

Tesis de Posgrado

Estudio Mössbauer de los óxidos cerámicos (TR) Ba₂ (Cu, Fe)₃₋₇ más menos delta

Saragovi, Celia

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Saragovi, Celia. (1990). Estudio Mössbauer de los óxidos cerámicos (TR) Ba₂ (Cu, Fe)₃₋₇ más menos delta. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2343_Saragovi.pdf

Cita tipo Chicago:

Saragovi, Celia. "Estudio Mössbauer de los óxidos cerámicos (TR) Ba₂ (Cu, Fe)₃₋₇ más menos delta". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2343_Saragovi.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física.

”Estudio Mössbauer de los óxidos
cerámicos
(TR)Ba₂(Cu, Fe)₃O_{7±δ}”.

por Celia Saragovi

Director de Tesis: Dr. Hernán Bonadeo

Lugar de Trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica
División Física del Sólido, Departamento de Física.

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

Junio 1990

a los que me mostraron su camino:

Dora y Luis

a los que muestro mi camino:

Corina y Pablo

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a quién como amiga y compañera me acompañó y me apoyó durante muchos años, estando a mi lado y trabajando junto a mí: a Felisa Labenski.

A Eduardo S. Menéndez, el técnico del Laboratorio Mössbauer, quién con su inapreciable colaboración me ayudó a allanar muchas dificultades.

Al Director de Tesis, Dr. Hernán A. Bonadeo, quién me ofreció una ayuda inapreciable y toda su experiencia.

A los integrantes de la División Física del Sólido, Mary Benyacar, Patricia König, Ana María Llois, Griselda Polla, Estela Manghi, Gabriela Leiva, Horacio Ceva, Vittorio Massida, Andrés Saúl, Claudio Mirasso, Alfredo Levy Yeyati quienes me ofrecieron un ambiente alentador y amistoso, propicio para el trabajo. A Stella M. Duhalde, recién ingresada al Laboratorio Mössbauer, quién pacientemente soportó mi dedicación exclusiva a la redacción de esta Tesis.

A los integrantes del Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche, con quienes compartí parte de este proyecto e intere-

santes discusiones y especialmente al Dr. Carlos Fainstein, quién me alentó continuamente desde Bariloche.

A miembros de otros laboratorios de la C.N.E.A., con quienes trabajé en diversos temas y que estuvieron cerca mío y tuvieron que esperar que yo terminara esta redacción: Delia Arias, Marta Granovski, Norberto Fazzini.

A los integrantes del Taller, Petra, Rugilo, Guti, quienes prepararon las piezas que necesité y arreglaron todos los desperfectos que se presentaron.

A Miriam, quién me ayudó en la edición y a Ade, quién hizo la encuadernación como así también a Juanita y a Susy, quienes me prestaron su ayuda técnica y me aguantaron en todo momento.

A la C.N.E.A., en donde fué posible crear el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer, contar con las facilidades que disponemos y realizar nuestro trabajo profesional.

Finalmente, pero no por ello menos importante, quiero agradecer a mis familiares y amigos, que me apoyaron y alentaron en todo momento.

Indice

- Introducción	1
- Capítulo 1. Espectroscopía Mössbauer. Aspectos teóricos.	
Introducción.	5
1-1 El efecto de la resonancia.	5
1-2 Parámetros dinámicos.	10
1-3 Interacciones Hiperfinas.	15
1-3-1 Corrimiento isómero (IS).	18
1-3-2 Interacción cuadrupolar electrostática (QS).	22
1-3-3 Interacción Dipolar Magnética (Desdoblamiento magnético).	25
1-4 Interacciones hiperfinas combinadas.	27
1-5 Intensidades Relativas de las líneas.	28
Referencias	32
- Capítulo 2. Espectroscopía Mössbauer: Aspectos experimentales.	
Introducción.	33
2-1 El espectrómetro Mössbauer.	33
2-2 Formación del espectro.	36
2-3 Sistema de detección.	39
2-4 Formas de las líneas.	41
2-5 Ajuste de los datos experimentales.	45
2-6 Crióstato para mediciones a bajas T.	47
2-7 Aportes al sistema experimental.	49
Referencias.	50

- Capítulo 3. Resultados Experimentales.	
Introducción.	51
3-1 Descripción del material.	51
3-2 Preparación de las muestras a usar.	56
3-3 Caracterización de las muestras usadas.	57
3-4 Espectros Mössbauer obtenidos y ajustados.	61
3-4-1 Resultados de las serie I.	64
3-4-2 Estudios a bajas temperatura de la serie I.	75
3-4-3 Resultados de la serie II.	75
3-4-4 Estudios a bajas temperatura de la serie II.	79
3-4-5 Resultados de la serie III.	79
Referencias.	81
- Capítulo 4. Discusión.	
Introducción.	82
4-1 Comportamiento de la Serie I.	82
4-2 Efectos de la Temperatura en la serie I.	95
4-3 Comportamiento ante la desoxigenación.	97
4-4 Comportamiento ante el cambio de TR.	98
Referencias.	100
- Capítulo 5. Conclusiones finales.	101

Introducción

La Espectroscopía Mössbauer hace uso del efecto del mismo nombre, que consiste en la absorción resonante de rayos gama producida "sin retroceso" del núcleo emisor y/o absorbente. Este fenómeno es posible con algunos núcleos que, además, deben hallarse en una red sólida o en un líquido muy viscoso. Uno de estos núcleos es el de hierro, que posee el isótopo Mössbauer más estudiado por esta técnica: el ^{57}Fe .

La Espectroscopía Mössbauer es una técnica microscópica con la que se miden parámetros hiperfinos y otros relacionados con la dinámica de la red, aunque su uso más extensivo se relaciona con los primeros. La precisión en la determinación de energías la hace muy útil para el estudio de las interacciones hiperfinas; a través de ellas puede inferirse p.ej., el estado de valencia y la coordinación del núcleo resonante, la simetría del sitio donde está ubicado este núcleo y efectos magnéticos en él. También pueden estudiarse algunas propiedades dinámicas de la red aunque no es la técnica ideal para estos estudios; siguiendo las variaciones en el comportamiento de alguno de los parámetros Mössbauer, pueden estudiarse transiciones de fases.

El tema de la superconductividad de alta temperatura crítica es de gran actualidad en la Física de la Materia Condensada. Ha generado una gran interacción entre disciplinas de la física, química, ciencias de materiales e ingeniería para tratar de llegar al conocimiento del fenómeno y al manejo de los materiales. A pesar de los esfuerzos realizados desde el anuncio de la existencia de este tipo de superconductividad en 1987, aún no se conocen a ciencia cierta ni el origen ni los mecanismos de este fenómeno.

Ciertos miembros de la familia de los óxidos cerámicos TR-Ba-Cu-O, donde con TR indicamos tierras raras, son superconductores de alta temperatura crítica T_c , pudiendo llegar estas temperaturas a valores tan altos como 90K. Se supone que los mecanismos de este tipo de superconductividad están asociados a la existencia de los planos CuO_2 y en grado menor a las cadenas CuO_3 , que presentan las estructuras de estos materiales. Por lo tanto, el conocimiento del entorno de cada uno de los iones Cu resulta de un interés primordial.

Por otro lado, la sustitución por impurezas altera las propiedades superconductoras o porque éstas actúan como dopantes eléctricos (donores o aceptores) o porque estabilizan una fase cristalina dada. Pequeñas diferencias de radios atómicos o de electronegatividades pueden ser críticas para la aparición de una alta T_c . Resulta, entonces, importante el conocimiento de la ubicación de las impurezas, de sus estados de carga, de espín y de

las densidades locales de estados vibracionales. Los metales 3d sustituyen al ión Cu y algunos de ellos alteran las propiedades superconductoras y las estructurales de estos óxidos. Entre estos dopantes metálicos está el catión Fe que, además de permitir realizar estudios magnéticos, posibilita estudiar el entorno del Cu utilizando la Espectroscopía Mössbauer.

Hemos utilizado las facilidades que disponemos en el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer de la División Física del Sólido del Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica para que, con la ayuda de toda la información que provee esta técnica, contribuir al entendimiento de algunos de los puntos mencionados.

Con ese propósito, en esta Tesis estudiaremos la influencia de las distintas concentraciones de Fe sustituyente, del contenido de oxígeno, de la tierra rara (TR) usada y de la temperatura sobre los parámetros Mössbauer. Usaremos muestras de $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7+\delta}$ para valores de x entre 0.001 y 0.1, preparadas bajo atmósfera de O y algunas de ellas, desoxigenadas bajo atmósfera de Ar. La TR usada en la mayor parte de las muestras es el Ytrio (Y) y en unas pocas es el Europio (Eu). Las muestras serán estudiadas a las temperaturas ambiente y nitrógeno líquido.

Esta Tesis está organizada en cinco capítulos. El primero de ellos trata de algunos aspectos teóricos de la Espectroscopía Mössbauer y permite una mayor comprensión del efecto y del desarrollo posterior de los temas presen-

tados. El segundo se refiere a los aspectos experimentales de la técnica, y describe todos los detalles de un laboratorio de esta espectroscopía y del manejo de los datos. Está desarrollado con cierta extensión ya que fui partícipe de la creación del laboratorio, habiendo contribuído a la construcción y/o selección del equipamiento anterior y actual que posee. El capítulo tercero presenta los resultados experimentales del tema estudiado; hemos incluido la descripción de las estructuras de los óxidos cerámicos, la caracterización de las muestras realizada en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche y los detalles de la preparación de los portamuestras Mössbauer, de la medición de los espectros y de sus correspondientes ajustes. En el cuarto se discuten los resultados presentados en el capítulo anterior; haciendo uso de toda la información provista por los parámetros Mössbauer obtenidos se describen las perturbaciones locales introducidas por la impureza Fe correlacionándolas con la variación de las propiedades estructurales y de las temperaturas características de la superconductividad. En la comparación de los valores obtenidos del QS (interacción cuadrupolar) con cálculos en los que usamos la aproximación de cargas puntuales discutimos la razonabilidad de esta aproximación en estas muestras. Finalmente, en el quinto capítulo se presentan las conclusiones.

Capítulo 1. Espectrometría Mössbauer: Aspectos Teóricos.

Introducción

En este capítulo esbozaremos la teoría del efecto Mössbauer de un modo sencillo. Existen excelentes libros, algunos ya clásicos en el tema, en los cuales se pueden encontrar mayores detalles y un formulismo matemático completo [1-4].

1-1. El efecto de la resonancia

La distribución de energías de un nivel nuclear excitado que emite rayos gama está dada por

$$P(E) = \left[1 + \frac{(E - E_e)^2}{\frac{\Gamma_0}{2}}\right]^{-1} \quad (1)$$

normalizada a 1 en el máximo y con

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(E)dE = \pi\Gamma_0/2 \quad (2)$$

donde E_e es la energía del nivel excitado y Γ_0 es el ancho natural de la línea.

Un espectro de absorción tiene una expresión similar. Decimos que se produce una resonancia nuclear gama cuando los rayos gama provenientes de la desexcitación de un núcleo emisor E son absorbidos resonantemente por un núcleo A idéntico que se encuentra en su estado fundamental. (Fig.1-1)

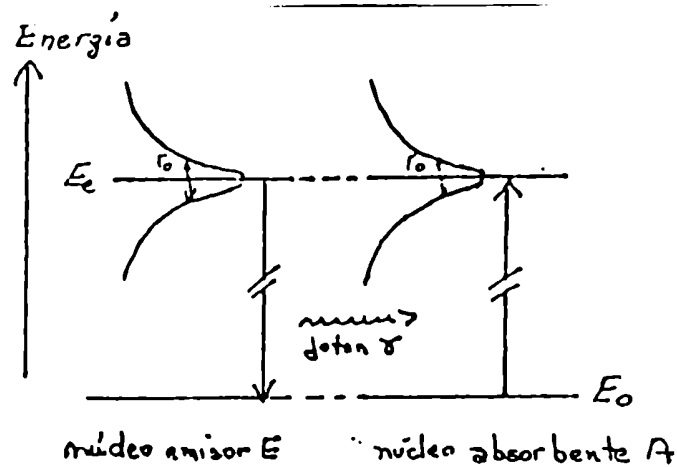


Figura 1-1: Principios de la resonancia nuclear gama. (ver texto)

Estos rayos gama tienen una definición en energía muy alta. Los valores típicos de Γ_0 son del orden de $10^{-8} eV$ ($\tau_N = 10^{-8} s$) y como la energía de los niveles excitados a los cuales nos referimos es del orden de $10^5 eV$ tenemos $\Gamma_0 / E_\gamma \simeq 10^{-13}$.

La expresión (1) corresponde al espectro de emisión de un núcleo rigidamente fijo. Si el núcleo emisor pertenece a un átomo libre en reposo este espectro se desplazará hacia energías menores en una cantidad R, siendo R la energía asociada al retroceso sufrido por el núcleo al emitir el rayo gama

$R = E_\gamma^2/2Mc^2$ donde M es la masa del núcleo y c la velocidad de la luz; típicamente $R = 10^{-2}$ eV. A su vez el espectro de absorción se desplazará hacia energías mayores en una cantidad R . La Fig. 1-2A muestra ambas curvas; como $R \gg \Gamma_0$ no se produce superposición y por lo tanto en este caso no existe resonancia.

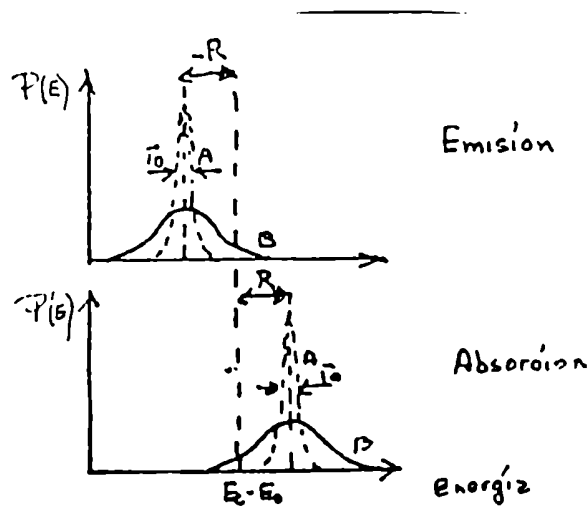


Figura 1-2 Espectro de energía de rayos γ emitidos y absorbidos por átomos libres. A corresponde a átomos en reposo, B a átomos en movimiento.

En un sistema real de átomos libres hay que considerar además el ensanchamiento de la distribución de energía de los fotones producido por agitación térmica. Los átomos se mueven a velocidad v durante el proceso de emisión; luego el rayo gamma recibe una energía Doppler dada por $D_T = E_\gamma v_\gamma/c$, donde

v_γ es la proyección de v en la dirección de emisión. Llamamos a esta energía

$$D_t = (E_\gamma/c)\sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (3)$$

y $\langle v^2 \rangle$ se puede estimar de la expresión de energía cinética por grado de libertad para un gas ideal a temperatura T:

$$\frac{1}{2}K_B T = \frac{1}{2}M \langle v^2 \rangle \quad (4)$$

donde K_B es la constante de Boltzman. Por lo tanto

$$D_T = \frac{E}{c} \sqrt{K_B \frac{T}{M}} \quad (5)$$

o sea que para un gama con $E_\gamma = 100\text{keV}$ y $M=100$, D_T es 0.1 eV a temperatura ambiente y excede en varios órdenes de magnitud el ancho Γ_0 . La Figura 1-2B muestra los espectros de emisión y absorción, teniendo en cuenta el ensanchamiento D_T . Vemos que incrementando T puede compensarse el efecto del retroceso y por lo tanto producirse la absorción resonante nuclear.

Hasta aquí hemos explicado brevemente la resonancia nuclear gama. Podemos entonces introducir los principios del efecto Mössbauer resaltando las diferencias con lo ya visto.

El efecto Mössbauer consiste en una absorción resonante en la que se suprime simultaneamente el corrimiento debido a la energía de retroceso R y el ensanchamiento debido a la energía Doppler D_T . Ambas condiciones pueden lograrse si los átomos están en una red sólida.

En un sólido existe una probabilidad distinta de cero de que tanto la emisión como la absorción del fotón ocurran sin que haya ningún intercambio de energía con la red, cuando no se excitan los fonones de la red. En la fig.1-3 se ven las formas que toman las distribuciones de energías para los átomos ligados a un sólido. Tanto el espectro de emisión como el de absorción tienen una línea angosta a la misma energía, $E_e - E_0$, pudiéndose entonces producir la superposición de ambas.

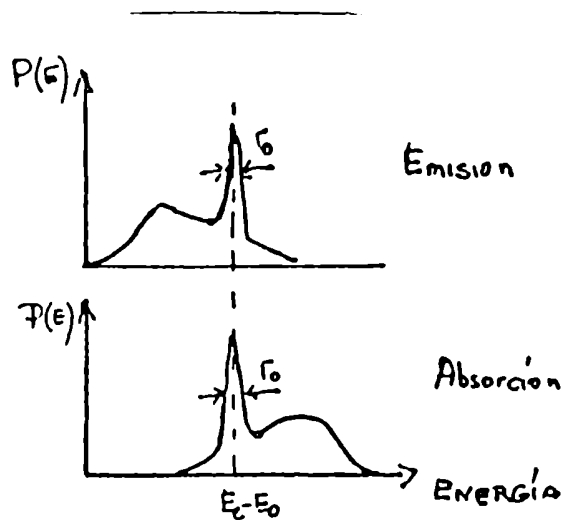


Figura 1-3 Distribución en energías de átomos ligados a un sólido(ver texto)

Estas líneas provienen de fotones que poseen exactamente la energía de la transición nuclear, $E_e - E_0$. A primer orden su ancho es el natural (Γ_0); no hay ensachamiento porque el período de vibración de los átomos en un sólido es $\approx 10^{-13}$ seg., muy inferior a los valores típicos de las vidas medias

de los niveles excitados (10^{-8} seg), y por lo tanto la velocidad, promediada durante el tiempo de emisión de los fotones, es cero.

1-2. Parámetros dinámicos.

La probabilidad de que ocurra el efecto Mössbauer o, dicho de otra forma, la probabilidad de que la transición nuclear suceda sin cambios en el estado vibracional del sólido tiene una expresión similar al factor de Debye-Waller

$$f = \exp[-\langle x^2 \rangle_\gamma / \lambda^2] = \exp[-\langle x^2 \rangle_\gamma E_\gamma^2 / (\hbar c)^2] \quad (6)$$

donde $\langle x^2 \rangle_\gamma$ es la amplitud de vibración cuadrática media del núcleo resonante en la dirección del vector de onda del foton y λ , es su longitud de onda .

Se puede calcular la dependencia con la temperatura de f usando diversos modelos de sólidos armónicos. El más usado es el de Debye, por lo que nos referiremos a él.

Este modelo supone una densidad de estados de fonones

$$\rho_\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \quad 0 \leq \omega \leq \omega_D \quad (7)$$

donde ω_D es la frecuencia máxima de vibración. Se define la temperatura de Debye como $\hbar\omega_D = K_B\theta_D$ y en este caso

$$f_D(T) = \exp \left[-\frac{6R}{K_B\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right] \quad (8)$$

Para valores extremos de temperaturas la expresión (8) se simplifica.

Si $T \ll \theta_D$

$$f_{D(BT)}(T) = \exp \left\{ \frac{R}{K_B \theta_D} \left[\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\theta_D^2} T^2 \right] \right\} \quad (9)$$

Notar que siempre $f < 1$, lo que corresponde al hecho de que la probabilidad de excitación de los fonones de la red tiene un valor no nulo aún a bajas temperaturas

Si $T > \theta_D/2$

$$f_{D(AT)}(T) = \exp \left\{ -\frac{6R}{K_B \theta_D} \frac{T}{\theta_D} \right\} \quad (10)$$

En este límite, el modelo armónico predice que $\ln f$ depende linealmente de T .

De las fórmulas anteriores podemos resaltar las siguientes conclusiones:

- i) f se incrementa al decrecer R o lo que es lo mismo al decrecer la energía de transición E_γ y también al aumentar las masas de los núcleos resonantes;
- ii) f se incrementa al disminuir la temperatura;
- iii) f se incrementa al ser mayor la temperatura de Debye θ_D que puede ser considerada como una medida de la fortaleza de las uniones entre el átomo Mössbauer y la red.

El efecto Mössbauer se produce fundamentalmente en el estado sólido, cristalino o amorfo, aunque también ha sido observado en líquidos viscosos y en cristales líquidos; en este caso debido a que f tiene un valor apreciable en un sistema no sólido si la amplitud de vibración del núcleo resonante es

mucho menor que la longitud de onda del rayo gama, (ver ec.6).

La Figura 1-4 muestra la tabla periódica, en la que se indican los elementos factibles para realizar experiencias Mössbauer. Hay 100 isótopos de 44 elementos; los más fáciles de usar experimentalmente son las resonancias de 14.4 Kev del ^{57}Fe , de 23.8 Kev del ^{119}Sn y la de 21.6 Kev del ^{151}Eu . Las dos primeras tienen un valor de f muy alto a temperatura ambiente. En nuestro caso utilizaremos la resonancia de 14.4 Kev del ^{57}Fe .

Mössbauer Periodic Table

IA		IIA												Rare gases							
H	Li	Be											He								
Na	K	Mg	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe ²	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Ne	
Rb	Cs	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Ar	
Fr	Ac	Ra	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tm	Yb	Lu								
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw				

Number of observed Mössbauer transitions

Number of isotopes in which the Mössbauer effect has been observed

Figura 1-4. Tabla de Elementos Mössbauer.

