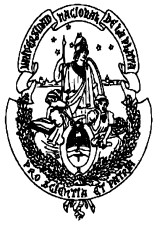


Trabajo de Diploma
de la Licenciatura en Física

Estudio experimental y de cálculos de primeros principios del semiconductor Sc_2O_3 dopado con $^{111}In \rightarrow ^{111}Cd$, $^{181}Hf \rightarrow ^{181}Ta$ y $^{44}Ti \rightarrow ^{44}Sc$

Diego Richard

Director: Dr. Mario Rentería

Codirector: Dr. Leonardo A. Errico

Departamento de Física
'Prof. Dr. Emil H. Bose'
Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de La Plata

Año 2009

Grupo																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIIIB		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1																	2
H																	He
1.01																	4.00
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
6.94	9.01											10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
22.99	24.31											26.98	28.09	30.97	32.06	35.45	39.95
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.10	40.08	44.96	47.90	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.71	63.55	65.38	69.72	72.59	74.92	78.96	79.90	83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	(98)	101.07	102.91	106.4	107.87	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60	126.90	131.30
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La†	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.91	137.34	138.91	178.49	180.95	183.85	186.21	190.2	192.22	195.09	196.97	200.59	204.37	207.2	208.96	(209)	(210)	(222)
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113					
Fr	Ra	Ac‡	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut					
(223)	226.03	(227)	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)	(269)	(272)	(277)	(282)					

†Lantánidos	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	140.11	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.92	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	
‡Actínidos	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
	232.04	231.04	238.03	237.05	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)	

Figura 1: Tabla periódica de los elementos.

Índice general

1. Introducción **1**

2. El semiconductor Sc_2O_3 **5**

2.1. Estructura bixbita 5

2.2. El óxido de escandio 7

2.3. Incorporación de impurezas 8

3. La técnica experimental PAC **11**

3.1. Fundamentos 12

3.1.1. Función de correlación angular 13

3.1.2. Factor de perturbación 14

3.1.3. Interacción cuadrupolar eléctrica 15

3.1.4. Gradiente de campo eléctrico 16

3.1.5. Frecuencias de transición 16

3.2. Método experimental 19

3.2.1. Determinación experimental de $W(\theta, t)$ 19

3.2.2. Equipo experimental 26

3.2.3. Las sondas ^{181}Ta, ^{111}Cd y ^{44}Sc 29

3.3. Tratamiento de resultados 32

3.4. Preparación de las muestras 33

3.4.1. Implantación iónica 33

3.4.2. Dopado por difusión 33

3.4.3. Sc_2O_3:(^{181}Hf→)^{181}Ta 33

3.4.4. Sc_2O_3:(^{111}In→)^{111}Cd 34

3.4.5. Sc_2O_3:(^{44}Ti→)^{44}Sc 34

4. Métodos de cálculo **35**

4.1. El modelo de cargas puntuales 35

4.1.1. Factor de antiapantallamiento 36
4.2. Teoría de la Funcional Densidad y método FP-APW+lo 37
4.2.1. Teoría de la Funcional Densidad 37
4.2.2. Cálculos FP-APW+lo 40

5. Antecedentes **45**
5.1. Sc_2O_3:^{111}Cd 45
5.2. Sc_2O_3:^{181}Ta 46

6. Resultados experimentales **49**
6.1. Sc_2O_3:^{181}Ta 49
6.1.1. Resultados a temperatura ambiente 49
6.1.2. Resultados en función de la temperatura 50
6.1.3. Asignación de las interacciones 55
6.2. Sc_2O_3:^{44}Sc 56

7. Resultados de cálculos **59**
7.1. Modelo de cargas puntuales 59
7.2. Método FP-APW+lo 60
7.2.1. Sc_2O_3 puro 60
7.2.2. Sc_2O_3:Cd 62
7.2.3. Sc_2O_3:Ta 66

8. Discusión **69**
8.1. Estados de carga 73
8.2. Comparación con otras bixbitas 74

9. Conclusiones **79**

Apéndices **81**

A. Teoría PAC **83**
A.1. Expresión general de $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ 83
A.2. Interacción cuadrupolar eléctrica 87

B. Características de equipos PAC **93**
B.1. El equipo PACAr 93
B.2. Otros equipos PAC 93

C. Relaciones útiles entre parámetros hiperfinos **95**

Agradecimientos **102**

Capítulo 1

Introducción

La Física de Impurezas en Materia Condensada estudia las modificaciones introducidas por un dopante en el seno de un material. En el caso de una impureza metálica en un óxido semiconductor se producen cambios estructurales, electrónicos y, eventualmente, magnéticos, los cuales son de gran interés por su potencial aplicación en el campo tecnológico.

Las técnicas basadas en la determinación de la interacción hiperfina de un núcleo-sonda con los campos extranucleares son una herramienta muy eficaz para el estudio del entorno local (a nivel subnanoscópico) del átomo-sonda. En experimentos en que la sonda se aloja en el único sitio de catión libre de defectos, o cuando la sonda no introduce defectos estructurales y electrónicos, la interpretación de los resultados puede no ser dificultosa. Sin embargo, en el caso en que el sistema presente algún tipo de desorden (impurezas, vacancias, etc.) o diferentes fases coexistentes la interpretación puede no ser directa. Habitualmente se suelen realizar diferentes tipos de hipótesis, generalmente basadas en la simetría de coordinación del átomo-sonda en la estructura bajo estudio, a fin de realizar esta asignación. Estas hipótesis pueden llevar a conclusiones erróneas.

La combinación de técnicas experimentales hiperfinas con cálculos de primeros principios de estructura electrónica (métodos *ab initio*) permite interpretar las deter-

minaciones experimentales de observables como el tensor gradiente de campo eléctrico (GCE), como así también evaluar la confiabilidad de los modelos teóricos predictivos y de las aproximaciones realizadas en los mismos.

La magnitud del GCE puede ser determinada experimentalmente con gran precisión y, gracias a su gran sensibilidad ante cambios en la simetría y magnitud de la densidad electrónica de carga $\rho(\vec{r})$ en un entorno subnanoscópico del sitio de impureza, resulta ser una herramienta útil y eficaz para el estudio de propiedades eléctricas y estructurales del sólido.

Un doble abordaje, experimental y teórico a partir de cálculos de primeros principios, aplicado al estudio del sistema matriz-dopante a través de la caracterización y modelización del tensor GCE ha demostrado ser exitoso en los últimos años (Refs. [1, 2]). Utilizando la técnica experimental denominada Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (PAC, del inglés "Perturbed Angular Correlations"), y combinándola con el método de cálculo *ab initio* FP-APW (por "Full-Potential Augmented Plane Wave") en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT, por "Density-Functional Theory"), se comprueba que de una correcta interpretación de las interacciones hiperfinas determinadas se puede extraer toda la información estructural y electrónica del sólido contenida en el GCE (Ref. [3]).

El presente trabajo pretende contribuir a profundizar el entendimiento de propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas en sistemas huésped-impureza, mediante el empleo combinado de estas técnicas experimentales y teóricas aplicadas al estudio del semiconductor Sc_2O_3 puro y dopado con ^{111}Cd y ^{181}Ta, realizando además una comparación con otro modelo más sencillo como el de cargas puntuales (PCM, por sus siglas en inglés). Esta modalidad de trabajo permitirá analizar la aplicabilidad de aproximaciones introducidas en la DFT, y las razones por las que en ciertos casos funcionan los modelos más sencillos.

En este trabajo mostramos como cálculos de primeros principios pueden resultar esenciales para una correcta asignación de las interacciones hiperfinas.

En los últimos años, un estudio sistemático del GCE en óxidos de estructura bixbita, grupo al cual pertenece el Sc_2O_3, ha permitido obtener información cualitativa acerca de las propiedades electrónicas y su relación con relajaciones estructurales inducidas por la presencia de las impurezas ^{111}Cd y ^{181}Ta en esos sistemas [3, 4, 5]. En el marco de estas investigaciones, existen varias razones para encarar el estudio de los sistemas aquí propuestos.

Primeramente, los exitosos resultados obtenidos con esta combinación de técnicas experimentales y teóricas en el caso de In_2O_3:^{111}Cd [6] y Lu_2O_3:^{111}Cd [7] hacen pensar que, por sus estructuras y similar valor de parámetro de red, abordar el estudio del sistema Sc_2O_3 :^{111}Cd puede traer resultados igualmente satisfactorios [8].

Respecto del sistema Sc_2O_3:^{181}Ta se pretenden mejorar las medidas experimentales publicadas en la literatura [3, 9], puesto que en dichos experimentos se determinó la existencia de cuatro interacciones para la sonda utilizada, dos de las cuales eran difícilmente asignables a sitios de catión.

Alienta a este nuevo experimento lo observado anteriormente en el sistema In_2O_3:-^{181}Ta. En aquel caso primeros resultados obtenidos con el método *ab initio* FP-LAPW (por "Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave") demostraron que la asignación de interacciones publicada en la literatura hasta entonces era incorrecta, y que esta errónea asignación tuvo su origen en comparar la asimetría experimental observada en el sitio de impureza con la simulación de la estructura pura (sin impurezas) predicha con el modelo de cargas puntuales. Este error fue también inducido por la existencia de cuatro interacciones hiperfinas en las muestras, entre las cuales las mayoritarias no siempre correspondían a los sitios catiónicos de la estructura, como podría esperarse. Los nuevos experimentos PAC en In_2O_3:(^{181}Hf→)^{181}Ta, realizados con muestras de alta cristalinidad y con un equipo de alta eficiencia y alta resolución temporal confirmaron los resultados FP-LAPW [10].

Para el presente trabajo se han podido además realizar mediciones del GCE sobre muestras de Sc_2O_3, implantando la sonda ^{44}Ti→^{44}Sc, lo cual resulta de gran interés en relación con las otras sondas empleadas, más habituales en espectroscopía PAC, puesto que en este caso puede pensarse en que los átomos implantados no producen los cambios estructurales en la red en que se incorporan que sí suelen aparecer en los sistemas anteriores.

En los próximos capítulos se verá que para el sistema Sc_2O_3:^{111}Cd las predicciones obtenidas del estudio *ab initio* en Sc_2O_3:Cd están en excelente acuerdo con los resultados experimentales hallados en la literatura.

En el caso del semiconductor Sc_2O_3 "puro", las medidas PAC realizadas recientemente con la sonda ^{44}Ti→^{44}Sc muestran que el abordaje propuesto continúa siendo válido para una muestra dopada con una sonda utilizada con menor frecuencia en la técnica PAC y diferente configuración electrónica respecto al ^{111}Cd y ^{181}Ta.

Finalmente, se presenta el sistema Sc_2O_3:^{181}Ta, donde primeros resultados indican que los valores de GCE determinados experimentalmente no pueden predecirse,

como se hizo en los casos anteriores, con cálculos FP-APW correspondientes a un mismo estado de carga de la impureza localizada en los dos sitios de catión inequivalentes.

El presente trabajo se ordena de la siguiente manera:

- En el Capítulo 2 se detalla la estructura, propiedades y dopantes utilizados en el semiconductor Sc_2O_3, objeto de nuestro estudio.
- En el Capítulo 3 se describen los fundamentos y aspectos experimentales de la técnica PAC, utilizada para determinar el tensor GCE.
- En el Capítulo 4 se presenta el método de cálculo FP-APW+lo y sus principales aplicaciones que son de nuestro interés.
- En el Capítulo 5 se reproducen resultados experimentales previos para la muestra Sc_2O_3 dopada con ^{111}Cd y ^{181}Ta, hallados en la literatura.
- En los Capítulos 6 y 7 se presentan los resultados experimentales y teóricos, respectivamente, para el cristal dopado con ^{181}Ta, ^{111}Cd y ^{44}Sc.
- En el Capítulo 8 se discuten estos resultados y se contrastan con los de otros óxidos que cristalizan en la misma estructura (bixbita).
- Finalmente, en el Capítulo 9 se presentan nuestras conclusiones.

Capítulo 2

El semiconductor Sc_2O_3

El Sc_2O_3 es un sesquióxido, dada la estequiometría que presenta. En el latín *sesqui* indica "una unidad y media", en este caso se tiene una unidad y media de oxígeno por cada unidad de escandio.

Cinco tipos de estructuras cristalinas han sido descritas para el Sc_2O_3, y por debajo de 2300K se observan tres fases cristalinas: *hexagonal* (fase A), *monoclínica* (fase B) y *cúbica* o *bixbita* (fase C). Por encima de 2300K se encuentran las restantes fases, conocidas como X y H. En particular, el Sc_2O_3 cristaliza en la estructura bixbita, la cual se detalla a continuación.

2.1. Estructura bixbita

La estructura bixbita es una de las cinco posibles fases con que puede encontrarse el sesquióxido metálico de escandio, C-Sc_2O_3. Las bixbitas tienen una estructura cristalina cúbica y pertenecen al grupo espacial T_h^7 (en notación de Schoenflies, $Ia\bar{3}$ según el sistema internacional o de Hermann-Mauguin, No. 206) [11]. Además del Sc_2O_3 existen otros óxidos metálicos de igual estructura (ver Tabla 2.1). En general

Sc_2O_3	β-Mn_2O_3	β-Fe_2O_3	Y_2O_3	In_2O_3	Pr_2O_3
Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3
Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Tl_2O_3
Pu_2O_3	α-Am_2O_3	Cm_2O_3			

Tabla 2.1: Óxidos metálicos de estructura bixbita

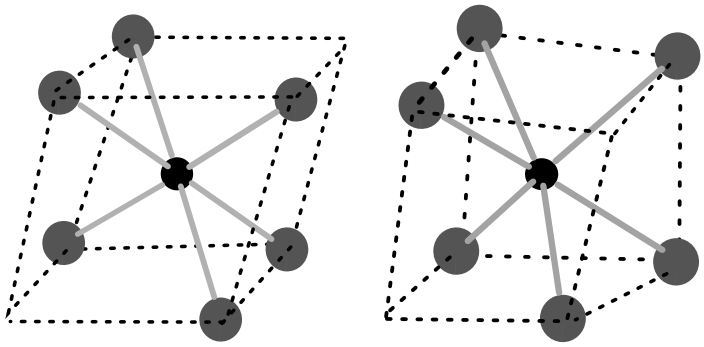


Figura 2.1: Sitios catiónicos de la estructura bixbita.

se distinguen los que presentan una capa electrónica cerrada (como son el Y, el In, el Tl y el mismo Sc) y los que tienen capas electrónicas incompletas, como es el caso de los orbitales $4f$ de las comúnmente llamadas tierras raras.

En esta estructura los cationes forman una red cúbica centrada en las caras en la cual seis de los ocho sitios tetraédricos son ocupados por oxígenos. Una celda unidad consiste en ocho de estos cubos, conteniendo ésta 32 cationes y 48 oxígenos. La estructura se caracteriza por tener dos sitios cristalográficos inequivalentes para los cationes y uno para los oxígenos. En el caso de los sitios cationicos uno exhibe simetría C_{2v} y el otro simetría D_{3d}, por lo que se llaman sitios C y D, respectivamente, y sus diferencias geométricas son remarcables.

Como se muestra en la Fig. 2.1 los sitios catiónicos tienen 6 oxígenos vecinos cercanos, por lo que se dice que es de coordinación NN=6 (NN son siglas del inglés "Nearest Neighbors", primeros vecinos). Para los oxígenos se tiene la coordinación NN=4.

El sitio D es axialmente simétrico y puede describirse como un catión rodeado por seis oxígenos que ocupan los vértices de un cubo deformado, quedando libres dos vértices sobre la misma diagonal del cubo.

El sitio C presenta una coordinación de oxígenos vecinos más irregular, es altamente asimétrico, y puede pensarse como un cubo distorsionado similar al caso del sitio D, aunque en este caso quedan libres dos vértices sobre la diagonal de una cara del cubo.

La abundancia relativa de los sitios en la red perfecta es $f_C/f_D = 3$.

En cuanto a la coordinación de segundos vecinos (NNN por "Next Nearest Neighbors"), el sitio C posee doce cationes NNN, ocho de los cuales son del tipo C y los cuatro restantes de tipo D, mientras que el sitio D presenta también doce cationes

Oxígenos:	$\pm(x\ y\ z;\ x\ \text{-}y\ \frac{1}{2}\text{-}z;\ \frac{1}{2}\text{-}x\ y\ \text{-}z;\ \text{-}x\ \frac{1}{2}\text{-}y\ z;\ z\ x\ y;\ \frac{1}{2}\text{-}z\ x\ \text{-}y;\ \text{-}z\ \frac{1}{2}\text{-}x\ y;$ $\text{-}z\ \frac{1}{2}\text{-}x\ y;\ z\ \text{-}x\ \frac{1}{2}\text{-}y;\ y\ z\ x;\ \text{-}y\ \frac{1}{2}\text{-}z\ x;\ y\ \text{-}z\ \frac{1}{2}\text{-}x;\ \frac{1}{2}\text{-}y\ z\ \text{-}x)$, B.C.
Cationes del sitio D:	$(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4};\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$, B.C.
Cationes del sitio C:	$\pm(u\ 0\ \frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\ u\ 0;\ 0\ \frac{1}{4}\ u;\ \text{-}u\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4};\ \frac{1}{4}\ \text{-}u\ \frac{1}{2};\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \text{-}u)$, B.C.

Tabla 2.2: Posiciones atómicas en la celda de una bixbita como fracción del parámetro de red. B.C. (por "Body Centered Cubic") significa que cada posición tiene que ser repetida sumando $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ a los parámetros correspondientes.

NNN, pero todos con la coordinación del sitio C.

De acuerdo con la simetría puntual de cada uno de los sitios cristalinos de la celda unidad, las posiciones de los átomos metálicos en el sitio C quedan totalmente determinadas por un parámetro habitualmente rotulado como u, y la de los oxígenos por los parámetros x, y, z, como se indica en la Tabla 2.2 (Ref. [12]).

2.2. El óxido de escandio

El parámetro de red a del Sc_2O_3 es 9.845 Å (Ref. [13]) y los valores de los parámetros u, x, y y z son [12]:

$$\begin{aligned} u &= -0.03546 \\ x &= 0.39137 \\ y &= 0.15477 \\ z &= 0.38137 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Como se mencionó, el Sc_2O_3 cristaliza en la estructura bixbita ya descrita, pero además, a diferencia de otras bixbitas, posee cationes con capas electrónicas completas. El Sc_2O_3, como también los óxidos de In, Y y Tl que también tienen este tipo de cationes, presenta una alta estabilidad térmica, de forma que permanece en la misma fase para todo el rango de temperaturas.

Los enlaces de estos compuestos, como en general los de cualquier óxido de tierra rara, tienen características esencialmente iónicas [14, 15].

En un diagrama de bandas de energía del semiconductor intrínseco Sc_2O_3 se reconoce una banda de valencia, que consiste en el intervalo de energías electrónicas más alto que se encuentra ocupado por electrones a T=0K, separada de una banda de conducción por la banda prohibida de energía E_{gap} (Fig. 2.2a). La banda de conducción es un intervalo de energías permitidas que pueden ser alcanzado por aquellos electrones con suficiente energía (generalmente térmica).

2.3. Incorporación de impurezas

Como es sabido, el dopaje de un semicondutor provoca la aparición de niveles de impureza en la banda prohibida de energías (Figs. 2.2b y 2.2c). Para el caso del Sc_2O_3, perteneciendo el Sc al grupo IIIB, la incorporación de átomos de Cd (grupo IIB) produce un nivel aceptor cercano al borde superior de la banda de valencia, mientras que el dopaje con Ta (grupo VB) produce un nivel doble donor cercano al borde inferior de la banda de conducción. Estos niveles de impureza se deben al desbalance de electrones respecto de la red pura producidos al dopar el material [16]. En el caso del Cd^{2+}, de configuración electrónica $[Kr]4d^{10}5s^2$, reemplazando Sc^{3+}, de configuración $[Ar]3d^14s^2$, al electrón faltante se lo representa como un hueco que atrae los electrones de la impureza, por lo que el nivel de energía resultante es cercano al tope de la banda de valencia, y el costo energético de ionizar impureza o átomo de la red es similar. Para el Ta^{5+}, de configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^36s^2$, se tienen dos electrones en exceso respecto del Sc^{3+}, por lo que ionizar la impureza cuesta significativamente menos (comparando con el caso anterior), y energéticamente el nivel de impureza se encuentra cercano a la banda de conducción.

Las bandas y niveles de energía resultantes se calcularon para este trabajo, como se verá más adelante, están de acuerdo con los esquemas previos y se encuentran graficados en la Fig. 2.3. Se ha encontrado que la banda de valencia se compone de los orbitales $2p$ del oxígeno, mientras que la banda de conducción está conformada de orbitales $3d$ del Sc, mientras que los niveles de impureza surgen de los orbitales superiores de los átomos con que se dopa el sistema.

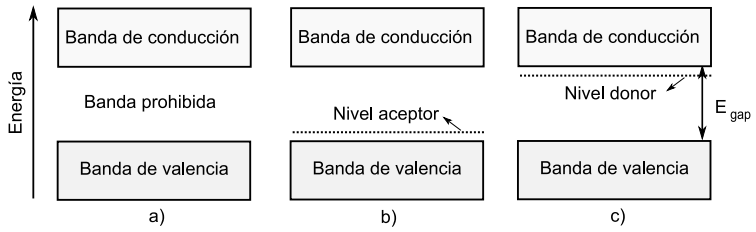


Figura 2.2: Esquema de bandas de energía para a) el semiconductor intrínseco y dopado con b) una impureza aceptora y c) una impureza donora.

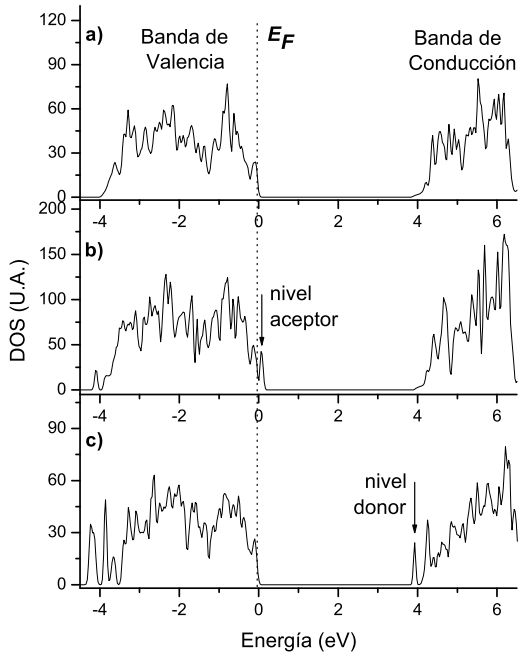


Figura 2.3: Densidades de estados calculadas con el modelo FP-APW+lo correspondientes a: a) Sc_2O_3, b) Sc_2O_3 dopado con Cd en estado neutro y c) Sc_2O_3 dopado con Ta en estado descargado. Las energías están referidas al nivel de Fermi E_F.

Capítulo 3

La Técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo

La técnica experimental utilizada en este trabajo es la de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (o simplemente PAC). Se trata de una técnica hiperfina basada en la interacción entre un núcleo-sonda nativo o adecuadamente introducido en la red bajo estudio y los campos extranucleares que observa en su entorno, y permite determinar la magnitud y simetría del GCE en el sitio del átomo sonda, para el caso de interacciones cuadrupolares eléctricas. Para poder ser empleada requiere que la sonda introducida en el material emita dos radiaciones γ sucesivas en cascada durante su desexcitación.

El método experimental se basa en la determinación de la distribución angular de las dos emisiones de la llamada *cascada* $\gamma - \gamma$, como así también de la diferencia temporal de emisión entre las mismas. Por conservación del momento angular las direcciones de emisión de la primera y segunda radiación de la cascada, γ_1 y γ_2, se encuentran correlacionadas, ya que la orientación del espín nuclear del estado intermedio está relacionada con la dirección de γ_1, dependiendo además de la multipolaridad de las radiaciones emitidas. Con la espectroscopía PAC se analizan las diferencias de intensidad en el patrón de radiación angular en función de la diferencia temporal de emisión de γ_1 y γ_2, producidas por la presencia de los campos externos al núcleo-sonda.

Usualmente, el núcleo-sonda estudiado es una impureza en el sistema en estudio, por lo que una buena interpretación de los resultados dados por esta técnica requiere

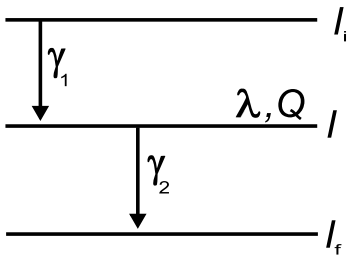


Figura 3.1: Esquema de la cascada $\gamma - \gamma$

de un profundo conocimiento previo acerca de las diferencias del mismo con el ión desplazado de la red al dopar el cristal.

En 1940 Hamilton realizó el trabajo pionero sobre la teoría de correlaciones direccionales (Ref. [17]) que hizo que en los años siguientes se intentara sin éxito realizar una comprobación experimental. En 1946 Goertzel [18] introdujo al estudio de este tipo de correlaciones la influencia de campos extranucleares, lo que permitió explicar las razones por las que ciertos intentos de verificación en el laboratorio de la teoría de Hamilton resultaron fallidos.

