

# DEPENDENCIA DEL GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO CON LA TEMPERATURA EN ÓXIDOS CON LA ESTRUCTURA BIXBITA

J. Shitu\*, A. F. Pasquevich\*\*

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,  
Casilla de Correo N° 67 (1900), La Plata.*

Se presenta un primer informe sobre un estudio realizado para determinar la dependencia del Gradiente de Campo Eléctrico con la Temperatura en óxidos binarios con la estructura bixbita, utilizando como método experimental las Correlaciones Angulares Perturbadas.

## I. INTRODUCCIÓN

Desde hace ya varios años se ha venido realizando una investigación sistemática del gradiente de campo eléctrico (GCE) en el sitio de impurezas radioactivas en óxidos binarios usando las Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) como técnica experimental con el objetivo de dilucidar la dependencia con la temperatura así como la influencia de diferentes factores sobre el mismo. Se presenta aquí un reporte de los resultados obtenidos por nosotros y otros investigadores sobre los óxidos binarios con la estructura bixbita utilizando como sonda radioactiva el  $^{111}\text{Cd}$ . Se señalan los aspectos más relevantes de los resultados y las pautas a seguir para la interpretación de los mismos.

## II. LA TÉCNICA PAC Y LAS INTERACCIONES CUADRUPOLES ELÉCTRICAS

La técnica PAC es una de las técnicas que permite determinar en forma experimental el tensor GCE en los sitios de una red cristalina. Existen excelentes descripciones de esta técnica en la literatura por lo cual no serán repetidas aquí<sup>1</sup>. Si los nucleídos sonda se encuentran inmersos en una red donde existe un GCE producido por las cargas de la estructura cristalina, la interacción entre éste y el momento cuadrupolar nuclear  $Q$  de las sondas permite determinar, a través del ajuste por cuadrados mínimos de los datos experimentales, diferentes parámetros, a saber:

– Las fracciones  $f_i$  de nucleídos sonda que están sujetos a las diferentes interacciones cuadrupolares

eléctricas y para cada interacción.

– El parámetro de asimetría  $\eta$  relacionado con la simetría local del entorno donde se encuentra ubicada la sonda y que viene dado por:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (1)$$

donde  $V_{ii}$  son las componentes del tensor GCE en el sistema de ejes principales, definidos tal que  $|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|$ .

– El ancho de distribución  $\delta$  en los valores del GCE, cuyo origen puede ser tanto distorsiones distribuidas aleatoriamente en la red cristalina así como defectos de red distantes del sitio donde se encuentra la sonda núcleo.

– Las posibles frecuencias de transición  $\omega_n$  entre los distintos subniveles magnéticos del nivel nuclear en observación que están relacionadas a las componentes principales del tensor GCE a través de:

$$\omega_n = g_{2n}(\eta)v_Q \quad n = 1, 2, 3 \quad (2)$$

donde  $v_Q$  es la constante de acoplamiento, dada por:

$$v_Q = eQ \frac{V_{ZZ}}{h} \quad (3)$$

## III. RESULTADOS

Los resultados presentados corresponden a experimentos PAC llevados a cabo después de implantar o difundir  $^{111}\text{In}$  en los óxidos mencionados.

\*Becario CONICET

\*\*Investigador CIC

La desintegración por captura electrónica del In resulta en la aparición de las impurezas  $^{111}\text{Cd}$  investigadas.

La estructura bixbita presenta dos sitios cristalográficamente inequivalentes con simetrías puntuales  $C_{2v}$  y  $D_{3h}$ . Las interacciones rotuladas como "C" y "D" pueden ser asignadas a la interacción hiperfina de núcleos situados en estos sitios. Las razones que permiten arribar a esta conclusión son las siguientes:

1) El  $\text{In}_2\text{O}_3$  tiene la misma estructura (y por lo tanto, la misma "coordinación natural" con el oxígeno) que los óxidos estudiados. Este hecho, sumado a el  $^{111}\text{In}^{+3}$  tiene un radio iónico menor que el de cualquiera de los cationes de estos compuestos, hacen natural suponer un reemplazo sustitucional de catión por las sondas hiperfinas, de tal manera que la relación  $f_c/f_D$  sea aproximadamente la misma que la relación entre números de sitios "C" y "D" (3:1), como ha sido experimentalmente observado.