Vimos que el cuanto de gama emitido o absorbido por un núcleo en un sólido no se ensancha debido al efecto Doppler de 1^{er} orden pues la velocidad promedio temporal de $\langle v \rangle$ del átomo se anula durante la vida media del nivel excitado nuclear ($\sim 100\text{ns}$). Pero el promedio temporal de $v^2(\langle v^2 \rangle)$

no es nulo y causa un corrimiento relativista de la energía del gama llamado efecto Doppler de 2° orden.

$$\delta_{SOD} = -(\langle v^2 \rangle / 2c^2) E_\gamma \quad (11)$$

ó en unidades de velocidad

$$v_{SOD} = (\delta_{SOD} / E_\gamma) c. \quad (12)$$

Se puede calcular esta magnitud y encontrar la expresión del corrimiento Doppler de segundo orden, en unidades de velocidad, para el modelo de Debye de un sólido armónico isotópico. Esta expresión es

$$v_{SOD} = -\frac{1}{2Mc} \left[\frac{9}{8} K_B \theta_D + \frac{9K_B T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (13)$$

y está tabulada. Veámosla en los límites de temperaturas:

Si $T \ll \theta_D$

$$v_{SOD} = -(1/2Mc) [9/8 K_B \theta_D + 3/5 \pi^4 K_B T^4 / \theta_D^3] \quad (14)$$

y si $T \gg \theta_D$.

$$v_{SOD} = -(1/2Mc) [9/8 K_B \theta_D + 3 K_B T] \quad (15)$$

Experimentalmente se mide la diferencia entre los corrimientos Doppler de segundo orden de la fuente y del absorbente

$$\Delta v_{SOD} = 1/2c (\langle v^2 \rangle_f - \langle v^2 \rangle_a) \quad (16)$$

Esta diferencia se anula solo cuando ambos son estrictamente idénticos. Cuando la fuente y el absorbente están a distinta temperatura se produce un corrimiento que es pequeño comparando con el ancho natural de la línea. Por ejemplo, para la resonancia de 14.4 keV del ^{57}Fe en la aproximación de alta T

$$\partial v_{\text{SOD}}/\partial T = -7.3 \times 10^{-4} \text{ mm}/3^\circ \text{ K}. \quad (17)$$

O sea que es del orden de 0.19 mm/s si el ΔT entre fuente y absorbente es de aproximadamente 300° K .

Tanto el factor Lamb-Mössbauer (f) como el corrimiento Doppler de 2º orden dan información sobre las propiedades vibracionales del núcleo resonante dentro del sólido. Ambos parámetros están determinados por un promedio ponderado sobre todo el espectro fonónico, teniendo en cuenta que el factor f está ponderado hacia las bajas frecuencias mientras que el corrimiento SOD lo está hacia las altas frecuencias (lo podemos ver en las respectivas expresiones)

$$\langle x^2 \rangle_T \propto \int_0^\infty g(\omega) d\omega \frac{\bar{\epsilon}(\omega T)}{\omega^2}$$

$$\langle v^2 \rangle_T \propto \int_0^\infty g(\omega) d\omega \bar{\epsilon}(\omega T)$$

Ambos prueban la dinámica del "núcleo resonante" dentro del cristal más que las vibraciones mismas de la red anfitriona.

1-3. Interacciones Hiperfinas

Hasta aquí hemos tratado niveles de energía de un núcleo "desnudo". En realidad los núcleos pertenecen a los átomos y moléculas de los sólidos y sufren el efecto de campos magnéticos y eléctricos producidos por los e^- de las capas electrónicas y de las cargas vecinas. A su vez estos núcleos están cargados positivamente y poseen diversos tipos de momentos nucleares, que interactúan con los mencionados campos eléctricos y/o magnéticos. Estas interacciones son las denominadas interacciones hiperfinas. En la espectroscopía Mössbauer sólo se considera la interacción monopolar eléctrica, e_0 ; la interacción cuadrupolar eléctrica, e_2 ; y la interacción dipolar magnética, m_1 . La dipolar eléctrica, e_1 , es nula por invariancia de las fuerzas nucleares respecto a la inversión y las de orden mayor tienen efectos que no pueden resolverse por espectroscopía Mössbauer.

La energía de interacción electrostática entre una distribución de carga nuclear $\rho_N(r)$ y un potencial eléctrico $V(r)$ creado por las cargas electrónicas o de la red en el núcleo se expresa como

$$U = \int \rho_N(r)V(r)d^3r \quad (18)$$

Este potencial se desarrolla en serie alrededor del origen y la energía de interacción está expresada como una serie de términos.

$$U = V(0) \int \rho_N d^3r + \vec{\nabla}V(0) \int \vec{r} \rho_n(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho_N(\vec{r}) d^3r + \dots \quad (19)$$

El primer término describe la energía del núcleo considerada como carga puntual y como esta cantidad es independiente del estado energético nuclear la ignoraremos. El segundo término se anula porque el núcleo tiene momento dipolar nulo. El tercer término es el que nos interesa y se reescribe como la suma de una componente isotrópica y una cuadrupolar

$$U_3 = \frac{1}{6} \nabla^2 V(0) \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int (x_i x_j - \frac{r^2}{3} \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d^3r \quad (20)$$

y usando $\nabla^2 V(0) = 4\pi \rho_{el}(0)$ el primer término queda

$$\begin{aligned} \delta_0 &= \frac{2\pi}{3} \rho_{el}(0) \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d^3r = \\ &= \frac{2\pi}{3} Z e^2 \rho_{el}(0) \langle r^2 \rangle_N \end{aligned} \quad (21)$$

siendo $\rho_{el}(0)$ la densidad de carga electrónica dentro del volumen nuclear y $\langle r^2 \rangle_N$ el radio cuadrático medio de la distribución de carga nuclear.

La interacción monopolar electrostática describe el cambio de energía asociado al volumen finito del núcleo.

Si trabajamos el segundo término de (20) queda la expresión

$$\frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \left(\frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) - \hat{I}^2 \delta_{ij} \right)_N \quad (22)$$

donde eQ es el momento cuadrupolar e I el espín nuclear. Si definimos un sistema de ejes principales en los cuales $\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} = 0$ para $x_i \neq x_j$ la expresión (22) se transforma en

$$\frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i^2} (3\hat{I}_{x_i}^2 - \hat{I}^2) \quad (23)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i^2} (\hat{I}_{x_i}^2) \quad (24)$$

Para la expresión (24), se ha tenido en cuenta $\nabla^2 V(0) = 0$, ya que los e^- que producen el gradiente de campo eléctrico (los que no son electrones s) no penetran en el volumen nuclear.

Este término representa la energía de interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor de gradiente de campo eléctrico en el núcleo y corresponde a la interacción cuadrupolar electrostática (QS).

Existe un momento magnético $\vec{\mu}$ asociado al espín I del nivel nuclear:

$\vec{\mu} = \gamma h I = g_r \beta_N I$; donde γ es la relación giromagnética, g_i es el factor nuclear

y β es el magnetón nuclear. La interacción de este momento magnético con un campo magnético H da lugar a la interacción dipolar magnética.

1-3-1. Corrimiento isomérico (IS)

Hemos introducido la interacción monopolar electrostática en la ec.(21). Esta interacción desplaza los niveles de energía del núcleo puntual emisor y absorbente según muestra la figura 1-5. La energía del rayo gama que se produce al desexcitarse el núcleo emisor está modificado por una energía

$$\delta_f^e - \delta_f^0 = \frac{2\pi}{3} Zc^2 \rho_f(0) [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_0] \quad (25)$$

En el núcleo absorbente se produce una variación de energía similar

$$\delta_a^e - \delta_a^0 = \frac{2\pi}{3} Zc^2 \rho_a(0) [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_0] \quad (26)$$

En las fórmulas anteriores $\langle r^2 \rangle_e$ y $\langle r^2 \rangle_0$ son las medias cuadráticas de los radios nucleares de los niveles excitados y fundamental respectivamente y ρ_f y ρ_a corresponden a las densidades de carga electrónica en los núcleos resonantes de la fuente y del absorbente.

La línea Mössbauer se desplazará del valor de la energía correspondiente a un núcleo puntual en una cantidad dada por

$$\Delta_{IS} = \frac{2\pi}{3} Z e^2 \{ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_0 \} [\rho_A(0) - \rho_f(0)] \quad (27)$$

La fórmula (27) da la expresión del corrimiento isomérico (16) que en unidades de velocidad se expresa como

$$\delta_{IS} = \Delta_{IS} \frac{c}{E_\gamma} \quad (28)$$

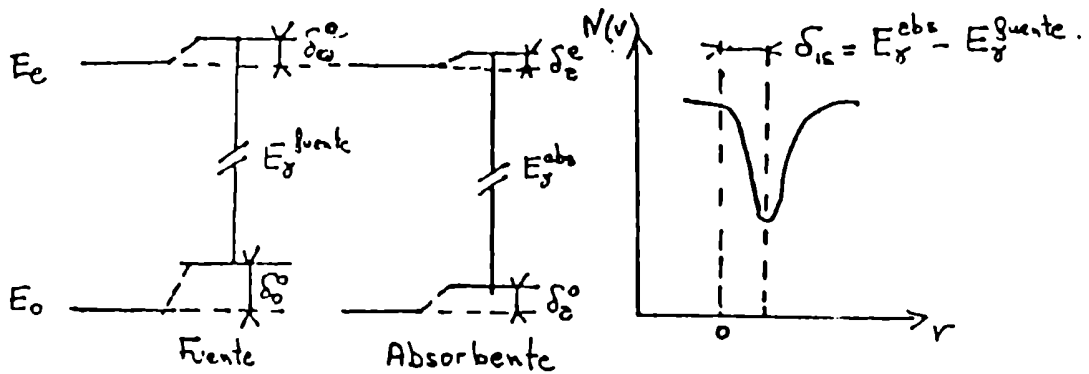


Figura 1-5: Visualización del corrimiento isomérico

Hemos usado como hipótesis que la densidad electrónica es constante sobre el volumen nuclear. Como todas las interacciones hiperfinas, el corrimiento isomérico se describe como el producto de un factor nuclear y uno electrónico; para el factor nuclear se utilizan valores determinados en la literatura. Las densidades electrónicas se expresan como $|\psi(0)|^2$ representando la probabilidad de encontrar electrones en el núcleo. En la aproximación no

relativista sólo los electrones s tienen una densidad de probabilidad no nula en el origen.

Nos interesa investigar las densidades electrónicas; por intermedio del corrimiento isomérico y por lo tanto de las densidades electrónicas se puede obtener información cualitativa sobre el estado de oxidación del ión absorbente e información semicuantitativa sobre el carácter de las ligaduras, el comportamiento isoelectrónico y la naturaleza de la transferencia electrónica. Si se quiere utilizar el IS en forma cuantitativa es necesario realizar cálculos desde primeros principios.

Vamos a mostrar resultados generales del comportamiento del corrimiento isomérico (IS) en forma cualitativa. La técnica Mössbauer es la más apropiada y sencilla para proveer información sobre éste y sobre densidades electrónicas en el núcleo.

- i) Hay un rango discreto de valores de δ_{IS} para cada estado de valencia de un elemento. En general las distintas configuraciones de valencia de un elemento presentan valores bien definidos de IS y en rangos discretos.
- ii) Para cada estado de oxidación el IS varía en rangos limitados de valores. Esta variación se debe a la influencia de factores relacionados con el carácter de las ligaduras, como su carácter iónico, efectos de recubrimiento, etc.. Como ejemplo, vemos la Fig.1-7 donde se señala la participación de los electrones 4s en las ligaduras. Si se describe la configuración del Fe como $3d^64s^2$,

vemos que χ decrece con la ionicidad del ligante.

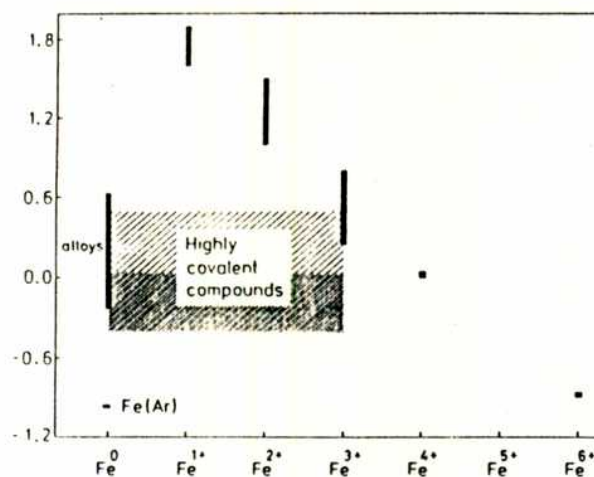


Figura 1-6: Valores del IS para distintos estados de oxidación del Fe.

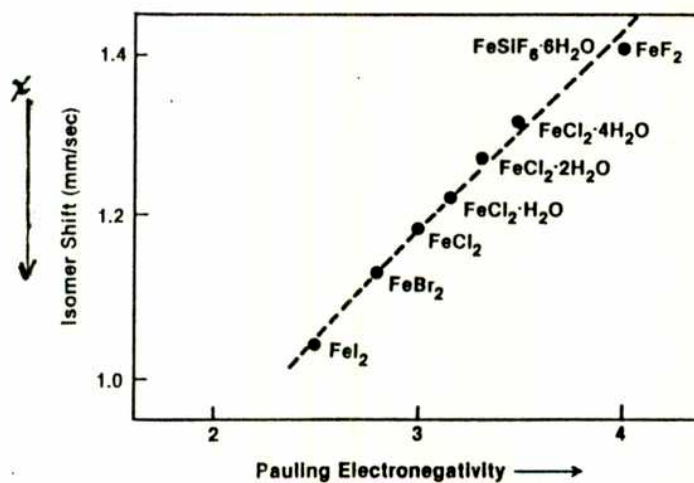


Figura 1-7: Variación del IS con la electronegatividad.

1-3-2. Interacción cuadrupolar electrostática (QS)

Vimos la fórmula (24) por la cual el hamiltoniano de esta interacción es

$$H_Q = \frac{1}{2} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i^2} (\hat{J}_{x_i}^2) \quad (29)$$

Las componentes del gradiente de campo eléctrico (EFG) se definen como

$$q_{ij} = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \right) = -\frac{1}{e} \int \rho_{el}(r) \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} d^3 r \quad (30)$$

donde e es la carga protónica y ρ_{el} es la distribución de carga electrónica en $r(x_i)$.

Por convención se hace $|q_{zz}| \geq |q_{yy}| \geq |q_{xx}|$. Con la ecuación de Laplace el EFG tiene cinco componentes independientes: los tres ángulos polares que definen la orientación del sistema de ejes principales, q_{zz} y el parámetro de asimetría $\eta = (q_{yy} - q_{xx})/q_{zz}$.

El EFG mide la asimetría de la distribución de carga electrostática que rodea al núcleo resonante. Su valor es nulo cuando el núcleo tiene simetría puntual cúbica o cuando la distribución electrónica es esférica. Si $\eta = 0$ se dice que el EFG es axialmente simétrico y este caso se da cuando la simetría en el núcleo es de orden 3 o mayor. En primera aproximación podemos decir que al EFG contribuyen dos términos, q_{ii}^{red} y q_{ii}^{el} . La primera contribución proviene de la asimetría en la distribución de las cargas de la red

suponiéndolas cargas puntuales o de los momentos electrostáticos de orden alto distribuidos en las proximidades del núcleo resonante (q^{red}). La segunda contribución proviene de la asimetría de la distribución de carga de los propios electrones del átomo (q^{el}). Este término es el más importante por la dependencia en $\langle r^{-3} \rangle$, salvo cuando el ión tiene una simetría intrínseca alta, por ejemplo $Fe^{3+}(d^5)$ en estado S. Los orbitales del carozo, inicialmente simétricos, se distorsionan debido a ese gradiente de campo externo, siendo la distorsión proporcional a él. Para tener en cuenta este efecto, se introduce un factor de antiapantallamiento (γ_∞) en la contribución de la red y un factor de apantallamiento R en la contribución de los electrones de valencia. La expresión de q_{ii} queda

$$q_{ii} = (1 - \gamma_\infty)q_{ii}^{red} + (1 - R)q_{ii}^{el} \quad (31)$$

En el caso del Fe^{3+} , $\gamma_\infty = -9.14$ y en el caso de Fe^{2+} , $R \simeq 0.12$.

Usaremos ahora una fórmula equivalente de la expresión (29) que es

$$H_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] \quad (32)$$

Si $\eta = 0$ la matriz del Hamiltoniano cuadrupolar es diagonal y sus autovalores se pueden escribir

$$E_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} (3m_I^2 - I(I+1)) \quad (33)$$

Vemos que cada nivel nuclear se desdobra en niveles doblemente degenerados ($\pm m_I$).

En la figura 1-8 se muestra el desdoblamiento de los niveles de energía del ^{57}Fe según los valores de los espines nucleares en el estado fundamental y en el excitado. Para el nivel fundamental, $Q=0$ ya que $I < 1$ y no se produce ningún desdoblamiento. Tenemos entonces dos líneas posibles con una separación en energías de $e^2qQ/2$ según se ve en la parte inferior del gráfico.

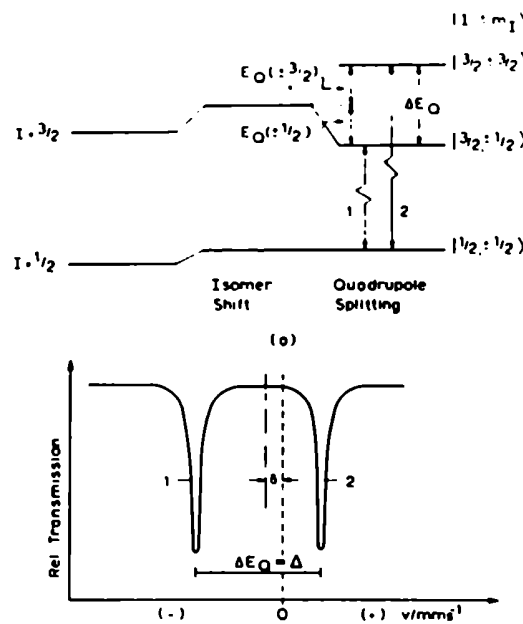


Figura 1-8: Separación de los niveles de energía del ^{57}Fe por efecto de la interacción cuadrupolar.

Cuando el tensor EFG es no axial, o sea $\eta \neq 0$, la matriz de interacción contiene elementos no diagonales. Sólo en el caso de $I=3/2$, $I=2$, esta matriz se puede diagonalizar analíticamente. Para $I=3/2$ los autovalores son

$$E_{Qv_2} = \pm \frac{e^2q_{zz}Q_{3/2}}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (34)$$

o sea que las dos líneas estarán separadas por una energía $1/2e^2q_{zz}Q(1 + \eta^2/3)^{1/2}$, y η puede determinarse sin ningún experimento adicional. Para un espín mayor que 2 la diagonalización de la matriz de la interacción cuadrupolar no axial se realiza con técnicas numéricas.

La interacción cuadrupolar es el producto de dos términos, relacionado uno de ellos con una propiedad nuclear y el otro con propiedades del ambiente químico. Al igual que en el caso del IS, no puede determinarse ninguna de ellas en forma independiente.

1-3-3. Interacción Dipolar Magnética (Desdoblamiento Magnético)

Esta interacción es el efecto Zeeman nuclear y se produce cuando existe un campo magnético en el núcleo. Este campo puede ser externo o interno. El Hamiltoniano que describe esta interacción es

$$H_{\eta} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ef} = -g\beta_N \vec{I} \cdot \vec{H}_{ef} \quad (35)$$

donde β_N es el magnetón nuclear de Bohr, μ es el momento magnético nuclear, g es el factor giromagnético del núcleo de espín I y \vec{H}_{ef} el campo efectivo en el sitio del núcleo.

Los autovalores se determinan fácilmente, y son:

$$E_m = -(\mu H m_I)/I = -g\beta_N H m_I \quad (36)$$

donde m_I es el número cuántico magnético que representa las componentes según z de I ($M_I = I \dots -I$). El nivel se desdobra en $2I + 1$ subniveles igualmente espaciados y no degenerados y las transiciones son las permitidas por las reglas de selección $\Delta_m = 0 \pm 1$. Un ejemplo del ^{57}Fe se ve en la Figura 1-9.

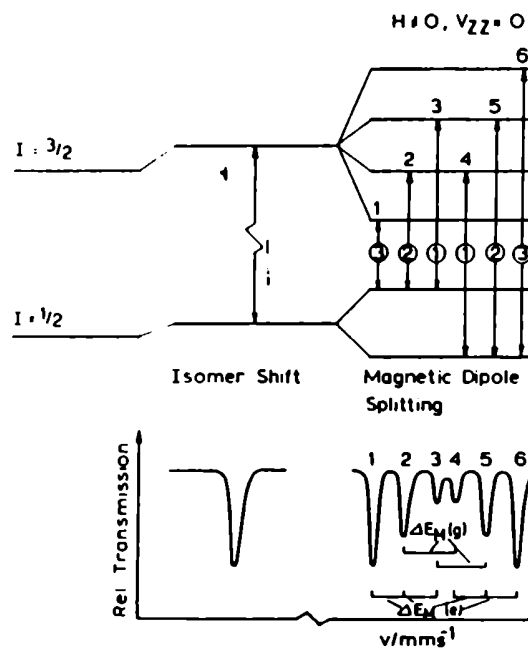


Fig. 1-9 Transiciones entre niveles de energía del ^{57}Fe por efecto de la interacción magnética.

1-4. Interacciones hiperfinas combinadas

Cuando los tres tipos de interacciones hiperfinas actúan simultáneamente, el Hamiltoniano general se escribe

$$H_{ef} = \delta_0 + \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_3^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] - g_I \beta_N H [\hat{I}_z \cos\theta + (\hat{I}_x \cos\varphi + \hat{I}_y \sin\varphi) \sin\theta] \quad (37)$$

donde θ, φ son los ángulos de Euler que definen la orientación del campo magnético H en el sistema de ejes principales del tensor del EFG. Debemos recordar que en general los sistemas de ejes principales de las interacciones cuadrupolares y de las magnéticas no coinciden. Las energías de transición entre los subniveles de la ecuación (37) y las intensidades correspondientes, no pueden expresarse en una forma analítica general y se calculan usando técnicas numéricas.