En 1947 Brady y Deutsch concretaron la primer medición exitosa [19], comprobando que los errorres anteriores eran producto de técnicas experimentales inadecuadas. Utilizaron primero contadores Géiger, los cuales fueron rápidamente reemplazados en trabajos posteriores por cristales centelladores, de mayor velocidad y eficiencia en el conteo, y mayor sensibilidad en energías. El surgimiento y posterior desarrollo de componentes electrónicos permitió que en poco tiempo las mediciones de correlaciones angulares se volvieran una herramienta común en espectroscopía nuclear.

3.1. Fundamentos

La técnica experimental aquí presentada se basa en la correlación entre las direcciones de emisión de las radiaciones γ_1 y γ_2 emitidas al producirse una cascada $\gamma - \gamma$ en un núcleo en desexcitación. Tal correlación se debe a la conservación del momento angular durante el mencionado proceso de desexcitación.

En la Fig. 3.1 se representa la cascada $\gamma - \gamma$, el pasaje de un estado nuclear de momento angular I_i a uno de momento angular I_f, pasando por el estado intermedio I, de vida media λ y momento cuadrupolar Q.

En principio, en una muestra donde a un cristal se lo dopa con un gran número de núcleos de isótopos radiactivos de una misma especie los espines de los isótopos se orientan al azar, por lo que el patrón de emisión resulta isótropo.

Si se lograsen orientar los espines nucleares según una dirección preferencial tal patrón dejaría de ser isótropo. En nuestro caso, de la medición de un γ_1 en una dirección particular $\vec{k}_1$ se espera tener una dirección $\vec{k}_2$ para la radiación γ_2 correspondiente según una distribución angular anisotrópica, producto de la correlación angular existente entre ambas radiaciones.

Si se tiene en cuenta que cada núcleo radiactivo de la muestra interactúa con un campo extranuclear producido por su entorno cercano, se puede cambiar la orientación del espín nuclear y alterar el patrón de emisión en el tiempo. A este tipo de interacción se la denomina *hiperfina*, y al cambio de la orientación del espín *precesión*, el cual es periódico y de frecuencia ω.

A su vez, en la muestra el momento cuadrupolar del núcleo-sonda interactúa con el GCE del sistema cristalino en el cual se encuentra inmerso, por lo que la anisotropía en el patrón de emisión varía mientras precesa el espín nuclear, repitiendo sus valores cada vez que pasa un intervalo de tiempo $2\pi/\omega$. Del patrón obtenido experimentalmente puede determinarse la frecuencia de precesión del espín del núcleo y extraerse información del GCE, que es proporcional a ω. En caso de que el campo externo rompa la degeneración del estado intermedio I en m subestados, la probabilidad angular de emisión de γ_2 varía según la evolución de la población en los subniveles m.

3.1.1. Función de correlación angular

Se llama *función de correlación angular* $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ a la función de probabilidad que relaciona las direcciones de emisión de γ_1 y γ_2 y el tiempo que transcurre entre ambas emisiones. En ausencia de interacciones hiperfinas se habla de *correlación angular $\gamma - \gamma$ no perturbada*, y la probabilidad de tener un dada cascada viene descripta por:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) e^{-t/\lambda} d\Omega_1 d\Omega_2 dt \tag{3.1}$$

donde $d\Omega_i$ es el ángulo sólido que contiene la dirección $\vec{k}_i$, t es el tiempo en el que se emite la primer radiación y dt el tiempo transcurrido hasta la segunda emisión. Como se demuestra en el Apéndice A.1, la función de correlación angular no perturbada se escribe según:

$$W(\theta) = \sum_{K=0}^{K_{máx}} A_{KK} P_K(cos(\theta)) \tag{3.2}$$

siendo θ el ángulo entre las direcciones $\vec{k}_1$ y $\vec{k}_2$ y $K = 2, 4, ..., K_{máx}$, con $K_{máx} = Min\{2I, 2L_1, 2L_2\}$, donde L_i es el momento angular de γ_i. $P_K(cos(\theta))$ es el K-ésimo polinomio de Legendre, y los coeficientes A_{KK} se llaman *coeficientes direccionales* o *coeficientes de anisotropía*, y miden la desviación respecto del caso isotrópico ($W(\theta) = 1$). La normalización de esta expresión se realiza tomando $A_{00} = 1$ y, como puede verse, un patrón anisotrópico requiere $I \geq 1$. Es importante mencionar que debido a que las probabilidades de transición entre estados nucleares decrece al incrementarse el momento angular de la radiación emitida, en general $K_{máx}$ no es mayor que 4.

3.1.2. Factor de perturbación

La acción de campos extranucleares rompe la degeneración de los subestados m del estado intermedio de espín I. Experimentalmente se tratará ahora con *correlaciones angulares $\gamma - \gamma$ perturbadas*, y el desdoblamiento típico de los niveles de energía, ΔE, es del orden de 10^{-8} a 10^{-6}eV, dependiendo de la intensidad del campo. Este valor es pequeño comparado con las energías de transición nuclear (de pocos cientos de keV).

En forma semiclásica se puede interpretar que la interacción hiperfina produce un movimiento de precesión del espín I en torno al eje de orientación donde los subestados tienen proyección m, de forma tal que se produce una reorientación nuclear. Esto es, hay transiciones entre las poblaciones de los subestados m mientras el núcleo mantiene su estado intermedio I. La frecuencia de precesión ω y el desdoblamiento ΔE se relacionan por el *Teorema de Larmor*, siendo $\omega = \Delta E/\hbar$.

En la función de correlación angular se introducen estos efectos perturbativos con un *factor de perturbación* $G_{KK}(t)$:

$$W(\theta, t) = 1 + \sum_{K=0}^{K_{máx}} A_{KK} G_{KK}(t) P_K(cos(\theta)) \tag{3.3}$$

$G_{KK}(t)$ contiene toda la información de la interacción hiperfina entre el campo externo y el núcleo, y su forma depende del tipo de interacción hiperfina (lo que incluye dependencia con el tiempo y tipo de muestra).

Para una interacción cuadrupolar eléctrica y campo externo estático (independiente del tiempo) en una muestra policristalina $G_{KK}(t)$ toma la forma:

$$G_{KK}(t) = \sum_{n=0}^{n_{máx}} S_{Kn} cos(\omega_n t) \tag{3.4}$$

Los coeficientes y frecuencias de este desarrollo dependen del tipo de interacción y del valor de I del estado intermedio. La normalización se realiza según $\sum_{n=0}^{n_{máx}} S_{Kn} = 1$, dado que debe cumplirse que $G_{KK}(t=0) = 1$.

3.1.3. Interacción cuadrupolar eléctrica

Uno de los casos de correlaciones angulares $\gamma - \gamma$ perturbadas se da cuando el núcleo interactúa con un campo eléctrico externo. Esta interacción hiperfina es la principal cuando se tiene un núcleo radiactivo en el interior de un sólido y puede despreciarse la interacción con campos magnéticos. Si se considera al núcleo como una carga puntual de valor Ze (Z es su número atómico), la interacción de tipo coulombiana será $ZeV(0)$. Si se consideran términos correctivos en la energía, debidos al tamaño del núcleo, su distribución de carga no esférica y la no-homogeneidad del campo eléctrico extranuclear, podrá apreciarse la degeneración del nivel nuclear.

Para la distribución nuclear finita $\rho_n(\vec{r})$ en un potencial eléctrico externo $V_{ext}(\vec{r})$ la energía electrostática E_{elec} es [24]:

$$E_{elec} = \int \rho_n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{3.5}$$

Si se supone un $V_{ext}(\vec{r})$ que varía suavemente puede realizarse un desarrollo de Taylor en torno al orígen. Despreciando las cargas que originan el campo V_{ext} en $\vec{r} = 0$ se obtiene:

$$E_{elec} = qV(0) - \vec{p} \cdot \vec{E} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j(0)}{\partial x_i} - \frac{3}{2}\pi \int \rho_{el}(0) \rho_n(r) r^2 dr \tag{3.6}$$

donde q es la carga nuclear total o momento monopolar, $\vec{p}$ el momento dipolar eléctrico y Q_{ij} el tensor momento cuadrupolar (de traza nula). El último término contiene la interacción de la carga nuclear con la carga electrónica que puede estar presente en el orígen. En esta expresión puede verificarse que la interacción del GCE se da con el momento cuadrupolar Q, y es la única que produce desdoblamiento de los niveles de energía, ya que $\vec{p}$ por razones de simetría es nulo y el último término de 3.6 sólo produce un corrimiento en los niveles.

3.1.4. Gradiente de campo eléctrico

Como se ha dicho, el gradiente de campo eléctrico es una magnitud que depende muy sensiblemente de la distribución electrónica de carga en un material.

Si V es el potencial electrostático, el tensor GCE se define según:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \tag{3.7}$$

La sensibilidad del GCE reside en que pequeños cambios en la simetría de la densidad electrónica producen grandes cambios en el mismo, ya que cuenta con una dependencia según r^{-3}, siendo r la distancia entre punto de medición o cálculo del tensor GCE y el punto de la distribución de carga que lo origina.

Este tensor consta de 9 componentes, que pueden reducirse a las componentes diagonales denominadas V_{11}, V_{22} y V_{33}, las cuales cumplen:

$$V_{11} + V_{22} + V_{33} = 0 \tag{3.8}$$

y son ordenadas arbitrariamente tales que:

$$|V_{33}| \geq |V_{22}| \geq |V_{11}| \tag{3.9}$$

Nótese que la condición 3.8 es la ecuación de Laplace.

Así, teniendo en cuenta estas consideraciones, se puede describir al tensor GCE en función de solamente dos parámetros: la componente mayor V_{33} del tensor diagonalizado y el parámetro de asimetría η.

$$\eta = \frac{V_{11} - V_{22}}{V_{33}} \tag{3.10}$$

Con esta definición $0 \leq \eta \leq 1$.

Dado que la densidad electrónica en un punto depende de los iones cercanos al mismo, el conocimiento del tensor GCE aporta información estructural y electrónica del sistema núcleo-sonda-entorno, por lo cual se convierte en magnitud y herramienta de sumo interés. Si el sitio estudiado corresponde al de una impureza, la determinación del GCE permite saber en qué medida altera la red-huésped donde se incorpora y a la que, en muchos casos, se pretende 'observar'.

3.1.5. Frecuencias de transición

Se ha verificado que la interacción del campo eléctrico externo con el núcleo produce un desdoblamiento de los m subestados magnéticos del nivel intermedio I.

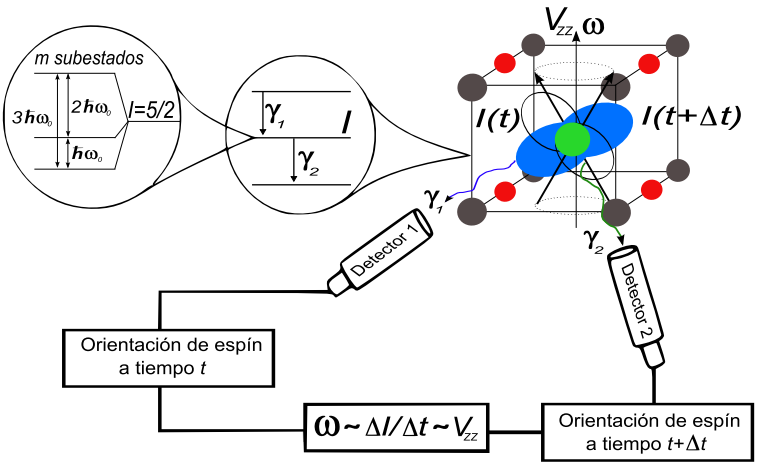


Figura 3.2: Representación de una correlación angular perturbada.

Las transiciones entre dichos estados pueden interpretarse en forma semiclásica como una precesión del espín nuclear en torno al campo, en analogía con un dipolo inmerso en un campo magnético. En la Fig. 3.2 se esquematiza esta interacción y su detección en una cascada $\gamma - \gamma$ con dos detectores a 90º para un núcleo expuesto a un GCE dado por V_{33} y con un nivel intermedio $I = 5/2$.

Se puede demostrar que la interacción entre el GCE y el momento cuadrupolar puede describirse con el Hamiltoniano siguiente (ver Apéndice A.2):

$$\hat{H}_e = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{m=-K}^{K} \hat{Q}_K^m \hat{V}_K^{m^*} \tag{3.11}$$

donde $\hat{Q}_K^m$ es el operador momento multipolar nuclear y $\hat{V}_K^m$ es el operador de campo, en coordenadas esféricas. Una descripción cuántica permite determinar los autovalores de energía para esta interacción.

Si el GCE es axialmente simétrico se obtiene:

$$E_m = eQV_{33}\frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \tag{3.12}$$

donde I y Q se refieren al nivel intermedio, y $m = -I, -I+1, ..., I-1, I$. Para el caso representado en la Fig. 3.2, con el valor $I = 5/2$, el desdoblamiento se produce según tres subniveles distanciados en energía $\Delta E_{m,m'}$

$$\Delta E_{m,m'} = E_m - E_{m'} = 3eQV_{33}\frac{m^2 - m'^2}{40} \tag{3.13}$$

Transición	Valor		
$\Delta E_{\pm 3/2,\pm 1/2} =$	$6\omega_Q\hbar =$	$\hbar\omega_1 =$	$\hbar\omega_0$
$\Delta E_{\pm 5/2,\pm 3/2} =$	$12\omega_Q\hbar =$	$\hbar\omega_2 =$	$2\hbar\omega_0$
$\Delta E_{\pm 5/2,\pm 1/2} =$	$18\omega_Q\hbar =$	$\hbar\omega_3 =$	$3\hbar\omega_0$

Tabla 3.1: Desdoblamiento de energías para un GCE axialmente simétrico con $I = 5/2$, representados en la Fig. 3.2.

Niveles	Frecuencias de transición
$E_{\pm 5/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\hbar\omega_Q\alpha cos(\frac{1}{3}arccos\beta)$	$\omega_1 = \omega_Q\alpha sen(\frac{1}{3}arccos\beta)$
$E_{\pm 3/2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}\hbar\omega_Q\alpha cos(\frac{1}{3}(\pi + arccos\beta))$	$\omega_2 = \omega_Q\alpha sen(\frac{1}{3}(\pi - arccos\beta))$
$E_{\pm 1/2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}\hbar\omega_Q\alpha cos(\frac{1}{3}(\pi - arccos\beta))$	$\omega_3 = \omega_Q\alpha sen(\frac{1}{3}(\pi + arccos\beta))$

Tabla 3.2: Desdoblamiento de energías para un GCE no axialmente simétrico para $I = 5/2$. $\alpha = 4\sqrt{7(3+\eta^2)}$ y $\beta = 1920\sqrt{3}(1-\eta^2)\alpha^3$.

En la Tabla 3.1 se explicitan los valores correspondientes a las posibles transiciones, definiendo la *frecuencia cuadrupolar nuclear* ω_Q y enumerando las *frecuencias de transición* ω_n posibles ($n = 1, 2, 3$). Estas últimas pueden imaginarse como frecuencias de precesión posibles según el Teorema de Larmor.

$$\omega_Q = \frac{eQV_{33}}{40\hbar} \tag{3.14}$$

Si el campo no es axialmente simétrico los autovalores de la energía de interacción y frecuencias de transición adoptan expresiones un poco más complejas, como pueden verse en la Tabla 3.2.

Estas nuevas frecuencias de transición se expresan utilizando funciones $g_n(\eta)$, cuyas gráficas pueden verse en el Apéndice A.2.

$$\omega_n(\eta, \omega_Q) = \frac{20 g_n(\eta)\omega_Q}{\pi} \tag{3.15}$$

Experimentalmente la información asociada con esta interacción estudiada se encontrará una vez determinados los valores de $G_{KK}(t)$, de acuerdo a la expresión

3.3 de la función de correlación, así como también se encontrará en los casos de interacción del núcleo con otros tipos de campos extranucleares no estudiados aquí.

Para los núcleos radioactivos empleados en este trabajo, el coeficiente A_{44} en 3.3 es del orden del 1 % de A_{22}, por lo que la función de correlación puede escribirse:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22}G_{22}(t)P_2(cos(\theta)) \tag{3.16}$$

y $G_{22}(t)$ puede escribirse:

$$G_{22}(t) = S_{2,0}(\eta) + \sum_{n=1}^{3} S_{2,n}(\eta)cos(\omega_n(\eta, \omega_Q)t) \tag{3.17}$$

Se verifica entonces, como se dijo, que este factor de perturbación depende de los parámetros hiperfinos η y ω_Q, necesarios para caracterizar el GCE en una muestra policristalina. Luego, realizando una medida de correlación angular y conociendo el momento cuadrupolar nuclear Q de un núcleo radiactivo localizado en el interior de una muestra, puede obtenerse el valor V_{33} en el sitio de ese núcleo.

3.2. Método experimental

Habiendo visto que la correlación angular de la radiación emitida en una cascada $\gamma - \gamma$ por un núcleo interactuando con un campo extranuclear permite extraer información del sitio, se pueden utilizar a estos núcleos radiactivos inmersos en un sólido como sondas para estudiar características del sólido en el que se incorporan. Por ello suelen llamarse a cada uno de éstos *núcleo-sonda*.

3.2.1. Determinación experimental de $W(\theta, t)$

La interacción entre el GCE y el momento cuadrupolar nuclear del núcleo-sonda se determina una vez determinado $G_{22}(t)$ de la expresión 3.16. En la práctica se mide el número de coincidencias $\gamma_1 - \gamma_2$ en función del tiempo t de separación entre ambas emisiones para un cierto número de posiciones angulares. Llamando $C^{exp}(\theta, t)$ a las coincidencias detectadas según un ángulo θ entre las radiaciones, puede escribirse:

$$C^{exp}(\theta, t) = AP_1P_2\epsilon_1\epsilon_2\epsilon_C W^{exp}(\theta, t)e^{-\lambda/t} + C^A \tag{3.18}$$

siendo $W^{exp}(\theta, t)$ la función de correlación angular perturbada, como la ya expresada en 3.16, A es la actividad de la muestra, P_1 es la probabilidad de emisión de γ_1 por cada desintegración del núcleo padre de la sonda y P_2 es la probabilidad de γ_2

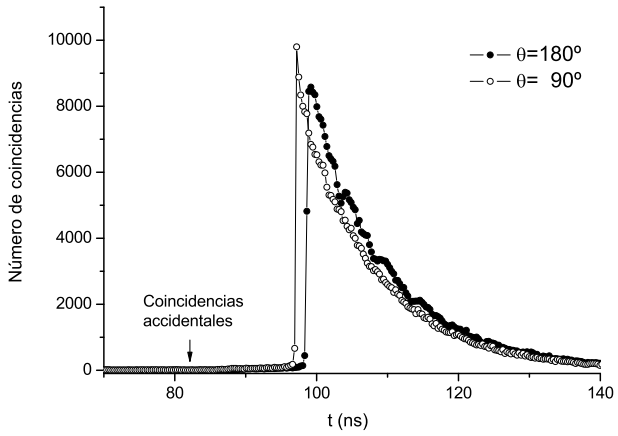


Figura 3.3: Espectros de coincidencias $\gamma_1 - \gamma_2$ para θ=180° y θ=90° en una muestra de Sc_2O_3 dopada con ^{181}Ta.

respecto de la emisión de γ_1. $\epsilon_{1,2}$ son las eficiencias absolutas de los cristales detectores de la radiación, y ϵ_C la del circuito de coincidencias. C^A son las coincidencias accidentales detectadas y corresponden a emisiones γ_1 y γ_2 provenientes de núcleos diferentes, su magnitud es proporcional a A^2 y a la resolución temporal del equipo. Puede verse un par de gráficas de estas coincidencias medidas en la Fig. 3.3.

En realidad la dependencia temporal de $W^{exp}(\theta, t)$ de la expresión 3.18 se refiere a tiempos de emisión anteriores y posteriores a t, debido a que existe un impedimento experimental para medir en t que consiste en la resolución temporal finita del equipo de laboratorio, $r(t - t')$. Es así que dos eventos no simultáneos pueden interpretarse como tales, o bien se mide con un posible corrimiento un retardo presente entre dos eventos consecutivos.

Si se tiene en cuenta el vínculo temporal entre las emisiones sucesivas de las radiaciones γ_1 y γ_2, debido al decaimiento exponencial según la vida del nivel intermedio $e^{-t/\lambda}$, se obtiene la función de correlación angular $W^{exp}(\theta, t)$ a partir de la convolución de $W(\theta, t)$ con $r(t - t')$:

$$W^{exp}(\theta, t) = \frac{\int_0^\infty r(t - t')W(\theta, t')e^{-t'/\lambda}dt'}{\int_0^\infty r(t - t')e^{-t'/\lambda}dt'} = 1 + A_{22}^{exp}G_{22}^{exp}(t)P_2(cos(\theta)) \qquad (3.19)$$

y utilizando la relación 3.16 se llega a la siguiente expresión:

$$W^{exp}(\theta, t) = 1 + A_{22}^{exp}P_2(cos(\theta))\frac{\int_0^\infty r(t - t')G_{22}(t')e^{-t'/\lambda}dt'}{\int_0^\infty r(t - t')e^{-t'/\lambda}dt'} \qquad (3.20)$$

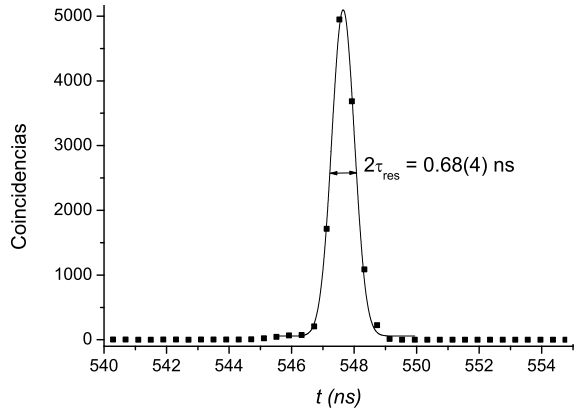


Figura 3.4: Patrón de coincidencias y tiempo de resolución del equipo PAC utilizando ^{60}Co, según se lo indica en Ref. [26].

La resolución temporal $r(t - t')$ se determina experimentalmente midiendo la respuesta temporal del equipo ante dos eventos simultáneos. El ancho a mitad de altura de la función tipo delta determinada representa el tiempo de resolución $2\tau_{res}$ del equipo. En la práctica se intentan determinar las dos radiaciones γ de 511 keV producidas en una aniquilación de positrones luego de un decaimiento β^+ en el ^{22}Na (Ref. [25]). Otra alternativa consiste en medir la coincidencia entre las radiaciones γ de 1173 keV y 1333 keV de la cascada del ^{60}Co, con una vida media de estado intermedio de 0.73 ps (despreciable frente a la resolución típica de un equipo PAC)(Fig. 3.4).

Nótese viendo la expresión 3.16, o su análoga en la ecuación 3.19, que puede construirse para cada instante t un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas (A_{22} y G_{22}), de forma tal que midiendo coincidencias para dos valores θ diferentes se puede determinar experimentalmente $G_{22}(t)$. En la experiencia el par de ángulos escogido es generalmente 90º y 180º, ya que en estos ángulos la distribución de radiación del núcleo-sonda presenta la mayor diferencia relativa de intensidad. Se define la función llamada *relación de asimetría*, *espectro de precesión de espín* o simplemente *espectro PAC*, $R(t)$:

$$R(t) = 2\frac{C(180^o, t) - C(90^o, t)}{C(180^o, t) + 2C(90^o, t)} \approx A_{22}^{exp} G_{22}^{exp}(t) \tag{3.21}$$

donde se definió $C(\theta, t) = C^{exp}(\theta, t) - C^A$. Esta relación permite deshacernos

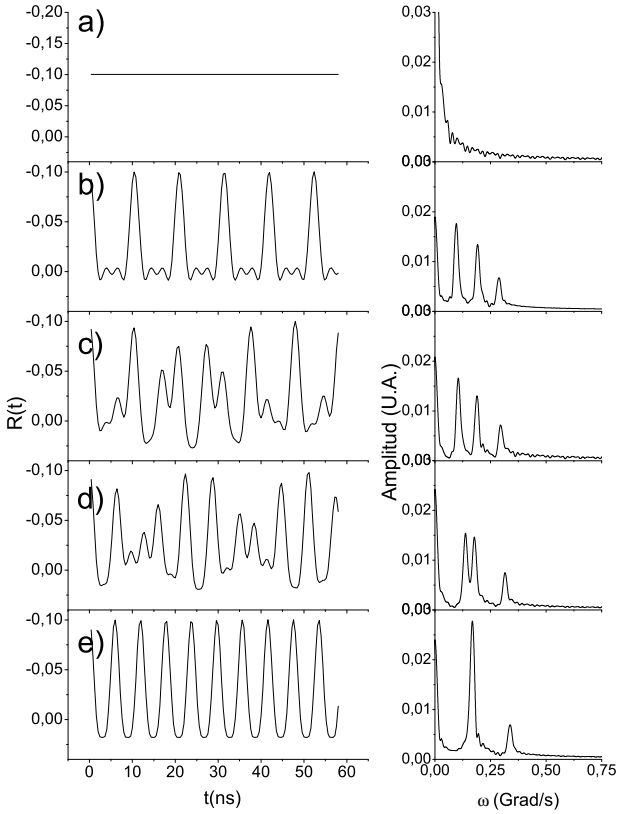


Figura 3.5: Espectros $R(t)$ y sus transformadas de Fourier para a) GCE nulo, b) $\eta = 0$, c) η=0.3, d) η=0.7, e) η=1. En los casos b)-e) se tomó ω_Q=100 Mrad/s.

de todas las constantes y del decaimiento exponencial presentes en las magnitudes anteriores referidas a coincidencias y, a partir de la misma, conociendo A_{22}^{exp} puede determinarse $G_{22}^{exp}(t)$. En la Fig. 3.5 se simulan distintos espectros $R(t)$ para $I = 5/2$ y diferentes valores de η, y en sus transformadas de Fourier se aprecian las frecuencias de transición. Nótese que la anisotropía puede determinarse midiendo la correlación angular para GCE nulo sobre el sitio del núcleo-sonda (Fig. 3.5 a)), o bien del espectro $R(t)$ para t=0.