2) El modelo de cargas puntuales ha descrito adecuadamente en compuestos de características esencialmente iónicas (como lo son estos óxidos binarios) los valores del parámetro de asimetría. Los cálculos realizados de acuerdo con este modelo para esta magnitud concuerda con los datos experimentales, lo que también destaca que la sonda radioactiva no distorsiona la simetría del sitio. Ésto también se refleja en los bajos valores de las distribuciones  $\delta$  obtenidos para ambas interacciones cuadrupolares.

#### IV. DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO CON LA TEMPERATURA

En la Fig. 1 se muestra el comportamiento de la constante de acoplamiento con la temperatura para ambos sitios  $^{2-3,4}$ . Como se puede observar,  $v_Q$  se incrementa con  $T$ . Para tener una idea cuantitativa del aumento de  $\eta_Q$  y poder comparar los diferentes casos se ajustó una recta a los datos experimentales para las constantes de acoplamiento para ambos sitios:

$$v_Q = v_Q^0 + bT \quad (4)$$

El parámetro  $b$  para cada caso se encuentra graficado en la Fig. 2. Se observa que:

a) Respecto a interacciones correspondientes a nucleídos situados en el sitio "C":

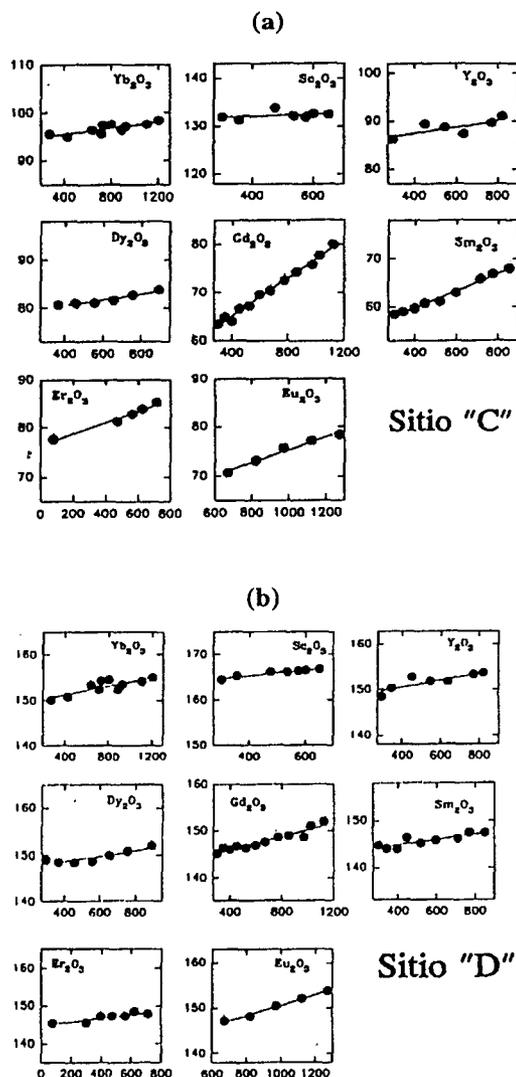


Fig. 1: Variación de las constantes de acoplamiento en los sitios "C" y "D" con la temperatura.

- En los compuestos que tienen cationes que poseen electrones  $f$ , el parámetro  $b$  es mayor que para aquellos cuyos cationes carecen de ellos.

- El valor del  $b$  es mayor para aquellos compuestos que poseen cationes con la capa  $f$  semillena.

b) Respecto a las interacciones correspondientes a nucleídos en los sitios "D":

- La dependencia con la temperatura es menor comparada a la del sitio "C".