Cuando la interacción cuadrupolar es pequeña comparada con la magnética, la tratamos como perturbación y para esta aproximación los autovalores de la ec. (37) se escriben como

$$E_{I,z} = -\beta_N g_I H m_I + \frac{e^2 q_{zz} Q}{8I(I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] [3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\varphi] \quad (38)$$

En este caso, las intensidades relativas de las líneas son las mismas que las de un espectro magnético puro. Si $\eta = 0$ y el ángulo entre el eje principal

de la interacción cuadrupolar y el eje magnético es β , la ec. (38) toma la expresión

$$E = -\beta_N g_I H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q_{zz} Q}{8} (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (39)$$

En la Fig.1-10 se ven los desdoblamientos producidos según la ec. (39) en el caso del ^{57}Fe y las correspondientes transiciones entre niveles.

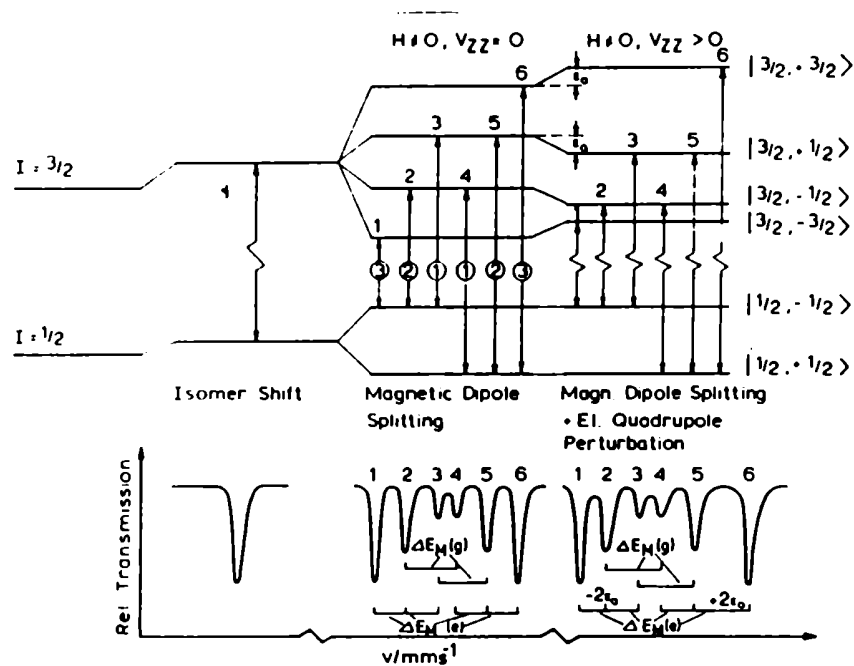


Figura 1-10: Transiciones entre niveles de energía del ^{57}Fe con interacciones magnética y cuadrupolar para el caso en que la cuadrupolar es una perturbación.

1-5. Intensidades Relativas de las Líneas

La intensidad relativa de una línea Mössbauer en un espectro hiperfino está dada por el producto de tres factores: la probabilidad de ocurrencia de la

transición Mössbauer, la probabilidad de transición entre el par de subniveles implicados y un factor que describe la probabilidad de que la radiación se emita en la dirección del vector de onda del rayo γ respecto del eje de cuantificación. Nos referiremos al segundo y tercer factor, dado que del primero ya hemos hablado en el párrafo 1-2.

Mostramos las expresiones correspondientes a este factor angular ϖ en las correspondientes columnas de las Tablas 1-1 y 1-2 para los casos de transiciones dipolares magnéticas y eléctricas respectivamente. Cuando se trabaja con muestras orientadas al azar, el ángulo θ entre el eje principal del campo magnético (o del tensor de campo eléctrico) y la radiación γ se promedia sobre todas las orientaciones posibles ($\text{sen}^2\theta = 2/3$).

La probabilidad de transición entre 2 niveles de espín nuclear I_1 e I_2 y subestados de I_2 , m_1 y m_2 respectivamente, es proporcional al cuadrado del coeficiente de Clebsch-Gordon apropiado

$$\text{Intensidad} \propto \langle I_2, m_2, I, m / I_1, m_1 \rangle^2 \quad (40)$$

donde I es espín nuclear, m el número cuántico magnético, I_1 el estado fundamental, I_2 el estado excitado e I el campo de radiación que acopla I_1 con I_2 tal que

$$\begin{aligned} |I_1 - I_2| &\leq I \leq |I_1 + I_2| \\ |m_1 - m_2| &\leq m \leq |m_1 + m_2| \end{aligned} \quad (41)$$

En las Tablas 1-1 y 1-2 mostramos los valores de los factores antes mencionados. Vemos que para muestras policristalinas las líneas de un espectro puramente cuadrupolar tendrán la misma intensidad mientras que las 6 líneas de un espectro puramente magnético tienen sus intensidades en la relación 3:2:1:1:2:3. Las dos últimas columnas de ambas tablas muestran la variación de las intensidades relativas al variar el ángulo θ a las dos orientaciones extremas.

Para terminar este punto queremos agregar que existen otros factores que pueden afectar la relación de intensidades descritas más arriba. Estos son factores de saturación por espesor grueso, efectos de relajación, etc. por lo que los valores de las intensidades de las líneas deben ser interpretadas con precaución.

TABLA 1-1
Probabilidades relativas para una transición dipolar 3/2, 1/2
Espectros magnéticos (M1)

m_{ex}	m_{fn}	Δ_m	C	C^2	$C^2\varpi$	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0^\circ$
			(1)	(2)	(3)	(4)	(4)
+ 3/2	+ 1/2	1	$(3/4)^{1/2}$	3	$9(1 + \cos^2\theta)/4$	3	6
+ 1/2	+ 1/2	0	$(1/2)^{1/2}$	2	$3\text{sen}^2\theta$	4	0
- 1/2	+ 1/2	-1	$(1/4)^{1/2}$	1	$3(1 + \cos^2\theta)/4$	1	2
- 3/2	+ 1/2	-2	0	0	0	0	0
+ 3/2	- 1/2	+2	0	0	0	0	0
+ 1/2	- 1/2	1	$-(1/4)^{1/2}$	1	$3(1 + \cos^2\theta)/4$	1	2
- 1/2	- 1/2	0	$-(1/2)^{1/2}$	2	$3\text{sen}^2\theta$	4	0
- 3/2	- 1/2	-1	$-(3/4)^{1/2}$	3	$9(1 + \cos^2\theta)/4$	3	6

- (1) Coeficientes de Clebsch-Gordon
(2) Valor de C^2 promediado en todas las direcciones.
(3) Producto de las partes independiente y dependiente del ángulo.
(4) Intensidades relativas observadas a 90° y 0° del eje principal. Normalización arbitraria.

TABLA 1-2
Probabilidades relativas para una transición dipolar 3/2, 1/2
Espectros cuadrupolares (E2)

$(I_z)_{ex}$	$(I_z)_{fn}$	D^2	$D^2\varpi$	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 0$
		(1)		(2)	(2)
$\pm 3/2$	$\pm 1/2$	1	$3(1 + \cos^2\theta)/2$	3	3
$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	1	$(2 + 3\text{sen}^2\theta)/2$	5	1

- (1) D y θ son la probabilidad independiente y dependiente del ángulo normalizadas. D^2 son los coeficientes de Clebsch-Gordon normalizados.
(2) Intensidades relativas observadas a 90° y 0° respecto del eje principal. Normalización arbitraria.

Referencias

- [1] N.N.Greenwood, T.C.Gibb "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, 1971 London.
- [2] J.M.Friedt, J.Danon "Modern Physics in Chemistry Vol II, Cap.2, ed. E.Fluck, V.I.Goldanskii. Academic Press 1979.
- [3] D.St.P.Bunbury, F.Labenski, C.Saragovi-Badler, E.Frank, "Notas sobre el efecto Mössbauer" CNEA-AC 2/77.
- [4] J.K.Srivastava, S.C.Bhargava, P.K.Iyengar y B.II.Thosar "Advances in Mössbauer Spectroscopy , editada por los mismos, Elsevier Scientific Publishing Company, 1, 1983.

Capítulo 2. Espectrometría Mössbauer: Aspectos Experimentales.

Introducción

En este capítulo nos referiremos a aspectos experimentales de la Espectrometría Mössbauer con especial énfasis en la descripción de las facilidades que usamos para esta Tesis. El núcleo Mössbauer usado es el ^{57}Fe , que proviene del decaimiento del ^{57}Co . Los niveles nucleares involucrados en la transición Mössbauer son el fundamental de $I=\frac{1}{2}$ y el excitado de energía 14.4 Kev e $I=\frac{3}{2}$.

2-1. El espectrómetro Mössbauer.

Un espectrómetro Mössbauer consiste en una fuente radioactiva que emite los rayos gama, un absorbente que contiene al núcleo Mössbauer, un sistema de detección de este efecto y un sistema de producción de la "velocidad Doppler".

Para producir el efecto Mössbauer se provoca una variación pequeña de la energía del rayo gama tal que para algún valor de ésta se cumpla la condi-

ción de absorción resonante sin retroceso y para otros se la destruya. Esta variación de energía se obtiene a través de la energía Doppler $\delta E_\gamma = E_\gamma v/c$ donde v es la velocidad relativa entre el núcleo emisor y el núcleo absorbente o lo que es igual, entre la fuente y el absorbente. La fuente o el absorbente se colocan solidarios a un impulsor. El ejemplo más simple de un "impulsor" es un parlante.

La máxima velocidad relativa entre fuente y absorbente que nos permite estudiar los parámetros hiperfinos mencionados en el capítulo 1 es del orden de $10^{mm}/s$, que corresponde a una variación en energías del orden de $4.6 \times 10^{-7} eV$. El ancho natural Γ de la línea de 14.4 Kev del ^{57}Fe es de $4.6 \times 10^{-9} eV$, que corresponde a una velocidad equivalente de $0.1^{mm}/s$: este valor nos da idea de la precisión necesaria en la velocidad para evitar ensanchamientos de las líneas por efectos experimentales.

El sistema de detección a usar depende de lo que se detecte: la absorción de los rayos γ provenientes de la fuente o los productos del decaimiento del núcleo excitado en el absorbente tales como rayos γ , rayos X o e^- de conversión. En el primer caso se usa una geometría de transmisión y en el segundo de retrodispersión

Hemos usado la geometría de transmisión y adosamos solidariamente la fuente al impulsor mientras que el absorbente permanece quieto. En la parte superior izquierda de la figura 2.1 se muestra un esquema del dispositivo:

F representa la fuente radioactiva adosada al "impulsor", A denota al absorbente y D al detector.

Para la obtención de espectros se usan dos métodos: el de velocidad constante y el de aceleración constante. En el primer caso se seleccionan valores de v (velocidad) y se miden la intensidades de la radiación transmitida en cada caso. En el segundo caso, que es el usado por nosotros, la fuente se mueve ciclicamente entre una velocidad máxima y una velocidad mínima correspondiendo iguales incrementos de velocidades a iguales intervalos. Esta variación de la velocidad se sincroniza con un analizador multicanal trabajando en "modo temporal" de tal forma que a cada canal le corresponda un valor del incremento de velocidad.

En la actualidad, el impulsor que usamos consiste en un transductor de velocidades, acoplado a una bobina móvil impulsora sobre la que actúa una tensión de referencia que es proporcional a la velocidad. En una bobina sensora, que es parte integrante del transductor, se induce un voltaje proporcional al verdadero movimiento del transductor y por ende de la fuente. La diferencia entre el voltaje de referencia y el proporcionado por la bobina sensora es proporcional a la desviación del movimiento real del transductor respecto del requerido. Esta señal diferencia o error, amplificada, es realimentada a la bobina impulsora para corregir el movimiento mecánico. El servo mecanismo utilizado provee una exactitud de pocas partes por mil.

En el espectrómetro que usamos para esta tesis la fuente se mueve entre $V_{max} = +10\text{mm/s}$ y $V_{min} = -10\text{mm/s}$. La onda de velocidad provista a la bobina impulsora es lineal en el tiempo y además satisface que $f_{veloc.}=0$ para cada ciclo. Esta onda es triangular, y la rampa ascendente y la descendente son simétricas.

2-2. Formación del espectro

Para generar un espectro Mössbauer se divide el rango de velocidades con que se mueve la fuente en N intervalos iguales y se registra en cada uno de ellos el número de rayos γ transmitidos durante el tiempo de permanencia en ellos.

Los valores de N usados son 256 o 512 o 1024, dependiendo la elección de la electrónica empleada y del tipo de espectro a obtener. En nuestro caso, usamos el valor 512.

Para obtener estos N intervalos se utiliza un oscilador de cuarzo que provee pulsos a intervalos regulares. La frecuencia de estas oscilaciones se elige teniendo en cuenta las condiciones experimentales. El espectrómetro que usamos posee este reloj; la frecuencia usada es 7 Hz. Además, el espectrómetro envía un pulso (START) que señala el comienzo de cada ciclo de velocidad. Ambas señales se conectan a un analizador multicanal Tracor-Northen en su modo multiescalímetro. Cada pulso del oscilador hace avanzar

de a uno los canales del multicanal y durante el tiempo de permanencia en cada canal se cuentan los rayos γ transmitidos, hasta llegar al canal N. Esta secuencia se repite sucesivamente, sumándose en cada canal los eventos detectados en cada barrido de velocidad. El pulso START asegura que en cada barrido al canal n_i le corresponde el intervalo de velocidad $V_i + \Delta V$.

Hemos visto que la fuente es impulsada por una onda de velocidad triangular simétrica. Durante la rampa ascendente, de $-V$ a $+V$ la fuente realiza una trayectoria parabólica ($x = \int v dt$). Hay que tener en cuenta que cuando $v=0$, la distancia entre la fuente y el absorbente es la mayor posible. La "línea de base" sobre la cual va a estar montado el espectro y que es la que se registra sin absorbentes es consecuentemente parabólica con el mínimo en $v=0$. Durante la rampa descendente de $+V$ a $-V$ sucede lo mismo pero con la curvatura de signo contrario. Como se quiere tener una línea de base recta se superpone o "dobla" la segunda parte de la línea de base sobre la primera sumando ambas partes; a primer orden se consigue así linealizar la línea de base.

Si presentamos un espectro Mössbauer sobre la línea de base desplegada observamos que la segunda parte es la imagen especular de la primera o sea que si los picos de absorción en la primera parte están centrados en $-v_1, -v_2, v_3, v_4$; en la segunda parte corresponderán a $v'_4, v'_3, -v'_2, -v'_1$. En la práctica las velocidades primadas no son exactamente iguales a las sin

primar. Podemos escribir que $v_i = v'_i + \epsilon$. Este corrimiento ϵ es debido a que el movimiento mecánico del transductor no sigue exactamente el cambio del signo de la velocidad. Por lo tanto, debemos realizar con cierto cuidado el doblado de los espectros.

Usamos un espectrómetro el Elcint serie 5 formado por los módulos MFG-N-5 y MDF-N-5 y el transductor de velocidades MVT-4. Permite obtener los espectros ya doblados siempre que se use un multicanal con barridos hacia adelante y hacia atrás sucesivos. Posee la facilidad de poder sincronizar la señal de "START" ya mencionada con la velocidad real iniciadora de la rampa de velocidades y un control para ajustar ϵ a su mínimo valor.

Mostramos un esquema del sistema Mössbauer completo en la Figura 2-1.

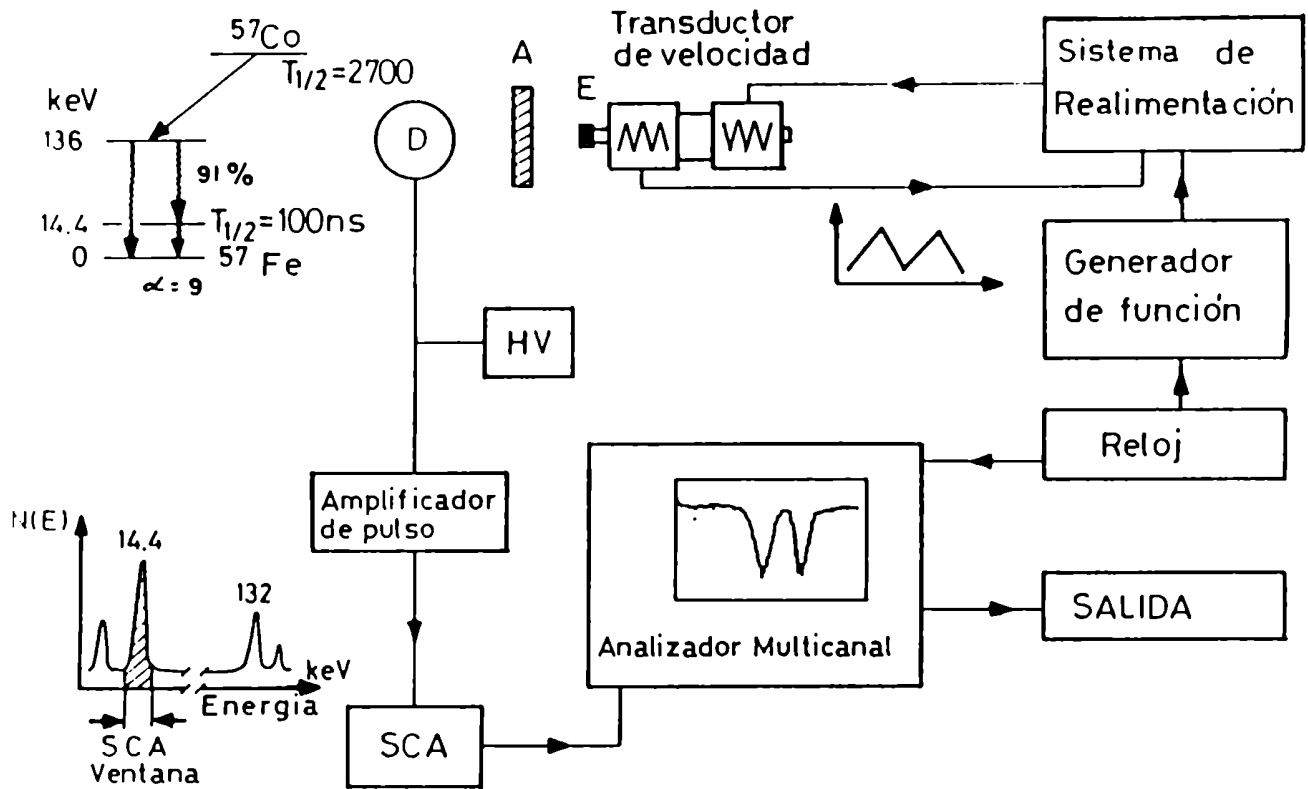


Fig.2-1: Esquema de un espectrómetro Mössbauer completo. Ver texto.

2-3. Sistema de detección

Para tener claras las razones que llevan a usar un determinado detector para los rayos γ de un experimento Mössbauer nos referiremos al esquema de decaimiento del ^{57}Co que es usado como fuente de la radiación γ de 14.4 Kev del ^{57}Fe ; éste se presenta en la Fig.2-1, borde superior izquierdo.

Vemos que el 91% de la población del nivel de 136Kev decae al nivel que nos interesa, o sea prácticamente todos los decaimientos de este nivel están en condiciones de poblar el de 14.4 Kev. Pero como el coeficiente de conversión de este nivel es aproximadamente 9, sólo un 10% de los decaimientos producen el γ de 14.4 Kev que necesitamos. Por lo tanto se emiten del orden de 10 γ de 122 Kev por cada uno de 14.4 Kev. A su vez, el absorbente puede llegar a reducir el flujo de los rayos de 14.4 Kev a su mitad o su cuarta parte sin afectar a los de 122 Kev; por lo tanto el detector a usar debe detectar los rayos γ de 14.4 Kev sobre un fondo de rayos de 122 Kev que es 20-40 veces mayor. Conviene por lo tanto utilizar detectores cuya eficiencia disminuya notablemente para energías mayores de 14.4 kev.

En nuestro laboratorio usamos un contador proporcional Reuter Stokes llenado con una mezcla gaseosa de Kr y CH₄. Estos detectores tienen la ventaja de tener muy baja sensibilidad para las energías de 122 kev y para las menores de 14.4 kev. Son muy robustos y no necesitan ningún tipo de atención. Su desventaja reside en que tienen una vida acotada y un tiempo muerto apreciable. Los pulsos producidos por el contador proporcional alimentan un preamplificador, que se coloca cerca del contador, que se conecta a un amplificador y a un analizador de canal único (SCA).

El espectro de pulsos a la salida del amplificador es examinado por el analizador (SCA) que selecciona los pulsos que representan las energías pró-

ximas a los 14.4 keV. Conectamos la salida del SCA al analizador multicanal para recolectar el número de eventos que se producen durante el tiempo de permanencia en cada canal.

Todo el equipamiento mencionado en este párrafo es convencional en física nuclear.

2-4. Formas de las líneas

La forma de la línea de un espectro Mössbauer en función de la velocidad relativa entre absorbente y fuente es descrita por la convolución del espectro de la fuente con la respuesta del absorbente.