En realidad debe enriquecerse la expresión teórica 3.17 de $G_{22}(t)$ para considerar varios elementos presentes en una medida experimental (Ref. [27]), como son:

- El tamaño de los cristales centelladores de los detectores: hasta aquí se consideró a los detectores y a la fuente radiactiva como puntuales. En la práctica se ve una atenuación en los coeficientes A_{22} debido al tamaño finito de los

mismos y, por consiguiente, $W(\theta, t)$ tendrá una amplitud menor a la predicha teóricamente. Estos efectos se pueden reducir disminuyendo el tamaño de las muestras y optimizando la relación entre anisotropía A_{22} y número de coincidencias detectadas en función de la distancia de la muestra a los detectores (se realizó para el equipo utilizado en este trabajo con la sonda ^{181}Ta según se describe en Ref. [26]).

- Los defectos presentes en la red: un sólido real presenta diversos tipos de imperfecciones (impurezas, daños por radiación, inhomogeneidades en el entorno de la sonda, defectos puntuales como vacancias, átomos intersticiales, etc) que producen una distribución finita de frecuencias cuadrupolares de interacción de ancho δ alrededor de su valor medio ω_n, reproducible por distribuciones $P(\omega_n)$. Se debe entonces promediar el factor $G_{22}(t)$ teórico pesado según $P(\omega_n)$, realizando el cambio:

$$G_{22}(t) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) G_{22}(t) d\omega \tag{3.22}$$

  El efecto sobre los espectros PAC de la Fig. 3.5 es de atenuación en las oscilaciones, como se lo simula en la Fig. 3.6.

- La estructura de la muestra: debe considerarse la posibilidad de tener núcleos-sondas en sitios cristalinos inequivalentes de la red bajo estudio, o en fases distintas. De esta manera, cada núcleo interactuará con diferentes entornos cristalográficos, teniendo por función G_{22} una combinación lineal de términos como el introducido en 3.17, pesados por coeficientes f_i que consideran la fracción relativa de sondas que experimentan un mismo tipo de interacción hiperfina, normalizadas según:

$$f_0 + \sum_i f_i = 1 \tag{3.23}$$

  donde f_0 corresponde a la fracción de núcleos-sondas que "perciben" un GCE nulo.

- La respuesta temporal del equipo PAC: cuanto peor sea la respuesta temporal del equipo (dada por τ_{res}) mayor será la atenuacíon observada en el espectro de $R(t)$ (ver Fig. 3.7). Si se supone una respuesta de tipo gaussiana, los coeficientes $S_{2,n}$ de 3.17 deben reemplazarse por:

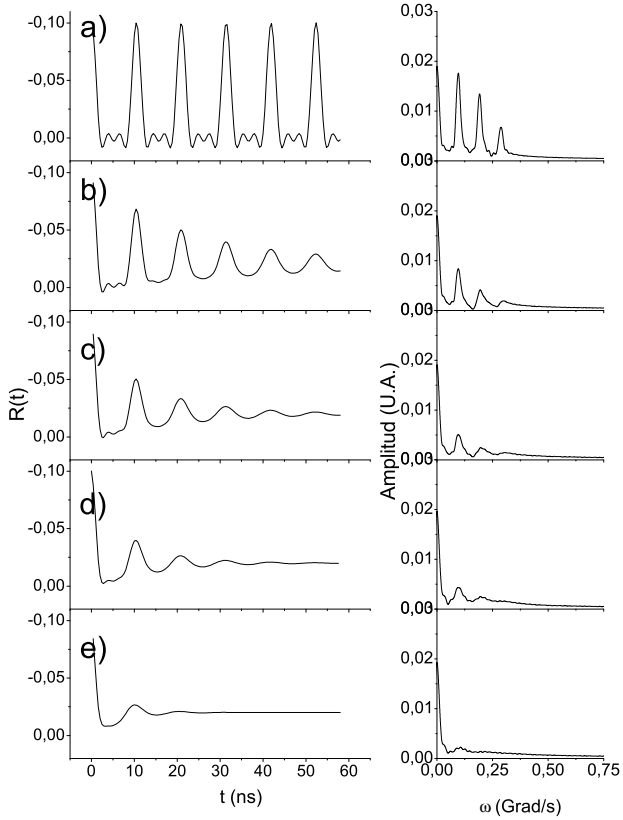


Figura 3.6: Espectros $R(t)$ y sus transformadas de Fourier para a) δ nulo, b) δ=0.05, c) δ=0.10, d) δ=0.15 y e) δ=0.30. En todos los casos se tomó ω_Q=100 Mrad/s y $\eta = 0$.

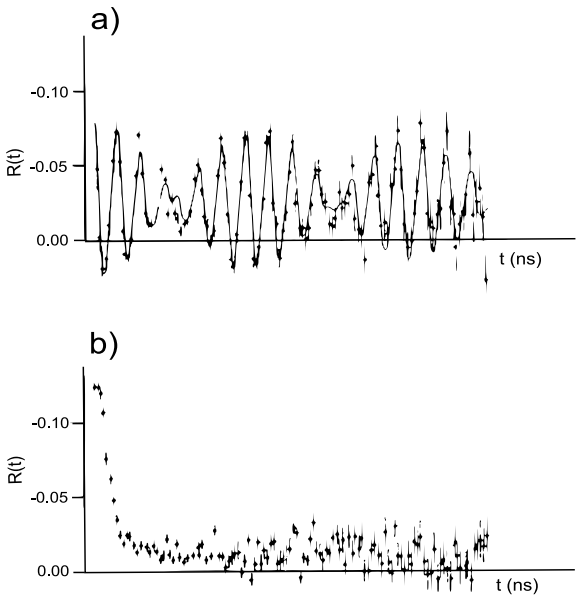


Figura 3.7: Espectros $R(t)$ con diferentes resoluciones temporales: a) CsF(0.8 ns) y b) NaI(Tl) (3 ns), extraídos de [28].

$$S_{2,n}^{efec}(\omega_n) = S_{2,n}(\eta)e^{-\frac{1}{2}\tau_{res}^2\omega_n^2} \tag{3.24}$$

Luego, habiendo realizado estas consideraciones, al momento de tener que realizar un ajuste sobre la relación de asimetría experimental se empleará una función que sea superposición de los i sitios cristalinos que haya en la muestra, según:

$$R(t) = A_{22}^{exp}(f_0 + \sum_i f_i G_{22}^i) \tag{3.25}$$

$$G_{22}^i = \sum_{n=0}^{3} S_{2,n}^{efec}(\omega_n, \eta)cos(\omega_n t)e^{-(\omega_n \delta_Q t)^p/p} \tag{3.26}$$

El índice p del factor exponencial toma valores distintos dependiendo del tipo de distribución de frecuencias que se considere, como se indicó en 3.22:

- Lorentziana, p=1:

$$P(\omega) = \frac{\delta}{\pi(\delta^2 + (\langle\omega\rangle - \omega)^2)} \tag{3.27}$$

- Gaussiana, p=2:

$$P(\omega) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} e^{(\langle\omega\rangle-\omega)^2/2\delta^2} \tag{3.28}$$

Finalmente, de un correcto ajuste del espectro PAC experimental pueden determinarse las funciones de perturbación $G_{22}(t)$ para cada sitio cristalino de la muestra y, a partir de las mismas, los parámetros hiperfinos ω_i, η_i y δ_i.

3.2.2. Equipo experimental

Como se indicó, se requiere una medición de la función de correlación $W(\theta, t)$ para dos ángulos distintos entre los detectores de γ_1 y γ_2 de nuestra cascada, para así poder construir el espectro $R(t)$ y de allí determinar $G_{22}(t)$.

Las medidas PAC requieren de la detección en coincidencia de las radiaciones de una cascada $\gamma - \gamma$ y de la medición de las diferencias temporales entre las mismas, por lo que la precisión del equipo experimental en la determinacíon de los parámetros hiperfinos de interés ω_Q y η dependerá de cuán preciso sea en la medición de estas diferencias. Se describirá a continuación el equipo experimental utilizado haciendo hincapié en la lógica de determinación de las coincidencias de interés, de acuerdo con la teoría descrita. Otros detalles y características de este equipo y de otros pueden encontrarse en el Apéndice B.

El espectrómetro PAC que se utilizó en este trabajo posee cuatro detectores con cristales centelladores de BaF_2 y una lógica electrónica de tipo rápida-rápida, como se esquematiza en la Fig. 3.8. Detalles de este tipo de equipo y los módulos que lo componen pueden hallarse en Refs. [25, 26, 27].

Los cuatro detectores se encuentran fijos sobre un plano, dispuestos a 90º uno de otro en torno a la fuente radiactiva. Cada uno está compuesto por un cristal centellador de BaF_2 de forma cilíndrica con la punta cónica truncada y de caras opacas, salvo por su cara inferior que se encuentra pulida y acoplada ópticamente a un tubo fotomultiplicador (Fig. 3.9). Cuando una radiación γ llega al cristal es detectada (dependiendo la eficiencia del mismo de la energía de esa radiación) y se generan dos señales de salida en el tubo fotomultiplicador: la señal de *dinodo* y la señal de *ánodo*. El pulso de salida del dinodo tiene una altura proporcional a la energía γ detectada, mientras que el de ánodo es un pulso de menor duración y con información del tiempo al que fué detectada la radiación. En la lógica rápida-rápida de este equipo se trabaja con este último tipo de señales.

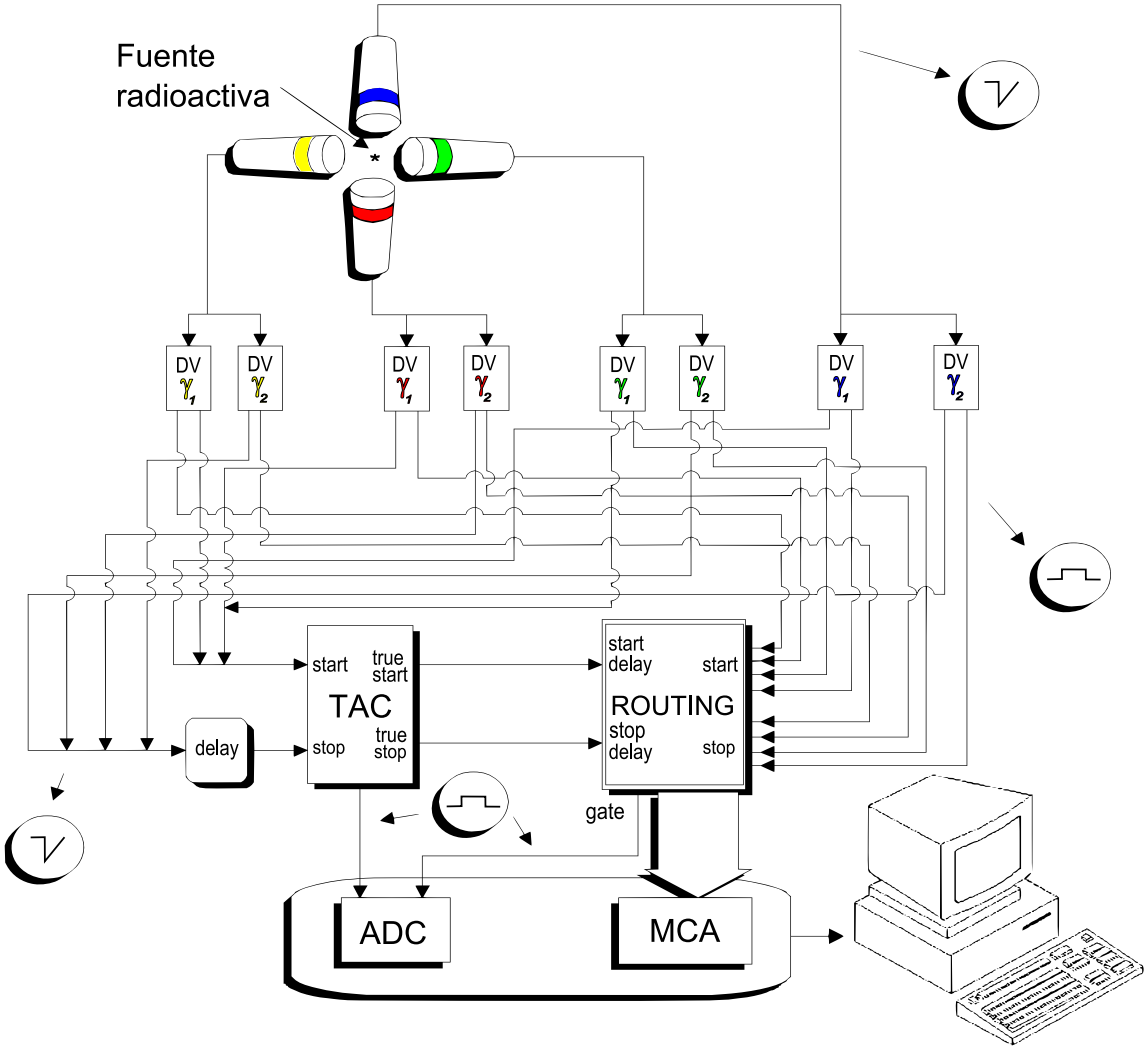


Figura 3.8: Esquema del equipo PAC.

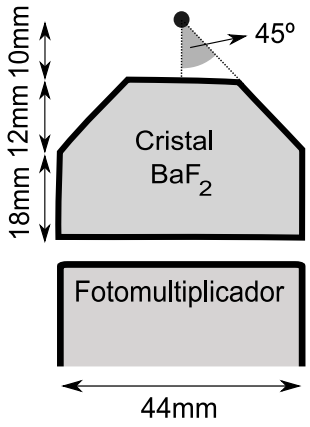


Figura 3.9: Esquema del detector centellador.

La salida de ánodo de cada detector es dividida en dos pulsos, y cada uno de éstos es procesado por un discriminador rápido con ventana (DV en la Fig. 3.8), el cual permite seleccionar del espectro de energías detectado aquellas asociadas con las radiaciones γ de interés. En nuestro caso tales energías serán las de las radiaciones γ_1 y γ_2 de la cascada correspondiente al núcleo-sonda utilizado, y llamaremos a las señales *start* y *stop*, respectivamente. Estas señales determinan el tiempo transcurrido durante una coincidencia, y es por ello que son llamadas con estos nombres.

Cada discriminador DV tiene dos pulsos de salida: uno positivo, cuadrado y lento y otro negativo y rápido. Como puede apreciarse en la Fig. 3.8, cada señal start (stop) lenta va hacia la entrada *start* (*stop*) de la unidad de direccionamiento (o *routing*), y la señal rápida correspondiente va a la entrada *start* (*stop*) de un módulo convertidor de tiempo en amplitud (o TAC, por sus siglas en inglés). En la salida de este último se genera un pulso de altura proporcional al tiempo transcurrido entre las llegadas de los pulsos start y stop a las entradas del módulo, el cual va hacia la unidad ADC (de *analog to digital converter*), como así también se generan las señales de validación *true start* y *true stop* por cada pulso start y stop que arriba al mismo, respectivamente. Estos pulsos de validación son enviados al routing para convalidar los pulsos lentos que le llegan al mismo. Cada vez que se produce una coincidencia entre las señales que alcanzan el routing, esta unidad emite un pulso de compuerta (*gate*) que habilita el registro del pulso proveniente del TAC en el ADC.

La unidad ADC y la memoria RAM del equipo conforman al analizador multicanal (MCA) y se encuentran en una plaqueta ISA dentro de una computadora personal PC-AT486. La plaqueta utilizada tiene una capacidad de 8192 canales, usa-

dos para la adquisición de 8 espectros de coincidencias (1024 canales por espectro). Los pulsos digitalizados por el ADC en presencia de la señal de gate se envían a la memoria RAM y se almacenan en canales proporcionales a la altura del pulso en el analizador multicanal (MCA) en la sección de memoria correspondiente según de qué coincidencia de las 8 posibles se trate.

Se tienen entonces como resultado de una medición PAC 8 espectros de coincidencias adquiridos en forma simultánea, donde cada uno de ellos consiste en una curva de decaimiento exponencial (de acuerdo con la vida media del nivel intermedio I de la cascada γ-γ) montada sobre un umbral constante de coincidencias accidentales, que modula una señal de precesión de espín de tipo $A_{22}G_{22}(t)$, como se lo detalló en las expresiones 3.18 - 3.21 vistas anteriormente, y se presentó en la Fig 3.3.

Llegado este punto pueden mencionarse los siguientes detalles del equipo experimental utilizado en particular:

- Las señales rápidas stop que convergen al TAC pasan previemente por un retardo fijo (*delay*), de forma tal que en cada espectro de coincidencias final se corra el tiempo cero y se puedan distinguir las coincidencias accidentales (unos canales a la izquierda del máximo) de las del espectro de interés.
- Con un equipo PAC de cuatro detectores en un mismo plano pueden, en principio, obtenerse 12 espectros de coincidencias (cuatro de coincidencias a 180º y ocho de coincidencias a 90º entre las direcciones de γ_1 y γ_2). En nuestro caso se registran 8 por alcanzar con ellos la máxima capacidad de procesamiento de la unidad de direccionamiento.

3.2.3. Las sondas ^{181}Ta, ^{111}Cd y ^{44}Sc

Hemos introducido ya la función de correlación angular perturbada y visto las frecuencias de transición ω_n en el caso que el espín nuclear del nivel intermedio de la cascada $\gamma - \gamma$ fuese $I = 5/2$ (Tabla 3.2). Este valor de I corresponde al de dos de las sondas a emplearse en el presente trabajo: (^{181}Hf$\rightarrow$)^{181}Ta y (^{111}In$\rightarrow$)^{111}Cd.

Se trata de las sondas más utilizadas en espectroscopía PAC, las cuales son elegidas por cumplir con ciertas características que permiten una compatibilidad con el tipo de experiencia en que se pretenden emplear. Las sondas adecuadas deben tener:

- Parámetros nucleares bien conocidos.

- Adecuada anisotropía para la cascada $\gamma - \gamma$ a utilizar.
- Energías de radiaciones γ elevadas, lo suficiente como para evitar la absorción en el material en que se incorpora la sonda o en el que se sostiene la muestra.
- Una diferencia entre energías de γ_1 y γ_2 mayor que la resolución en energía de los detectores utilizados.
- Momento cuadrupolar nuclear Q alto, de forma tal que la frecuencia ω_Q sea observable en el rango de tiempos dado por la vida media del estado intermedio.
- Vida media λ del estado intermedio acotada por $T = 2\pi/\omega_Q$, de forma tal que $T < \lambda$, para poder determitar con precisión ω_Q.
- Frecuencias ω limitadas por λ y la resolución temporal del equipo τ_{res}, de forma tal que pueden medirse frecuencias ω si:

$$\frac{2\pi}{5\lambda} < \omega < \frac{2\pi}{2\tau_{res}} \tag{3.29}$$

  donde el límite superior está dado por τ_{res} y el inferior por 5λ (suponiendo que es el máximo tiempo que puede medirse estadísticamente).

Para las sondas (^{181}Hf→)^{181}Ta y (^{111}In→)^{111}Cd aquí utilizadas se presentan los parámetros nucleares en la Tabla 3.3, y los esquemas de decaimiento correspondientes en la Fig. 3.10.

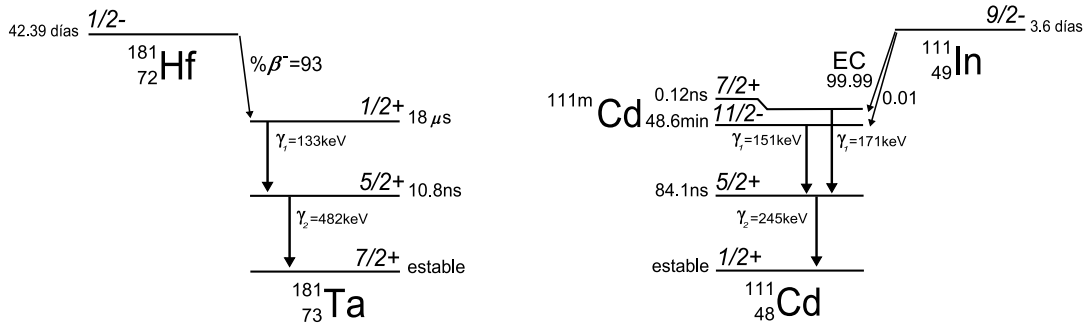
Las medidas PAC en el caso de la muestra Sc_2O_3 requirieron de la utilización de otra sonda radiactiva: (^{44}Ti→)^{44}Sc, cuyo decaimiento se produce por captura electrónica, con una vida media de aproximadamente 47 años (Fig. 3.11). El ^{44}Sc tiene un valor de espín nuclear del estado intermedio de la cascada $\gamma - \gamma$ $I = 1$ (Tabla 3.3).

En este caso el nivel intermedio se desdobla en autovalores $E_{1,2} = (1 \pm \eta)\omega_Q$ y $E_3 = -2\omega_Q$, siendo $\omega_Q = \frac{eQV_{33}}{4\hbar}$ (de acuerdo con A.27 para el nuevo valor de I). Por lo tanto las frecuencias de transición en el espectro TDPAC son $\omega_1 = 2\eta\omega_Q$, $\omega_2 = (3-\eta)\omega_Q$ y $\omega_3 = (3+\eta)\omega_Q$. La función de perturbación toma entonces la forma (Refs. [31, 36]):

$$G_{22}(t) = \frac{2}{5} + \frac{1}{5}(cos(\omega_1 t) + cos(\omega_2 t) + cos(\omega_3 t)) \tag{3.30}$$

Isótopo padre	Vida media	Isótopo hijo	γ_1-γ_2 (keV)	I	$Q[b]$	λ (ns)	A_{22} (%)	A_{44} (%)
^{181}Hf	42.39d	^{181}Ta	133-482	5/2	2.36_5	10.8	-29.5	0.02
^{111}In	3.6d	^{111}Cd	171-245	5/2	0.83_{13}	84.1	-18.0_1	0.2_3
^{111m}Cd	48.6m	^{111}Cd	151-245	5/2	0.83_{13}	84.1	17.5_1	-0.4_3
^{44}Ti	47años	^{44}Sc	78-68	1	0.214_3	153	3.4_1	-

Tabla 3.3: Parámetros nucleares de las sondas utilizadas en este trabajo, obtenidos de Refs. [31, 32, 33, 34, 35].



Decaimiento β^- del ^{181}Hf

Decaimiento por captura electrónica del ^{111}In y por transición isomérica del ^{111m}Cd

Figura 3.10: Esquemas de decaimiento de ^{181}Hf y ^{111}In.

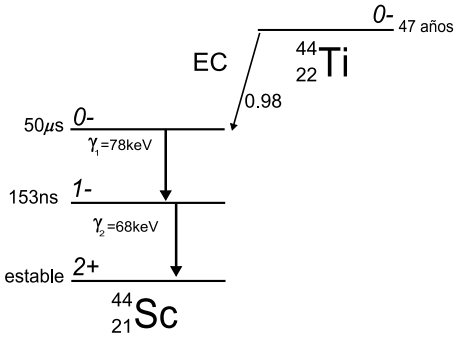


Figura 3.11: Esquema de decaimiento por captura electrónica de ^{44}Ti.

3.3. Tratamiento de resultados

Una vez que se han obtenido los espectros de coincidencias se desea determinar a partir de los mismos el factor de perturbación $G_{22}(t)$, de donde puede extraerse información acerca de los parámetros hiperfinos de interés.