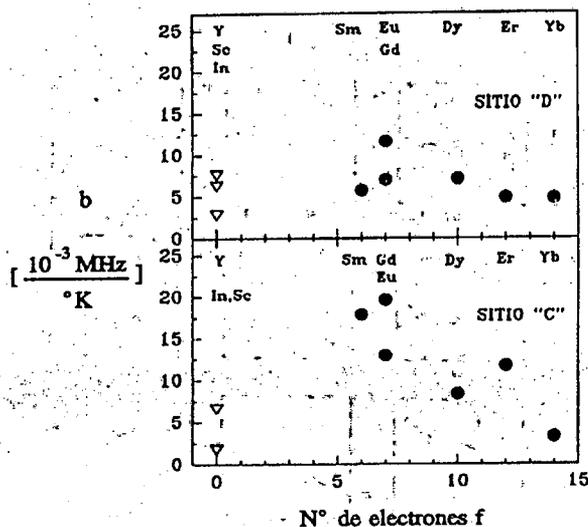


Fig. 2: Valores ajustados del parámetro  $b$  según la ecuación 5.

- Vuelve a observarse la misma correlación entre el número de electrones  $f$  y el valor de  $b$  que para el caso de las interacciones asignadas al otro sitio cristalino.

## V. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La variación del GCE con la temperatura, en compuestos y elementos de diferentes características, tales como compuestos iónicos, metales, etc., ha sido estudiada por diversos métodos experimentales tales como NQR, Espectroscopía Mößbauer y PAC, y generalmente explicada en términos de la dilatación de la red cristalina y la contribución de las vibraciones de red. En el caso particular de los compuestos y elementos de características metálicas, un modelo propuesto por Bayer y Kushida<sup>5,6</sup> permitió explicar la dependencia observada ( $\nu_Q$  decreciente como  $T^{3/2}$ ) en función de las contribuciones fonónicas.

Es importante destacar que si se tiene en cuenta la contribución, tanto la dilatación de la red cristalina así como la posible influencia de vibraciones de red (excluyendo posibles términos anarmónicos), se debe esperar una disminución del GCE con la temperatura. Los cálculos realizados con el modelo de cargas puntuales (teniendo en cuenta sólo el primero de los factores mencionados arriba) indican que el GCE debería decrecer entre un 3 y un 5 % en el rango de temperaturas medido. Así, es claro que la contribución de los factores que provocan un aumento del GCE con la temperatura es en realidad mayor de lo que se observa en las Figs. 1 a) y 1 b).

Un factor que tiene que ser tomado en cuenta en el análisis, es la posición de los niveles electrónicos que la impureza introduce en la estructura de bandas del óxido. Así que un camino razonable para poder intentar entender este comportamiento es tratar de identificar la posición de nivel de impureza del  $^{111}\text{Cd}$  como impureza donora en los compuestos investigados y estudiar posibles fenómenos de transferencia de carga entre el nivel de impureza y los niveles  $f$  como los que existen en las bandas del óxido. Están siendo realizadas investigaciones en esta dirección y serán reportadas más adelante esperando así explicar la magnitud y signo del parámetro  $b$  y su correlación con el número de electrones  $f$ .

## REFERENCIAS

1. Ver, por ejemplo, H. Fruenfelder y R. M. Steffen en *Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy*, editado por K. Siegbahn (North-Holland, Amsterdam, 1967), 967 y 1182.
2. A. Bartos, K. P. Lieb, A. F. Pasquevich, M. Uhrmacher and ISOLDE Collaboration, *Phys. Lett. A157*, 8-9, 513 (1991).
3. J. Shitu, D. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher, K. P. Lieb, S. Bedi and A. Bartos, *Phys. Rev. B46*, 13, 7987 (1992).
4. A. F. Pasquevich, A. Rodríguez, H. Saitovich y P. J. Silva, AFA, Buenos Aires (1992).
5. H. Bayer, *Z. Physik* 130, 227 (1951).
6. T. Kushida, G. B. Benedek and N. Bloembergen, *Phys. Rev.* 104, 5, 1364 (1956).