Para escribir la forma de la función que nos da el espectro debemos recordar la ec. 1-1 y tener presente que la radiación no resonante que se transmite es independiente de E , hecho que nos permite separarla de la resonante.

$$F(E, v) = S = \left\{ (1 - f_f) + f_f \left(\frac{2}{\pi \Gamma_0} \right) \left[1 + \left(\frac{E - E_\gamma - E_\gamma v/c}{\Gamma_0/2} \right)^2 \right]^{-1} \right\} \quad (1)$$

Con S denotamos la tasa de emisión de los rayos γ de interés, (en este caso los de 14.4 KeV), y con f_f la probabilidad de ocurrencia del Efecto Mössbauer en la fuente. El término $S(1-f_f)$ corresponde al flujo no resonante.

$$F(E, v) = F_{NR} + F_R(E, v) \quad (2)$$

La condición de normalización es

$$\int_{-\infty}^{\infty} F_R(E, v) dE = S f_f.$$

Para obtener la expresión correspondiente a la respuesta del absorbente debemos tener presente que la radiación de energía E que atraviesa un absorbente de espesor d y n núcleos resonantes por unidad de volumen es atenuada por un factor exponencial proporcional también a la sección eficaz resonante del absorbente $\sigma(E)$. La transmisión de la componente resonante de la radiación está dada por

$$T(E) = \exp(-t_a \sigma(E)) \quad (3)$$

La sección eficaz resonante es

$$\sigma(E) = \left[1 + \left(\frac{E - E_\gamma}{\Gamma_0/2} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4)$$

con σ_0 , la sección eficaz de absorción nuclear

$$\sigma_0 = 2\pi(\lambda)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (5)$$

En estas últimas expresiones f_a es la probabilidad de ocurrencia del efecto Mössbauer para el absorbente, I_e e I_f son los espines nucleares del estado excitado y del fundamental, α es el coeficiente de conversión interna y t_a es el "espesor reducido" del absorbente. Definimos este "espesor" dimensional

como $t = n\sigma_0 f$ donde n representa el número de núcleos resonantes por unidad de área y σ_0 es la sección eficaz de absorción nuclear.

Usando las ec. 2,3,4 y 5 se llega a la relación deseada:

$$T'(v) \propto \int_{-\infty}^{\infty} F_R(E, v) T(E) dE \quad (6)$$

La evaluación de esta integral no se puede hacer en forma cerrada; requiere técnicas de integración numéricas, que han sido descritas en las referencias [1] y [2].

En la práctica se usa la aproximación de absorbente delgado, conjuntamente con la suposición de que la fuente no autoabsorbe en forma resonante. La condición de absorbente delgado se expresa como $t_f, t_a \ll 1$.

En esta aproximación, la forma de la línea transmitida es otra lorentziana cuyo ancho es la suma de los anchos de las 2 lorentzianas que se convolucionaron

$$\Gamma_f + \Gamma_a = 2\Gamma_0 \quad (7)$$

Este procedimiento es análogo a haber desarrollado en serie a segundo orden la exponencial de la ec.(3). La suposición de que tanto la línea de emisión como la de absorción son lorentzianas responde correctamente a la experiencia siempre que $t_f, t_a \ll 1$.

Una expresión más completa del ancho de línea observado está dada por

$$\Gamma_{obs} = 2\Gamma_0[1 + 0.1306t_a + 0.00365t_a^2 - \dots] \quad (8)$$

También nos interesa conocer el comportamiento de otros parámetros de las líneas en función de t_a . Estos son: el máximo de absorción y el área de la línea y sus expresiones están dadas en las ec. 9 y 10 respectivamente.

$$I(v = 0) = f_f(1 - \exp(-t_a/2)J_0(\frac{1}{2}it_a)) \quad (9)$$

$$A(t_a) = \frac{\pi}{2}f_f\Gamma_0t_a\exp(-t_a/2)[J_0(\frac{1}{2}it_a) + J_1(\frac{1}{2}it_a)] \quad (10)$$

J_0, J_1 , son las funciones de Bessel de 1ª y 2ª especie respectivamente. Ambas magnitudes tienen un comportamiento lineal con t_a , para pequeños valores de éste y luego llegan a un valor de saturación.

Si $t_a \ll 1$ la (10) se puede escribir como

$$A(t_a)\alpha f_f t_a = f_f n_a f_a \quad (11)$$

Esta proporcionalidad entre el área de la línea Mössbauer y f_a y n_a se utiliza para determinar experimentalmente algunos de estos valores.

Por lo antedicho, nos resulta clara la utilidad de la aproximación de "absorbente delgado". Debemos ser muy cuidadosos en la preparación de los absorbentes para que satisfagan esta condición: para cada absorbente calculamos la cantidad de material a usar para que el espesor que atraviesan los rayos γ sea "delgado". Long et al [3] encontraron que este valor está entre $2/ue$ y $1/ue$, siendo ue el coeficiente de absorción de masa del absorbente.

La elección entre estos dos valores dependen de la radiación de fondo y del flujo no resonante en ese experimento. Para el caso del ^{57}Fe este valor es de entre 7-10 mg/cm² de Fe total.

2-5. Ajuste de los datos experimentales

Hemos visto que si la línea de emisión y la línea de absorción son lorentzianas, la línea Mössbauer lo es. Si el nivel del núcleo absorbente está desdoblado por efecto de las interacciones hiperfinas, el espectro Mössbauer está formado por una superposición de lorentzianas cuyos centros, anchos e intensidades están determinados por los parámetros hiperfinos; éstos pueden ser determinados utilizando un programa de ajuste del espectro experimental.

Dados N puntos experimentales y_1, \dots, y_n cuya desviación estandar es $\sigma_i (i=1, N)$, queremos ajustarlos a una función conocida $f(p_1, \dots, p_m)$ de los parámetros hiperfinos $p_i (i = 1, m)$. Usando un método de cuadrados mínimos, este ajuste se realiza variando los p_i hasta que

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - f_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad (12)$$

sea mínimo.

Tenemos entonces m ecuaciones de la forma

$$\frac{d}{dp_j} \sum_i \left(\frac{y_i - f_i}{\sigma_i} \right)^2 = 0 \quad (13)$$

Proponemos valores iniciales de p que llamamos $p_1^{(0)} \dots p_m^{(0)}$. Los correspondientes valores de la funciones para éste caso serán $f_i^{(0)}$.

Podemos escribir la ecuación anterior como

$$\sum_i \left(\frac{y_i - f_i}{\sigma_i^2} \right) \frac{\partial f_i}{\partial p_j} = 0 \quad (14)$$

Desarrollamos f_i en serie de Taylor y tomamos los primeros términos, con lo que la ec. (14) se expresa

$$\sum_i \left(\frac{y_i}{\sigma_i^2} - \frac{f_i^{(0)}}{\sigma_i^2} - \sum_k \frac{\partial f_i}{\partial p_k} dp_k \right) \frac{\partial f_i}{\partial p_j} = 0 \quad (15)$$

Si agrupamos términos en la ec. (15) nos queda:

$$\sum_i \frac{(y_i - f_i^{(0)})}{\sigma_i^2} \frac{\partial f_i}{\partial p_j} - \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \sum_k \frac{\partial f_i}{\partial p_k} \frac{\partial f_i}{\partial p_j} dp_k = 0 \quad (16)$$

Este conjunto de m ecuaciones (16) se puede resolver para $dp_1 \dots dp_m$, con una estimación de p como

$$p_j^{(1)} = p_j^{(0)} + dp_j \quad (17)$$

Con este valor se entra en la (16) en forma iterativa para conseguir la mejor estimación.

El programa de ajuste usado en nuestro laboratorio es el MANCFIT. Fue escrito por D.St.P.Bunbury y posteriormente modificado por nosotros para adaptarlo a nuestras actuales condiciones experimentales. El procedimiento

para efectuar los ajustes consiste en suponer la ocurrencia de ciertas interacciones hiperfinas, dar valores iniciales para los correspondientes parámetros (p_i^0) y efectuar el ajuste con los datos experimentales. El resultado que se obtiene nos orienta acerca de la bondad de la hipótesis usada y/o de los parámetros iniciales. De esta forma, podemos ir corrigiendo ambas, hasta tener el mejor ajuste entre el espectro experimental y el teórico.

Hemos diseñado un sistema interactivo desde la consola con el cual resulta muy fácil tanto cambiar los valores iniciales de los parámetros como las hipótesis mismas y realizar los nuevos ajustes para ese espectro experimental.

2-6. Crióstato para mediciones a bajas T

Para poder medir a temperaturas inferiores a la ambiente hemos armado un sistema criogénico con un crióstato RICOR MC-3, un Controlador de Flujo RICOR FC-8, un Controlador de Temperatura RICOR TC-48, termos y accesorios.

Este crióstato nos permite obtener temperaturas entre 80 y 500K. Está formado por un núcleo cilíndrico de NB en el que se coloca el absorbente y que tiene incluido una termocupla y una resistencia. Este núcleo está rodeado por un serpentín por donde circula el líquido refrigerante. A su vez este conjunto está colocado, en forma apropiada para evitar vibraciones, dentro de un contenedor de acero inoxidable cerrado en vacío que permite el pasaje

de la radiación γ a través del absorbente. La temperatura deseada se obtiene regulando el flujo de N_2 , líquido.

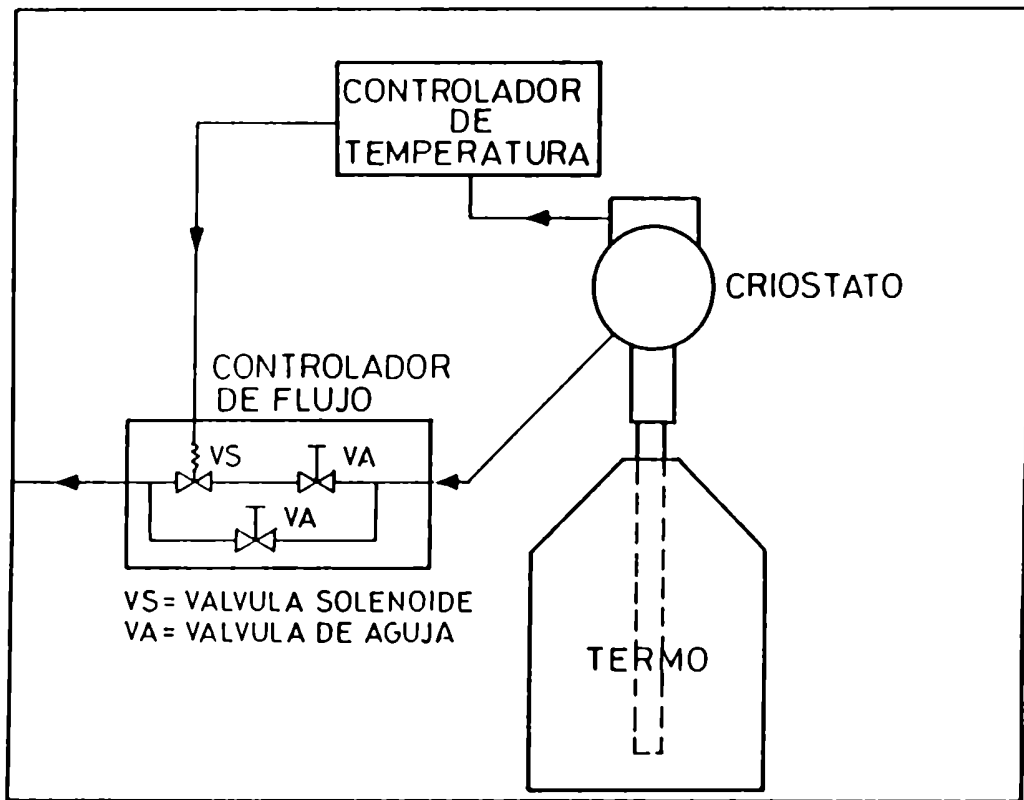


Fig 2-2. Esquema del sistema criogénico usado.

Cuando la diferencia entre el voltaje proporcionado por la termocupla y el de referencia, que se elige de acuerdo a la temperatura deseada, es distinta de cero, el controlador de temperatura provee una señal proporcional a esta diferencia. Esta señal acciona sobre el controlador de flujo de manera de aumentarlo o disminuirlo según corresponda. En la figura 2-2 mostramos un

esquema del sistema utilizado.

2-7. Aporte al sistema experimental

Antes de terminar este capítulo queremos señalar que nos hemos exployado en la explicación de los detalles experimentales, pues hemos sido partícipes de la instalación y puesta en marcha del Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer. Como miembros de este laboratorio desde su creación, estuvimos involucrados en el montaje del primer espectrómetro que tuvo, como así también de las instalaciones accesorias. El conocimiento adquirido con éstos, debido a reparaciones e instalaciones que tuvimos que realizar en los talleres de la C.N.E.A. nos permitió construir y comprar facilidades más modernas. Hemos participado en la compra e instalación del espectrómetro usado para esta Tesis, del sistema de detección de la radiación, del crióstato usado y de la bomba de vacío turbomolecular. Hemos construído implementos para colocar los portamuestras, para alinear las distintas componentes del espectrómetro y los accesorios de los sistemas de vacío. A su vez, hemos participado en la implementación de las rutinas de ajuste de los datos y de las distintas facilidades de computación para el tratamiento de los datos que poseemos.

Referencias

- [1] G.K.Shenoy, J.M.Friedt, H.Maletta y S.L.Ruby "Mössbauer Effect Methodology" (ed. 1.3. Gruverman y C.W.Seidel) Plenum Press 1975 - Vol 2, 277.
- [2] B.T.Cleveland, Nucl. Instrum. Methods 107, 253 (1973).
- [3] G.J.Long, T.E.Cranshaw, G.Longworth. Mössbauer Effect Review Data Index (ed. J.Stevens) 6, 42 (1983).

Capítulo 3. Resultados Experimentales

Introducción

En este capítulo, presentaremos los resultados de las experiencias realizadas con muestras de $(TR)Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{(7+\delta)}$ para distintos valores de la concentración de Fe (x) y del contenido de O (δ). En la mayoría de ellas, usamos Y como TR y en algunas pocas, Eu. Realizamos las mediciones por Espectroscopía Mössbauer en el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer de la División Física del Sólido de la Comisión Nacional de Energía Atómica y la preparación y caracterización de las muestras se realizó en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche.

3-1. Descripción del material

La estructura cristalina de los óxidos cerámicos de la familia de los Y-Ba-Cu ha sido establecida por rayos X y por difracción de neutrones. Las mues-

tras de $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$ con δ próximo a cero cristalizan en una estructura ortorrómbica con parámetros de red $a=3.8158\text{Å}$, $b=3.8822\text{Å}$ y $c=11.6737\text{Å}$. Se la puede describir como una celda triple de perovskita con vacancias de oxígenos.

La figura 3-1 muestra esta estructura. Si nos movemos a lo largo del eje c , encontramos una secuencia de planos: Cu(1)-O, Ba-O, Cu(2)-O, Y, Cu(2)-O, Ba-O en cada celda unitaria. Las vacancias de O están ordenadas en el plano Cu(1)-O, los sitios O(5) (a lo largo del eje a) están vacantes y los sitios O(1) (a lo largo del eje b) están ocupados formando las cadenas Cu(1)-O(1)-Cu(1) que son paralelas al eje b . En el plano Y los sitios del oxígeno están vacíos. La celda contiene dos planos CuO_2 por cada cadena CuO_3 ; la coordinación del Cu(1) es casi planar cuadrada con dos O(4) y dos O(1) como vecinos próximos y la coordinación del sitio Cu(2) es piramidal cuadrada con dos O(2) y dos O(3) en la base y un O(4) apical. Al variar el contenido de O, se produce una transición estructural a una fase tetragonal para valores próximos a $\delta=0.5$. La nueva estructura se muestra en la Fig.3-2. Se van desordenando los O(1) y los sitios $(1/2,0,0)$ y $(0,1/2,0)$ pasan a ser equivalentes quedando igualmente ocupados. Las cadenas unidimensionales pasan a ser capas de dos dimensiones, el entorno alrededor del Cu(1) se hace casi cuadrado (la ocupación del sitio $(1/2,0,0)$ es del 25%). En ambas fases

el entorno alrededor del Cu(2) permanece idéntico.(1)

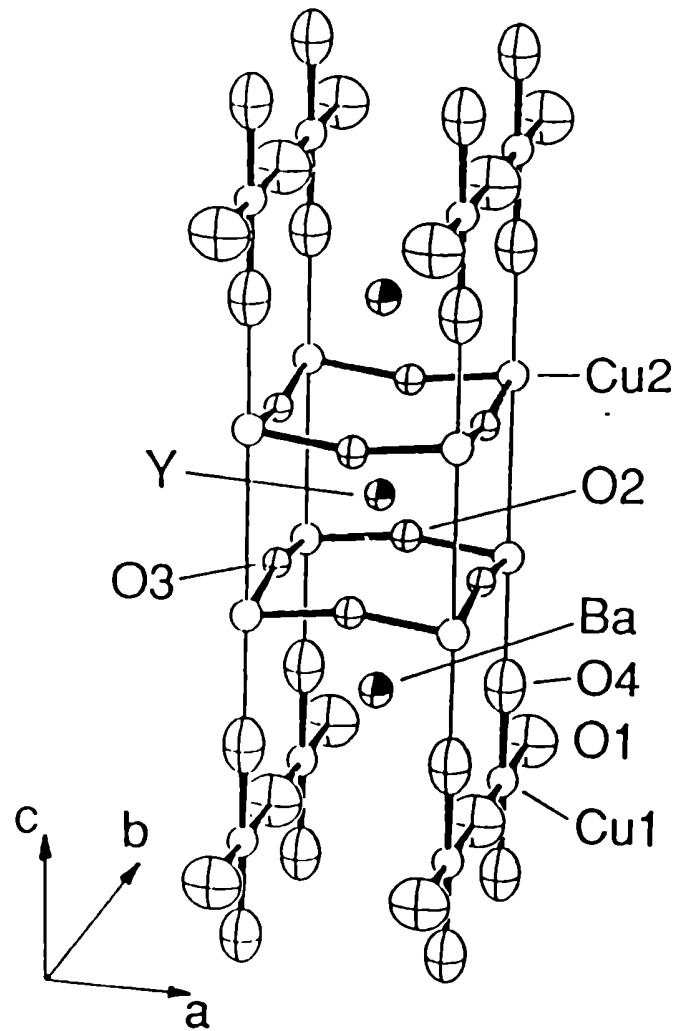


Fig.3-1 Fase ortorrómbica(Pmmm) del $YBa_2Cu_3O_{(7+\delta)}$.

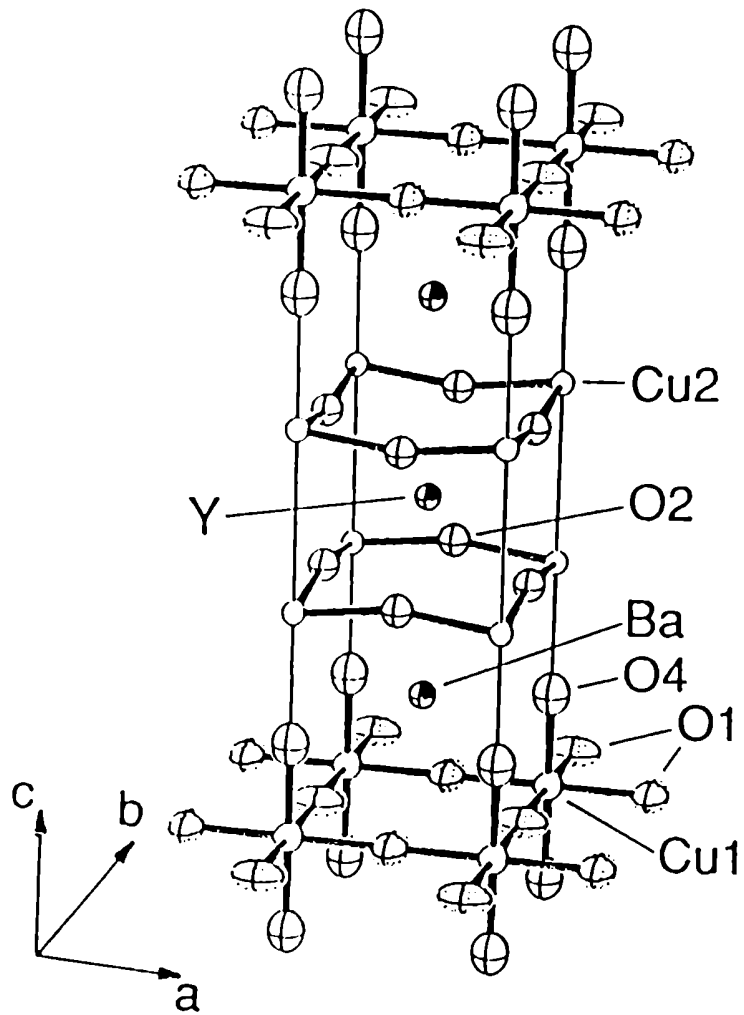


Fig.3-2 Fase tetragonal($P4/mmm$) del $YBa_2Cu_3O_{(7-\delta)}$.

La temperatura de la transición al estado superconductor, T_c , varía con el contenido de O, siendo mayor al tener la estructura más oxígenos. Esta

variación es continua pero muy brusca pues T_c pasa de un valor cercano a 90K para δ cercano a 7, a uno próximo a 30K para δ cercano a 6.4. También la resistividad y el efecto Meissner siguen estas tendencias ya que para los mismos valores en la estequiometría del O el material pasa de tener un comportamiento metálico a uno semiconductor y de un efecto Meissner importante a la desaparición de la superconductividad. Los valores de δ indicados, para los cuales se producen las mencionadas transiciones, son aproximados ya que es difícil conocer el contenido exacto de oxígeno en estas muestras.

Una característica importante de estos materiales es que a causa de la gran movilidad que tienen los oxígenos en ella, el ordenamiento de las vacancias de O depende de los tratamientos térmicos empleados; por lo tanto, la sola mención del contenido de O no es suficiente para especificar totalmente al material, ya que el tipo de ordenamiento de vacancias influye en las propiedades físicas del mismo.

El dopaje con un ion metálico 3d provoca la sustitución del Cu por este ion sustituyente. La introducción del ion Fe nos permitirá estudiar los entornos de los sitios de los Cu por Espectrometría Mössbauer.

3-2. Preparación de las muestras a usar

Las muestras usadas en esta Tesis fueron preparadas en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche, en el marco de un proyecto de colaboración para estudiar las propiedades superconductoras y magnéticas. Se preparó una serie de muestras de $YBa_2(Cu_{(1-x)}Fe_x)_3O_{7+\delta}$ con distintas concentraciones de Fe y bajo atmósfera de O_2 gaseoso para así lograr saturación en los sitios de O. Los detalles de esta preparación están explicados en las referencias 2 y 3. Las concentraciones de Fe varían entre 0.001 y 0.10. Estas muestras forman la que llamaremos Serie I.