En el caso de nuestro equipo PAC son adquiridos, como se ha dicho, ocho espectros de coincidencias $C_{ij}(t)$, donde los índices i y j indican el detector en que son registradas las radiaciones γ_1 y γ_2, respectivamente. Cuatro de ellos corresponden a coincidencias detectadas con detectores posicionados con una simetría de 180º, mientras que los cuatro restantes corresponden a una simetría de 90º. Luego de descontarles las coincidencias accidentales C^A los espectros son combinados para obtener:

$$C(180^o, t) = \sqrt{C_{13}(t) + C_{31}(t)} \cdot \sqrt{C_{24}(t) + C_{42}(t)} \tag{3.31}$$

$$C(90^o, t) = \sqrt{C_{12}(t) + C_{21}(t)} \cdot \sqrt{C_{34}(t) + C_{43}(t)} \tag{3.32}$$

y se construye el espectro $R(t)$ reemplazando 3.31 y 3.32 en 3.21:

$$\begin{aligned} R(t) = & \frac{\sqrt{C_{13}(t)+C_{31}(t)}\cdot\sqrt{C_{24}(t)+C_{42}(t)}-\sqrt{C_{12}(t)+C_{21}(t)}\cdot\sqrt{C_{34}(t)+C_{43}(t)}}{\sqrt{C_{13}(t)+C_{31}(t)}\cdot\sqrt{C_{24}(t)+C_{42}(t)}+2\sqrt{C_{12}(t)+C_{21}(t)}\cdot\sqrt{C_{34}(t)+C_{43}(t)}} \\ \approx & A_{22}^{exp} G_{22}^{exp}(t) \end{aligned} \tag{3.33}$$

Utilizamos el programa TDPAC desarrollado por Ayala [37] para obtener los parámetros hiperfinos que caracterizan al GCE a partir de este espectro $R(t)$ obtenido. El programa realiza un ajuste por cuadrados mínimos a $R(t)$ para calcular los parámetros $\omega_{Q,i}$, η_i y δ_i para cada fracción f_i, a partir de una asignación de valores a los mismos por parte del usuario. La bondad de los ajustes realizados es verificada por el valor del parámetro χ^2 [25], determinado también por el mismo programa TDPAC.

Es práctico además utilizar la transformada de Fourier del espectro $R(t)$ para realizar una estimación de la cantidad de interacciones presentes en el mismo. El programa de ajuste mencionado también proporciona estas transformadas.

3.4. Preparación de las muestras

Para realizar las mediciones PAC del presente trabajo se requieren muestras dopadas con núcleos radiactivos ^{181}Ta, ^{111}Cd o ^{44}Sc. Existen diferentes procedimientos para introducir las sondas PAC en una muestra, de forma que reemplace sustitucionalmente al catión de la red cristalina del óxido bajo estudio. En nuestro caso haremos uso de la implantación iónica, una técnica ampliamente utilizada en la literatura, y de la difusión.

3.4.1. Implantación iónica

Para el caso de la muestra medida con la sonda (^{181}Hf→)^{181}Ta, se realiza una implantación de iones $^{181}Hf^{+}$ mediante el aprovechamiento de un acelerador lineal. En este caso la actividad se deposita en forma de cloruros sobre la fuente de iones, donde éstos se generan por evaporación térmica de la solución, y posteriormente son acelerados e implantados en la muestra-blanco.

La implantación iónica ha demostrado ser uno de los métodos más efectivos para la incorporación de la sonda en un óxido. Un inconveniente serio que se presenta empleando este método es la generación de daño por radiación en la matriz del óxido. Este daño puede cambiar la homogeneidad de la muestra y hasta su estequiometría. En la mayoría de los casos este daño puede ser removido realizando tratamientos térmicos sobre la muestra de unas pocas horas de duración.

3.4.2. Dopado por difusión

Este método presenta la ventaja de no producir daños en la red cristalina, pero depende del compuesto en que se va a introducir la actividad, y puede no ser eficaz.

Para realizar el dopaje se diluye tetraisopropóxido de titanio en una solución de HCl con una pequeña proporción del trazador ^{44}Ti, para gotearlo sobre la muestra policristalina de Sc_2O_3 y luego, mediante un proceso de secado con lámpara infrarroja y un posterior sinterizado, obtener la muestra dopada final Sc_2O_3:(^{44}Ti→)^{44}Sc.

3.4.3. Sc_2O_3:(^{181}Hf→)^{181}Ta

En nuestro caso, en que se desea una muestra Sc_2O_3:^{181}Ta, se partió del óxido de Sc policristalino (Sigma-Aldrich, pureza de 99.9 %) con el cual se formaron pastillas de 500mg aprox. que fueron sinterizadas y posteriormente implantadas con el

implantador del Institut für Strahlen und Kernphysik (ISKP) de la Universidad de Bonn, Alemania.

La energía de implantación fue del orden de 150-160 keV, con una dosis total de implantación de aproximadamente 10^{12}iones/cm^2. La actividad inicial de la muestra resultó ser de 5 μCi aprox.

Se realizaron medidas PAC con la muestra resultante de la implantación y luego de realizar tratamientos térmicos de una hora a temperaturas T_a de 400, 900, 1000 y 1100 ^{o}C en forma progresiva, todas a temperatura ambiente (TA). Por último, luego del cuarto tratamiento térmico, se hicieron medidas en función de la temperatura de medición T_m.

3.4.4. Sc_2O_3:(^{111}In→)^{111}Cd

Las determinaciones experimentales del GCE correspondiente a la sonda ^{111}Cd presentadas en este trabajo son las de Bartos et al. [38]. Las muestras Sc_2O_3:^{111}Cd allí utilizadas se obtuvieron por implantación de 10^{13} iones/cm^2 $^{111}In^+$ (aprox.) a 400 keV utilizando el implantador de Göttingen IONAS, las que luego se trataron térmicamente por una hora a 800 ^{o}C en vacío (p$\approx 10^{-5}$ bar). Se preparó además otra muestra implantada con 10^{11} iones/cm^2 $^{111m}Cd^+$ (aprox.) de 60 keV en ISOLDE/CERN, a la que se le realizó posteriormente un tratamiento térmico de una hora a 700 ^{o}C en aire.

Las medidas PAC en estas muestras se realizaron, en el caso de la cascada $\gamma - \gamma$ correspondiente al ^{111}In→^{181}Cd, con un equipo PAC de lógica rápida-lenta (ver Apéndice B), mientras que para la cascada del ^{111m}Cd se utilizó un equipo de lógica rápida-rápida similar al utilizado en nuestro laboratorio.

3.4.5. Sc_2O_3:(^{44}Ti→)^{44}Sc

Las mediciones para esta muestra se realizaron en colaboración con el grupo del Prof. T. Butz de la Universidad de Leipzig, en un equipo PAC como el descrito en Refs. [29, 31], usando seis centelladores de $LaBr_3$(Ce). Se usó una muestra implantada por difusión de 5mg de Sc_2O_3 policristalino, débilmente activa (50 μl), sinterizada dos horas a 700 ^{o}C y se hicieron las mediciones a temperatura ambiente.

Capítulo 4

Métodos de cálculo

Se verán en este capítulo dos modelos para el cálculo del GCE: el modelo de cargas puntuales (o PCM, por sus siglas del inglés "Point-Charge Model"), y el método FP-APW+lo (por "Full-Potential Augmented Plane Waves plus Local Orbitals"). El primero es un modelo muy simple de aproximación al sólido, y considera al cristal como un arreglo de cargas puntuales en los sitios atómicos de la red. El segundo es un método celular de cálculo de estructura de bandas y está basado en la Teoría de la Funcional Densidad.

4.1. El modelo de cargas puntuales

Se introdujo con la expresión 3.7 al gradiente de campo eléctrico. En el origen de coordenadas puede escribirse, si $\rho(\vec{r})$ es la densidad de carga total en función de la posición:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{vol.cristal} \frac{\rho(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\vec{r} \tag{4.1}$$

Luego, conociendo o proponiendo expresiones para la densidad $\rho(\vec{r})$ pueden obtenerse distintos valores del GCE. El modelo más simple es el PCM, y consiste en suponer al cristal como un arreglo de iones puntuales de carga $N\,|e|$, donde N toma valores positivos o negativos según se trate de cationes o aniones de la red, de forma tal que se reduce la integral de 4.1 a una sumatoria:

$$V_{ij}^{red} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k_{ión}} \frac{N_k\,|e|\,(3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij} r_k^2)}{r_k^5} \tag{4.2}$$

La sumatoria se realiza sobre todos los iones de la red enumerados por el índice k, excluyendo al núcleo sonda que, por simplicidad, se coloca en el orígen de coordenadas. La distancia del k-ésimo ión a la sonda se llama r_k, y x_{ik} son las coordenadas respectivas.

En el caso del $Sc_2^{3+}O_3^{2-}$ se tienen aniones de carga $-2\,|e|$ por cada ión oxígeno y cationes $+3\,|e|$ por los iones escandio, por lo que los índices N_k adoptan dos valores posibles: +3 y -2.

Para calcular los valores V_{ij} se deben conocer los parámetros de red del cristal (a, b, c) y los ángulos α, β y γ, y las posiciones de todos los átomos en la celda unidad (para el caso del Sc_2O_3, se han presentado en el Capítulo 2). Con estos parámetros el programa GITSUM (Ref. [39]) construye la matriz V_{ij} de acuerdo con la expresión 4.2. El programa lee los parámetros de la red cristalina y las posiciones atómicas y genera la red por traslación de la celda unidad hasta cubrir una región esférica (de radio R) del espacio. R es un parámetro adicional que funciona como radio de corte del cálculo. Finalmente una subrutina del programa llamada EIGEN [40] diagonaliza la matriz V_{ij}, dando por resultado los elementos diagonales, los ejes principales del tensor GCE y la asimetría η.

4.1.1. Factor de antiapantallamiento

Se utiliza el *factor de antiapantallamiento de Sternheimer* γ_∞ para incluir la contribución al GCE del carozo electrónico del átomo-sonda, dado que en general tal carozo se verá deformado por el campo generado por la distribución de iones de la red [41]. El factor γ_∞ da cuenta del hecho que la intensidad de la interacción cuadrupolar nuclear producida por un GCE externo a la sonda se ve modificada (en general es amplificada) por los electrones ligados al núcleo en cuestión y es negativo para la mayoría de los iones con capa cerrada. Los valores reportados para Cd^{2+} y Ta^{5+} son -29.27 y -61.42, respectivamente [42].

Considerando γ_∞, el GCE en el sitio del átomo-sonda se escribe:

$$V_{ii} = (1 - \gamma_\infty) V_{ii}^{red} \tag{4.3}$$

por lo que pueden reescribirse las expresiones 3.14 y 3.10, para I=5/2, según:

$$\omega_Q = \frac{eQ}{40\hbar}(1 - \gamma_\infty) V_{33}^{red} \tag{4.4}$$

$$\eta = \frac{V_{11}^{red} - V_{22}^{red}}{V_{33}^{red}} \tag{4.5}$$

siendo Q el momento cuadrupolar nuclear del núcleo-sonda en el estado I intermedio de la cascada $\gamma - \gamma$ (en este caso I=5/2).

Finalmente señalaremos que este modelo PCM no tiene en cuenta el hecho que la sonda sea un átomo nativo de la estructura o una impureza sustitucional, debido a que se basa en sumas de red y factores de antiapantallamiento, y solo considera la contribución al GCE de parte de los electrones de la sonda, mediante el empleo del factor γ_∞. El modelo supone que la asimetría y orientación del GCE depende solamente de la distribución de iones en la red cristalina, y que el reemplazo de un átomo nativo por una impureza sólo puede producir un apantallamiento o antiapantallamiento del GCE. De esta manera, esta hipótesis descarta, por ejemplo, el GCE que puede originar la densidad de electrones de un átomo nativo, o bien, las posibles relajaciones estructurales que pudiese introducir una impureza en la red.

4.2. Teoría de la Funcional Densidad y método FP-APW+lo

Un modelo más completo de resolución de los parámetros que originan al GCE se ha obtenido en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT, por sus iniciales en inglés) desarrollada en el año 1964, con su aplicabilidad en la llamada Aproximación de Densidad Local (LDA).

El modelo surgió para la resolución de un problema de muchas partículas que represente al sólido, utilizando la teoría cuántica, con la finalidad de obtener una función de densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, que permite determinar el GCE. Como puede pensarse, este problema planteado requiere de un mayor volumen de cálculo que el visto con PCM.

4.2.1. Teoría de la Funcional Densidad

Los cálculos basados en el formalismo de la DFT son de gran utilidad en la Física de la Materia Condensada y, en particular, en la física de los materiales y sus aplicaciones ya que, en general, permite obtener una $\rho(\vec{r})$ a partir de cálculos *ab initio*.

En el año 1927, siguiendo los trabajos pioneros de Hartree, en forma independiente Thomas [43] y Fermi [44] construyeron un modelo semiclásico para átomos pesados aislados en términos de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ del estado fundamental. Esta teoría fue generalizada por Dirac [45], razón por la cual se la conoce como Teoría de Thomas-Fermi-Dirac, y es la precursora de la actual DFT.

En 1964, y partiendo de esta teoría, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total E de un sistema de electrones interaccionando entre sí y en presencia del potencial coulombiano creado por los núcleos localizados en los sitios atómicos de una red, puede expresarse como una funcional de $\rho(\vec{r})$ [46]:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{4.6}$$

Hohenberg y Kohn demostraron además que la densidad correcta del estado fundamental es aquella que minimiza $E[\rho(\vec{r})]$. Pero desafortuandamente este teorema no permite obtener la expresión de la funcional, por lo cual se tiene una dependencia de las aproximaciones utilizadas en su resolución. En la práctica estas aproximaciones se realizan escribiendo $E[\rho(\vec{r})]$ como suma de la energía total de Hartree y el término de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{nn}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{4.7}$$

siendo $T[\rho(\vec{r})]$ la energía cinética, $E_{en}[\rho(\vec{r})]$ la energía de interacción coulombiana entre los electrones y núcleos, $E_{nn}[\rho(\vec{r})]$ la de interacción entre núcleos y $E_H[\rho(\vec{r})]$ es la componente de Hartree de la energía electrón-electrón:

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d\vec{r} d\vec{r'} \tag{4.8}$$

Para el término $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ se realizan dos suposiciones:

1. Que puede escribirse, en el caso de la aproximación LDA, en términos de una densidad local de energía de correlación e intercambio $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en la forma:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r} \tag{4.9}$$

2. La forma particular de $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, en general se elige de forma de reproducir la energía del gas de electrones [47].

Si se conociera exactamente la energía $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ la teoría DFT sería exacta, más allá de la resolución numérica. Existen numerosas aproximaciones de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ además de la LDA. Una de ellas resulta de un refinamiento de la LDA, se llama Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) e incorpora términos de gradiente de la densidad electrónica en la energía $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [48]:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]\rho(\vec{r})d\vec{r} \tag{4.10}$$

Recientemente, en el trabajo de Wu y Cohen [49] se presentó una evolución de la aproximación GGA, llamada CW-GGA (por la siglas de sus autores). La misma resulta más precisa para el estudio de óxidos. El código WIEN2k [50] que se utilizó en este trabajo ofrece implementar cualquiera de las tres aproximaciones presentadas.

La densidad correcta $\rho(\vec{r})$ del estado fundamental, aquella que minimiza $E[\rho(\vec{r})]$ según lo demostraron Hohenberg y Kohn, está dada por la solución autoconsistente de un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger, conocidas como Ecuaciones de Kohn y Sham:

$$(\hat{T} + \hat{V}_{en}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}))\vartheta_i(\vec{r}) = \epsilon_i\vartheta_i(\vec{r}) \tag{4.11}$$

donde ϑ_i y ϵ_i son las autofunciones y autovalores del problema de Schrödinger de la partícula independiente, $\hat{T}$ es el operador de energía cinética, $\hat{V}_{en}(\vec{r})$ el de la interacción coulombiana de los núcleos, $\hat{V}_H(\vec{r})$ el potencial de Hartree y $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ el de correlación e intercambio. Señalaremos que las funciones $\vartheta_i(\vec{r})$ no describen a los electrones, sino que son funciones de onda de cuasipartículas sin sentido físico directo. De este modo la solución exacta $\rho(\vec{r})$ de un sistema de N electrones se expresa como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \vartheta_i^*(\vec{r})\vartheta_i(\vec{r}) \tag{4.12}$$

Los potenciales $\hat{V}_H(\vec{r})$ y $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ dependen de $\rho(\vec{r})$ según:

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} d\vec{r'} \tag{4.13}$$

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \tag{4.14}$$

En este tipo de cálculos se supone inicialmente una densidad electrónica, a partir de la cual se resuelven los potenciales 4.13 y 4.14, con los que se resuelven los

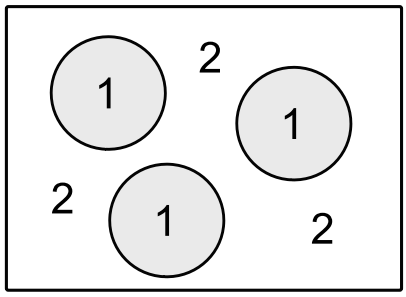


Figura 4.1: Partición de la celda unidad en el método APW: 1) esferas atómicas y 2) región intersticial.

orbitales $\vartheta_i(\vec{r})$ de 4.11 y se calcula una nueva densidad según 4.12. Este proceso autoconsistente se repite hasta lograr una convergencia.

Dado que los sólidos tienen una estructura periódica, el Teorema de Bloch provee una simplificación adicional que facilita estos cálculos basados en la DFT. En este caso, como la densidad de carga presenta la misma periodicidad que la estructura cristalina, el Hamiltoniano de 4.11 presenta la misma periodicidad. Así, los orbitales ϑ_i se desacoplan según los diferentes momentos de Bloch, y las ecuaciones de Kohn y Sham, en cálculos DFT, pueden resolverse en forma separada en el espacio recíproco, según una grilla de puntos k en la zona irreducible de Brillouin.

4.2.2. Cálculos FP-APW+lo

Una representación de las funciones $\vartheta_i(\vec{r})$ utilizada en los cálculos basados en DFT es la FP-APW+lo, que resulta de un refinamiento de los métodos de ondas planas aumentadas (APW) de Slater [51] y de la modificación de Andersen en el de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) (este último empleado en trabajos recientes [3, 52, 53]). Un desarrollo de la evolución de estos métodos de cálculo puede encontrarse en forma sintética pero muy didáctica en [54].

El método APW adapta la base de funciones $\vartheta^{\vec{k}}_{\vec{G}}$ al problema del cristal que se quiere resolver. Para ello divide la celda unidad en dos tipos de regiones (Fig. 4.1), en las que propone los siguientes tipos de expresiones:

1. Regiones atómicas: dentro de estas esferas de radios R_i, también llamados radios de 'muffin-tin'(RMT), se utilizan soluciones de la ecuación atómica de

Schrödinger en coordenadas esféricas:

$$\vartheta_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{lm}^{\vec{G}+\vec{k}} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) \tag{4.15}$$

siendo $\vec{G}$ un vector de red recíproca, $\vec{k}$ un vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin y A_{lm} coeficientes de expansión en funciones $u_l(r)$, soluciones de la ecuación radial:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \tag{4.16}$$

donde $V(r)$ es la componente esférica del potencial en las esferas y E_l un parámetro.

2. Región intersticial: en esta zona restante se utiliza una expansión en ondas planas:

$$\vartheta_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \tag{4.17}$$

De esta forma se satisface el teorema de Bloch, y se respeta que las autofunciones sean similares a las atómicas cerca de los núcleos atómicos y prácticamente ondas planas en las regiones alejadas. Sin embargo, esta solución no garantiza la continuidad de la función en el borde de las esferas atómicas. Haciendo un desarrollo de las ondas planas en armónicos esféricos se puede demostrar que la continuidad en los bordes dados por R_i impone la siguiente relación entre los coeficientes:

$$A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(E_l, R_i)} J_l(\left|\vec{G}+\vec{k}\right| R_i) Y_{lm}^*(\vec{k}+\vec{G}) \tag{4.18}$$

Por lo tanto son los coeficientes $\vec{G}$ y E_l los parámetros variacionales en el método APW, con ellos se rotulan las diferentes funciones APW $\phi_{\vec{G},E_l}^{\vec{k}}$, las cuales satisfacen las expresiones 4.15 y 4.17 en las respectivas regiones y son contínuas en los bordes de las esferas. Consecuentemente una solución general a las ecuaciones de Kohn y Sham consiste en una combinación lineal del tipo:

$$\psi_{\vec{k}}^n = \sum_{\vec{G},E_l} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} \phi_{\vec{G},E_l}^{\vec{k}} \tag{4.19}$$

Nótese que, en principio, hay infinitos términos en el desarrollo 4.15. En la práctica se cortará esta suma según un valor $l_{máx}$, siendo razonable un valor para el mismo

que haga que la cantidad de nodos de las funciones 4.15 y 4.17 sean del mismo orden sobre la esfera de radio R_i. Esta condición implica $R_i K_{máx} = l_{máx}$ y a su valor se le se llama $RK_{MÁX}$. En el cálculo será un parámetro a fijar y a converger.

Por último, el método APW tiene un sólo valor de energía posible E_l para cada solución, por lo que se pierde libertad variacional, requiriendo cálculos para cada punto k fijando E_l a la energía de cada banda, y esto resulta costoso en cuanto a tiempo computacional.

El método APW+lo incorpora una libertad variacional a las funciones que desean describirse con el agregado de nuevas funciones $\phi_{lm}^{lo,i}$ a la base de funciones APW, correspondientes con nuevos orbitales locales (lo) y definidas según:

$$\phi_{lm}^{lo,i} = \begin{cases} 0 & si \quad r \notin S_i \\ (A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)) Y_{lm}(\hat{r}) & si \quad r \in S_i \end{cases} \tag{4.20}$$

donde el índice i indica que la función es no nula sólo dentro de la i-ésima esfera atómica S_i (y por eso se llama local), y los coeficientes A_{lm} y B_{lm} se determinan por normalización y requiriendo que las funciones $\phi_{lm}^{lo,i}$ se anulen en el borde de las regiones atómicas. Las energías E_l empleadas en 4.20 corresponden a las de la última banda ocupada o semiocupada por electrones (banda de valencia).

Esta modificación del método original no incrementa el tiempo computacional requerido, puesto que resultados precisos no requieren de un aumento significativo de la base de autofunciones, y se terminará realizando una diagonalización de una matriz de dimensiones semejantes a las del caso APW.

Resuelto el problema planteado por la teoría DFT se tendrá la densidad de carga del estado fundamental $\rho(\vec{r})$ y, por lo tanto, su energía. Para determinar el GCE en los sistemas que se estudian en este trabajo se parte de una expansión del potencial análoga a la de $\rho(\vec{r})$ [55]:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & si \quad r \in S_i \\ \sum_{\vec{K}} V(K) e^{i\vec{K}\vec{r}} & si \quad r \notin S_i \end{cases} \tag{4.21}$$

donde los coeficientes V_{lm} del desarrollo se obtienen a través de la solución del problema de condiciones de contorno [56].

Se comprueba entonces que no se hacen aproximaciones para la forma del potencial, por lo que se tratará con un potencial completo ("Full-Potential", o FP), y de aquí es que el método se llama FP-APW+lo.

Este método FP-APW+lo es por lo tanto ideal para estudiar propiedades que dependen muy sensiblemente de las pequeñas asimetrías en la densidad electrónica, como ser el GCE.

Por lo tanto, conocido el potencial autoconsistente se pueden determinar las componentes del tensor GCE diagonalizado [57]:

$$\begin{aligned} V_{xx} &= \sqrt{\tfrac{5}{4\pi}}\, lim_{r\to 0}(\sqrt{3}V_{22}(r) - V_{20}(r)) \\ V_{yy} &= \sqrt{\tfrac{5}{4\pi}}\, lim_{r\to 0}(-\sqrt{3}V_{22}(r) - V_{20}(r)) \\ V_{zz} &= \sqrt{\tfrac{5}{4\pi}} 2\, lim_{r\to 0}(V_{20}(r)) \end{aligned} \tag{4.22}$$

habiéndose utilizado aquí un sistema x, y y z como se lo indica en el Apéndice A.1.

La teoría DFT permite determinar además otras magnitudes, como por ejemplo las fuerzas sobre los átomos que componen el sólido. Para ello se calculan gradientes de energía sobre las posiciones atómicas:

$$\vec{F_i} = -\vec{\nabla}_{\vec{r_i}} E_{total} \tag{4.23}$$

La obtención de estas fuerzas permite realizar posteriores desplazamientos de los iones de la red, con el fin de determinar sus posiciones de equilibrio.

Capítulo 5

Antecedentes

Pueden encontrarse en el trabajo de Bartos et al. [38] resultados experimentales para el caso de la muestra dopada con ^{111}Cd, los cuales serán presentados en este capítulo.

Para el caso de Sc_2O_3:^{181}Ta se mostrarán los resultados de las mediciones realizadas en la tesis doctoral de Errico [3, 9], las cuales en el próximo capítulo se contrastarán con otras realizadas más recientemente.

Estos resultados se han obtenido mediante el ajuste de las expresiones 3.25 y 3.26 a los datos experimentales $R(t)$. De esta manera se determinan los valores de los parámetros hiperfinos ω_Q, η y δ de las contribuciones mayoritarias correspondientes a los sitios D y C (de fracciones relativas f_D y f_C) y de otras contribuciones menores.

5.1. Sc_2O_3:^{111}Cd

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados experimentales de las interacciones mayoritarias obtenidas por Bartos et al. para las sondas ^{111}In$\rightarrow^{111}$Cd y ^{111m}Cd en Sc_2O_3. Se ajustaron allí tres poblaciones relativas: f_C, f_D y f_3, comprobando que $(f_C + f_3)/f_D \approx 3$.

La tercera interacción (dada por f_3) tuvo para ambas sondas un valor ω_Q de unos 30 Mrad/s y $\eta \approx 0.7$. La distribución de frecuencias no superó el 10 %.

