Phys.Soc.* **69 B**,12, (1956), 1335

APENDICE 2: La dependencia del GCE con la Temperatura en sistemas de diversas características:

I) Sistemas metálicos y semiconductores

En los metales, la dependencia del gradiente de campo eléctrico con T ha sido extensamente estudiada y obedece como regla general (salvo contadas excepciones) a la relación:

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0)(1-\beta T^{1.5})$$

Esta relación se cumple en general con mucha precisión como han mostrado P.Heubes et al (Heub 74) y J.Christiansen et (Chri 76a). Para explicar este comportamiento han sido propuestos diferentes modelos tales como efectos de superficie de Fermi (Wats 65, Piec 77), vibraciones de red (Quit 75), aproximación de apantallamiento de carga (Nish 78), excitaciones electrónicas colectivas (Chri 76a), y cálculo *ab initio* de las contribuciones de red y electrónicas. Algunas de estas aproximaciones reproducen bien la dependencia $T^{1.5}$, en particular los cálculos de Nishiyama y Riegel (Nish 78).

En el caso de los semiconductores, una revisión sobre las investigaciones realizadas sobre este tipo de compuestos revela que han sido observados diversos comportamientos en lo que respecta a la dependencia del GCE con T para compuestos de estas características. Una suerte de muestreo de diversos resultados experimentales puede hallarse en Wiithuhn (Witt 85). Podemos mencionar:

I) Comportamiento tipo metálico, esto es, una dependencia $T^{3/2}$ (observado en As (Barf 81a), InSe (Barf 84) y $Sb_{1-x}M_x$ para $x > 0.2\%$ ($M=Cd, Sn$ e In) (Barf 80, Barf 1983, Frey 1979). En aleaciones del tipo $Sb_{1-x}M_x$, con bajas concentraciones bajas M_x , el GCE aumenta a bajas temperaturas y decrece nuevamente a altas temperaturas, lo que se interpreta como una transición del estado semiconductor al metálico. Para bajas temperaturas, los autores explican al comportamiento del GCE en función del incremento de portadores de carga (ver abajo, 2), en tanto que a temperaturas mayores, la mayor concentración de impurezas metálicas da

origen al comportamiento típico de los metales (Barf 80).

2) El GCE se incrementa con T siguiendo una ley tipo Arrhenius ($GCE \propto \exp(1/T)$), comportamiento asociado con el incremento activado térmicamente de los portadores de carga (Barf 81b, Barf 82). Un buen ejemplo lo encontramos en el caso de ^{111}In en Te. El origen de este modelo se basa en el similar comportamiento de la conductividad electrónica y el GCE con T y de acuerdo con lo anterior el GCE puede ser expresado como:

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0) + C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2)$$

dónde $\Delta E > 0$ y $C = V_{ZZ}(\infty) - V_{ZZ}(0)$

Hay varias cosas a remarcar respecto a este modelo:

a) El valor de ΔE ajustado difiere bastante del valor del gap de energía del compuesto.

b) No se tiene en cuenta el carácter de impureza de los átomos de Cd.

c) El modelo tiene aplicabilidad únicamente para semiconductores de gap pequeño.

3) En caso del In_2Te_3 la densidad de conductores de carga también se incrementa exponencialmente con T, pero al contrario del caso anterior, el GCE se mantiene constante con la temperatura (Barf 83, Barf 84).

4) El caso del In_2Te_5 fue estudiado detalladamente por D.Forkel (Fork 82). Las frecuencias cuadrupolares correspondientes a sondas ubicadas en los dos sitios cristalinos del In en la estructura cristalina presentaron un comportamiento como el que se observa en la Fig (Fig 8 Witt 85). El autor explica los resultados teniendo en cuenta que el ^{111}Cd forma un nivel aceptor en la banda prohibida del semiconductor. Debido a la activación térmica, estos niveles serán ocupados, cambiando de esta manera la densidad electrónica local en el átomo sonda, y modificando en consecuencia el valor del GCE. Su valor promediado vendrá dado por:

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0) [1 - P(T)] + V_{ZZ}(-) P(T)$$

donde $V_{ZZ}(0)$ y $V_{ZZ}(-)$ son los valores de la componente V_{ZZ} para el aceptor neutro e ionizado respectivamente (calculados usando el modelo de switch-bonding) y $P(T)$ es la función de distribución de Fermi (teniendo en cuenta la variación del nivel de Fermi con la temperatura)

La dependencia del GCE con la temperatura en óxidos de metal

En el caso de óxidos de metal, no existen demasiados antecedentes en la literatura acerca de la dependencia del GCE con la temperatura. Se presenta aquí un resumen de los trabajos donde se investiga dicha dependencia usando la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas.