De la serie anterior se eligieron muestras a dos concentraciones de Fe, para someterlas a un proceso de desoxigenación. Se eligió una concentración baja, $x=0.001$, y una intermedia, $x=0.05$. Para desoxigenarlas, las calentamos en atmósfera de Ar. Estas nuevas muestras forman la serie II y los detalles de su preparación están explicados en la ref.4.

La serie III fue preparada en forma análoga a la serie I, pero usando Eu_2O_3 en lugar de Y_2O_3 para así cambiar al cation Y por el Eu. En estas muestras la concentración de Fe sustituyente es baja, $x=0.005$ y $x=0.007$.

3-3. Caracterización de las muestras usadas.

La caracterización de las muestras fue realizada por el Laboratorio de Resonancias Magnéticas y publicada en las referencias (2-4). Reproducimos aquí algunos de esos resultados, por ser importantes para el desarrollo de nuestro trabajo. Los resultados de rayos X muestran que las muestras preparadas tienen alguna de las estructuras descritas en el párrafo 3-1. En general, son de fase única, salvo algunos casos en donde aparecen en una pequeña proporción las fases espúreas de estos sistemas. Estas fases son Y_2BaCuO_5 y $BaCuO_2$ y están presentes para valores altos de x . Hemos verificado que el ion Fe entró en la estructura de los óxidos superconductores y no en estas fases. Para ello hemos preparado estas fases con un bajo dopaje de Fe ($x=0.007$) para no perturbarlas y hemos presentado los detalles de los estudios realizados en la ref.3.

La fig.3-3 muestra la variación de los parámetros de red, a y b , al variar la concentración de Fe para la serie I. El valor del parámetro c crece (2) y por lo tanto el volumen de la celda también lo hace en forma monótona con la concentración, indicando la incorporación de los iones Fe a la red. En la región en que $0.001 < x < 0.01$ la estructura es siempre ortorrómbica y cuando $x > 0.03$, es siempre tetragonal. En la región intermedia, $0.01 < x < 0.03$, se presentan ambas. Vemos que el agregado de Fe reduce la distorsión ortorrómbica de la red hasta estabilizar la estructura tetragonal.

El volúmen de la celda se va incrementando lentamente hasta el punto de la estabilización.

Queremos hacer notar que la transición estructural recién explicada es distinta a la producida al variar el contenido de O; en este caso es debida a la introducción de Fe y sus efectos son muy diferentes, como veremos más adelante. En el otro caso, el incremento del contenido de O lleva a la estructura ortorrómbica superconductora. Por otro lado, los parámetros de red de ambas difieren levemente.

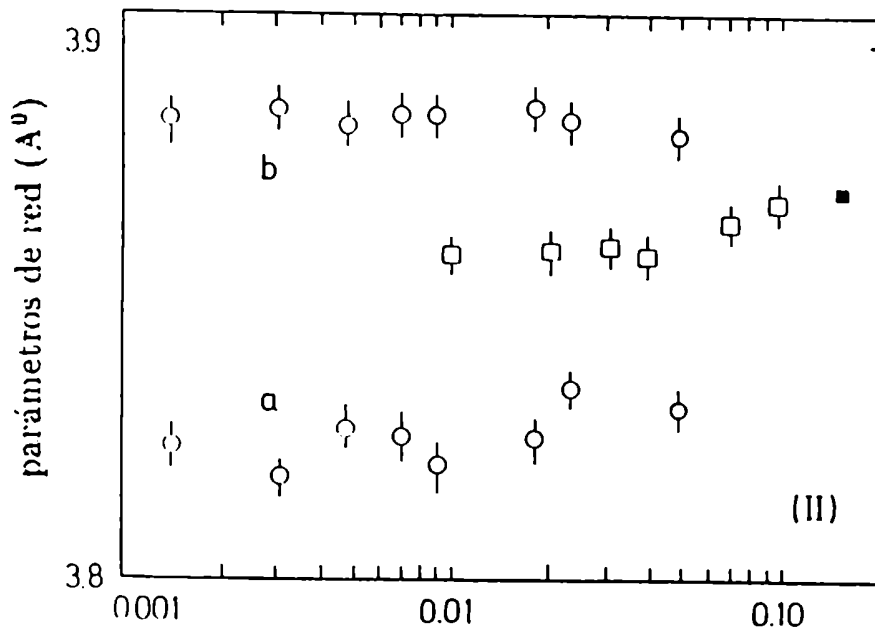


Fig.3-3-Parámetros de red para la serie I vs.concentración de Fe. Los círculos corresponden a la estructura ortorrómbica y los cuadrados a la tetragonal.(2,3)

En la fig.3-4 mostramos los resultados del estudio cuidadoso de la variación de las temperaturas características de la transición superconductora con x

usando resistividad eléctrica y susceptibilidad magnética para las muestras de la serie I. Estas temperaturas son las que marcan el comienzo de la transición resistiva, de la transición magnética, de la reducción del 50% de la resistividad y del 6% del efecto Meissner. En la zona con $x < 0.003$, el agregado de Fe no modifica el comienzo de la transición superconductoras como tampoco el ancho de la misma, Para agregados de Fe mayores comienza a disminuir la temperatura del comienzo de la transición y a aumentar el ancho de la misma y a partir de $x=0.03$ el ancho aumenta más rápidamente de lo que disminuye la temperatura mencionada.

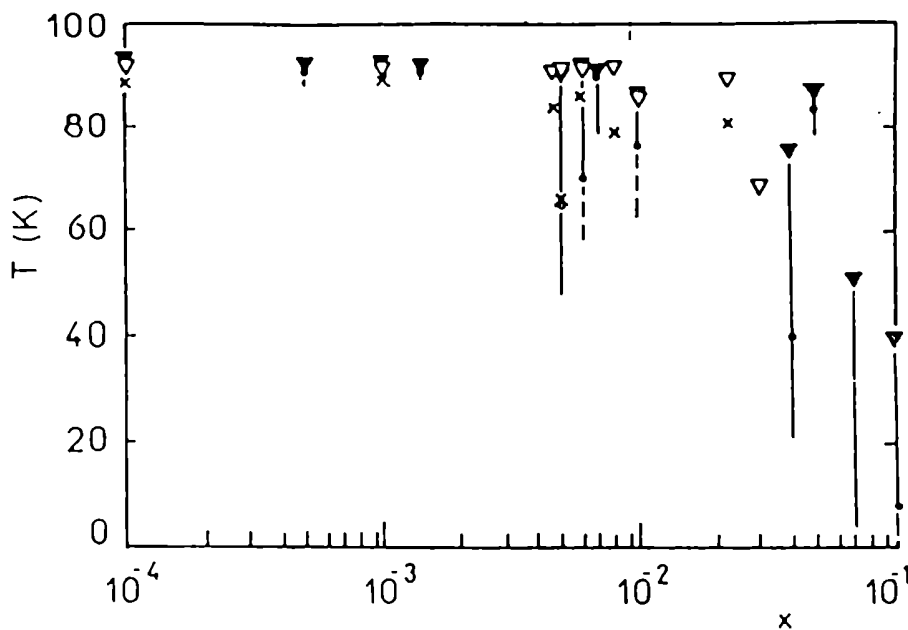


Fig.3-4 Temperaturas características de la transición superconductoras vs. concentración de Fe. (∇)comienzo de la transición resistiva; (\triangleright)comienzo de la transición magnética; (\bullet) 50% de resistividad; (\times)6% de efecto Meissner.

Para la serie II, los resultados de difracción de rayos x indican una estructura tetragonal con parámetros de red mostrados en la Tabla 3-1. Esta estructura tetragonal es la característica de estos óxidos cuando el contenido de O es bajo. Las temperaturas características de la transición superconductora disminuyeron a menos de 4K, límite inferior para nuestra temperatura de medición. Las curvas de resistencia muestran un comportamiento semiconductor para ambas muestras.

TABLE 3-1

Parámetros de red para la serie II.

x	0.001	0.05
a=b(A)	3.86(1)	3.86(1)

Las muestras de la serie III presentan características análogas a las de la serie I para las mismas concentraciones. Las muestras son ortorrómbicas y los parámetros de red tienen valores similares a los mencionados para esta serie. La transición superconductora es muy angosta con una temperatura crítica de $T_c=89K$ en ambas muestras.

3-4. Espectros Mössbauer obtenidos y ajustados

Los absorbentes analizados por la Espectroscopía Mössbauer fueron preparados siguiendo los procedimientos y tomando los recaudos explicados en el Cap.2. Las muestras ya caracterizadas según vimos en los puntos anteriores fueron molidas para colocarlas en los portamuestras apropiados para las experiencias Mössbauer. Para calcular la cantidad de muestra, hicimos uso de las fórmulas expresadas al final del párrafo 2-4. Ejemplificaremos uno de estos cálculos para una muestra con Y y con dopaje de Fe, $x=0.003$.

	ue	M	f_i	ue. f_i
Y	26	1 x 88.9 = 88.9	0.133	3.458
Ba	75	2 x 137.33 = 274.66	0.412	30.900
Cu	82	3 x 0.997 x 63.546 = 190.07	0.285	23.370
Fe	64	3 x 0.003 x 55.847 = 0.50	0.001	10.064
O	2.2	7 x 15.999 = 111.99	0.168	0.369
		666.12		58.161

por lo tanto el espesor es $2/58.161 = 0.034 \text{ g/cm}^2$

En la columna encabezada con ue mostramos los coeficientes de absorción de masa a la energía de 14.4 kev. en cm^2/g ; en la siguiente, la masa atómica; en la penúltima, la fracción del correspondiente elemento en el absorbente y finalmente el producto de la columna anterior por la primera. Como la mayoría de los elementos de la fórmula son livianos, no esperamos una componente de fondo muy alta así que el doble de la inversa de la suma de los

valores de la última columna nos da la cantidad buscada.

Los portamuestras que preparamos tienen una superficie algo mayor de 1 cm^2 , así es que la cantidad de muestra que usamos es de 40 mg. En el cálculo anterior vemos que para los contenidos de Fe que usamos este último valor no cambia.

Hemos preparado portamuestras de lucite de forma de cilindro hueco, de 3 a 4mm de profundidad con una tapa de aproximadamente 1.5mm. de espesor. Una vez llenos con el material absorbente, ya mezclado con NB para evitar orientaciones preferenciales de los microcristales, los colocamos en el espectrómetro que hemos descrito en el capítulo anterior. Realizamos las mediciones con la fuente radioactiva siempre a temperatura ambiente mientras que variamos la de los absorbentes entre la ambiente y la de nitrógeno líquido según los casos.

Dopamos nuestras muestras, en general, con Fe natural. El isótopo Mössbauer, ^{57}Fe , tiene una abundancia natural del 2.14%. Como la mayoría de las muestras tienen poco contenido de Fe, la cantidad del isótopo Mössbauer puede llegar a ser muy baja. La señal Mössbauer es en estos casos muy débil y ocasiona las dificultades que explicamos a continuación.

La calidad de un espectro está determinada por la relación entre la señal Mössbauer y la dispersión de la línea de base, a la que llamaremos ruido. Si $N(v)$ representa el número de cuentas en la velocidad v y $R(v)$ es el conteo

por unidad de tiempo para esa misma velocidad entonces podemos escribir la mencionada relación como

$$(N_{\infty} - N_0)/N_{\infty}^{1/2} = [(R_{\infty} - R_0)/R_{\infty}](R_{\infty}t)^{1/2}. \quad (1)$$

En la expresión anterior con los subíndices ∞ y 0 nos referimos a valores fuera de la resonancia y en ella respectivamente y t es el tiempo de duración del experimento. Vemos que cuando el efecto es muy bajo, del orden del 0.2% en el mejor de los casos para estas muestras, es necesario aumentar la duración del experimento para tener un valor razonable de la relación señal-ruido. Un valor límite inferior es 10. El valor del tiempo t depende de condiciones experimentales tales como la intensidad de la fuente, la geometría del experimento y la calidad del absorbente; en nuestro caso, obviamente este tiempo debe ser largo. Hay que agregar los inconvenientes que se producen cuando realizamos mediciones a bajas temperaturas ya que por un lado es difícil mantener estable la temperatura en el absorbente durante períodos largos y por otro lado resulta oneroso el uso del líquido criogénico.

Nosotros buscamos un compromiso con todos los factores mencionados, lo que nos lleva a tener que medir hasta una semana con contajes de hasta 20×10^6 cuentas/canal para concentraciones muy bajas del dopante y con una relación señal-ruido del orden de 4. Para evitar estos problemas debe usarse en la preparación Fe enriquecido con ^{57}Fe ; preparamos unas pocas

muestras con Fe enriquecido equivalentes a las de la serie I y con ellas medimos espectros durante 2 ó 3 días, mejorando notablemente la calidad de los mismos.

3-4-1. Resultados de la serie I

En este punto, presentamos los espectros obtenidos de las muestras de la Serie I con sus ajustes. En las fig.3-5 a 3-11, mostramos algunos espectros característicos; vemos los puntos experimentales y los provenientes del espectro teórico que mejor los ajusta. En la parte superior indicamos la ubicación de los singuletes,dobletes y/o sextetos,según estén presentes. Para efectuar los ajustes utilizamos el procedimiento iterativo explicado en el párrafo 2-5, tratando de obtener coherencia en los resultados de las distintas muestras. Alguno de los espectros que obtuvimos pueden tener más de un ajuste con un buen χ^2 y así encontrar otros valores de dobletes y/o singuletes, pero estas descripciones pueden no tener sentido físico. Tratamos de ajustar los espectros de toda la serie con parámetros similares y mostramos los que obtuvimos en la tabla 3-2.

TABLA 3-2

Parámetros Mössbauer del Grupo 1 a RT

x %	QS1 mm/s	IS1 mm/s	G1 mm/s	QS2 mm/s	IS2 mm/s	G2 mm/s	QS3 mm/s	IS3 mm/s	G3 mm/s
.1	0.55	+0.03	0.49		-0.29	0.26			
.18	0.57	-0.02	0.33		-0.25	0.27			
.3	0.49	0.03	0.27		-0.37	0.28			
.47	0.56	0.05	0.29		1.20	-0.05			0.68
.7	0.53	0.08	0.25				0.8	0.01	0.39
.8	0.45	-0.01	0.32	1.38	-0.15	0.70	0.75	0.04	0.23
1	0.62	-0.02	0.34	1.45	0.00	0.25	0.69	0.12	0.25
2.28	0.52	-0.02	0.35	1.81	-0.05	0.30	1.15	-0.04	0.28
4	0.54	0.03	0.49	1.98	-0.09	0.34	1.18	-0.11	0.44
5	0.44	0.02	0.31	1.99	-0.07	0.25	1.18	-0.11	0.25
7.5	0.44	0.09	0.32	2.00	-0.07	0.26	1.05	-0.10	0.81
10	0.43	-0.01	0.5	1.87	-0.08	0.32	1.06	-0.09	0.42

Los IS están referidos al del Fe metálico a RT. Los errores promedios en el QS y en el IS son 0.06 y 0.06 mm/s respectivamente.

Vemos que a pesar de que las formas de los espectros varía según sea la cantidad de Fe sustituido, podemos describir a toda la serie con 3 dobletes (D1, D2 y D3) que se repiten en casi todas las muestras. Las muestras con muy bajo contenido de Fe contienen, además, un singulete no identificable, que suponemos proveniente de una impureza. En las muestras con $x=0.7, 0.8$ y 1% vemos valores diferentes en los QS de los dobletes D2 y D3. Estas muestras sufrieron algunos percances en el momento de su preparación lo que puede explicar esta diferencia que observamos a nivel microscópico. La muestra con un dopaje de 7.5% de Fe presenta además un sexteto correspondiente a un $H=150$ Oe que puede deberse a una impureza magnética.

Podemos decir que en esta serie hemos identificado tres dobletes con los siguientes parámetros:

	D1	D2	D3
QS(mm/s)	0.55(6)	1.91(6)	1.10(6)
IS(mm/s)	0.03(3)	-0.07(2)	-0.09(6)

Recordemos que estos dobletes se deben a iones de Fe disueltos en $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$, ya que el ion Fe disuelto en las otras fases presentes con este óxido cerámico provoca señales con parámetros diferentes (3).

Los parámetros que encontramos son coincidentes con los de otros autores (5-7), aunque hay una variedad en las interpretaciones. Las muestras usadas por los otros autores y por nosotros no son iguales puesto que los distintos modos de preparación llevan, principalmente, a contenidos de O diferentes y no bien determinados.

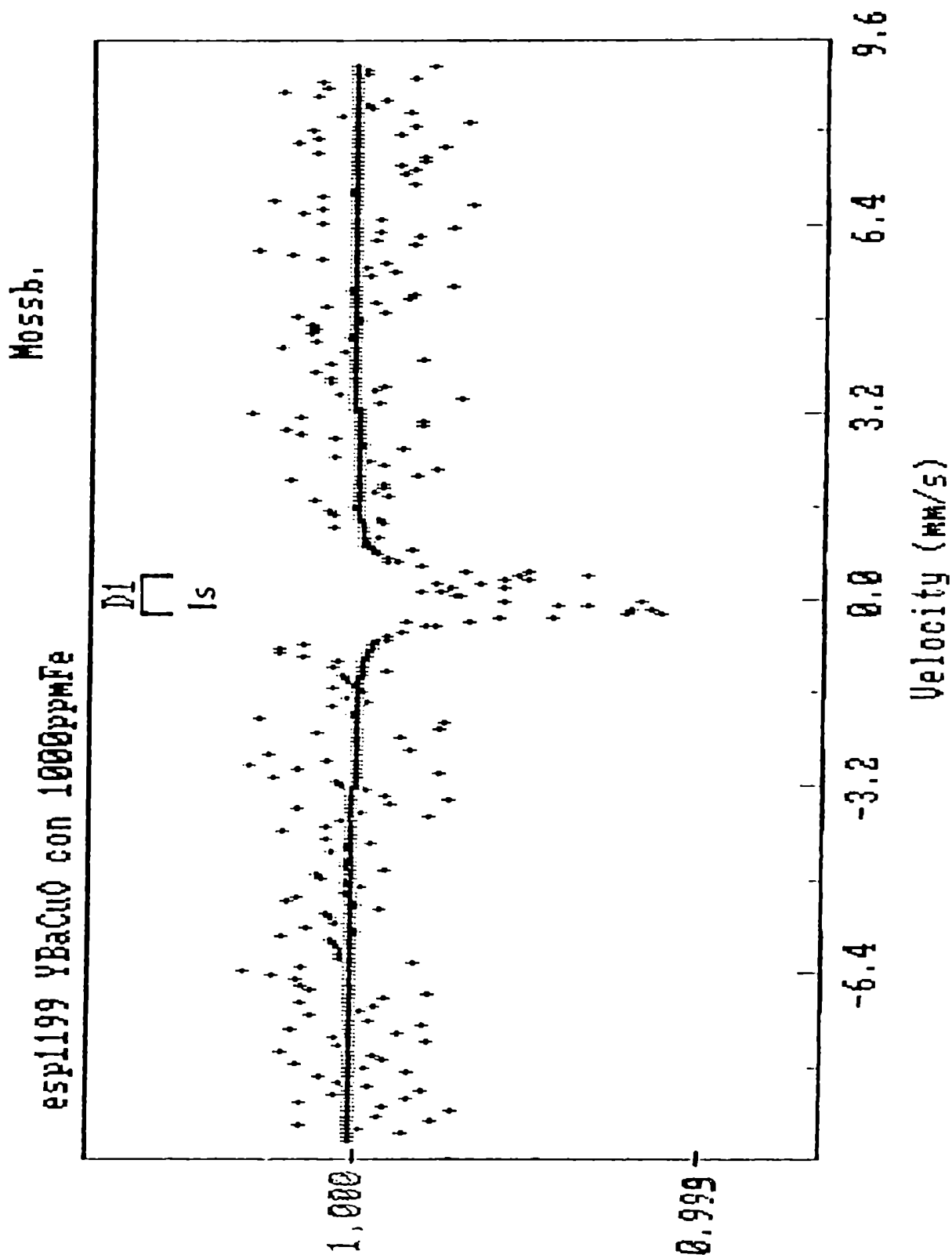


Fig. 3-5 Espectro de la muestra de la Serie I para $x=0.001$ a RT.

Mossb.

esp1140 YBaCuO con 0.18% Fe.