	Sitio D				Sitio C			
Sonda	ω_Q	η	$\delta\,\%$	V_{33}	ω_Q	η	$\delta\,\%$	V_{33}
^{111}In	26.1_3	0	1	8.3_5	20.7_2	0.71_1	10	6.6_3
^{111m}Cd	25.8_2	0	2.1_3	8.2_5	21.0_3	0.71_1	3.2_4	6.7_3

Tabla 5.1: Parámetros hiperfinos de Sc_2O_3:^{111}Cd obtenidos de la Ref. [38]. ω_Q está expresada en Mrad/s y V_{33} en unidades $10^{21}V/m^2$. Este último se determinó según la expresión C.6 y el valor de Q presentado en la Tabla 3.3.

	Sitio D					Sitio C				
T_a	f_D	ω_Q	η	δ	V_{33}	f_C	ω_Q	η	δ	V_{33}
Sin tratar	50_4	161_1	0.28_1	5.7_8	18.0_4	50_6	124.4_8	1.0	9_1	13.9_3
900 °C	78_2	160.1_3	0.16_1	1.4_2	17.9_4	22_2	126.6_6	1	7_2	14.1_3

Tabla 5.2: Parámetros hiperfinos que caracterizan las interacciones mayoritarias de Sc_2O_3:^{181}Ta a TA, luego de tratamientos a T_a, de la Ref. [3]. f y δ tienen unidades %. ω_Q está expresada en Mrad/s y V_{33} en unidades $10^{21}V/m^2$. Este último se determinó según la expresión C.5 (Apéndice C) y el valor de Q presentado en la Tabla 3.3. Los resultados de la primer fila corresponden al ajuste de la muestra sin tratamiento térmico. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados.

5.2. Sc_2O_3:^{181}Ta

En el trabajo de Errico et al. [3, 9] se encuentran resultados de los parámetros hiperfinos para esta muestra medidos luego de la implantación iónica y después de tratamientos térmicos a temperatura T_a para eliminar el posible daño por radiación. En la Tabla 5.2 están normalizadas según $f_D + f_C = 100\,\%$.

En el ajuste de la expresión 3.25 a los espectros $R(t)$ medidos se han encontrado dos interacciones minoritarias independientes de la temperatura de medición T_m, caracterizadas por frecuencias cuadrupolares de 250 y 66 Mrad/s, y valores de η de 1.00 y 0.73, respectivamente. Estas interacciones presentan distribuciones de 1 % y 5 %, en promedio, y una población conjunta de un 20 %.

Nótese que para los sitios C y D los valores de asimetría son similares a los del caso Sc_2O_3:^{111}Cd vistos en la sección anterior, por lo que podría pensarse que inde-

pendientemente de la sonda utilizada puede conocerse una característica estructural del material sin dopar: la simetría del sitio catiónico que se intenta observar. A su vez, se observa que la población relativa de los sitios luego de los tratamientos térmicos, en el caso de la sonda ^{181}Ta, dista de la relación esperada para la bixbita perfecta ($f_C/f_D = 3$).

Estos resultados serán contrastados en los próximos capítulos con los provenientes de nuevas mediciones en Sc_2O_3:^{181}Ta y de los cálculos realizados en el presente trabajo.

Capítulo 6

Resultados experimentales

Se detallan a continuación los resultados obtenidos en este trabajo de los experimentos PAC realizados sobre Sc_2O_3:^{181}Ta y Sc_2O_3, en este último caso utilizando la sonda (^{44}Ti→)^{44}Sc, los cuales consisten en espectros $R(t)$ y sus respectivas transformadas de Fourier, junto con los parámetros hiperfinos ω_Q, η y δ determinados, correspondientes a interacciones asignadas a átomos-sonda localizados en los sitios D y C.

6.1. Sc_2O_3:^{181}Ta

6.1.1. Resultados a temperatura ambiente

Los espectros $R(t)$ de la Fig. 6.1 corresponden a los resultados de las mediciones PAC realizadas a TA sobre la muestra luego de implantada y luego de cada tratamiento térmico a la temperatura T_a señalada. En la misma figura se encuentran las transformadas de Fourier respectivas y se señalan las frecuencias correspondientes a las interacciones en cada sitio cristalográfico. En principio se trabajó con estas dos interacciones mayoritarias puesto que representan más del 85 % de las interacciones observadas en los espectros. Los parámetros hiperfinos correspondientes a los ajustes de la expresión 3.25 (según se lo indicó en el Capítulo 3) pueden hallarse en la Tabla 6.1.

Como ya se dijo anteriormente se observa que se obtiene una mejor señal $R(t)$, libre del daño producido durante la implantación, al aumentar la temperatura con que se trata térmicamente a la muestra. Esto se refleja en un aumento en las intensidades de las frecuencias de transición en el espectro Fourier, y en la disminución de sus

	Sitio D					Sitio C				
T_a	f_D	ω_Q	η	δ	V_{33}	f_C	ω_Q	η	δ	V_{33}
Sin tratar	58_1	165.0_4	0.25_5	4.4_8	18.4_4	41_2	122.7_5	1.00	7_3	13.7_3
400 °C	52_2	157.6_5	0.14_1	1.4_4	17.6_4	48_2	119_2	1.00	3_1	13.3_3
900 °C	57_3	157.2_4	0.14_1	1.4	17.5_4	43_2	119_2	0.67_3	7_2	13.3_3
1000 °C	50_1	155.5_6	0.16_2	2.2_4	17.3_4	49_2	121_1	0.62_2	7_1	13.5_3
1100 °C	57_3	159.9_2	0.141_6	0.8_2	17.8_4	42_3	126_1	0.66_2	7_1	14.1_3

Tabla 6.1: Parámetros hiperfinos a TA que caracterizan las interacciones ajustadas en la Fig. 6.1. f y δ tienen unidades %. ω_Q está expresada en Mrad/s y V_{33} en unidades $10^{21}V/m^2$. Este último se determinó según la expresión C.5 (Apéndice C) y el valor de Q presentado en la Tabla 3.3. La primer fila corresponde al ajuste de la muestra sin tratamiento térmico. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste.

distribuciones. Así, las sondas ocuparán más sitios regulares (libres de defectos) en la red.

La asignación de las interacciones denominadas aquí "C" y "D" con los sitios cristalográficos C y D será discutida más adelante, cuando un análisis global de los resultados experimentales permita hacer una interpretación adecuada de las interacciones.

6.1.2. Resultados en función de la temperatura

En la Fig. 6.2 se muestra una selección de espectros $R(t)$ y sus respectivas transformadas de Fourier correspondientes a la serie de mediciones PAC en función de la temperatura T_m sobre la muestra Sc_2O_3:^{181}Ta luego del cuarto tratamiento térmico de 1 hora a T_a=1100 °C. Los parámetros hiperfinos correspondientes pueden hallarse en la Tabla 6.2.

Todos estos parámetros muestran un comportamiento mayormente contínuo en todo el rango de temperaturas estudiado. Los valores de η para ambos sitios presentan un comportamiento casi constante, mientras que ω_Q es decreciente con T, con algunas variaciones en el caso del sitio C, como se aprecia en la Fig. 6.3. Este comportamiento, y su relación con la dilatación térmica será discutido más adelante.

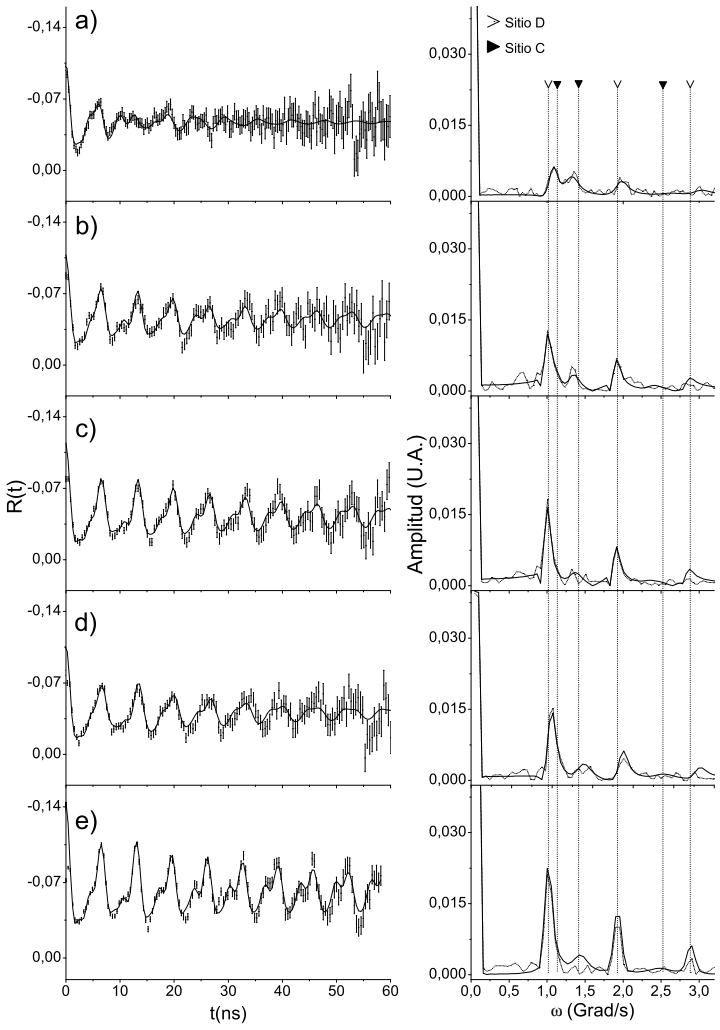


Figura 6.1: Espectros $R(t)$ (izquierda) y sus respectivas transformadas de Fourier (derecha) para Sc_2O_3:^{181}Ta medidos a TA a) luego de la implantación y b)-e) luego de tratamientos térmicos al aire durante una hora a 400, 900, 1000 y 1100 ^{o}C, respectivamente. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes por cuadrados mínimos de la expresión 3.25 a los espectros $R(t)$. La línea contínua en cada espectro Fourier es la transformada del ajuste del espectros $R(t)$ respectivo.

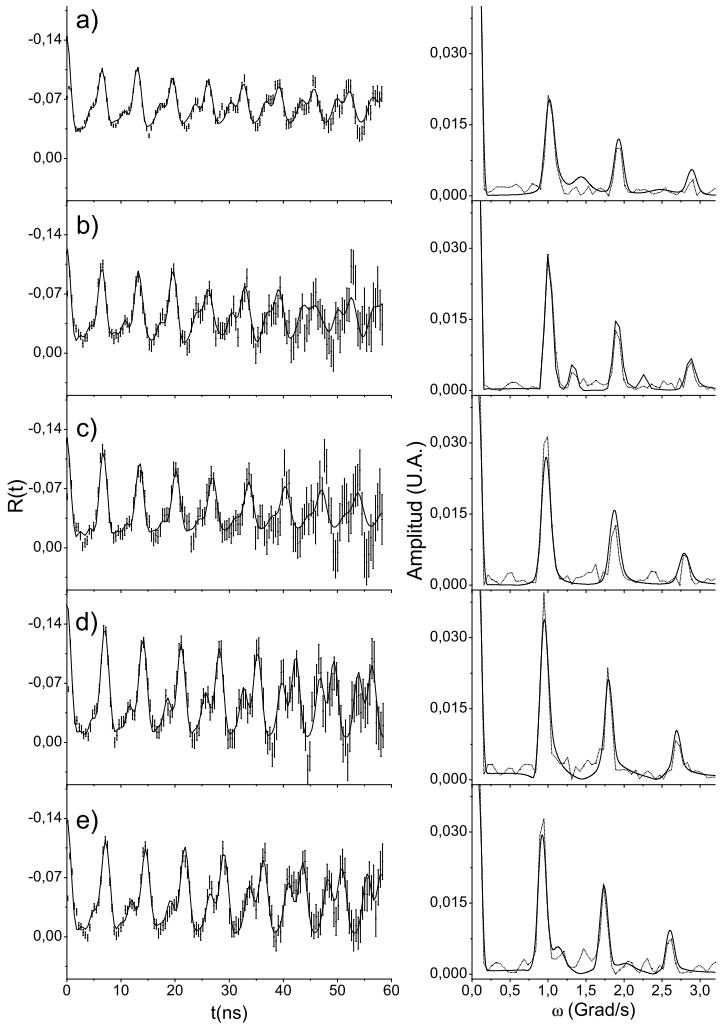


Figura 6.2: Espectros seleccionados $R(t)$ (izquierda) y sus respectivas transformadas de Fourier (derecha) para Sc_2O_3:^{181}Ta medidos a a) TA, b) 100 ^{o}C, c) 300 ^{o}C, d) 600 ^{o}C, e) 900 ^{o}C. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes.

	Sitio D					Sitio C				
T_m	f_D	ω_Q	η	δ	V_{33}	f_C	ω_Q	η	δ	V_{33}
25	57_3	159.9_2	0.141_6	0.8_2	17.8_4	42_3	126_1	0.66_2	7_1	14.0_3
100	65	158.9_4	0.13_1	0.9_2	17.7_4	35	116_1	0.70_1	3_1	12.9_3
200	70	157.9_5	0.125_2	2.0_1	17.6_4	30	113_1	0.71_4	3_1	12.6_3
300	67	155.2_3	0.10_2	2.0_2	17.3_4	33	97_1	0.86_3	2_1	10.8_2
400	67	152.5_1	0.147_5	0.6_4	17.0_4	33	94_1	0.86_3	4_2	10.5_2
500	60	150.0_3	0.15_1	0.0	16.7_4	40	88_1	1.00	5.0	9.8_2
600	60	148.5_4	0.16_2	0.0_3	16.6_4	40	87_2	0.93_6	3_2	9.7_2
700	60	146.3_2	0.16_2	0.0_2	16.3_3	40	90_1	0.90_3	3_1	10.0_2
800	60	144.5_2	0.16_1	0.0_1	16.1_3	40	86_2	0.95_7	4_1	9.6_2
900	60	143.0_2	0.16_1	0.0_1	16.0_3	40	85_6	1.0_3	5_2	9.5_2

Tabla 6.2: Parámetros hiperfinos que caracterizan las interacciones ajustadas en los espectros medidos a temperaturas T_m (algunos de los cuales se graficaron en la Fig. 6.2). f y δ tienen unidades %. T_m está expresada en ^{o}C, ω_Q en Mrad/s y V_{33} en unidades $10^{21}V/m^2$. Este último se determinó según la expresión C.5 y el valor de Q presentado en la Tabla 3.3. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados durante el ajuste. Se han graficado estas dependencias en la Fig. 6.3.

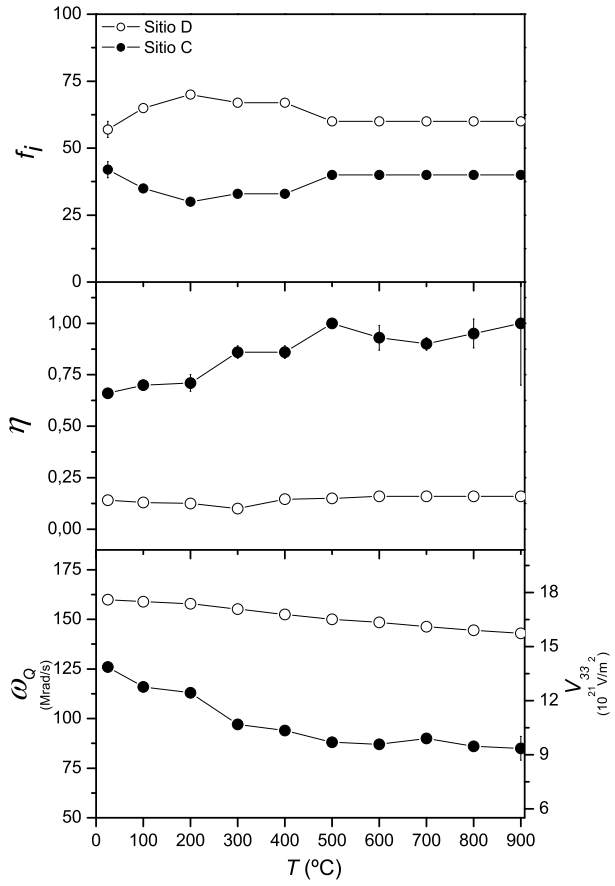


Figura 6.3: Fracciones relativas y parámetros hiperfinos en función de la temperatura para Sc_2O_3:^{181}Ta.

6.1.3. Asignación de las interacciones

Hemos visto que tanto en las mediciones realizadas a TA luego de cada tratamiento térmico como en las dependientes de la temperatura se encuentran en los espectros $R(t)$ dos interacciones bien definidas. En el caso de la medición posterior al último tratamiento térmico (T_a=1100 °C) a TA, se verifica que para el sitio D la distribución de frecuencias disminuye significativamente respecto del valor encontrado en la primer medición (luego de implantar), lo cual indica una exitosa eliminación del daño por radiación. En tal caso también η se reduce a un valor más cercano a cero, lo cual es esperable para un sitio axialmente simétrico. El valor de η de la interacción asignada al sitio C es mucho mayor (cercano a 1 en varios casos), lo que corresponde a una estructura local más asimétrica.

Además, en cualquiera de los casos estudiados las distribuciones de frecuencias están muy bien definidas (en general no superan el 3 %), lo cual es propio de sondas ubicadas en sitios sustitucionales libres de defectos en la estructura cristalina.

La depedencia contínua de los parámetros hiperfinos graficados en la Fig. 6.3 es también un comportamiento típico esperable para las sondas localizadas en los sitios sustitucionales.

En cuanto a la abudancia relativa no se cumple el valor de la estructura bixbita perfecta $f_C/f_D = 3$, propio de una ocupación homogénea de los sitios. En nuestro caso $f_C/f_D \approx 0.7$, este comportamiento "anómalo" será analizado más adelante, indicaremos por ahora que está de acuerdo con las mediciones realizadas previamente en Sc_2O_3:^{181}Ta [3, 9].

Señalaremos además que, como se verá más adelante (Capítulo 8), las asignaciones realizadas a las interacciones se realizaron de acuerdo con la geometría de coordinación del catión en la estructura cristlina del Sc_2O_3, y los valores predichos para η por el modelo PCM.

Por último mencionaremos que pueden realizarse ajustes de los espectros PAC utilizando dos interacciones hiperfinas adicionales, como se reportó en el trabajo de Errico [3], las cuales son minoritarias. Estas nuevas interacciones resultan ser prácticamente independientes de la temperatura de medida T_m y se encuentran caracterizadas por frecuencias cuadrupolares de 250 y 60Mrad/s, y valores de η de 1.00 y 0.5, respectivamente. Cada una de ellas tienen distribuciones no mayores a 10 %, de forma tal que la contribución conjunta de las interacciones minoritarias no supera el 15 %, y no mejora sensiblemente el ajuste del espectro, a diferencia de los resultados de los experimentos de la Ref. [3].

Sitio D					Sitio C				
f_D	ω_Q	η	$\delta\,\%$	V_{33}	f_C	ω_Q	η	$\delta\,\%$	V_{33}
16	34.6_2	0.00_7	0	4.25_6	84	22.5_1	0.613_6	3_1	2.76_4

Tabla 6.3: Parámetros hiperfinos que caracterizan las interacciones ajustadas en la Fig. 6.4 para Sc_2O_3:^{44}Sc. ω_Q está expresada en Mrad/s y V_{33} en unidades $10^{21}V/m^2$. Este último se determinó según la expresión C.7. Los parámetros donde no se especifica el valor de su incerteza fueron fijados.

6.2. Sc_2O_3:^{44}Sc

Como se mencionó, las mediciones para esta muestra se realizaron en colaboración con el grupo del Prof. T. Butz de la Universidad de Leipzig, sobre una muestra Sc_2O_3:(^{44}Ti→)^{44}Sc medida a TA, sinterizada previamente durante dos horas a 700 ^{o}C.

En la Fig. 6.4 se muestra el espectro PAC obtenido y su transformada de Fourier, junto con el ajuste realizado, para el que se utilizó una expresión del tipo 3.25 con G_{22} según 3.30. Los parámetros hiperfinos obtenidos se encuentran en la Tabla 6.3. Como puede verse, se tiene un buen ajuste considerando dos interacciones hiperfinas, las que, por sus valores de asimetría, corresponden a los sitios cristalográficos D y C.

Se observa que la contribución de la interacción en el sitio D es mucho menor a la del C, de forma que la abundancia relativa es ahora $f_C/f_D \approx 5$, mostrando una preferencia mayor por el sitio C para los iones ^{44}Ti, al contrario de lo que ocurre en el caso de la sonda ^{181}Hf→^{181}Ta. La razón por la cual se obtuvo este resultado puede explicarse una vez realizados los cálculos FP-APW+lo, como se verá más adelante.

Nótese que para ambos sitios los valores de η son similares a los de los casos Sc_2O_3:^{111}Cd y Sc_2O_3:^{181}Ta vistos anterioriormente, por lo que continúa valiendo nuestra hipótesis según la cual independientemente de la sonda utilizada se conoce la simetría del sitio catiónico observado.

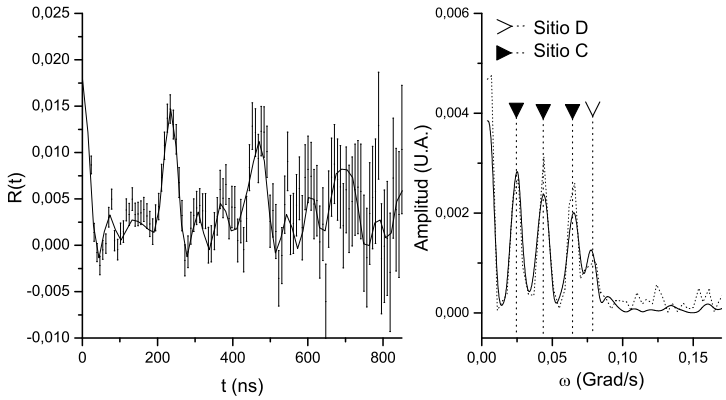


Figura 6.4: Espectro $R(t)$ y la respectiva transformada de Fourier para Sc_2O_3:^{44}Sc medido a temperatura ambiente. La línea sólida corresponde al ajuste realizado de la expresión 3.25 a los datos experimentales. Se indican además las contribuciones de los sitios cristalográficos en el espectro Fourier según valores de ω.

Capítulo 7

Resultados de cálculos

7.1. Modelo de cargas puntuales

Utilizando los parámetros estructurales experimentales introducidos en el Capítulo 2 se calcularon las contribuciones de red V_{ii}^{red} del tensor GCE según se indicó en el Capítulo 4 sobre los sitios de catión no equivalentes de la estructura del Sc_2O_3.

Luego se estimaron los valores V_{ii} de los sistemas dopados, incorporando los factores de antiapantallamiento γ_∞ ya presentados para las sondas ^{181}Ta y ^{111}Cd. Para el caso del ^{44}Sc se utilizó el valor γ_∞=-11.48 [42]. Los resultados se exhiben en la Tabla 7.1. En todos los casos se tomó un radio de corte R=100 Å, luego de comprobar la convergencia de los resultados para V_{33} y η con este radio de corte.

Nótese que los valores de V_{33}^{red} y η no dependen de la sonda utilizada, acorde con que se deben a las contribuciones de la red circundante al sitio donde desean determinarse. Es la utilización de los factores de antiapantallamiento de Sternheimer la que produce las diferencias en los valores de la componente mayor del tensor GCE para cada sonda.

Si bien con este modelo los valores del parámetro de asimetría no dependen de la sonda utilizada y la predicción no es buena para el sitio C, el acuerdo de las magnitudes de $|V_{33}|$ con las experimentales en el sitio D resulta ser muy bueno, pero en el sitio C son hasta un 50 % menor que las experimentales.

Un análisis más detallado de esta comparación se realizará en el próximo capítulo, luego de revisar los resultados del método FP-APW+lo.

	Sitio D			Sitio C		
Sistema	V_{33}^{red}	η	V_{33}	V_{33}^{red}	η	V_{33}
Sc_2O_3:^{44}Sc	0.234	0	+2.9	-0.126	0.95	-1.6
Sc_2O_3:^{181}Ta	0.234	0	+14.6	-0.126	0.95	-7.9
Sc_2O_3:^{111}Cd	0.234	0	+7.1	-0.126	0.95	-3.8

Tabla 7.1: Resultados del modelo PCM. V_{33} está expresado en unidades $10^{21}V/m^2$.

7.2. Método FP-APW+lo

Los cálculos *ab initio* se realizaron con la implementación WIEN2k del método FP-APW+lo como se detalló en el Capítulo 4, en las aproximaciones LDA y CW-GGA.

Inicialmente se refinó el valor del parámetro de red que minimiza la energía del sistema Sc_2O_3 y se lo contrastó con el experimental presentado en el Capítulo 2, y luego se refinaron los parámetros posicionales (coordenadas internas) según un esquema de amortiguamiento de Newton. Para ello se calcularon las fuerzas actuantes sobre los iones que conforman la celda inicial (dada por los parámetros 2.1) y se desplazaron, para luego volver a calcularlas en una rutina iterativa, manteniendo el grupo puntual de simetría de cada sitio, hasta que las fuerzas sobre los iones fueran menores a un valor de corte de 0.025 eV/Å. Por último, se compararon valores de parámetros hiperfinos obtenidos con este método con los resultados PAC experimentales con la sonda ^{44}Sc presentados previamente y los obtenidos por el método PCM.

De forma similar se estudiaron luego separadamente celdas de los sistemas dopados Sc_2O_3:^{181}Ta y Sc_2O_3:^{111}Cd, localizando a las impurezas en sitios catiónicos de la red cristalina y variando el estado de carga de las mismas.