TiO₂

El único caso del que tenemos conocimiento acerca de un estudio comparado de resultados de medidas PAC con sondas diferentes de la dependencia del GCE con la temperatura en óxidos es el del TiO₂. Este compuesto fue medido por J.M.Adams y G.L.Catchen con ¹¹¹In/¹¹¹Cd y ¹⁸¹Hf/¹⁸¹Ta (Adam 94) y por Wenzel et al con la primera de las sondas (Wenz 92). Los resultados fueron diferentes para cada caso:

a) En el caso de In, V_{ZZ} decrece linealmente con T en tanto que η decrece desde η=0.2 hasta η=0 entre 200 y 700 K y aumentando entre los mismos valores de 700 a 1400 K (el cálculo de cargas puntuales predice η=0.59). Los resultados coinciden con los obtenidos por Wenzel et al. En la tabla T se presentan los valores de los parámetros a y b que se obtienen del ajuste de los valores experimentales a la relación y=a+bT (con y=V_{ZZ}, η):

	η		V _{ZZ}
	(T < 700 K)	(T > 700 K)	
a	0.31 ₁	0.22 ₂	5.80 ₂ 10 ¹⁷ V cm ⁻²
b	-4.3 ₂ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	3.1 ₂ 10 ⁻⁴ K ⁻¹	1.7 ₂ 10 ¹³ V cm ⁻² K ⁻¹

Estos resultados coinciden, en rasgos generales, con los resultados de medidas MNR con ⁴⁷Ti y ⁴⁹Ti realizadas por O.Kanert y H.Kolem (Kane 88) en monocristales de TiO₂.

b) En el caso de la sonda Hf, V_{ZZ} aumenta linealmente con T y η permanece casi constante en todo el rango de temperaturas, coincidiendo su valor con el obtenido usando cargas

puntuales. En este caso los valores de los parámetros a y b correspondientes son:

	η	V_{ZZ}
a	0.57_1	$13.30_6 \cdot 10^{17} \text{ V cm}^{-2}$
b	$-1.1_5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$3.6_6 \cdot 10^{12} \text{ V cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Para explicar estos resultados, los autores asignan un carácter diferente al tipo de enlace entre la sonda y los oxígenos vecinos para cada sonda. En el caso de las medidas con ^{181}Ta , sugieren que la coincidencia del valor del parámetro de asimetría con el obtenido realizando un cálculo de cargas puntuales es señal del poco enlace direccional de la sonda. La configuración electrónica de la misma es $4f^{14}-5d^0$ con lo que el overlap de los orbitales $5d$ y $2p\text{-O}$ sería muy pequeño, esperándose un buen acuerdo entre valores experimentales y calculados. En la opinión de los autores, la débil dependencia de V_{ZZ} y η con T es también consecuencia directa de la poca direccionalidad del enlace. En el caso de las medidas con ^{111}In , de la misma manera, la dependencia observada con T estaría dando cuenta de un fuerte enlace direccional para dicha sonda. En su estado de carga $2+$, el ^{111}Cd posee la configuración electrónica $4d^{10}$ y el overlap de dichos estados con los orbitales $\text{O-}2p$, y la cercanía de los $4d$ a la sonda-núcleo podrían explicar la sensibilidad de dicha sonda a sutiles cambios estructurales que se correlacionen con el aumento de T . Por otro lado, Wenzel et al (Wenz 92) sugieren que la diferencia entre los valores del parámetro de asimetría experimental y calculado por cargas puntuales se origina en pequeñas distorsiones de las posiciones de los oxígenos primros vecinos a la posición de la sonda hiperfina, debido al mayor radio iónico del Cd^{+2} respecto al Ti^{+4} .