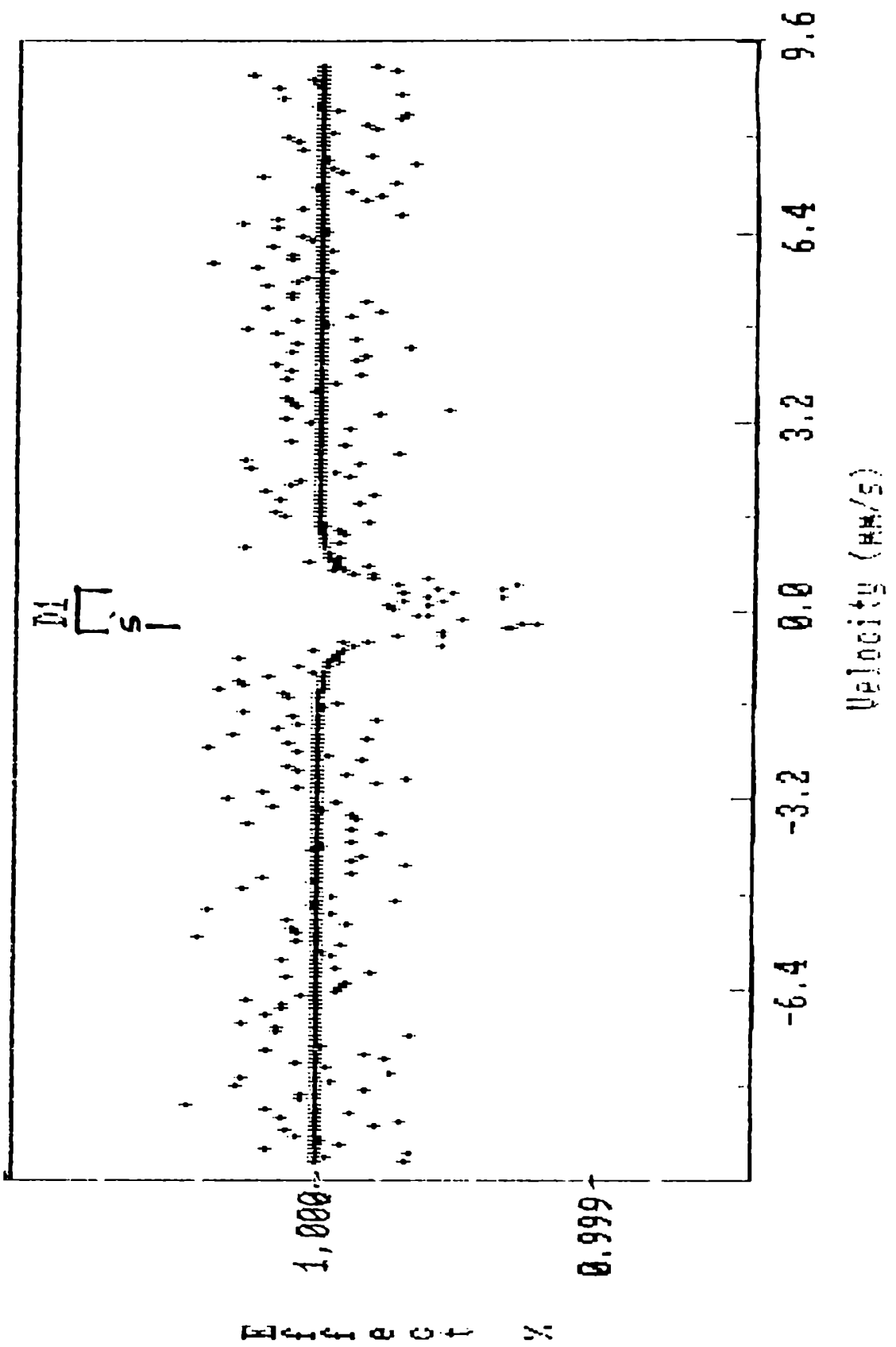


Fig. 3-6 Espectro de la muestra de la Serie I para $x=0.0018$ a RT.

Mossb.

esp 1134 YBaCuO con 0.7% Fe

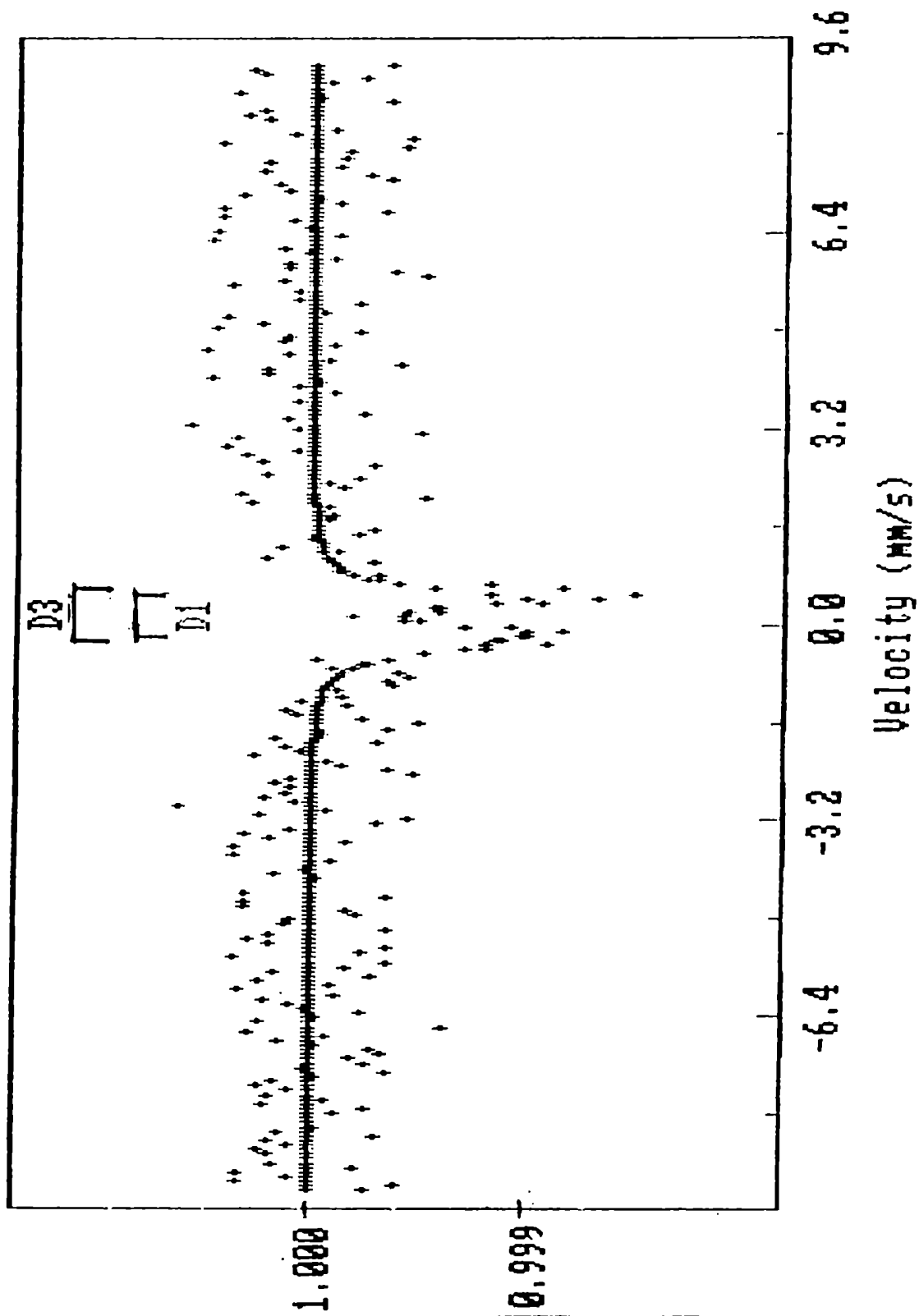


Fig. 3-7 Espectro de la muestra de la Serie I para $x=0.007$ a RT.

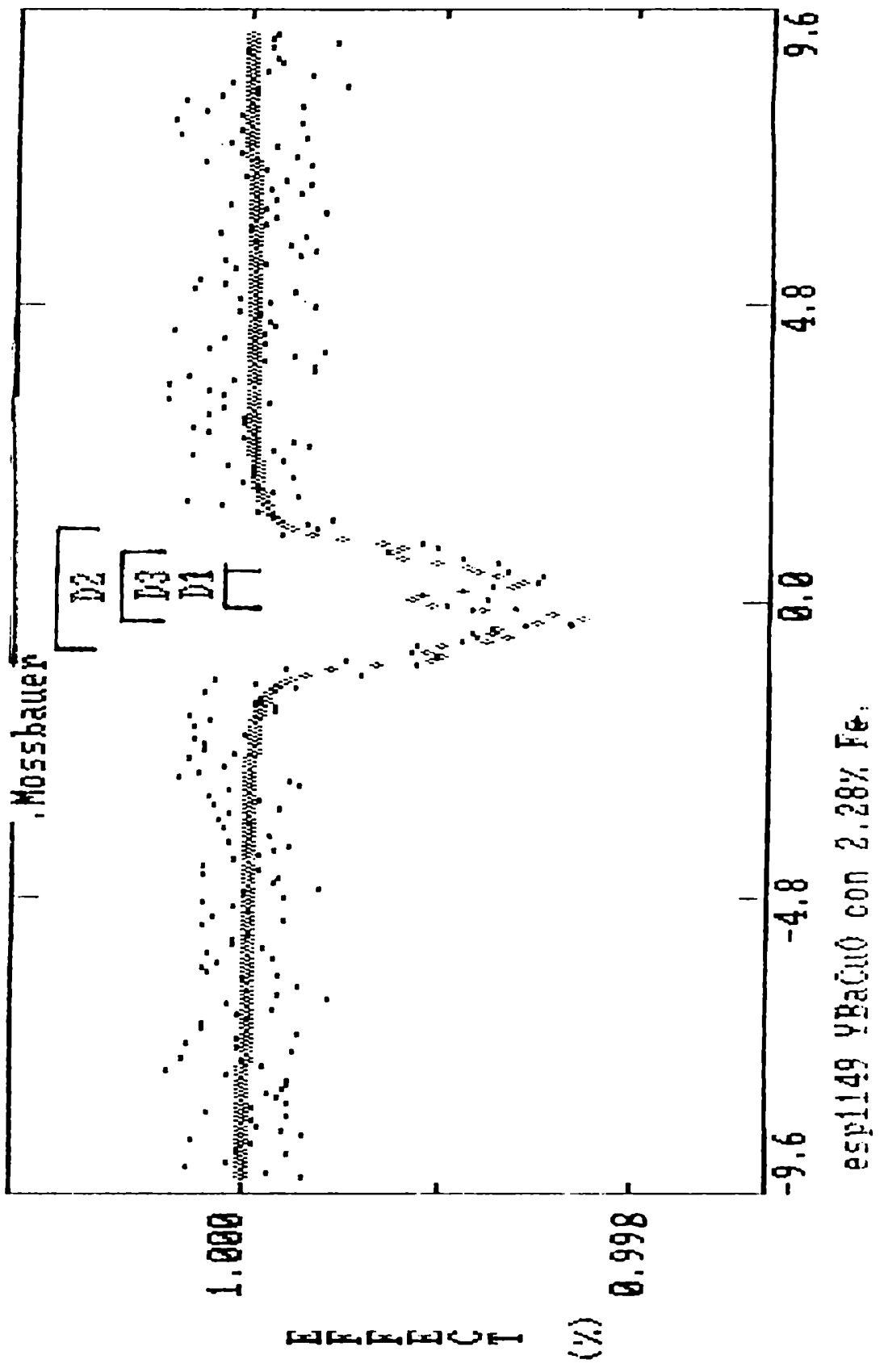


Fig. 3-8 Espectro de la muestra de la Serie I para $x=0.028$ a RT.

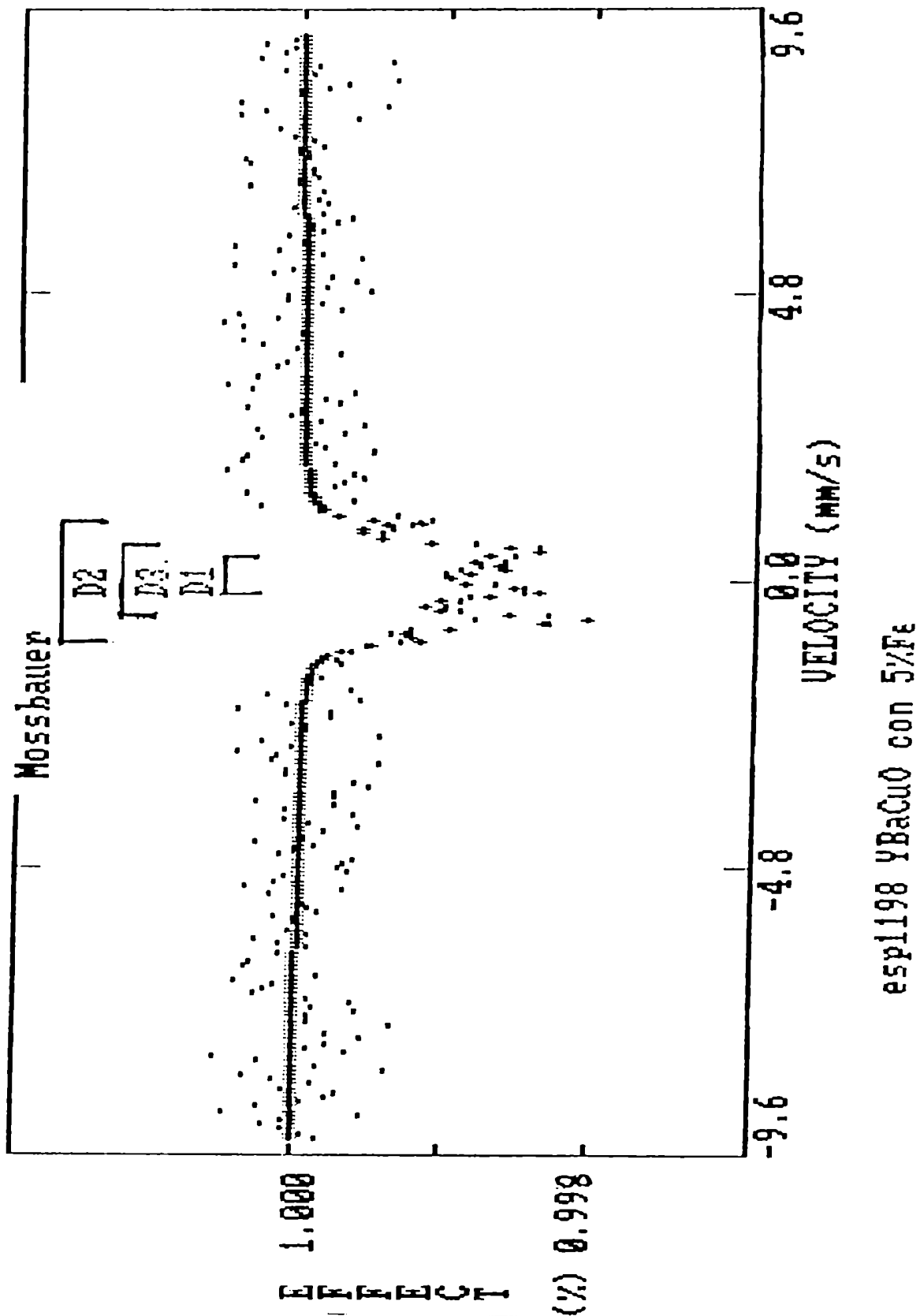


Fig. 3-9 Espectro de la muestra de la Serie I para $x=0.05$ a RT.

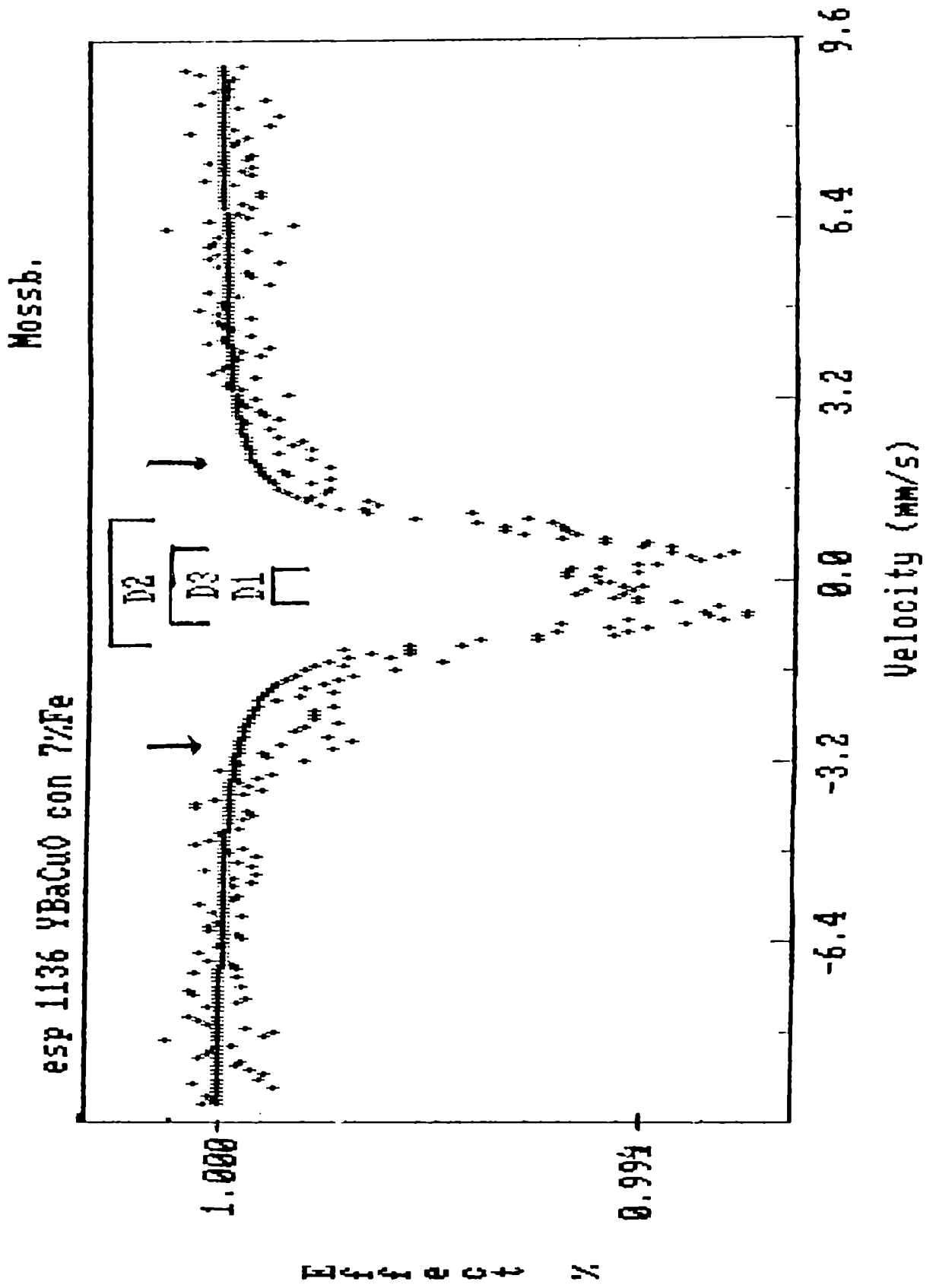


Fig. 3 10 Espectro de la muestra de la Serie I para $x=0.07$ a RT.

Mossb.

esp 1153 YBaCuO con 10%Fe

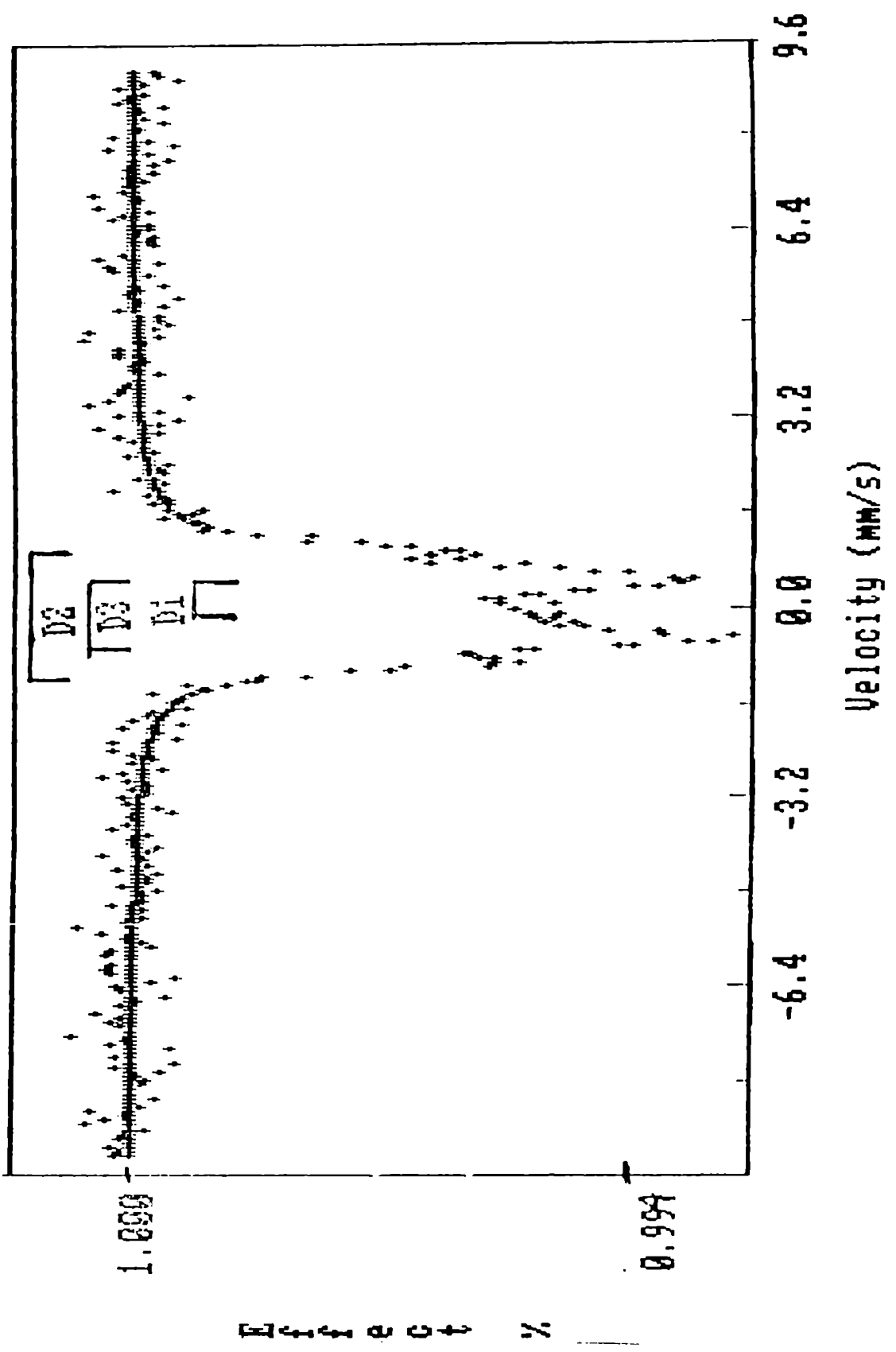


Fig. 3-11 Espectro de la muestra de la Serie I para $x=0.10$ a RT.