7.2.1. Sc_2O_3 puro

Usando las aproximaciones LDA y CW-GGA con $RK_{MÁX}$=8 y 200 puntos k en la zona irreducible de Brillouin se calculó la energía de la celda para diferentes valores del parámetro de red a, y se estimó el valor correspondiente al mínimo de energía (Fig. 7.1). Se obtuvieron así valores a=9.708 Å y a=9.798 Å en las aproximaciones LDA y GGA, respectivamente, los cuales son muy cercanos al valor experimental (9.845 Å). Asimismo relajando la estructura para el valor de a refinado se determinaron las coordenadas internas x, y, z y u de la estructura, obteniendo también valores muy

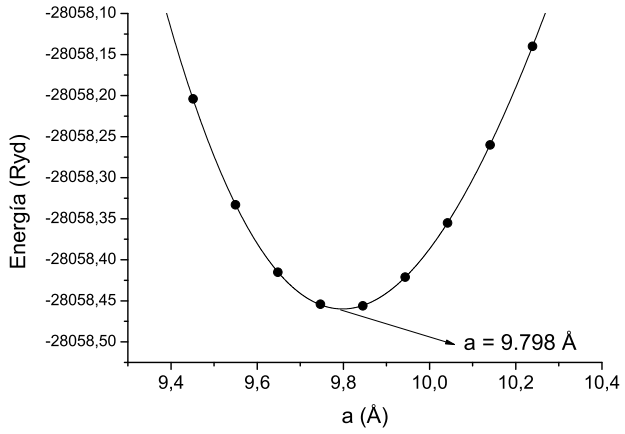


Figura 7.1: Energía de la celda en función del parámetro de red, calculada según el método FP-APW+lo. La línea sólida corresponde al ajuste de los datos obtenidos en la aproximación CW-GGA. El mínimo corresponde a 9.798 Å.

Resultado	a(Å)	u	x	y	z
LDA	9.708	-0.0364	0.3915	0.1545	0.3810
CW-GGA	9.798	-0.0361	0.3913	0.1543	0.3812
Experimental	9.845	-0.03546	0.39137	0.15477	0.38137

Tabla 7.2: Parámetro de red y cordenadas internas obtenidas de la aplicación del método FP-APW+lo para la celda de Sc_2O_3.

similares a los experimentales (las diferencias no son mayores a un 3 % en u, mientras que en el resto de las coordenadas son mucho menores, ver Tabla 7.2).

Una vez comprobado que las aproximaciones empleadas reproducen el parámetro de red y coordenadas internas experimentales de esta estructura, se utilizaron para obtener los valores de V_{33} y η sobre cada sitio cristalográfico de la red, como así también la distancia de la impureza al primer oxígeno cercano d_{NN}. Primero para la estructura con valores de parámetro de red y posiciones internas experimentales, y luego para la estructura con los valores refinados según explicó anteriormente.

Los cálculos se realizaron con $RK_{MÁX}$=7, lo que corresponde a un desarrollo en más de 3500 funciones APW y lo en una expresión del tipo 4.19 que incluye orbitales locales como los de la ec. 4.20, comprobando anteriormente la convergencia de los

		Sitio D			Sitio C		
Parámetros	Aprox.	d_{NN}	V_{33}	η	d_{NN}	V_{33}	η
Sin refinar	LDA	2.12	+4.5	0.00	2.08	-3.0	0.71
	CW-GGA	2.12	+4.5	0.00	2.08	-3.0	0.69
Refinados	LDA	2.12	+4.7	0.00	2.08	-3.1	0.53
	CW-GGA	2.12	+4.6	0.00	2.09	-2.9	0.52
Experimental(^{44}Sc)	-	-	4.25_6	0.00_7	-	2.76_4	0.613_6

Tabla 7.3: Resultados FP-APW+lo para el sistema Sc_2O_3 utilizando los distintos parámetros presentados en la Tabla 7.2. d_{NN} está expresado en Å y V_{33} en unidades de $10^{21}V/m^2$. El signo de V_{33} experimental no está determinado.

resultados en función de $RK_{MÁX}$. Además se usaron hasta 100 puntos k en la zona irreducible de Brillouin, y radios muffin-tin RMT de 1.06 y 0.95 Å para cationes y oxígenos, respectivamente.

Como puede verse en la Tabla 7.3 los resultados LDA y CW-GGA para el sitio D no varían apreciablemente de un caso a otro. En cambio, para el sítio C, no axialmente simétrico, se aprecia una mayor sensibilidad del parámetro η un y un pequeño corrimiento del primer vecino del sitio catiónico (de 0.01 Å).

Al comparar estos resultados con los experimentales medidos en la muestra Sc_2O_3:-^{44}Sc se comprueba que el acuerdo es excelente, verificando además la correcta asignación de las interacciones ajustadas en el espectro experimental, donde la contribución de la interacción de la sonda en el sitio D era baja ($f_D = 16\,\%$).

Por último señalaremos que, con el fin de analizar la población relativa f_C/f_D, se realizaron cálculos adicionales dopando a la celda con ^{44}Ti en ambos sitios cristalográficos, y se obtuvo que la energía del sitio C es unos 0.14 eV menor que la del sitio D. Este resultado explicaría la preferencia del átomo-sonda ^{44}Ti($\rightarrow^{44}$Sc) por el sitio C, superando la abundancia relativa del sitio C en la estructura de la bixbita, considerando que los átomos implantados no son de escandio sino iones titanio.

7.2.2. Sc_2O_3:Cd

La inclusión de Cd en la red introduce dos nuevas variables para el cálculo: el estado de carga de la celda (y eventualmente de la impureza Cd) y la posible distorsión estructural. Puesto que la impureza es aceptora puede pensarse que la

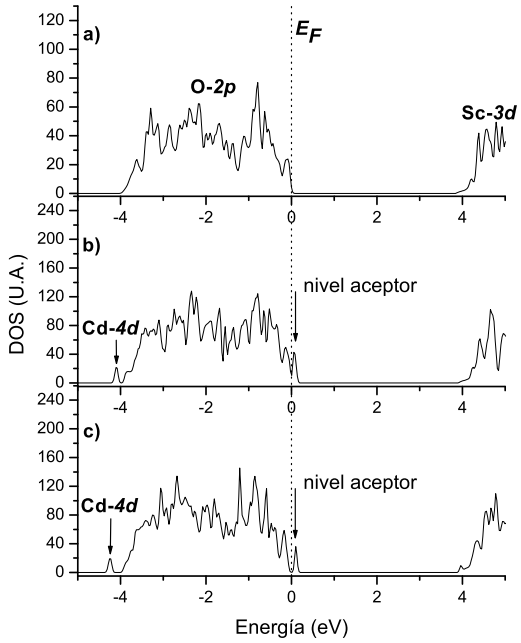


Figura 7.2: Densidades de estados correspondiente a: a) Sc_2O_3, b) sitio D y c) sitio C del sistema Sc_2O_3:Cd neutro. En todos los casos la energía está referida al nivel de Fermi.

celda es neutra (impureza en estado simple aceptor) o está cargada (agregando un electrón, impureza ionizada). En este último caso se debió compensar el agregado del electrón con un fondo homogéneo de carga positiva para mantener la neutralidad de la celda. Los cálculos se realizaron con $RK_{MÁX}$=7, y más de 50 puntos k en la zona irreducible de Brillouin, y los mismos valores de RMT que en el cálculo de Sc_2O_3.

Se comprueba por este método que el sistema resultante es metálico, puesto que falta un electrón para llenar la banda de energías constituída por orbitales $2p$ del oxígeno (Fig. 7.2b), donde existe ahora un nivel de impureza compuesto de niveles Cd-$4d$ que puede llenarse o no dependiendo del estado de carga de la celda (cargada y neutra, respectivamente).

Si se comparan las Figs. 7.2b y 7.2c se deduce que la densidad de estados obtenida por sustitución de un catión Sc^{3+} del sitio D por un átomo Cd es muy similar a la correspondiente al reemplazo en el sitio C.

La incorporación de un electrón adicional solo produce prácticamente un corrimiento del nivel de Fermi E_F para llenar el nivel de impureza (Fig. 7.3).

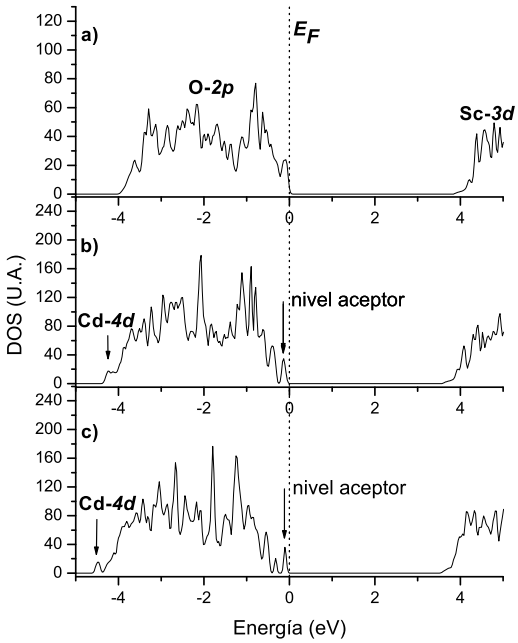


Figura 7.3: Densidades de estados correspondiente a: a) Sc_2O_3, b) sitio D y c) sitio C del sistema Sc_2O_3:Cd cargado. En todos los casos la energía está referida al nivel de Fermi.

		Sitio D			Sitio C		
Resultado	Aprox.	d_{NN}	V_{33}	η	d_{NN}	V_{33}	η
Neutro	LDA	2.25	+8.2	0.00	2.13	-4.4	0.53
	CW-GGA	2.25	+8.3	0.00	2.14	-3.8	0.33
Cargado	LDA	2.28	+8.1	0.00	2.17	+7.4	0.67
	CW-GGA	2.28	+8.2	0.00	2.19	+6.5	0.73
Experimental(^{111}Cd)[38]	-	-	8.3_5	0.00	-	6.6_3	0.71_1

Tabla 7.4: Resultados FP-APW+lo para los diferentes estados de carga del sistema Sc_2O_3:Cd, celda relajada. d_{NN} está expresado en Å y V_{33} en unidades de $10^{21}V/m^2$. El signo de V_{33} experimental es indeterminado.

Respecto a los parámetros hiperfinos, los resultados obtenidos para los dos estados de carga en la estructura relajada se muestran en la Tabla 7.4.

Al incorporar la impureza los cambios en la estructura encontrados son mayores a los obtenidos para la celda pura, alcanzando desplazamientos que aumentan las distancias d_{NN} hasta un máximo de 0.16 Å. Esto se debe a que el radio iónico del Cd es mayor al del catión Sc reemplazado. Sin embargo para el sitio axialmente simétrico D estos cambios de estructura no se reflejan en la magnitud de su asimetría, dado que la simetría axial del sitio impone una relajación que preserva esta simetría. Este tipo de simetría permite que al relajarse la estructura aumente d_{NN} y, en consecuencia, disminuya $|V_{33}|$.

Se verificó que las distancias d_{NN} son muy similares a las distancias Cd-O_{NN} en el compuesto CdO (2.35 Å), verificándose el patrón general según el cual la impureza trata de reconstruir el entorno de su propio óxido (Ref. [58]).

En el sitio C una relajación del mismo orden para el oxígeno primer vecino produce un cambio de signo en V_{33} y un aumento apreciable del valor η.

Comparando estos resultados con los provenientes de mediciones PAC ya presentados se encuentra que los resultados de la celda cargada (nivel aceptor ocupado) son los que prácticamente no guardan diferencias con los experimentales, mostrando un excelente acuerdo entre teoría y experimento (Tabla 7.4).

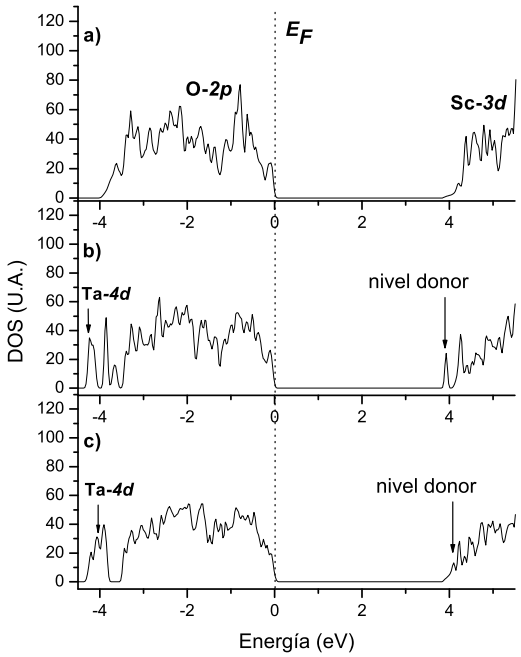


Figura 7.4: Densidades de estados correspondiente a: a) Sc_2O_3, b) sitio D y c) sitio C del sistema Sc_2O_3:Ta cargado. En todos los casos la energía está referida al nivel de Fermi.

7.2.3. Sc_2O_3:Ta

En forma análoga se realizaron los cálculos FP-APW+lo en el caso de la impureza doble donora Ta. Aquí existen tres estados de carga principales posibles: neutro, parcialmente cargado y cargado (removiendo uno y dos electrones, respectivamente).

La densidad de estados de este sistema se encuentra graficada en la Fig. 7.4, donde puede comprobarse la aparición del nivel donor, cercano al borde inferior de la banda de conducción.

Los resultados de parámetros hiperfinos en la celda relajada se muestran en la Tabla 7.5. Allí puede verse que la incorporación de la impureza produce relajaciones mayores a las obtenidas para el sistema puro Sc_2O_3, alcanzando desplazamientos que reducen las distancias d_{NN} (contracciones). Esto se debe a que el radio iónico del ^{181}Ta es menor al del catión Sc reemplazado. La quita de electrones produce además las mayores disminuciones en d_{NN}, debido a una disminución de la repulsión coulombiana.

Se verificó en este caso también que las distancias d_{NN} son muy similares a

		Sitio D			Sitio C		
Resultado	Aprox.	d_{NN}	V_{33}	η	d_{NN}	V_{33}	η
Neutro	LDA	2.08	+9.0	0.00	2.00	-13.4	0.53
	CW-GGA	2.09	+7.2	0.00	2.03	-13.3	0.74
Cargado parcial	LDA	2.04	+15.6	0.00	1.98	-16.2	0.27
	CW-GGA	2.06	+14.3	0.00	1.99	-15.6	0.34
Cargado	LDA	2.00	+27.3	0.00	1.97	-18.3	0.18
	CW-GGA	2.03	+26.8	0.00	1.98	-18.1	0.15
Experimental(^{181}Ta)	-	-	17.8_4	0.141_6	-	14.0_3	0.66_2

Tabla 7.5: Resultados FP-APW+lo para los diferentes estados de carga del sistema Sc_2O_3:Ta, celda relajada. d_{NN} está expresado en Å y V_{33} en unidades $10^{21}V/m^2$. El signo de V_{33} experimental es indeterminado.

las distancias Ta-O_{NN} en el compuesto TaO_2 (2.02 Å), verificándose nuevamente el patrón general según el cual la impureza trata de reconstruir el entorno de su propio óxido (Ref. [5]).

Si se comparan estos resultados con los experimentales se observa que no existe un estado de carga único que reproduzca en forma adecuada los valores de V_{33} y η en ambos sitios cristalográficos, como se encontró para Sc_2O_3:^{111}Cd. Sin embargo, si se elige para el sitio D el resultado FP-APW+lo de la celda parcialmente cargada (un electrón ionizado) y para el sitio C los de la celda neutra, el acuerdo resulta excelente. La nueva pregunta es si a temperatura ambiente es posible ionizar un electrón en el sitio D y no poder hacerlo en el sitio C. Se discutirá más adelante la posibilidad de encontrar una respuesta.

Capítulo 8

Discusión

Revisadas las mediciones PAC con las sondas ^{111}Cd, ^{181}Ta y ^{44}Sc se observó que los valores de asimetría de ambos sitios son prácticamente independientes de la sonda utilizada. Sin embargo no sucede así con la magnitud del GCE.

Empleando el cálculo FP-APW+lo se comprobó que la incorporación de impurezas ^{111}Cd o ^{181}Ta produce diferentes tipo de relajaciones. En el primer caso se observó un aumento en la distancia d_{NN}, mientras que con ^{181}Ta se tienen disminuciones en la misma. Estos resultados contradicen la hipótesis según la cual la incorporación de una sonda no cambia las posiciones de sus vecinos cercanos en los sistemas de estructura bixbita (Refs. [59, 60]). El criterio de asignación de las interacciones hiperfinas observadas a los sitios cristalográficos C y D, ya argumentado en el Capítulo 6 con resultados experimentales, se ve fortalecido con los resultados obtenidos con cálculos PCM y FP-APW+lo. En este último caso, eligiendo adecuadamente el estado de carga de la celda correspondiente a cada sitio se comprueba que el acuerdo entre los resultados PAC y teóricos es excelente. En la Tabla 8.1 se muestran estos resultados para los sistemas Sc_2O_3:^{44}Sc, Sc_2O_3:^{111}Cd y Sc_2O_3:^{181}Ta, junto con los resultados del modelo PCM.

De esta manera se eligieron para el sitio D de Sc_2O_3:^{181}Ta los resultados FP-APW+lo de la celda parcialmente cargada, y para el sitio C se tomaron los de la celda neutra. En el caso de Sc_2O_3:^{111}Cd los resultados de la celda cargada son los que acuerdan de manera excelente con los experimentales.

Se vió también que, en mediciones sobre Sc_2O_3:^{181}Ta, los valores de ω_Q disminuyen con la temperatura a la que se encuentra la muestra. En el caso de esta muestra

			Sitio D		Sitio C	
Sistema	Resultado	Aprox.	V_{33}	η	V_{33}	η
Sc_2O_3:^{44}Sc	PCM	-	+2.9	0.00	-1.6	0.95
	FP-APW+lo	LDA	+4.5	0.00	-3.0	0.71
		CW-GGA	+4.5	0.00	-3.0	0.69
	Experimental	-	4.25_6	0.00_7	2.76_4	0.613_6
Sc_2O_3:^{111}Cd	PCM	-	+7.1	0.00	-3.8	0.95
	FP-APW+lo	LDA	+8.1	0.00	+7.4	0.67
		CW-GGA	+8.2	0.00	+6.5	0.73
	Experimental	-	8.3_5	0.00	6.6_3	0.71_1
Sc_2O_3:^{181}Ta	PCM	-	+14.6	0.00	-7.8	0.95
	FP-APW+lo	LDA	+15.6	0.00	-13.4	0.53
		CW-GGA	+14.3	0.00	-13.3	0.74
	Experimental	-	17.8_4	0.141_6	14.0_3	0.66_2

Tabla 8.1: Comparación de resultados teóricos y experimentales de los parámetros hiperfinos en los tres sistemas estudiados. Para Sc_2O_3:^{111}Cd se han elegido los resultados FP-APW+lo de la celda cargada. Para Sc_2O_3:^{181}Ta se han elegido los de la celda parcialmente cargada en el caso del sitio D y los de la celda neutra en el caso del sitio C. El signo de V_{33} experimental es indeterminado.

Sitio D			Sitio C		
ω_Q	η	V_{33}	ω_Q	η	V_{33}
166.5	0.11	18.6_4	130.6	0.59	14.6_3

Tabla 8.2: Valores de parámetros hiperfinos de Sc_2O_3:^{181}Ta a T= 0K, obtenidos de las extrapolaciones lineales realizadas en la Fig. 8.1.

en particular se encontró que, para las frecuencias ω_Q^C y ω_Q^D, se tiene, en el rango de temperaturas estudiado, disminuciones de 32 % y 10 %, respectivamente. Estas disminuciones no pueden ser explicadas por la simple dilatación del parámetro de red utilizando, por ejemplo, usando el modelo PCM [3].

En una próxima etapa este fenómeno será estudiado usando los cálculos FP-APW+lo y considerando el efecto de la dilatación de la red sobre las posiciones internas de los átomos en la celda con la impureza.

En este trabajo no se ha pretendido analizar la dependencia con la temperatura de los parámetros determinados, mas bien se ha optado, como se ha explicado hasta aquí, por estudiar el GCE de acuerdo con el estado de carga de la celda. Sin embargo mencionaremos una hipótesis surgida a la luz de los resultados presentados, que se encuentra a la espera de poder realizar mediciones a temperaturas menores en un futuro próximo. Como se vió en la Fig. 6.3, para Sc_2O_3:^{181}Ta se obtuvieron valores de $|V_{33}|$ y η en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 ^{o}C y 900 ^{o}C. Si se supone válida una dependencia lineal con T de los mismos y se extrapola la gráfica hasta T=0K (temperatura con que se trabaja en el modelo FP-APW+lo), se obtienen los valores de la Tabla 8.2 (Fig. 8.1). Aún con esta extrapolación, los parámetros hiperfinos resultantes no corresponden a los de cálculos FP-APW+lo con un único estado de carga de la impureza en cada sitio cristalográfico, aunque podrían ser necesarios otros tipos de extrapolación. Por otro lado, los resultados de la Tabla 7.5 se obtuvieron utilizando el parámetro de red experimental (medido a TA), por lo que nos proponemos continuar con un análisis más profundo de esta dependencia con T realizando cálculos FP-APW+lo con parámetros de red a la temperatura con la cual se quieren comparar las determinaciones experimentales.

En cuanto a los resultados obtenidos mediante el modelo PCM, es bien conocido el hecho de que, para la sonda ^{111}Cd, las predicciones del mismo reproducen acep-

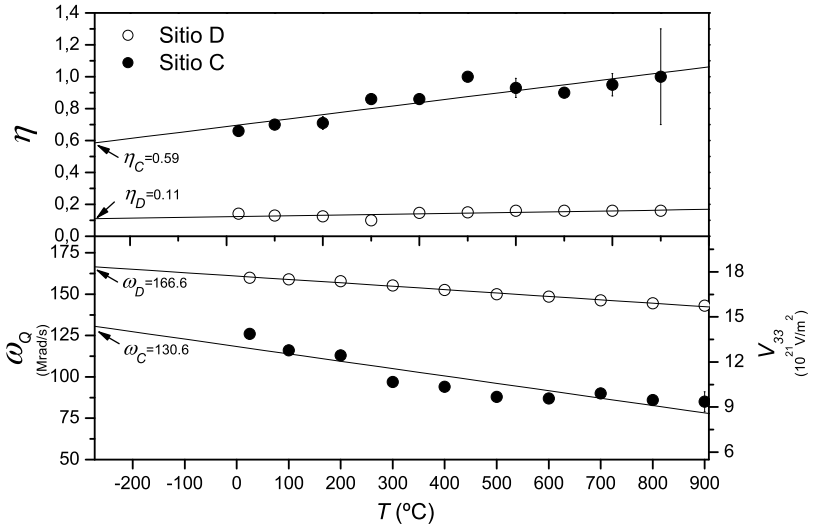


Figura 8.1: Extrapolación lineal de las gráficas de $|V_{33}|$ y η en función de T para la muestra Sc_2O_3:^{181}Ta, realizada a fin de obtener los valores de los parámetros hiperfinos en el cero absoluto (indicados en las gráficas).

tablemente bien los valores experimentales de la asimetría de cada sitio, ya que el mismo se relaciona con la simetría en la distribución de carga del sólido, pero no pueden reproducir los valores experimentales de V_{33} [27]. Sin embargo, como ya se señaló, para el sitio D se obtiene un muy buen acuerdo con los resultados PAC, pero es puramente fortuito. Para demostrarlo pueden emplearse las posiciones atómicas de la celda relajada en los cálculos PCM, obtenidas según el modelo FP-APW+lo, y comprobar que la diferencias con los resultados experimentales aumentan, inclusive en el sitio D. En la Tabla 8.3 se exhiben estos resultados para el sistema Sc_2O_3:^{111}Cd [8].

Por último, señalaremos que los valores de V_{33} y η obtenidos con el modelo PCM deberían compararse con resultados obtenidos por otros métodos (experimentales o teóricos) sólo para el sistema sin dopar, puesto que es el único caso en que los cálculos PCM se realizan con parámetros experimentales, y por los tanto las diferencias respecto de resultados experimentales se deberán a deficiencias en el modelo (como considerar que todos los enlaces son totalmente iónicos) y no al no haber considerado

	Sitio D		Sitio C	
Resultado	V_{33}	η	V_{33}	η
PCM sin relajar	+7.1	0.00	-3.8	0.95
PCM relajado	+3.1	0.00	4.7	0.58
Experimental	8.3_5	0.00	6.6_3	0.71_1

Tabla 8.3: Comparación de resultados PCM y experimentales en el sistema Sc_2O_3:^{111}Cd. En el caso experimental se da el valor de $|V_{33}|$ en la columna de V_{33}.

	Sitio D		Sitio C	
Resultado	V_{33}	η	V_{33}	η
PCM	+2.9	0.00	-1.6	0.95
Experimental	4.25_6	0.00_7	2.76_4	0.613_6

Tabla 8.4: Comparación de resultados PCM y experimentales en el sistema Sc_2O_3:^{44}Sc. El signo de V_{33} experimental es inteterminado.

interacciones con impurezas o relajaciones estructurales. Sin embargo, si se realiza esta comparacíon se comprueba que el acuerdo no es muy bueno, teniéndose con el modelo PCM una mala predicción del parámetro η en el sitio C y magnitudes de V_{33} que representan el 60 % del valor experimental (Tabla 8.4).