V_2O_3

Forker et al (Fork 1984) estudian la dependencia del GCE en V_2O_3 usando $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ como sonda hiperfina (fig 1). Este compuesto tiene dos fases: monoclinica y aisladora a bajas temperaturas y romboédrica y de características metálicas a altas temperaturas. La temperatura de transición es 160 K. Para la fase de baja temperatura, V_{ZZ} decrece con la temperatura, hecho que los autores explican en términos de vibraciones de red. Para la fase de alta

temperatura, el incremento observado en el η con la temperatura es explicado como a través de cambios diferentes en las contribuciones a V_{ZZ} de las subredes de átomos de vanadio y oxígeno. La contribución de la primera decrece simplemente debido a la expansión de la red cristalina y la segunda aumenta ya que las posiciones atómicas de los oxígenos cambian su simetría con la temperatura y la magnitud de este aumento es mayor que la disminución observada en el V_{ZZ} de la subred de vanadio. La evolución del GCE es evaluada usando el modelo de cargas puntuales.

ZnO y SnO₂

Wolf et al (Wolf 1986) estudian la dependencia del GCE con T en ZnO y SnO₂, dos semiconductores de ancho gap. En el caso del primero, encuentran que por encima del los 400 K, V_{ZZ} aumenta con T y explican esta dependencia suponiendo que el incremento observado se debe a un aumento de los electrones de conducción debido a la ionización del nivel donador del In⁺³ (a 50 meV de la banda de conducción). Para monocristales de ZnO dopados con Zn, observan una segunda interacción, cuyo V_{ZZ} decrece con T, y atribuyen esta interacción a la presencia de modos resonantes locales en la densidad de estados fonónicos locales en el sitio de la sonda hiperfina, que se originan en la ubicación de átomos de Zn intersticiales. Al igual que en otras referencias, esta asignación es realizada usando el modelo de cargas puntuales. En el caso de SnO₂, no se observa ninguna dependencia de V_{ZZ} con T, hecho que los autores atribuyen a que la densidad de electrones de conducción en la banda de conducción se mantiene constante con T, ya que la sonda hiperfina forma niveles aceptores profundos en la estructura de bandas de este semiconductor de ancho gap (por esta razón, tampoco se espera que ocurra conducción intrínseca)

HfO₂

Ayala et al (Ayal 1994) estudiaron la dependencia del GCE con T para HfO₂ entre 77 y 1400 K. Los resultados experimentales muestran que η permanece constante en todo el rango de temperaturas y las tres componentes del tensor GCE varían proporcionalmente,

decreciendo casi linealmente con T. Los autores ajustan los resultados experimentales usando tanto el modelo de Kushida como la ecuación a, encontrando ajustes razonables de los valores experimentales en ambos modelos.

Perovskitas

Finalmente, algunos de los óxidos estudiados hasta el presente son materiales ferroeléctricos, lo que introduce la problemática adicional de la ferroelectricidad en el análisis. Una serie de compuestos ampliamente estudiados han sido las perovskitas ABO_3 . Yeshurun et al (Yesh 79) estudiaron el compuesto $PbHfO_3$, el cual presenta debajo de 490 K dos fases antiferroeléctricas tetragonales. La sonda usada fue $^{181}Hf/^{181}Ta$. Para interpretar los resultados obtenidos, especialmente en la zona de temperaturas críticas desarrollaron una teoría que da el GCE en término de la polarización espontánea P y la susceptibilidad χ_q asociada con el vector de onda q:

$$V_{ZZ} = aP^2 + bT \sum_q \chi_q \quad (3)$$

De acuerdo con esto, lejos de la temperatura crítica dominará el término de polarización y cerca de T_C el término de susceptibilidad, que será proporcional a las fluctuaciones de desplazamiento de la separación entre cargas. Usando este modelo fueron capaces de describir tanto la débil dependencia del GCE bien debajo de T_C así como la crítica dependencia del GCE con T cerca a T_C . Otros autores habían utilizado alguno de los modelos descritos anteriormente para explicar los resultados experimentales. Respecto a medidas en el sitio A, Baumvol et al (Baum 78) investigaron $CdTiO_3$ usando ^{111}In como sonda, entre 16 y 293 K, y la dependencia observada del GCE con T fue pequeña. Los resultados se explicaron teniendo en cuenta la dilatación térmica de la red cristalina, en base a calculos realizados utilizando el modelo de cargas puntuales (ver detalle del modelo en el capítulo VI) utilizando los datos cristalográficos del material. Por su parte Catchen et al (Catc 90) midieron $PbTiO_3$ y $BaTiO_3$ en su fase ferroeléctrica usando ^{181}Hf . Para el primer compuesto encuantran que el decrecimiento observado del GCE con T puede ser descripto por:

$$V_{ZZ}(T) = V_{ZZ}(0)\exp(-bT^2) \quad (4)$$

ecuación que está basada en el modelo de Debye, en el límite ($\theta_D/T \rightarrow \infty$) (Catch 88).