En la fig.3-12 mostramos el peso relativo de los dobletes para toda la serie, calculado por el área de cada subespectro. Se ve que el doblete D1 es dominante a bajas concentraciones, disminuye su participación a un 50% para concentraciones intermedias y tiende a desaparecer a las altas concentraciones donde el D3 se hace importante. El doblete D2 tiene siempre baja intensidad.

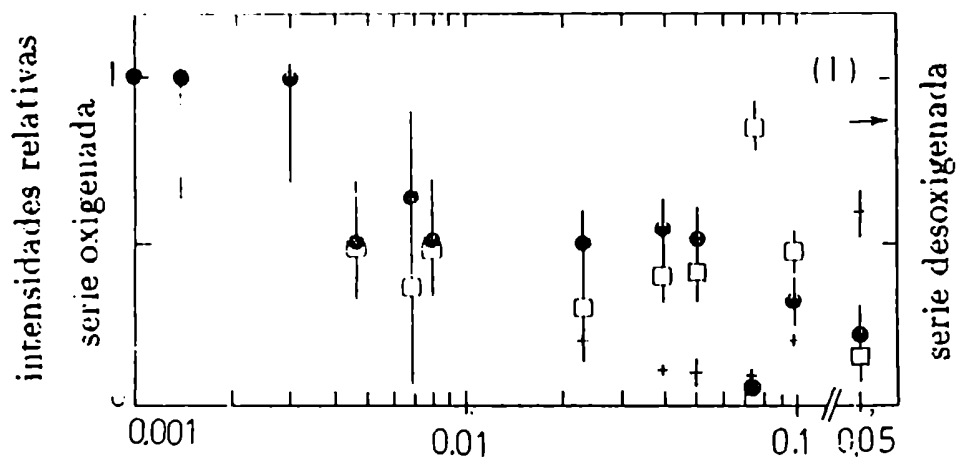


Fig.3-12
Intensidades relativas de los dobletes Mössbauer vs. concentración de Fe. La parte derecha se refiere al punto 3-4-3.

3-4-2. Estudios a baja temperatura de la serie I

Medimos algunas de las muestras anteriores las medimos a NLT. Esta temperatura es escasamente inferior a las características de la transición superconductoramente solamente en las muestras con muy poco dopaje de Fe, las otras permanecen en el estado normal a la mencionada temperatura. Para el ajuste tomamos valores próximos a los dobletes de los espectros a RT y los dejamos variar, buscando además coherencia en las muestras de la serie. Los valores de los parámetros que obtuvimos los mostramos en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3

Parámetros Mössbauer de muestras del Grupo 1 a NLT.

x %	QS1 mm/s	IS1 mm/s	G1 mm/s	QS2 mm/s	IS2 mm/s	G2 mm/s	QS3 mm/s	IS3 mm/s	G3 mm/s
.18	0.67	0.15	0.25						
.7	0.64	0.18	0.25				0.89	0.09	0.40
7	0.63	0.20	0.26	1.97	0.07	0.43	0.98	0.00	0.40

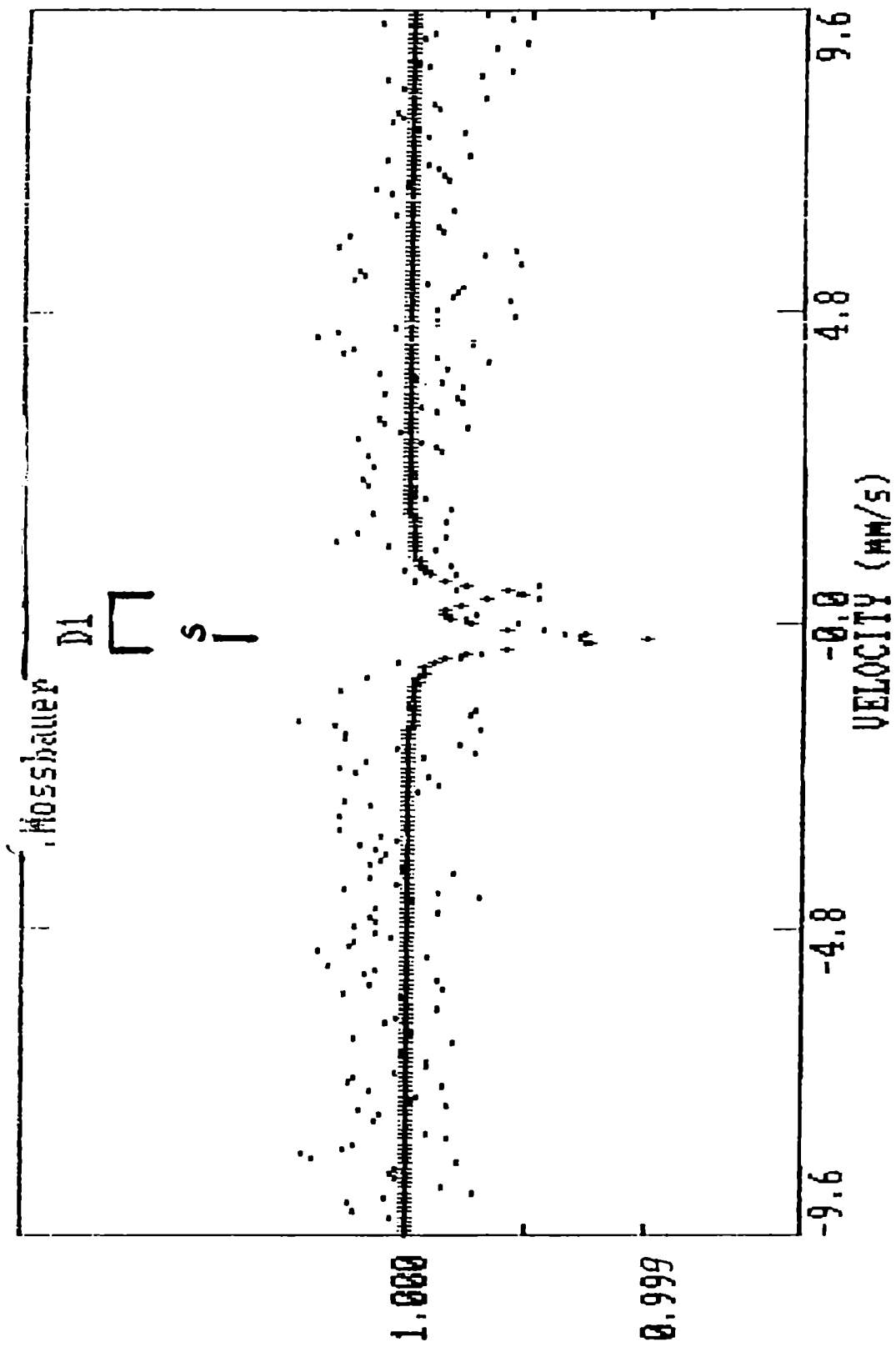
Los IS están referidos al del Fe metálico a RT. Los errores en QS,IS son (0.06) y (0.08) mm/s respectivamente.

3-4-3 Resultados de la serie II

Para estudiar el efecto del contenido de O, medimos las muestras desoxigenadas de la serie II. La muestra con muy poco dopaje de Fe es representativa de la muestra sin dopar ($x=0.001$) y elegimos la otra con una concentración

que modifica las propiedades superconductoras ($x=0.05$). En el caso de la muestra con $x=0.001$ el espectro Mössbauer detecta la presencia de solamente el doblete D1 (Ver Fig.3-13).

En el caso de la muestra de $x=0.05$, el espectro Mössbauer que obtuvimos presenta los tres dobletes, D1, D2 y D3, pero con una relación de intensidades distinta a la correspondiente a la muestra oxigenada (Ver Fig. 3-14 (b)). Si calculamos el peso relativo de sus áreas, vemos que el D1 representa el 21% del área total, el D2 el 61% y el D3 el 18%. El doblete D2 ha pasado de representar el 15% de la intensidad total en el caso de la muestra de $x=0.05$ oxigenada al valor de 61%. Podemos ver esta variación en la Fig. 3-14, partes a y b, donde mostramos el cambio que se produce en la forma del espectro al variar el contenido de O.



esp1201 YBaCuOdes con 1000ppm Fe.

Fig. 3-13 Espectro de la muestra de la Serie II con $x=0.001$ a RT.

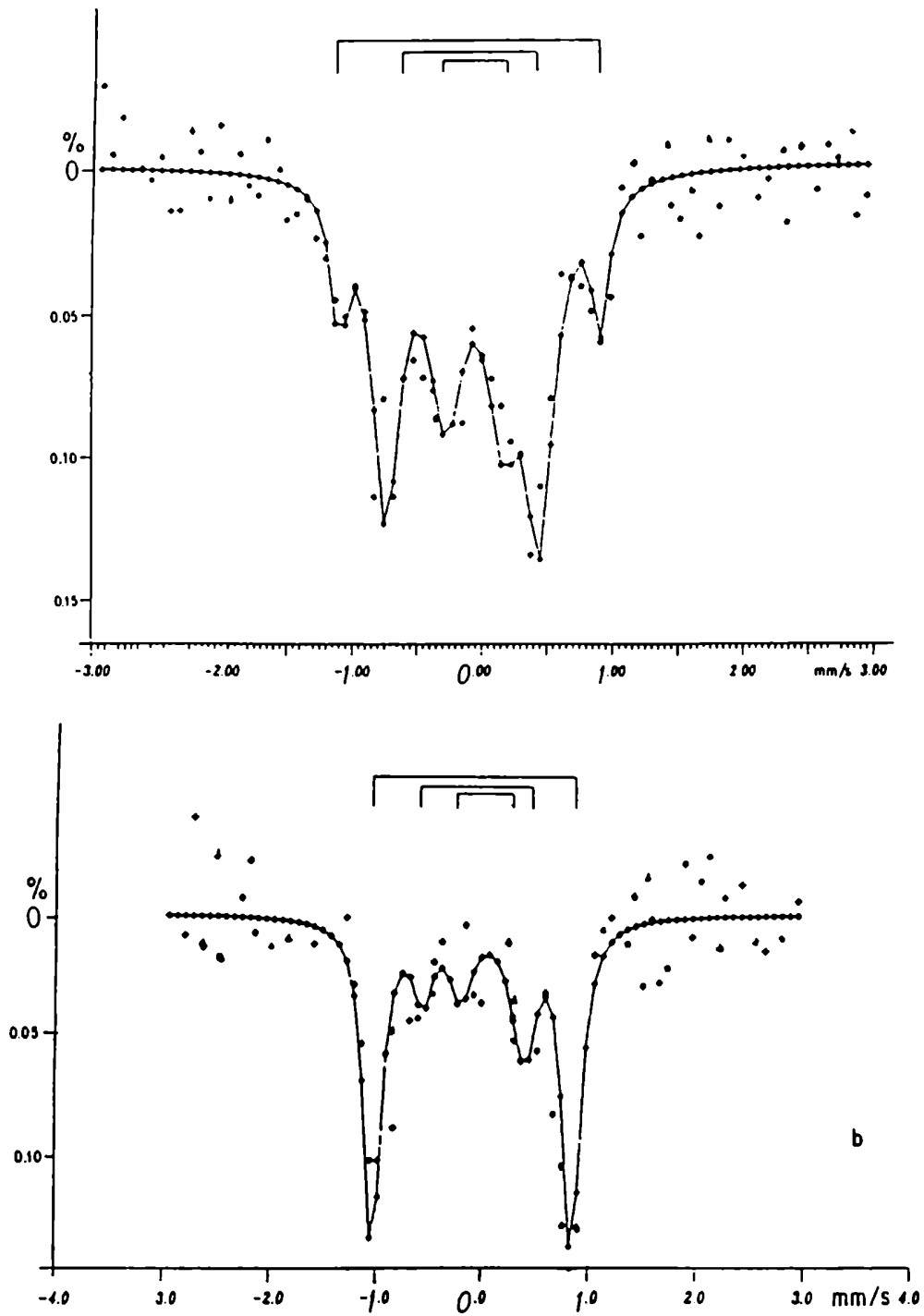


Fig. 3-14 Espectros de la muestra con $x=0.05$ oxigenada (a) y desoxigenada (b) a RT.

Este resultado es coincidente con el obtenido en la ref.5 para una muestra preparada en la fase tetragonal de alta temperatura y que es deficiente en O. El doblete D2 parece ser característico de esta estructura, en el Cap.4 volveremos sobre este punto.

3-4-4 Estudios a baja temperatura de la serie II

También medimos las muestras anteriores a NLT. Nuestra intención al bajar la temperatura, es estudiar alguna posible propiedad antiferromagnética en estos óxidos cuando la estructura es deficiente en O ($\delta = -1$). Los espectros resultantes no muestran ningún esbozo de espectro magnético, y en la zona paramagnética, los dobletes variaron sus parámetros en forma análoga a la variación de los de las muestras de la serie I al bajar la temperatura. En esta zona, efectuamos los ajustes usando dobletes análogos a los de la serie I, por las razones explicadas en el párrafo 3-4-1.

3-4-5 Resultados de la serie III

Medimos las muestras correspondientes a la serie III solo a RT. Ajustamos los espectros resultantes con un doblete, el D1. En la fig. 3-15 mostramos un espectro característico y vemos que es semejante al correspondiente de la serie I para la misma concentración. Para la otra muestra sucede lo mismo.

Mossb.

esp1220 EuBaCuO con 0.7% Fe.

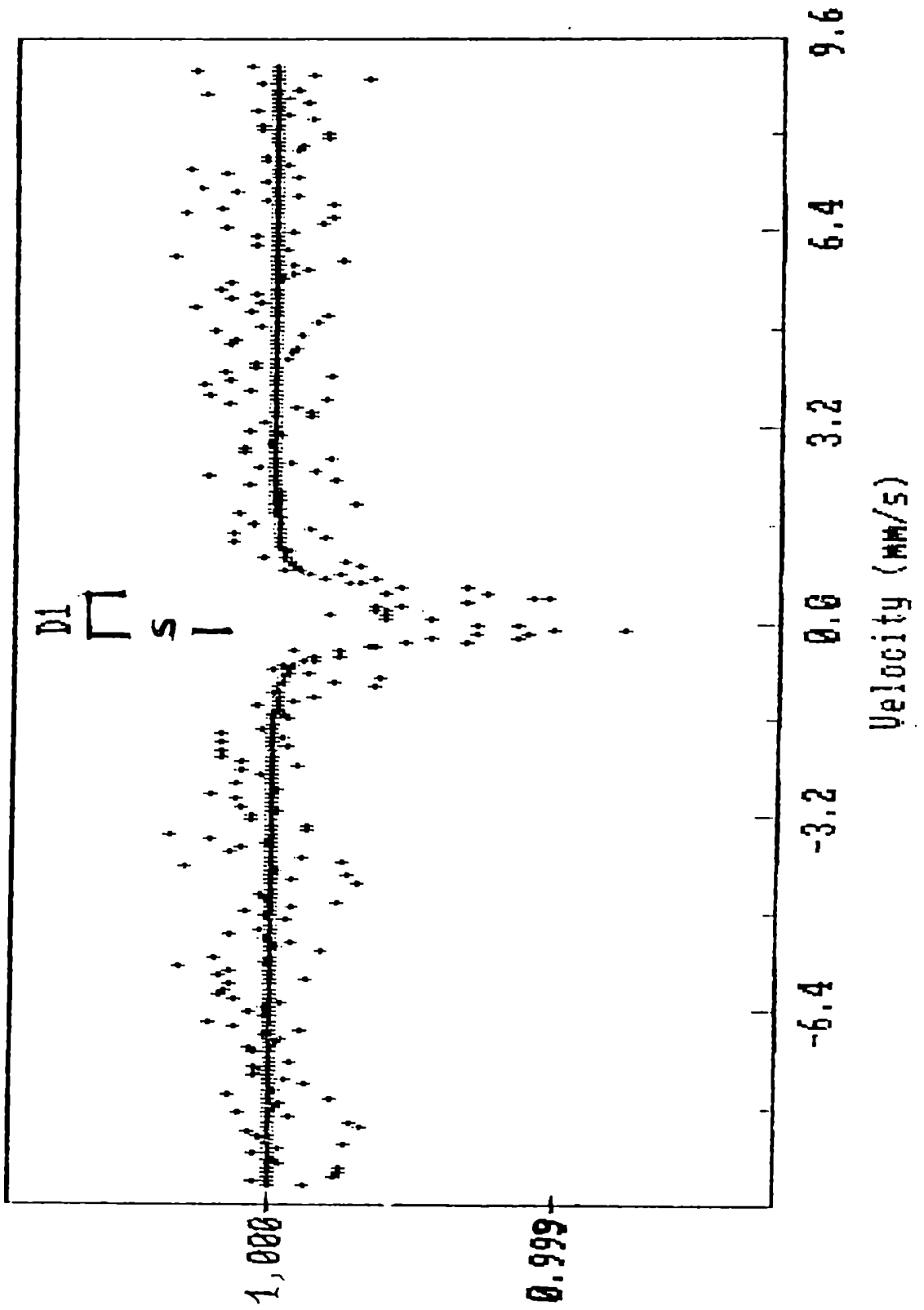


Fig. 3-15 Espectro de la Serie III para $x=0.007$ a RT.

Referencias

- [1] J.D.Jorgenson, M.A.Beno, D.G.Hines, L.Soderholm, K.J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.Schuller, C.V.Segre, K.Zhang y M.S.Kleefish. Phys.Rev. B36, (1987) 3608 y tambien Physica C. 153-155 (1988) 578.
- [2] M.T.Causa, S.M.Dutrus, C.Fainstein, H.R.Salva, L.B.Steren, M.Tovar y R.Zysler, J.Applied Phys. 63 (1988) 4164.
- [3] C.Saragovi-Badler, F.Labenski de Kanter, M.T.Causa, S.M.Dutrus, C.Fainstein, L.B.Steren, M.Tovar y R.Zysler, Solid. St. Comm. 66, 381, 1988.
- [4] C.Saragovi y F.Labenski. "Progress in High Temperature Superconductivity" 2 (1988), 373 ed. R.Nicolisky - World Scientific.
- [5] E.R.Bauminger, M.Kowitt, I.Felner, I.Nowik. Sol.St. Comm 65, 1988, 123.
- [6] C.Bluc, K.Elgaid, I.Zitkovsky, P.Bootchand, D.Mc Daniel, W.C.H.Joiner, J.Oostens, W.Huff. Phys. Rev. B37 (1988) 5905.
- [7] L.Bottyan, B.Molnar, D.L.Nagy. S.Szucs, J.Toth, J.Dengler, G.Ritter, J.Schober, Phys. Rev. B38 (1988) 11373.

Capítulo 4. Discusión

Introducción

En este capítulo discutiremos los resultados obtenidos en muestras de $(TR)Ba_2(Cu_{(1-x)}Fe_x)_3O_{(7+\delta)}$ para distintos valores de x y de δ , usando Y y Eu como TR., estudiadas por Espectroscopía Mössbauer, descritas en el capítulo anterior. Tanto los aspectos teóricos necesarios para su comprensión, como las facilidades experimentales que hemos utilizado para las experiencias fueron presentados en el Cap.1 y 2 respectivamente.

4-1. Comportamiento de la Serie I.

Hemos encontrado que todos los espectros de la serie I presentan hasta tres dobletes, D1, D2 y D3, y visto que cada doblete nos da información acerca de distintos entornos microscópicos alrededor del núcleo de Fe. Tenemos entonces que tratar de asignarlos a alguno de los entornos posibles. Veamos cuales son estas configuraciones.

El YBaCuO tiene dos sitios para el Cu, el Cu(1) y el Cu(2), que pueden ser sustituidos por los iones Fe. El entorno de oxígenos que rodea al sitio

Cu(2) o Fe(2) es estable no ocurriendo lo mismo con los que rodean al Cu(1) o al Fe(1). Alrededor de este sitio hay una gran movilidad de los oxígenos planares, dando lugar a la posibilidad de existencia de las 6 configuraciones que mostramos en la fig. 4-1.

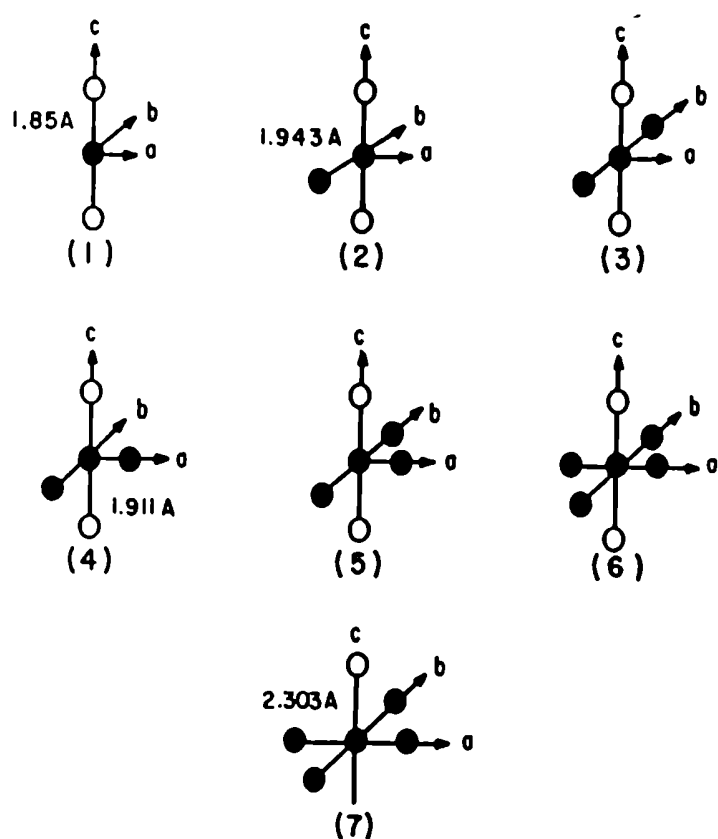


Fig.4-1 Configuraciones posibles alrededor de los sitios del Cu.