8.1. Estados de carga

Se ha visto ya que, según el método FP-APW+lo, dependiendo del estado de carga del sistema bajo estudio se obtienen diferentes valores del GCE. En la Fig. 8.2 se ha graficado la densidad de estados parcial (PDOS) para las distintas proyecciones del orbital $Cd-4d$, el cual resulta de interés puesto que conforma el nivel de impureza en el sistema Sc_2O_3:^{111}Cd. Como puede verse allí el nivel de impureza (cercano a la energía E_F) no está completamente ocupado en el caso de la celda neutra, y dependiendo del sitio cristalográfico analizado son distintas las simetrías del orbital parcialmente ocupadas. Para el sitio D se encuentran las simetrías $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, mientras que en el caso del sitio C sólo las proyecciones d_{xz} y d_{yz} conforman el nivel aceptor. Luego, si se provee un electrón al sistema para llenar el nivel de impureza se producirán grandes cambios en la simetría de la distribución de carga

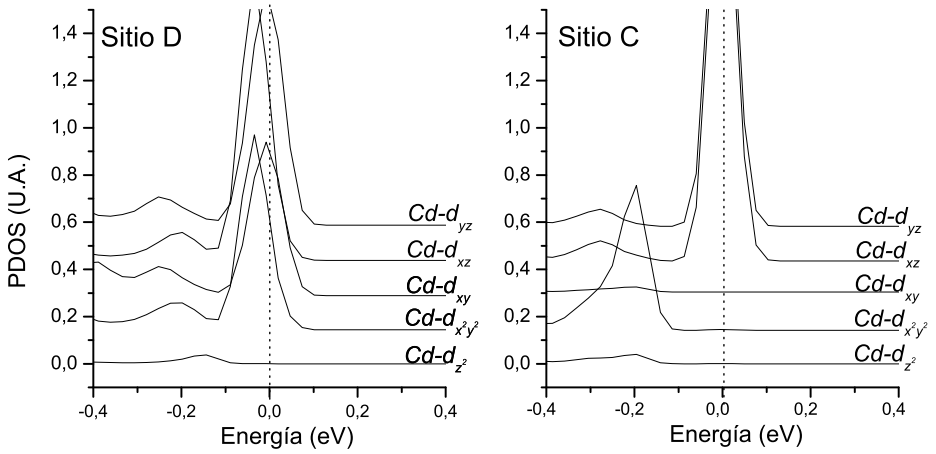


Figura 8.2: Densidades de estados parciales correspondientes a las proyecciones del orbital $Cd-4d$ en el sistema Sc_2O_3:^{111}Cd neutro. Las energías están referidas al nivel de Fermi (línea punteada).

eléctrica en la vecindad de la impureza en el sitio C, por lo que puede esperarse que sean diferentes los valores de GCE para diferentes estados de carga.

En el caso particular del sitio D, todas las simetrías del $Cd-4d$ presentan una ocupación similar (salvo por d_{z^2}), por lo que el GCE es casi independiente del estado de carga del nivel de impureza, como puede comprobarse viendo la Tabla 7.4.

8.2. Comparación con otras bixbitas

Se encontró que para los resultados de la muestra Sc_2O_3:^{181}Ta la relación de abundancias f_C/f_D dista mucho del de la bixbita perfecta. Este resultado ha sido ya previamente visto en [3]. Los resultados allí reportados, junto con los de [61, 62], se encuentran graficados a modo comparativo, junto con los de la muestra de este trabajo, en la sistemática de la Fig. 8.3.

Puede verse que la relación $f_C/f_D = 3$ se alcanza para las bixbitas con mayor parámetro de red a, lo cual puede asociarse con que los grandes valores de a permiten a la muestra alojar sondas de acuerdo con la abundancia de sitios en la red. En el caso de Sc_2O_3, donde este parámetro es menor, se produce una inversión de poblaciones de los sitios. Este resultado particular se debe a que el óxido no logra tener sus sitios catiónicos homogéneamente poblados por sondas ^{181}Ta, dependiendo

en cada caso el desbalance de f_C/f_D respecto del valor de la bixbita perfecta de las energías de los sistemas con el isótopo padre ^{181}Hf en cada sitio cristalográfico, como se argumentó para Sc_2O_3:(^{44}Ti$\rightarrow^{44}$Sc). El cálculo con el isótopo ^{181}Hf se encuentra en desarrollo.

Nótese además que los valores de η de los dos sitios cristalográficos son similares en las bixbitas estudiadas con mayor valor de a, tal como puede esperarse para un parámetro que mide la asimetría de los sitios de una misma estructura, pero en el caso In hay una fuerte diferencia que podría sugerir que, a medida que disminuye a, se produce una "simetrización" del sitio C [63].

En mediciones con la sonda ^{111}Cd los valores del parámetro η son similares para todas las bixbitas. En la Fig. 8.4 se grafica la sistemática del GCE de estas bixbitas con impurezas ^{111}Cd, para la cual se tomaron los resultados reportados en los trabajos de Refs. [27, 38, 64, 65]. En general, con esta sonda se comprueba experimentalmente que $f_C/f_D \leq 3$, sin encontrarse ningún comportamiento sistemático en este cociente, lo cual indica que los sitios no son poblados por esta sonda con igual probabilidad luego de la implantación de las muestras, y suele requerirse, como en el caso del sistema Sc_2O_3:^{111}Cd, de una tercera interacción f_3 de forma tal que $(f_C+f_3)/f_D \approx 3$.

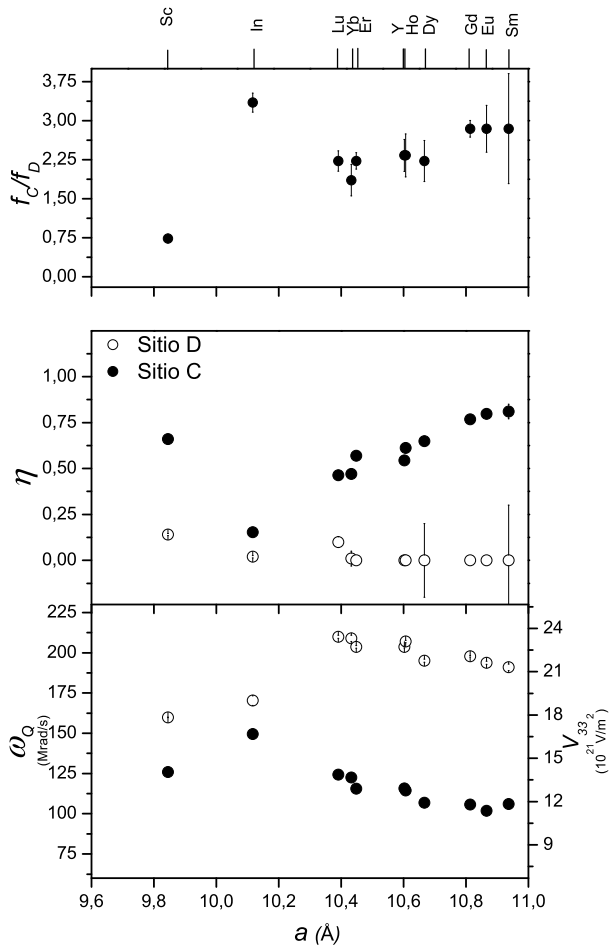


Figura 8.3: Sistemática del cociente f_C/f_D y GCE en impurezas ^{181}Ta en bixbitas. La escala inferior indica parámetro de red a de la celda, y la superior indica el metal que conforma al sesquióxido.

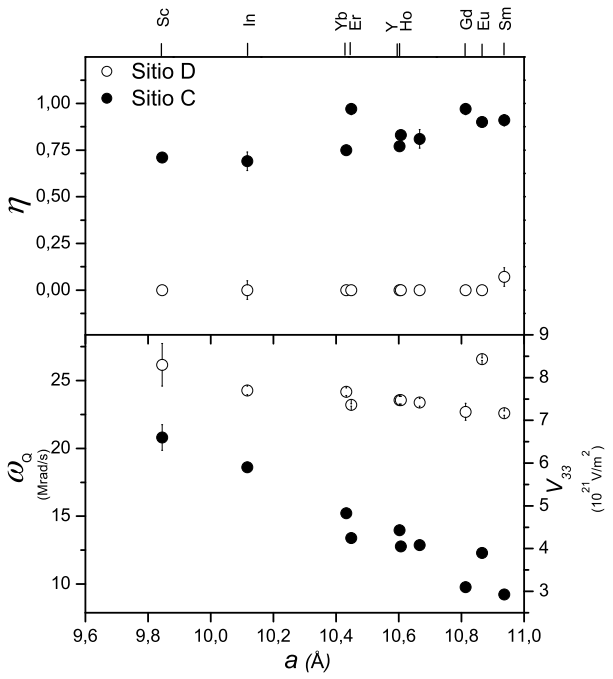


Figura 8.4: Sistemática del GCE en impurezas ^{111}Cd en bixbitas. La escala inferior indica parámetro de red a de la celda, y la superior indica el metal que conforma al sesquióxido.

Capítulo 9

Conclusiones

Del análisis experimental y teórico a partir de cálculos de primeros principios del sistema Sc_2O_3 puro y dopado con ^{111}Cd se han podido reconocer en forma certera las contribuciones al espectro PAC de las interacciones hiperfinas existentes en los dos sitios cristalográficos de la estructura, de acuerdo con la simetría característica de cada uno de ellos.

En el caso del semiconductor Sc_2O_3, las medidas realizadas usando la sonda ^{44}Sc muestran que las predicciones realizas por el método FP-APW+lo han sido confiables, permitiendo identificar las interacciones hiperfinas en el caso de un átomo-sonda no habitual en los experimentos y cálculos *ab initio* publicados en la literatura.

Se comprobó que para el sistema Sc_2O_3 :^{111}Cd las predicciones obtenidas del estudio *ab initio* están en excelente acuerdo con las medidas PAC halladas en la literatura, de modo tal que el abordaje al estudio del mismo combinando las técnicas experimental y teóricas aquí presentadas resulta una magnífica herramienta para reconocer sitios cristalográficos, cuantificar las relajaciones estructurales inducidas por la impureza y verificar la modificación de propiedades electrónicas según su nueva densidad de estados.

Se verificó que las determinaciones experimentales sugieren fuertemente que la impureza simple aceptora Cd se encuentra ionizada en ambos sitios cristalográficos. Respecto de las relajaciones introducidas por esta impureza en la red-huésped se comprobó que esta produce dilataciones esencialmente en sus oxígenos primeros vecinos. Asimismo las distancias Cd-O_{NN} luego de la relajación estructural son muy similares a las distancias Cd-O_{NN} en el compuesto CdO, verificándose una vez más que la impureza trata de reconstruir el entorno de su propio óxido.

Finalmente, en el sistema Sc_2O_3:^{181}Ta se observa que los resultados experimen-

tales no corresponden, en principio, a un único estado de carga de la impureza, dependiendo del sitio cristalográfico que ocupa. Las relajaciones introducidas por esta impureza en la red-huésped nuevamente verificó que la misma trata de reproducir el entorno de su propio óxido.

A futuro nos proponemos analizar en profundidad la dependencia del GCE en Sc_2O_3:^{181}Ta con el estado de carga de su nivel de impureza, como así también ampliar el rango de temperaturas para mediciones PAC y realizar un estudio sistemático *ab initio* que pueda describir el comportamiento del GCE con la temperatura observado en los experimentos.

Apéndices

Apéndice A

Teoría de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo

A.1. Expresión general de $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$

Se describirá en este apartado en forma resumida un método para determinar la función de correlación angular $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$. Una descripción más completa puede hallarse en [20, 21, 22, 23].

En un decaimiento $\gamma - \gamma$ el nivel inicial se encuentra uniformemente poblado y las radiaciones emitidas pueden ser multipolares. Por lo tanto, sólo puede tenerse un conocimiento probabilístico de la evolución de las poblaciones de los estados intermedio y final de la cascada en cuestión. Para tratar este problema el formalismo de la matriz densidad resulta sumamente adecuado, puesto que describe a los tres estados involucrados en la transición a través de matrices densidad.

Para comenzar, supongamos que en el estado inicial de espín I_i los subestados magnéticos $|I_i, m_i\rangle$ están uniformemente poblados, de lo cual se desprende que todas las orientaciones del espín nuclear son igualmente probables.

Sea $\hat{\rho}_i$ el operador densidad que describe el estado de este sistema en la base ortonormal completa de autoestados magnéticos $\{|m_i\rangle\}$. En esta base la matriz asociada a este operador es diagonal, y sus elementos están dados por:

$$\langle m\,|\hat{\rho}_i|\,m'\rangle = (2I_i + 1)^{-1}\delta_{mm'} \tag{A.1}$$

donde los elementos diagonales dan la probabilidad de hallar al núcleo en el

respectivo subestado.

En un instante t, como se describió, un subconjunto de los núcleos decaen al nivel intermedio de espín I mediante la emisión de radiaciones γ_1 en la dirección $\vec{k}_1$.

Haciendo $t = 0$ en el momento de emisión de esta primera radiación se define el operador densidad del estado I $\hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t = 0)$ cuyos elementos de matriz están dados por:

$$\left\langle m \left| \hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t = 0) \right| m' \right\rangle = S_1 \sum_{m_i m_i'} \left\langle m \left| \hat{H}_1 \right| m_i \right\rangle \left\langle m_i \left| \hat{\rho}_i \right| m_i' \right\rangle \left\langle m_i' \left| \hat{H}_1^+ \right| m' \right\rangle \tag{A.2}$$

donde $\hat{H}_1$ es el operador Hamiltoniano de interacción núcleo-campo de radiación que describe la transición entre los estados involucrados en la transición $I_i \rightarrow I$, y S_1 representa el total de las propiedades no medidas, tales como espín y polarización. Todas las cantidades independientes de variables angulares se normalizaron a la unidad y $\left\langle m \left| \hat{H}_1 \right| m_i \right\rangle$ representa elementos de matriz $\left\langle I, m_I, \vec{k}_1, \vec{\sigma}_I \left| \hat{H}_1 \right| I_i, m_i \right\rangle$, con $\vec{\sigma}_I$ la polarización.

Para instantes inmediatamente posteriores a la emisión de γ_1 este operador densidad dejará de ser válido, ya que el sistema evolucionará bajo la influencia de los campos extranucleares, cambiando la población en los $2I + 1$ subestados del estado intermedio. El sistema quedará descrito entonces por un operador $\hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t)$ que debe satisfacer la ecuación de evolución:

$$\partial_t \hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{K}, \hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t)] \tag{A.3}$$

donde el operador $\hat{K}$ es el Hamiltoniano que describe a la perturbación extranuclear.

Llegado este punto es conveniente definir un operador unitario $\hat{U}(0, t)$ que describa la evolución de los subestados del estado I, el cual satisface:

$$\partial_t \hat{U}(0, t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{K} \hat{U}(0, t) \tag{A.4}$$

con solución formal:

$$\hat{U}(0, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^f \hat{K}(t') dt'} \tag{A.5}$$

Este operador de evolución permite expresar $\hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t)$ en función de su valor a $t = 0$, de la siguiente manera:

$$\hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t) = \hat{U}(0,t)\ \hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t=0)\ \hat{U}^+(0,t) \tag{A.6}$$

Entonces pueden obtenerse, en forma similar a la expresión A.2, los elementos de matriz de $\hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t)$:

$$\left\langle m \left| \hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t) \right| m' \right\rangle = \sum_{m_I m'_I} \left\langle m \left| \hat{U}(0,t) \right| m_I \right\rangle \left\langle m_I \left| \hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t=0) \right| m'_I \right\rangle \left\langle m'_I \left| \hat{U}^+(0,t) \right| m' \right\rangle \tag{A.7}$$

donde se ha utilizado la ortonormalidad de la base $\{|m_i\rangle\}$. Finalmente, una fracción de los núcleos que desde $t = 0$ se encontraban en el estado intermedio decaen al estado I_f emitiendo radiaciones γ_2 en la dirección $\vec{k}_2$ en un instante t_2. Esta segunda transición queda descrita por un operador densidad $\hat{\rho}_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$, cuyos elementos de matriz están dados por:

$$\left\langle m \left| \hat{\rho}_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) \right| m' \right\rangle = S_2 \sum_{m_f m'_f} \left\langle m \left| \hat{H}_2 \right| m_f \right\rangle \left\langle m_f \left| \hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t_2) \right| m'_f \right\rangle \left\langle m'_f \left| \hat{H}_2^+ \right| m' \right\rangle \tag{A.8}$$

donde S_2 juega el mismo rol que S_1 en A.2, y $\hat{H}_2$ es el Hamiltoniano correspondiente a la interacción núcleo-campo de radiación. Al finalizar el decaimiento los núcleos que realizaron ambas transiciones se hallarán en el estado final de espín I_f, superposición de los $2I_f + 1$ autoestados magnéticos $|I_f, m_f\rangle$. Reemplazando A.2 en A.7, y luego en A.8, se obtiene:

$$\begin{aligned} \left\langle m \left| \hat{\rho}_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) \right| m' \right\rangle = S_1 S_2 \sum_{\substack{m_i, m_I, m_f \\ m'_i, m'_I, m'_f}} & \left\langle m \left| \hat{H}_2 \right| m_f \right\rangle \left\langle m_f \left| \hat{U}(0,t) \right| m'_I \right\rangle \times \\ & \times \left\langle m'_I \left| \hat{H}_1^+ \right| m_i \right\rangle \left\langle m_i \left| \hat{\rho}_i \right| m'_i \right\rangle \left\langle m'_i \left| \hat{H}_1^+ \right| m'_I \right\rangle \times \\ & \times \left\langle m'_I \left| \hat{U}^+(0,t) \right| m'_f \right\rangle \left\langle m'_f \left| \hat{H}_2^+ \right| m' \right\rangle \end{aligned} \tag{A.9}$$

La función de correlación angular direccional diferencial $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ está dada por la traza de la matriz densidad final $\hat{\rho}_f(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$. Explícitamente:

$$\begin{aligned} W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{\substack{m_f, m'_f \\ m_I, m'_I}} & \left\langle m_I \left| \hat{\rho}_I(\vec{k}_1, t=0) \right| m' \right\rangle \left\langle m'_I \left| \hat{\rho}_f(\vec{k}_2, t) \right| m_f \right\rangle \times \\ & \times \left\langle m_f \left| \hat{U}(0,t) \right| m_I \right\rangle \left\langle m'_f \left| \hat{U}(0,t) \right| m' \right\rangle \end{aligned} \tag{A.10}$$

donde se ha definido:

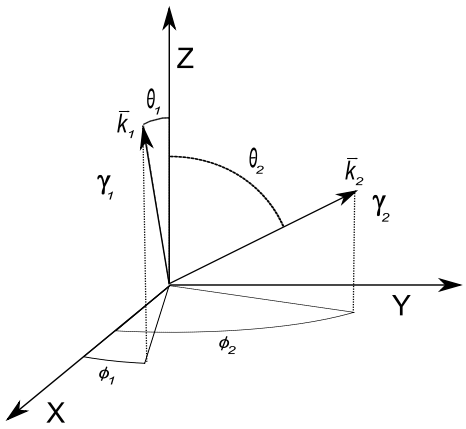


Figura A.1: Coordenadas angulares de las direcciones de emisión $\vec{k}_1$ y $\vec{k}_2$ en el sistema de ejes principales del tensor GCE.

$$\left\langle m_f \left| \hat{\rho}_f(\vec{k}_2, t) \right| m' \right\rangle = S_2 \sum_{\tilde{m}} \left\langle m_f \left| \hat{H}_2 \right| \tilde{m} \right\rangle \left\langle \tilde{m} \left| \hat{H}_2^+ \right| m' \right\rangle \tag{A.11}$$

Nótese que la expresión A.10 muestra claramente los procesos involucrados. Todos los efectos de la perturbación extranuclear que sufren los núcleos en el estado intermedio I se encuentran contenidos en los elementos de matriz del operador evolución. Es posible dar una forma explícita de los elementos de matriz de esta expresión:

$$\begin{aligned} W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \; & 4\pi \textstyle\sum_{K_1,K_2}[(2K_1+1)(2K_2+1))]^{-1/2} A_{K_1K_2} \times \\ & \times \textstyle\sum_{N_1,N_2} G_{K_1K_2}^{N_1N_2}(t) Y_{K_1}^{*N_1}(\theta_1, \vartheta_1) Y_{K_2}^{N_2}(\theta_2, \vartheta_2) \end{aligned} \tag{A.12}$$

con $K_i = 0, 2, ..., K_i^{máx}$, $N_i = -K_i, ..., 0, ..., K_i$ y $K_i^{máx} \leq m\acute{i}nimo(2I, L_1 + L_1', L_2 + L_2')$. $L_{1,2}$ y $L_{1,2}'$ son las multipolaridades de γ_1 y γ_2 (para la radiación dipolar pura $L_1' = L_1$ y $L_2' = L_2$). Los argumentos de los armónicos esféricos son las coordenadas angulares de los vectores $\vec{k}_1$ y $\vec{k}_2$ con respecto al eje de cuantificación Z (Fig. A.1).

Los coeficientes de anisotropía $A_{K_1K_2} = A_{K_1}(\gamma_1)A_{K_2}(\gamma_2)$ son el producto de los coeficientes de orientación $A_{K_1}(\gamma_1)$ y de correlación $A_{K_2}(\gamma_2)$, y dependen de los espines de los estados involucrados y la multipolaridad de las radiaciones emitidas. Estos coeficientes se normalizan de manera que $A_0 = 1$.

Los factores de pertubación $G_{K_1K_2}^{N_1N_2}$ describen completamente la influencia de la perturbación extranuclear sobre la correlación angular:

$$G_{K_1K_2}^{N_1N_2} = \sum_{m_I,m_f}(-1)^{2I+m_I+m_f}[(2I_I+1)(2I_f+1))]^{1/2}\begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_I & m_I & N_1 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_f & m_f & N_2 \end{pmatrix} \left\langle m_f \left| \hat{U}(0,t) \right| m_I \right\rangle \left\langle m'_f \left| \hat{U}(0,t) \right| m'_I \right\rangle^* \tag{A.13}$$

donde las matrices del desarrollo representan los símbolos 3-J de Wigner.

Si no existen perturbaciones externas el operador de evolución temporal $\hat{U}(0,t)$ se reduce al operador identidad. Teniendo en cuenta la ortonormalidad de los estados $|m_i\rangle$ y de los símbolos 3-J de Wigner el factor de perturbación se reduce a $\delta_{K_1K_2}\delta_{N_1N_2}$. Reemplazando en A.12 y usando el teorema de adición de armónicos esféricos, la función de correlación se reduce a:

$$W(\theta) = \sum_{K=0}^{K_{máx}} A_{KK}P_K(cos(\theta)) \tag{A.14}$$

donde $P_K(cos(\theta))$ es el polinomio de Legendre de orden K y θ es el ángulo entre las direcciones $\vec{k}_1$ y $\vec{k}_2$. Esta función es adecuada en los casos en que la vida media del estado I es tan corta que los núcleos no alcanzan a ser afectados por la perturbación extranuclear, o bien, cuando no existe perturbación externa.

A.2. Interacción cuadrupolar eléctrica

Al introducir la expresión 3.3 de $W(\theta,t)$ se dijo que los factores de perturbación $G_{KK}(t)$ contienen la información de la interacción entre el núcleo radiactivo y los campos generados por la distribución de cargas externa a él. Tal información está dada por los autovalores del operador Hamiltoniano de perturbación $\hat{K}$ presentado en la ec. A.3. Resulta entonces de interés conocer la forma del mismo.

Ya se vió en una primer aproximación al problema de un sólido que el desdoblamiento de los niveles de energía nucleares proviene de la interacción entre el momento cuadrupolar Q_{ij} y el GCE (expresión 3.6) [24].