REFERENCIAS

Adam 94: J.M.Adams y G.L.Catchen, *Phys.Rev.B* **50**, 2, (1994) 1264

Barf 80:

Barf 81a: H.Barfuss, G.Böhnlein, P.Freunek, R.Hoffman, H.Hohenstein, W.Kreische, H.Niedrig, U.Pechtl y K.Reuter, *Z.PHys B* **33** (1979) 141

Barf 81b: H.Barfuss, G.Böhnlein, P.Freunek, R.Hoffman, H.Hohenstein, W.Kreische, H.Niedrig, A.Reimer, W.Keppner y W.Körner, *Hyp.Int.* **9** (1981) 235

Barf 83: H.Barfuss, G.Böhnlein, F.Gubitz, W.Kreische y R.Röseler, *Hyp.Int* **15/16** (1983) 815

Barf 84: H.Barfuss, Tesis Doctoral, Universidad de Erlangen, República Federal de Alemania, 1984

Blah 92: P.Blaha, D.J.Singh, P.I.Sorantin y K.Schwartz, *Phys.Rew.B* **46**, 3, (1992),1321

Catc 88: G.L.Catchen, L.H.Menke, M.Blaszkiewicz, K.Jamil, D.Agrawal, W.Huebner y H.A. Mc Kinstry, *Phys.Rev.B* **37**, 10, (1988) 4839

Catc 91: G.L.Catchen, S.J.Wukitch, E.M.Saylor, W.Huebner y M.Blaszkiewicz,, *Ferroelectrics* **117** (1991) 175

Chri 76a: J.Christiansen, P.Heubes, R.Keitel, W.Klinger, W.Loeffler, W.Sander y W.Witthuhn, *Z. für Physik* **B24** (1976) 177

Chri 76b: J.Christiansen, P.Heubes, R.Keitel, W.Sandner y W.Witthuhn, *Z. für Physik* **B24** (1976) 177

Fork 82: D.Forkel, *Diplomarbeit*, Universidad de Erlangen, 1982

Fork 84: M.Forker, H.Saitovich y P.R. de Jesus Silva, *J.Phys.C* **17** (1984) 1055-1070

Frey 79: U.Frey, H.Hohenstein, W.Kreische, M.Meinhold, H.Niedrig, U.Pechtl y K.Reuter, *Z.Phys.B* **33** (1979) 141

Heub 74: P.Heubes, G.Hampel, H.Ingwensen, R.Keitel, W.Klinger, W.Loeffler y W.Wiithuhn, International Conference on Hyperfine Interactions studied in nuclear reactions and decay, editado por E.Karlson y R.Wappling, Upsala, 1974, p. 208

- Kauf 79: E.N.Kaufmann y R.J.Vianden, *Rev. of Modern Phys* **51** (1979) 161
- Kush 56: T.Kushida, G.B.Benedek y N.Bloembergen, *Phys.Rev.B* **104**, 5, (1956) 1364
- Nish 78: K.Nishiyima y D.Riegel, *Hyp. Int.* **4** (1978) 490
- Piec 77: M.Piecuch y Ch.Janot, *Hyp. Int.* **5** (1977) 69
- Quit 75: D.Quitmann, N.Nishiyama y D.Riegel en *Magnetic resonance and related phenomena*, editado por P.S.Allen, E.R.Andrew y C.A.Bates, North Holland, Amsterdam 1975, p 349
- Sora
- Wats 65: R.E.Watson, A.C.Gossard y Y.Yafert, *Phys.Rev* **140** (1965) A375
- Wenz 92: T.Wenzel, A.Bartos. K.P.Lieb, M.Uhrmacher y D.Wiarda, *Ann. Phys.* **1** (1992) 155
- Witt 85: W.Witthuhn, *Hyp. Int.* **24-26**, (1985), 547-564
- Wolf 86: Wolf H., S.Deubler, D.Forkel, H.Foettinger, M.Iwatschenko-Borho, F.Meyer, M.Renn and W.Witthuhn, *Acceptors and donors in the wide-gap semiconductors ZnO and SnO₂*, 14th International Conference on defects in semiconductors, August 18-22, 1986, Paris, France.

AGRADECIMIENTOS

Al final de la presentación de esta tesis, que representa de alguna manera el resumen de cinco años de trabajo intenso, deseo agradecer a todos aquellos que, desde diferentes lugares en mi vida han colaborado para que pudiera desarrollar y concluir este trabajo de investigación.

En primer lugar, deseo agradecer muy especialmente a mi director de tesis, el Dr. Alberto Pasquevich. Ha sido un placer el trabajar durante todo este tiempo con él, durante el cual he aprendido a iniciarme como investigador. Le agradezco especialmente la libertad de trabajo que me brindó durante estos años, su guía permanente, el espíritu crítico positivo y su voluntad siempre presente de discutir y enseñar. Particularmente deseo agradecerle el haberme permitido trabajar conjuntamente en los compuestos estudiados en esta tesis, que él había comenzado a investigar con la técnica PAC y las ideas desarrolladas sobre el tema de las interacciones dinámicas.

Deseo dedicar un párrafo muy especial para la doctora Patricia Massolo, lamentablemente hoy ausente entre nosotros. Le agradezco el haberme formado en los primeros pasos en este camino, las ganas que siempre puso en el trabajo cotidiano, y en particular el haberme alentado fuertemente a realizar una experiencia de trabajo en el exterior, que resultó finalmente invaluable no solamente en el aspecto laboral sino como experiencia personal.

Deseo agradecer también a mi codirector, el Doctor Anibal Guillermo Bibiloni, por su buena voluntad para dedicar parte de su escaso tiempo cuando se lo necesito así como las discusiones realizadas en ciertos momentos de este trabajo.

A mis compañeros de grupo, Mario y Félix, les agradezco el compartir cotidianamente el laburo, las buenas discusiones que hemos desarrollado en este tiempo y el trabajo conjunto realizado en alguna de las medidas PAC presentadas en esta tesis.

Agradezco al Dr. Klaus Peter Lieb la invitación para trabajar durante año y medio en su grupo en el II. Physikalisches Institut de la Universidad de Göttingen y su dirección en las tareas desarrolladas durante mi estadía allí. Asimismo agradezco al Dr. Michael Uhrmacher su buena predisposición para la discusión de los experimentos, la asistencia durante el desarrollo de los mismos y el haber llevado a cabo las implantaciones. Agradezco también

a mis compañeros de trabajo durante mi estadía en Göttingen la asistencia brindada en los primeros tiempos de la misma, en particular a Dorothea Wiarda.

Quiero agradecer a los Dres. Henrique Saitovich, Daniel Pusiol, Cristina Caracoche, Enrique Baran y Luis Mendoza la deferencia de haber aceptado ser jurados de esta tesis y la velocidad en la lectura y corrección de la misma, así como todas las sugerencias realizadas.

No puedo dejar de mencionar a la gente del Laboratorio de Electrónica del Departamento de Física por su predisposición permanente para la solución de los múltiples problemas que se presentan en los equipos de medida en forma cotidiana, en especial al Ingeniero "Nolo" Martínez. Asimismo, agradezco la habitual buena voluntad para el trabajo del Señor Aguilera, vidriero de este Departamento.

Agradezco asimismo a toda la gente del LENIH que hacen posible la realización del trabajo cotidiano.

En el terreno de los agradecimientos personales, para mí tan importantes como los anteriores, quiero agradecer en primer lugar a toda mi familia por el apoyo permanente, en especial durante este último año de esfuerzo. Quiero agradecer particularmente a mi hermana Rita y su novio, Rob, por los "mails" que me han enviado durante todo este año, que fueron invaluable en los momentos en que los ánimos flaqueaban.

A mis amigos, les agradezco todos los momentos compartidos cotidianamente durante todo este tiempo y el estar siempre ahí cuando uno los necesitaba: a Roberto, Omar, Sergio, Maria Eugenia, Cano, Gaby y Boris, los "melli", Of Pink, Daniel, Guille, Silvia. Agradezco también a todos aquellos con los cuales he compartido buenos momentos y de los otros.

A Cano le agradezco profundamente el haber compartido tantos buenos momentos musicales, y los buenos momentos pasados en Bariloche.

Quiero dedicar un recuerdo muy especial a los amigos que dejé en Alemania, especialmente a Lionel y Nicolás, con quienes compartí momentos inolvidables y que fueron fundamentales para hacer de la estadía allí una excelente experiencia.

Finalmente, quiero agradecer a todos aquellos que por error u omisión pueda haber olvidado involuntariamente en estas páginas.