Para hallar una expresión explícita del Hamiltoniano de interacción electrostática $\hat{H}_e$ pueden tomarse las expresiones clásicas de la energía electrostática entre la carga nuclear y el campo externo, como se muestra en la Fig. A.2. De esta manera la energía de interacción clásica está dada por:

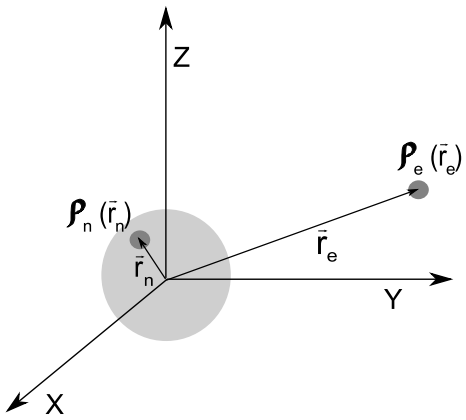


Figura A.2: Parámetros descriptivos de las densidades de carga nuclear y externa.

$$E_{elec} = \int\int \frac{\rho_n(\vec{r}_n)\rho_e(\vec{r}_e)}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} d\vec{r}_e d\vec{r}_n \tag{A.15}$$

donde el valor medio de $\hat{H}_e$ debe coincidir con E_{elec}. Hemos supuesto que las cargas que generan el potencial se encuentran fuera de la región ocupada por la carga nuclear, por lo que será válido que $r_n < r_e$. Puede desarrollarse entonces:

$$\frac{1}{|\vec{r}_n - \vec{r}_e|} = 4\pi \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{m=-K}^{K} \frac{1}{2K+1} \frac{r_n^K}{r_e^{K+1}} Y_K^m(\theta_n, \vartheta_n) Y_K^{*m}(\theta_e, \vartheta_e) \tag{A.16}$$

Reemplazando A.16 en A.15 se obtiene:

$$E_{elec} = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{m=-K}^{K} Q_K^m V_K^{*m} \tag{A.17}$$

donde se definieron, asumiendo que las cargas son discretas y puntuales:

$$\begin{aligned} Q_K^m &= \sqrt{\tfrac{4\pi}{2K+1}} \textstyle\sum_i^n e_i r_i^K Y_K^m(\theta_i, \vartheta_i) \\ V_K^m &= \sqrt{\tfrac{4\pi}{2K+1}} \textstyle\sum_j^n e_j r_j^{-(K+1)} Y_K^m(\theta_j, \vartheta_j) \end{aligned} \tag{A.18}$$

A la expresión A.17 se le conoce como desarrollo multipolar de la energía potencial electrostática. Las funciones Q_K^m son los momentos multipolares eléctricos nucleares y las funciones de campo V_K^m caracterizan al potencial extranuclear. Finalmente $e_{i,j}$ representa la carga de cada partícula.

Para encontrar el análogo cuántico de A.17 se efectúa primeramente un cambio a coordenadas cartesianas. En la base de coordenadas $\{|\vec{r}_n, \vec{r}_e\rangle\}$ se aplicará el principio

de correspondencia, sustituyendo las coordenadas $\vec{r}_n$ y $\vec{r}_e$ por sus correspondientes vectoriales $\hat{\vec{R}}_n$ y $\hat{\vec{R}}_e$. Se obtiene la siguiente expansión multipolar del operador Hamiltoniano $\hat{H}_e$:

$$\hat{H}_e = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{m=-K}^{K} \hat{Q}_K^m \hat{V}_K^{*m} \tag{A.19}$$

$$\begin{aligned} \hat{Q}_K^m &= \sqrt{\tfrac{4\pi}{2K+1}} \textstyle\sum_i^n e_i R_i^K Y_K^m(\theta_i, \vartheta_i) \\ \hat{V}_K^m &= \sqrt{\tfrac{4\pi}{2K+1}} \textstyle\sum_j^n e_j R_j^{-(K+1)} Y_K^m(\theta_j, \vartheta_j) \end{aligned} \tag{A.20}$$

donde $\hat{Q}_K^m$ es la componente esférica del operador momento multipolar nuclear y $\hat{V}_K^m$ es la componente K, m del operador de campo.

El término de primer orden ($K = 0$) es la interacción coulombiana entre cargas puntuales. Los términos impares se anulan por paridad. Se utilizará entonces el término cuadrupolar ($K = 2$), ya que la energía correspondiente al término con $K = 4$ es del orden de 10^{-8} de la contribución cuadrupolar. Por lo tanto, en una buena aproximación, puede escribirse:

$$\hat{H}_e = \sum_{m=-2}^{2} \hat{Q}_2^m \hat{V}_2^{*m} \tag{A.21}$$

Las componentes de los operador $\hat{Q}_2^m$ involucrado, en función de las componentes adecuadas del operador momento angular $\hat{I}$, estarán dadas por:

$$\begin{aligned} \hat{Q}_2^0 &= \tfrac{eQ}{2I(2I-1)}(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \\ \hat{Q}_2^{\pm 1} &= \sqrt{6}\tfrac{eQ}{4I(2I-1)}(\hat{I}_z\hat{I}_\pm + \hat{I}_\pm\hat{I}_z) \\ \hat{Q}_2^{\pm 2} &= \sqrt{6}\tfrac{eQ}{4I(2I-1)}\hat{I}_\pm^2 \end{aligned} \tag{A.22}$$

siendo Q el momento cuadrupolar espectroscópico del estado nuclear con espín I dado por:

$$eQ = \left\langle I, I \left| \sum_i e_i(3\hat{Z}_i^2 - \hat{R}_i^2) \right| I, I \right\rangle \tag{A.23}$$

Las componentes del operador gradiente de campo $\hat{V}_2^m$ resultan:

$$\hat{V}_2^0 = \frac{1}{2}\sum_j e_j \frac{3z_j^2 - r_j^2}{r_j^5} = -\frac{1}{2}(\frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial z^2})_{r=0} = -\frac{1}{2}\hat{V}_{zz}$$

$$\hat{V}_2^{\pm 1} = \pm\frac{\sqrt{6}}{2}\sum_j e_j \frac{z_j(x_j \pm i y_j)}{r_j^5} = \mp\frac{1}{\sqrt{6}}(\hat{V}_{xz} \pm i\hat{V}_{yz}) \tag{A.24}$$

$$\hat{V}_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{6}}{4}\sum_j e_j \frac{x_j^2 - y_j^2 \pm 2i x_j y_j}{r_j^5} = -\frac{1}{2\sqrt{6}}(\hat{V}_{xx} - \hat{V}_{yy} \pm 2i\hat{V}_{xy})$$

donde $V(x, y, z)$ es el potencial producido en el punto (x, y, z) por la distribución de cargas externa al núcleo.

En este punto es posible realizar una simplificación muy importante: en la mayoría de los sólidos el GCE puede ser tratado en forma clásica. En un tratamiento de este tipo el operador $\hat{V}_2$ pierde su caracter operacional, reduciéndose al operador clásico V_2. En virtud de que este tensor es simétrico, siempre es posible escoger un sistema de referencia que lo reduzca a su forma diagonal (el llamado sistema de ejes principales). Además su traza es nula, ya que el potencial verifica la ecuación de Laplace 3.8. Por lo tanto el tensor V_2 queda determinado sólo por dos cantidades independientes: la componente mayor del tensor diagonalizado V_{zz} y el parámetro de asimetría η.

Eligiendo los ejes principales de forma tal que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, con lo cual $0 \leq \eta \leq 1$, se obtiene al operador GCE en función de los valores clásicos V_{zz} y η:

$$\hat{V}_2^0 = \frac{1}{2}V_{zz}$$

$$\hat{V}_2^{\pm 1} = 0 \tag{A.25}$$

$$\hat{V}_2^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\eta V_{zz}$$

Para determinar los autovalores del Hamiltoniano de interacción cuadrupolar $\hat{H}_e$ se calculan los elementos de matriz del mismo en la representación $\{|m\rangle\}$:

$$\begin{aligned}\left\langle I, m \left| \hat{H}_e \right| I, m' \right\rangle = \; & \hbar\omega_Q[3m^2 - I(I+1)]\delta_{mm'} + \\ & + \hbar\omega_Q \frac{\eta}{2}[(I \pm m - 1)(I \pm m)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)]^{1/2}\delta_{m\, m'+2}\end{aligned} \tag{A.26}$$

donde ω_Q es la frecuencia de interacción cuadrupolar definida por:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \tag{A.27}$$

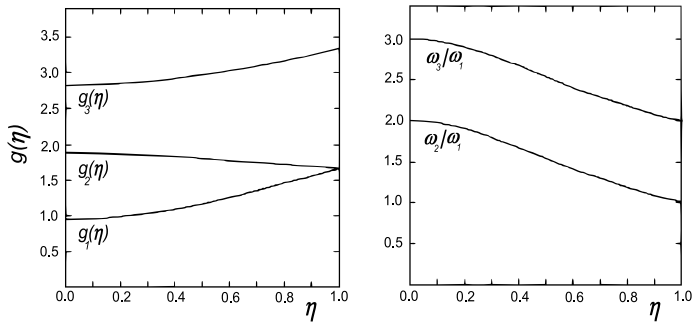


Figura A.3: Funciones $g_n(\eta)$ y cociente de las frecuencias ω_2/ω_1 y ω_3/ω_1 en función de η.

En el caso particular de un nivel nuclear de espín $I = 5/2$, valor de interés en el presente trabajo, se obtiene $\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{40\hbar}$ y la matriz asociada a $\hat{H}_e$:

$$H_e = \hbar\omega_Q \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix} \tag{A.28}$$

los autovalores de esta matriz pueden encontrarse en la Tabla 3.2. Puesto que los subniveles $\left|I = \frac{5}{2}, m\right\rangle$ son doblemente degenerados en m las transiciones entre niveles de energía dan lugar a tres frecuencias de transición, que son funciones del parámetro de asimetría η (también en Tabla 3.2).

Se suelen expresar a las frecuencias de transición ω_n en función de ω_Q usando funciones $g_n(\eta)$:

$$\omega_n = \frac{20}{\pi} g_n(\eta)\omega_Q \tag{A.29}$$

En la Fig. A.3 se muestran las funciones $g_n(\eta)$ y los cocientes de las frecuencias de interacción en función del parámetro de asimetría η.

Apéndice B

Características de equipos PAC

B.1. El equipo PACAr

En el presente trabajo se ha descrito un equipo de alta eficiencia y bajo costo que consta de cuatro detectores, con una lógica rápida-rápida según se esquematizó en la Fig. 3.8, llamado PACAr. En su montaje se eligieron cristales centelladores de forma cilíndrica con punta cónica truncada (Fig. 3.9) para optimizar la relación entre anisotropía y error estadístico, y para mejorar la respuesta temporal de los detectores (esto puede verse en los trabajos [29, 30]). Su buena resolución y eficiencia con la sonda ^{181}Hf$\rightarrow^{181}$Ta ha sido estudiada en Ref. [26], como así también se detallan aspectos referidos a la unidad de coincidencias/direccionamiento basada en una memoria programable EPROM. La geometría de los cristales fue elegida además de forma tal que pudiese situarse una muestra a unos 10mm de distancia de los detectores, dejando espacio suficiente para la utilización de un pequeño horno.

B.2. Otros equipos PAC

Existen también para espectrómetros PAC configuraciones de menos y más detectores que el visto en el Capítulo 3, dispuestos sobre un plano o más de uno, como así también otros tipos de lógica. Actualmente en el laboratorio donde se encuentra el equipo descrito se está montando otro equipo de cuatro detectores de BaF_2 y lógica rápida-lenta, representado en la Fig. B.1. Se espera que el mismo alcance una muy alta eficiencia y esté libre de oscilaciones espurias para medidas con ^{111}In.

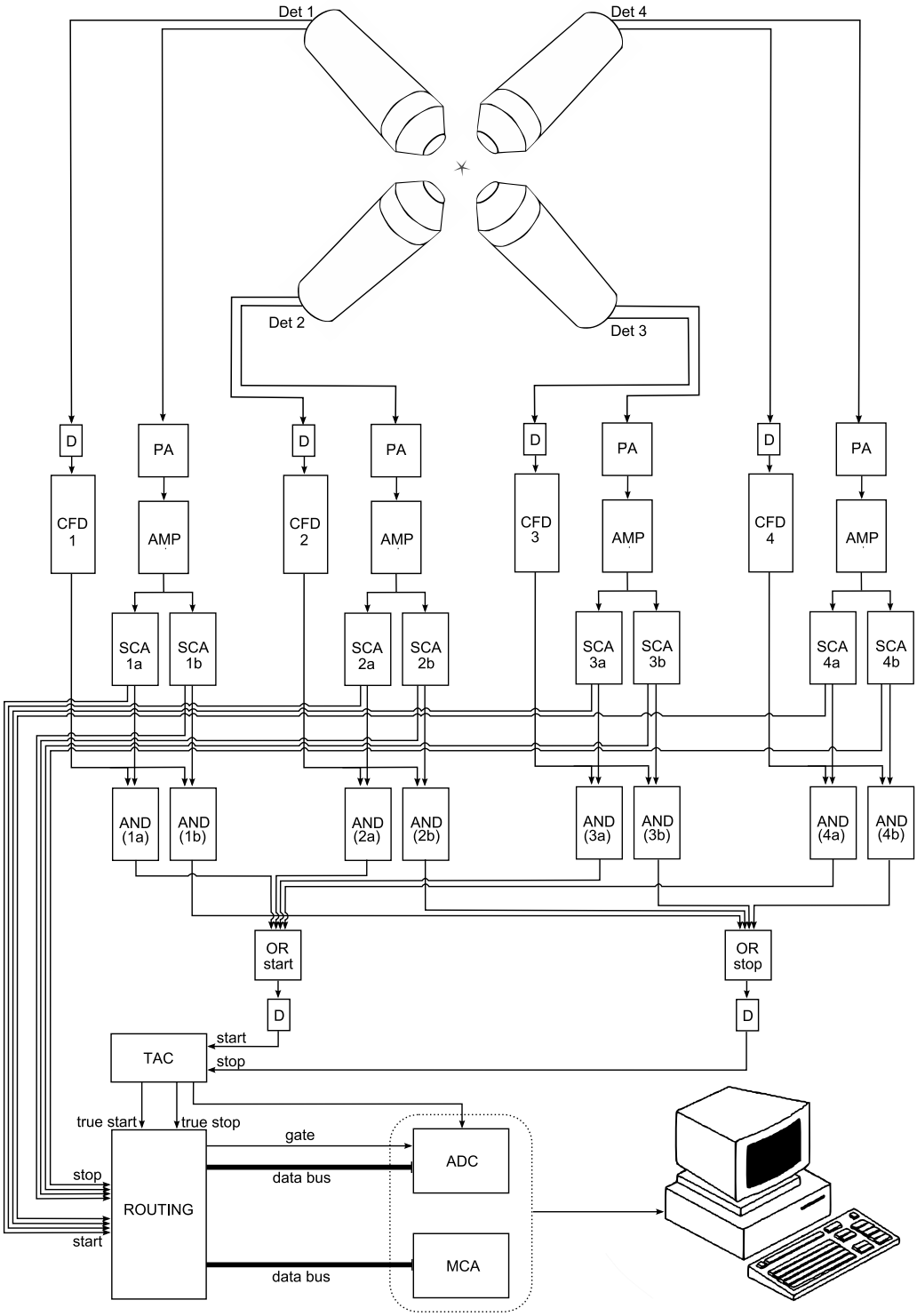


Figura B.1: Esquema de un equipo PAC de configuración rápida-lenta actualmente en montaje.

Apéndice C

Relaciones útiles entre parámetros hiperfinos

En la literatura se pueden encontrar valores de frecuencia de interacción cuadrupolar ω_Q o de constante de acoplamiento ν_Q.

$$\begin{aligned} \omega_Q &= \tfrac{eQV_{33}}{4I(2I-1)\hbar} \\ \nu_Q &= \tfrac{eQV_{33}}{h} \end{aligned} \tag{C.1}$$

Esta última presenta la ventaja de ser independiente del espín I de la sonda empleada, y además para $\eta = 0$ resulta que $\omega_1 = \nu_Q$. Luego:

$$\omega_Q = \frac{2\pi\nu_Q}{4I(2I-1)} \tag{C.2}$$

Y para el caso de los niveles intermedios del ^{111}Cd y ^{181}Ta, donde $I = 5/2+$, se obtiene:

$$\omega_Q = \frac{\pi}{20}\nu_Q \tag{C.3}$$

La constante ν_Q se encuentra en la relación entre el momento cuadrupolar nuclear Q y el GCE, según:

$$V_{33} = \frac{\nu_Q}{Q}\frac{h}{e} \tag{C.4}$$

donde $\frac{h}{e} = 41.35669\ 10^{-6}$eVs. Los valores de Q de las sondas empleadas pueden encontrarse en la Tabla 3.3 (en el caso de ^{44}Ti se tomó $Q = 0.214_3$ b [33]).

Resultarán entonces las siguientes relaciones:

- para ^{181}Ta:

$$V_{33} = \omega_Q \; 1.11561 \; 10^{20} \tag{C.5}$$

- para ^{111}Cd:

$$V_{33} = \omega_Q \; 3.17211 \; 10^{20} \tag{C.6}$$

- para ^{44}Ti:

$$V_{33} = \omega_Q \; 1.2286 \; 10^{20} \tag{C.7}$$

donde ω_Q está expresada en Mrad/s y V_{33} en V/m^2.

Referencias

[1] L.A. Errico, G. Fabricius, M. Rentería, P. de la Presa, y M. Forker, *Phys. Rev. Lett.* 89, 55503 (2002).

[2] G.N. Darriba, L.A. Errico, P.D. Eversheim, G. Fabricius y M. Rentería, *Phys. Rev. B* 79, en prensa (2009).

[3] L.A. Errico, *Tesis Doctoral*, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2002).

[4] L.A. Errico, M. Rentería, A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni y K. Freitag, *Eur. Phys. J. B* 22, 149 (2001).

[5] L.A. Errico, M. Rentería, A.G. Bibiloni y K. Freitag, *Physica B* 389, 124 (2007).

[6] L.A. Errico, M. Rentería, G. Fabricius y G.N. Darriba, *Hyp. Int.* 158, 63 (2004).

[7] L.A. Errico, M. Rentería, A.G. Bibiloni y G.N. Darriba, *Phys. Stat. Sol.* 10, 3576 (2005).

[8] E.L. Muñoz, D. Richard, L.A. Errico y M. Rentería, *Physica B*, en prensa (2009).

[9] M. Rentería, A.G. Bibiloni, F.G. Requejo, A.F. Pasquevich, J. Shitu, L.A. Errico y K. Freitag, *Mod. Phys. Let. B* 12, 819 (1998).

[10] E.L. Muñoz, L.A. Errico, G.N. Darriba, A.G. Bibiloni, P.D. Eversheim y M. Rentería, *Ab initio and experimental study of Ta-doped In_2O_3 semiconductor*, comunicación a "At the Frontiers of Condensed Matter III", Buenos Aires (2006).

[11] B.E. Douglas y S. Ho, *Structure and chemistry of Crystalline Solids*, Springer, New York (2006).

[12] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience Publishers, Vol. 1, John Wiley & Sons, New York (1964).

[13] R. Norrestam, *Ark. Kemi.* 29, 343 (1968).

[14] G. Gashurov y O.J. Sovers, *Acta Cryst. B* 26, 938 (1970).

[15] B.M. Angelov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10, L505, 1977; B.M. Angelov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15, L239 (1982).

[16] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers, E.U.A. (1976).

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

[18] G. Goertzel, *Phys. Rev.* 70, 897 (1946).

[19] E.L. Brady y M. Deutsch, *Phys. Rev.* 72, 870 (1947).

[20] H. Frauenfelder y R.M. Steffen, pág. 997 de *Alpha-,Beta- & Gamma-Ray Spectroscopy*, Kai Siegbahn, North-Holland, Amsterdam (1965).

[21] R.D. Gill, *Gamma Ray Angular Correlations*, Academic Press, England (1975).

[22] R.D. Evans, *The Atomic Nucleus*, Mc Graww-Hill Book Company, New York (1955).

[23] L.A. Mendoza Zélis, Tesis Doctoral, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1977); L.A. Mendoza Zélis, A.G. Bibiloni, M.C. Caracoche, A.R. López García, J.A. Martínez, R.C. Mercader y A.F. Pasquevich, Hyp. Int. 3, 315 (1977).

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

[25] W.R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag, New York (1994).

[26] M. Rentería, A.G. Bibiloni, G.N. Darriba, L.A. Errico, E.L. Muñoz, D. Richard y J.Runco, *Hyp. Int.* 181, 145 (2008).

[27] M. Rentería, *Tesis Doctoral*, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1992).

[28] J.A. Martínez, A.M. Rodríguez, M.C. Caracoche, R.C. Mercader y A. López García, *Hyp. Int.* 11, 261 (1981).

[29] T. Butz, S. Saibene, Th. Fraenzke y M. Weber, *Nucl. Instr. and Meth. A* 284, 417 (1989).

[30] A. Bartos, K. Schemmerling, Th. Wenzel y M. Uhrmacher, *Nucl. Instr. and Meth. A* 330, 132 (1993).

[31] S. Ryu, S.K. Das, T. Butz, W. Schmitz, C. Spiel, P. Blaha y K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 77, 94124 (2008).

[32] P. Herzog, K. Freitag, M. Reuschenbach y H. Walitzki, *Z. Phys. A* 294, 13 (1980).

[33] T. Butz y A. Lerf, *Phys. Lett. A.* 97, 217 (1983).

[34] W. Segeth, *Tesis Doctoral*, Rijksuniversiteit Groningen, Holanda (1987).

[35] C. M. Lederer y V. C. Shirley, *Table of Isotopes*, John Wiley & Sons, A.51, New York (1978).

[36] T. Butz, *Hyp. Int.* 52, 189, 1989; T. Butz, *Hyp. Int.* 73, 387 (1992) (errata).

[37] A. Ayala, *Tesis Doctoral*, Apéndice C, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1995).

[38] A. Bartos, K.P. Lieb, A.F. Pasquevich, M. Uhrmacher y colaboración ISOLDE, *Phys Lett. A* 513, 157 (1991).

[39] GITSUM: código facilitado por J. Kesten, ZPI Göttingen (1988).

[40] EIGEN: subrutina basada en el método de diagonalización desarrollado por Jacobi y adaptado por Von Neumann para gandes ordenadores. Puede encontrarse en *Mathematical Methods for Digital Computers*, John Wiley & Sons, New York (1992).

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

[42] F.D. Feiock y F.W. Johnson, *Phys. Rev. B* 39, 187 (1969). El caso del Ta^{5+} se extrajo de la interpolación entre los valores correspondientes a Hf^{5+} y W^{6+}. Análogamente se procedió con el ión Sc^{3+}.

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

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

[45] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26, 376 (1930).

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

[47] J.P. Perdew e Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).

[48] J.P. Perdew, K. Burke, M Erzenhorf e Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).

[49] Z. Wu y R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).

[50] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka y J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria (2001).

[51] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).

[52] G.N. Darriba, *Trabajo de Diploma*, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2004).

[53] E.L. Muñoz, *Trabajo de Diploma*, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2006).

[54] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).

[55] P. Blaha, K. Schwarz y P. Herzig, *Phys. Rev. B* 37, 2792 (1988).

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

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

[58] L.A. Errico, M. Rentería y H.M. Petrilli, *Phys. Rev. B* 75, 155209 (2007).

[59] A. Bartos, K.P. Lieb, M. Uhrmacher y D. Wiarda, *Acta Crystallogr. B* 49, 165 (1993).

[60] D. Lupascu, A. Bartos, K.P. Lieb y M. Uhrmacher, *Z. Phys. B* 93, 441 (1994).

[61] A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, M. Rentería, J.A. Vercesi y K. Freitag, *Phys. Rev. B* 49, 14331 (1994).

[62] M. Rentería, F.G. Requejo, A.G. Bibiloni, A.F. Pasquevich, J. Shitu y K. Freitag, *Phys. Rev. B* 55, 14200 (1997).

[63] J.A. Vercesi, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo y K. Freitag, *Phys. Rev. B* 47, 490 (1993).

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

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

Agradecimientos

Deseo agradecer...

A quienes estuvieron dispuestos a evaluar este trabajo: Prof. A.G. Bibiloni y Prof. G. Fabricius.

A Mario Rentería que, con todo lo que ha hecho para que siga adelante, aún creo no se ha dado una idea de cuánto me ha ayudado. Y cuánto me seguirá ayudando.

A Leo, Germán y Memo, quienes han sido co-autores de este trabajo, o cómplices del mismo. A Emiliano que, en particular, todavía no sé si me enseñó o aprendió conmigo, y estoy suponiendo que más de una vez se hizo el que no entendía para esperar que a mi se me cayera una idea.

A mi papá y mi mamá, que me han dado todo para andar, y nunca me reprocharon nada.

A mi hermano, que hizo que viniera a La Plata, me enseñó a manejarme y ahora pide casa a cambio.

A mi familia toda, que me hizo crecer y siempre me sostuvo.

Al Prof. A.G. Bibiloni que ha tenido la amabilidad de aceptarme en su espacio de trabajo y a Arles, con quien desde hace un tiempo comparto la ventana (y nos ayuda con el WIEN2k).

Al Prof. A.F. Pasquevich que nos facilitó uno de los espectrómetros de su laboratorio para que pudiésemos realizar varias de las medidas presentadas en este trabajo.

Al Prof. G. Rossini y el grupo de usuarios del cluster Bose, y a Luis Palacios que

nos ha socorrido en más de una oportunidad.

Al Prof. T. Butz, que logró realizar las mediciones en Sc_2O_3:(^{44}Ti→)^{44}Sc y enviar los datos "en bruto" a tiempo para que aparecieran en este trabajo.

A los Profs. P.D. Eversheim, R. Vianden y el equipo implantador del ISKP, Bonn, Alemania, por facilitar las implantaciones con ^{181}Hf.

A mis amigos (y compañeros) que me han acompañado todo este tiempo, cuando estuve y cuando no. Saben quienes son así que no los voy a nombrar uno por uno (además generaría problemas de orden si lo hiciera).

A la linqueñada que es la banda que me soporta en Lincoln y se vé que les gusta aguantarme.

A todos quienes sostienen y defienden esta maravillosa Universidad Pública y la Educación Pública en general, y en particular, a esa gente que desde el grupo de Extensión La Facultad va a la Escuela de Barrio ha logrado que entendiera tantas cosas.

Y a Milagros que la quiero y es todo lo que sé.