La primera es la más simple y corresponde al Fe en el sitio del Cu(1) con los 2 O(4) solamente; la segunda corresponde a la situación anterior con un

O agregado a alguno de los ejes basales, el eje a o el eje b. Al agregar otro O en el plano basal, tenemos la posibilidad de tener la configuración “planar”, o sea 2 O(4) y 2 O(1), o la cuarta configuración donde el O se coloca en el eje perpendicular al eje en donde está el tercer O quedando 2 O(4), 1 O(1) y 1 O(5). La quinta corresponde a una configuración cuasitetraédrica con 5 O, 2 O(4) con 3 O en el plano basal que se pueden ubicar como 2 O(4) y 1 O(5) o 1 O(4) y 2 O(5). La sexta posible es la octaédrica con 2 O(4), 2 O(4) y 2 O(5), sumando los 6 O. El sitio Cu(2) tiene sólo una configuración posible y es la que hemos llamado séptima.

Una vez mostrados los posibles entornos microscópicos para el Fe, nos interesa tener una estimación de los valores de los QS correspondientes a ellos. Hemos realizado cálculos de los V_{zz} correspondientes a cada una de las configuraciones, utilizando la aproximación de cargas puntuales vecinas.

Como ya hemos visto en el párrafo 1-3-1

$$QS = 1/2eQV_{zz}(1 + \eta^{2/3})^{1/2} \quad (1)$$

y

$$V_{zz}/e = q = (1 - R)q_{val} + (1 - \gamma)q_{red} \quad (2)$$

En la mencionada aproximación

$$V_{ij}^{red} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_m \frac{q_m(3x_{im}x_{jm} - \delta_{ij}r_{ijm}^2)}{r_{ijm}^5} \quad (3)$$

Usando los parámetros de red dados en la referencia (1) (distancias Cu(1)-O(4)=1.85Å, Cu(1)-O(4)=1.943Å, Cu(1)-O(5)=1.911Å, Cu(2)-O(4)=2.303Å y valores para $\gamma=-9.10$, $Q=0.082$ b con la carga del O de $-2e$, hemos obtenido los resultados que mostramos en la Tabla 4-1. Las columnas encabezadas con uzz, uxx y uyy son los valores correspondientes a los V_{zz}, V_{xx} y V_{yy} de la fórmula anterior expresados en V/Å. Recordar que el mayor valor de V_{ii} es el que se elige como V_{zz} .

Tabla 4-1.

Resultados de los cálculos por carga puntual.

conf.	u_{xx} V/Å	u_{yy} V/Å	u_{zz} V/Å	η V/Å	q_{red} mm/s	QS
1	92.25	92.25	-184.49	0	-184.49	1.57
2	132.06	12.62	-144.68	0.82	-160.07	1.36
3	171.87	-67.00	-104.87	0.22	171.88	1.47
4	48.37	54.47	-102.83	0.06	-102.83	0.87
5	88.18	-25.16	- 63.02	0.42	88.19	0.75
6	4.49	16.69	- 21.18	0.57	21.18	0.18
7	-63.85	-51.65	115.50	0.10	115.51	0.99

En este punto creemos necesario discutir el significado de los cálculos anteriores. La separación de V_{zz} en dos términos, uno proveniente de los electrones de valencia y otro de los iones de la red, (párrafo 1-3-2), es estrictamente válida para el caso de compuestos iónicos. Se sabe que en el caso de los óxidos hay un término $(1-R)V_{ij}(ov)$, llamado contribución de solapamiento, proveniente de la distorsión de los orbitales llenos debido al recubrimiento de los de los ligantes. Por otro lado, hemos desarrollado el

potencial eléctrico en serie quedándonos con las contribuciones monopolares y dipolares. A su vez, al hacer uso del modelo de cargas puntuales ignoramos la contribución dipolar que aún en algunos compuestos iónicos no es despreciable. Mas aún, el propio modelo de carga puntual no tiene en cuenta efectos de transferencia de cargas ni de covalencia. Estos efectos pueden estar presentes en los compuestos iónicos en un grado mucho menor que en otro tipo de compuestos.

Teniendo en claro las hipótesis involucradas en los cálculos que hemos mostrado en la Tabla 4-1, debemos ver cuales son las condiciones de validez en las muestras que hemos estudiado. Para ello, recurrimos a los resultados del IS.

El estado electrónico del ión Fe en las configuraciones representadas por los tres dobletes puede deducirse de los valores de los correspondientes IS (Párrafo 1-3-1 y ref.2). En este caso, estos valores no pueden ser asignados a un Fe^{3+} ($S= 5/2$), lo cual nos permitiría despreciar la contribución de valencia puesto que en ese caso la distribución electrónica es esférica y el EFG se anula. Los valores de IS mostrados en la Tabla 3-2 son menores a los correspondientes al caso recién mencionado, indicando un grado mayor de covalencia, un probable carácter metálico de las uniones del Fe, y/o la eventual existencia de Fe^{4+} . La presencia de Fe^{4+} fue establecida en (3) para las configuraciones representados por los dobletes D2 y D3: sobre este último

punto volveremos más adelante.

Para tener en cuenta la contribución de los electrones de valencia al V_{zz} , vamos a usar los resultados de Saúl et al (4). Estos autores realizaron cálculos de "cluster" para cada una de las configuraciones de la fig. 4-1 usando el método iterativo de Hückel extendido. Estos últimos pueden ser usados para determinar la ocupación de cada orbital atómico, la covalencia de las uniones y las transferencias de carga. Estos "cluster" $(FeO_n)^{-m}$ tienen carga m que varía según sea la carga del O y del Fe. La del O varía entre 0 y 2 y la del Fe, entre 2 y 4.

Vamos a comparar los resultados de los cálculos ya explicados, con los valores de QS que hemos hallado experimentalmente. En la fig. 4-2 graficamos esta comparación; las líneas punteadas señalan los valores experimentales que hallamos, los otros signos señalan los resultados de los cálculos teóricos. Hemos normalizado estos últimos de tal forma que la configuración 1 tenga un $QS=2.2$ mm/s que es el que corresponde a la fase tetragonal sin O planares alrededor del Fe(1) (5). Los cuadrados corresponden a los resultados de la mencionada referencia, basados también en cálculos por carga puntual, las cruces a los hallados por nosotros, ya explicados más arriba y los segmentos a los del modelo de "cluster". Estos segmentos representan los valores extremos de QS de acuerdo a las variaciones de la carga del "cluster"; n representa el número de oxígenos en el plano basal. Las pequeñas diferencias entre los

resultados de nuestros cálculos por carga puntual y los de (5) se deben al uso de valores algo diferentes de los parámetros de red, provenientes de diferentes autores.

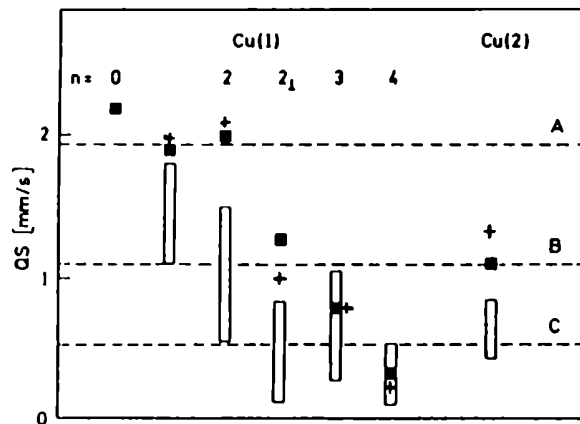


Fig.4-2 Valores experimentales y calculados de QS (ver texto).

Ahora estamos en condiciones de asignar los dobletes que observamos a los distintos entornos microscópicos del Fe sustituyente, haciendo uso de toda la información experimental provista por la espectroscopía Mössbauer conjuntamente con resultados de cálculos. En los datos que presentamos en la Fig.4-2 están presentes los parámetros QS e IS ; en los que presentamos en la Fig. 3-12 , que muestran la variación de las intensidades relativas de los dobletes, están presentes la intensidad y el área de las líneas Mössbauer y a su vez al ancho, que está implícito en el anterior, también lo usaremos

más adelante.

Si observamos la Fig. 4-2, vemos que el doblete D1 puede ser asignado a las configuraciones con 3 o 4 O en el plano basal alrededor del sitio Fe(1), sin que podamos descartar la configuración con 2 O en ejes perpendiculares. El doblete D3 está representando tanto a un Fe en el sitio del Cu(1) con 2 O en el plano basal, colocados en el mismo eje o en ejes perpendiculares, como a un Fe sustituyendo al Cu(2). Hemos asignado el doblete D2 a la configuración sin ningún O en el plano basal al normalizar, según hemos visto párrafos más arriba.

Si observamos la Fig. 3-12 vemos que el doblete D1 se presenta con su mayor intensidad para valores bajos de x , disminuyéndola al ir creciendo la concentración de Fe; el doblete D3 también crece con x mientras el D2 se mantiene en una proporción baja en la serie I. Podemos decir que para los bajos dopajes de Fe, en las muestras estudiadas el Fe ocupa el sitio Cu(1) con sus sitios vecinos de O en su mayor ocupación ya que los valores posibles de n son 3 y 4. Como la substitución por Fe provoca un incremento del contenido de oxígeno, este resultado no es inesperado; el ion Fe atrae más oxígenos a su proximidad que el ion Cu e inclusive que otros iones de metales 3d. El grado de ocupación de los oxígenos basales comienza a disminuir a medida que crece x (n pasa a valer 2) llegando al límite en el que el Fe, además de ocupar estos sitios menos ricos en O, comienza a ocupar también el sitio Cu(2).

Queremos resaltar que a bajas concentraciones del dopante, para valores de $x < 0.005$, notamos estas variaciones en el entorno microscópico del dopante con la espectroscopía Mössbauer, mientras que por las técnicas macroscópicas que hemos mostrado en el Capítulo 3, RX, resistividad y efecto Meissner, no vemos ninguna variación ni en las propiedades superconductoras ni en los parámetros de red (ver Fig.3-3 y Fig.3-4).

Los anchos de las líneas de los dobletes que hemos encontrado son coherentes con las asignaciones mencionadas ya que los correspondientes a D1 y D3 tienen valores entre 0.4 y 0.5 mm/s. Estos números indican que el núcleo resonante tiene entornos semejantes pero no iguales, lo que corresponde a las situaciones recién descritas en las que en un caso tiene 5 ó 6 O y en el otro 4 O ubicados en forma diferente. El ancho de las líneas del doblete D2 tiene un valor cercano a 0.3 mm/s ya que señala un solo tipo de entorno, el que hemos llamado planar.

Una vez asignados los dobletes a alguna de las configuraciones mostradas en la Fig.4-1, vamos a tratar de relacionarlas con las propiedades estructurales y superconductoras que hemos mostrado en el Capítulo anterior. Las Fig.3-3 y 3-4 nos muestran la variación de los parámetros de red y de las temperaturas características de la superconductividad con la concentración del dopante. Vemos que la distorsión ortorrómbica se va reduciendo, que las temperaturas críticas de la superconductividad van decreciendo y que la transición se va

ensanchando a medida que crece x . Notar que los rangos de x en los que estas transformaciones ocurren son semejantes.

Podemos asociar la formación de los entornos ricos en O cuando se dopa con Fe como así también la reducción de la distorsión ortorrómbica con la ocupación progresiva de las vacancias de O en la estructura ortorrómbica: se rompe el orden de largo alcance de las vacancias de O y si este orden es importante para la superconductividad el proceso de desordenamiento lleva a la desaparición de este fenómeno.

Cuando era creencia generalizada que la existencia de las cadenas CuO_3 era fundamental para lograr temperaturas críticas tan altas como 90K, comparadas con las de los superconductores tradicionales, nosotros sugerimos que el proceso recién explicado tenía una influencia directa en el fenómeno de desaparición de la superconductividad.(8) El reconocimiento posterior de que en realidad son los planos CuO_2 los fundamentales para la ocurrencia de los fenómenos de superconductividad a temperaturas altas, aún mayores que las de las de 90K, nos lleva a pensar en un rol indirecto para este proceso de orden-desorden ya que hay modelos que sugieren que el comportamiento metálico de estos planos proviene de cargas en exceso provistas por las cadenas CuO_3 . Estas cadenas actúan como reservorios aislantes de cargas y proveen electrones a los planos conductores vía un mecanismo de transferencia de carga. Las variaciones de las longitudes de las distintas ligaduras

presentes en esta estructura con la concentración de O vista en (6) ayudan a sostener esta hipótesis.

En el caso estudiado por nosotros, el desorden inducido por la introducción de los iones Fe en el sitio Cu(1) parece hacer menos efectivo este mecanismo de transferencia de carga hacia los planos CuO_2 , necesario para mantener alta la conductividad.

Hasta este punto hemos hablado muy poco del doblete D2 y no nos hizo falta en la discusión anterior. Este doblete ha sido caracterizado como el más intenso cuando se preparan muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado con Fe, desde altas temperaturas (5). Estas se forman en fase tetragonal y no superconductoras. En nuestro caso, D2 es siempre muy poco intenso en la serie I (ver Fig 3-12) y teniendo en cuenta lo anterior lo hemos asignado a la configuración sin ningún O en el plano basal. (Ver fig.4-2). Hemos corroborado esta asignación por el comportamiento del mencionado doblete cuando desoxigenamos las muestras de la Serie I para formar la Serie II. Ya hemos discutido la información provista por los valores de los anchos de línea anteriormente. En la muestra desoxigenada con un 0.05 de dopaje, la intensidad del doblete D2 creció a expensas de las de los otros dos, mientras la muestra cambió su estructura a tetragonal y se volvió no superconductora (Ver párrafo 3-4-3). Debemos recordar que esta transición estructural es provocada por la desoxigenación y lleva a tener los sitios O(1) y O(5) igualmente despoblados.

Nos queda claro que la asignación para este doblete es un Fe en el sitio del Cu(1) en una estructura tetragonal, sin O(1) ni O(5). Si comparamos este comportamiento con el de la otra muestra de esta serie, vemos que en este último caso sólo tenemos el doblete D1. Creemos que al ser tan poca la cantidad de Fe sustituida, estos iones se rodearon de los pocos O que pudieron difundir hasta su cercanía. La configuración representada por D2 no alcanza a formarse. A pesar que no conocemos el valor de δ en la muestra de la serie II, la desoxigenación ha sido suficiente para provocar la transición conocida de ortorrómbica a tetragonal y de superconductora a no superconductora.

Habiendo asignado las configuraciones correspondientes a los dobletes Mössbauer y discutido la influencia de éstas sobre algunas propiedades físicas de nuestras muestras, queremos resaltar que las asignaciones, en particular las correspondientes a D1 y D3, fueron hechas apoyándose en los cálculos mostrados en la Fig.4-2. Estos tienen involucradas aproximaciones que ya hemos discutido; un cálculo realista de EFG debería hacerse a partir de primeros principios y todo resultado basado en una aproximación debe interpretarse como indicativo de tendencias.

Bottyan et al. (3) y Boolchand et al. (7) presentan otras asignaciones para D1 y D3, usando mediciones a temperatura de He líquido y mediciones de muestras orientadas, técnicas experimentales a las que nosotros no tenemos acceso. En este último caso, orientar una muestra significa elegir un

eje preferencial por lo cual en la Tabla 1-2 no se promedia sobre todos los ángulos y la relación de intensidades de líneas dependerá de la orientación de la muestra respecto al eje del gradiente de campo. Variando convenientemente las orientaciones puede deducirse el signo y la orientación de V_{zz} y el parametro de asimetría η . En el otro caso, disminuyendo la temperatura puede extrapolarse el campo magnético a $T=0$ e inferirse el estado de valencia del núcleo resonante.

Los autores recién mencionados han usado estas técnicas y las asignaciones correspondientes no son del todo coincidentes. Hay acuerdo en que D2 y D3 representan distintas configuraciones del ión Fe en el sitio Cu(1), ya que una transforma en la otra por procesos de desoxigenación y de oxidación. D2 representa la configuración con un entorno mas pobre en oxígenos y se infiere un estado de carga mas próximo a un +3 de alto espín ($S=5/2$) con tendencia a uno intermedio, mientras que el otro caso representa un estado de carga +4 ($S=2$). La asignación del doblete equivalente a D1 es diferente: representa al ión Fe en el sitio Cu(2). Los IS encontrados por estos grupos son mayores a los nuestros y próximos a los correspondientes a un Fe^{+3} de alto espín.

Estos resultados no contradicen nuestra discusión acerca de los posibles efectos del dopaje de Fe en las propiedades superconductoras ya que las configuraciones con entornos mas ricos en oxígenos son las que aparecen

mayoritariamente al ir aumentando la concentración del dopante; éstas configuraciones son las que hemos supuesto que rompen el orden de largo alcance de las vacancias.

4-2. Efectos de la Temperatura en la serie I.

Cuando observamos experimentalmente la desviación del centroide del espectro con respecto al cero de velocidad o de energía, estamos midiendo la suma del IS más el corrimiento Doppler de segundo orden. Vimos en 1-2 que cuando la fuente y el absorbente están a la misma temperatura, este último corrimiento es tan pequeño que se disimula en el ancho de la línea. Cuando la temperatura disminuye de la RT a la NLT el corrimiento es del orden de 0.16 mm/s (ec.17 del Cap.1). Los valores que obtuvimos para el IS cuando bajamos la temperatura y que mostramos en la Tabla 3-3, indican variaciones algo menores a este valor con respecto a los correspondientes a RT y que están en la Tabla 3-2. Estos resultados nos indican que el cambio observado en los valores de IS se debe a la variación del corrimiento Doppler de segundo orden al bajar la temperatura. Estos cambios tienen valores de 0.15mm/s, 0.12mm/s y 0.08mm/s para D2, D1 y D3 respectivamente. Podemos agregar que estos valores corresponden a masas efectivas mayores a la del ión de Fe libre, indicando una menor ligadura de los iones resonantes a la red del óxido.

Veamos ahora el comportamiento de QS. Los valores del QS que obtuvimos crecen levemente o permanecen practicamente constantes al bajar la temperatura. Resultados análogos han sido observados por otros autores (3). Teóricamente, el V_{zz} no depende de la temperatura cuando un compuesto es iónico, o más en general, cuando los estados electrónicos excitados de los electrones de valencia están a una energía tan alta respecto al estado fundamental que permanecen vacíos. Por lo tanto, sólo podemos esperar de los compuestos con Fe^{+3} en estado de alto espín un comportamiento independiente de la temperatura. Hemos visto en el párrafo 4-1 que el doblete D3 está asignado al Fe en el sitio Cu(2) como Fe^{+3} mientras que los otros dos dobletes indican mayor covalencia y/o un estado +4. En estos casos esperamos una dependencia de QS con la temperatura. El doblete D1 muestra esta variación mientras que el D3 permanece con su valor practicamente constante. Como las magnitudes de este tipo de variaciones son muy bajas, pensamos que pueden estar enmascaradas en los anchos de las líneas de los espectros y en los errores del ajuste.

Los parámetros IS y QS de los dobletes D1, D2 y D3 siguen el comportamiento esperado según la teoría. Para el único caso en donde la temperatura que nosotros podemos alcanzar significa entrar al estado superconductor (muestra con $x=0.18$) no vemos un comportamiento distinto al explicado, lo que nos sugiere que la transición superconductor no afecta el

comportamiento de los parámetros Mössbauer con la temperatura.

4-3. Comportamiento ante la desoxigenación

En la parte 4-1 utilizamos los resultados obtenidos con las muestras de la serie II para ayudarnos en las asignaciones de los dobletes obtenidos. Otro aspecto que queremos estudiar con las muestras de la Serie II es el antiferromagnetismo que presentan estos óxidos. Los óxidos de la familia del $YBa_2Cu_3O_{(7-\delta)}$ se ordenan antiferromagnéticamente cuando la deficiencia en oxígeno alcanza valores de $\delta \approx 0.5$. Cuando $\delta=1$, la temperatura de Neel, $T_N = 400K$. Esta temperatura va disminuyendo al ir agregando O y se anula para valores de O total cercanos a 6.5. La estructura magnética muestra a los Cu(2) (los que están en los planos CuO_2), con momentos magnéticos acoplados antiferromagnéticamente en el plano basal y también a lo largo del eje c. Si sustituimos los iones Fe en los sitios Cu(2) experimentarán una interacción magnética dipolar dando lugar a un espectro hiperfino magnético (Ver punto 1-6). Los parámetros magnéticos de estos espectros nos permiten estudiar las variaciones de T_N y del campo magnético visto por el Fe al variar el contenido del dopante.

Las muestras de la Serie II mostraron resultados que no son los esperados. La que tiene poco dopaje de Fe ($x=0.001$) no mostró ninguna interacción magnética. En este caso, pensamos que como los iones Fe ocuparon el sitio

Cu(1), que no posee orden magnético, no se produce ninguna interacción magnética. Con la otra muestra, que tiene un contenido mayor de Fe pues $x=0.05$ esperamos que parte del Fe se ubique en el sitio del Cu(2). Sin embargo, no obtuvimos ningún espectro magnético al bajar la temperatura lo que nos hace pensar que o no conseguimos que algunos iones sustituyeran en el sitio Cu(2) o la desoxigenación no fue suficiente para que la muestra esté en la fase antiferromagnética.

4-4. Comportamiento ante el cambio de la TR.

Con las muestras de la serie III quisimos estudiar la influencia de la variación de la TR en los sitios que sustituye el Fe. Cabe aclarar en este punto, que pueden realizarse experiencias Mössbauer usando la TR como núcleo resonante (por ej. Eu, Gd) y en esos casos se estudia el entorno de la TR. Se sabe que cualquiera de estas tierras raras trivalentes que sustituyen al Y no inducen modificaciones en el comportamiento superconductor.

En nuestro caso, la sustitución de Eu por Y no ha producido ningún efecto detectable por los iones Fe que están sustituyendo a los Cu. Los espectros Mössbauer de la serie III son análogos a los de la I. En este caso, por las concentraciones x usadas en estas muestras, todo el Fe se supone en los sitios Cu(1). La TR está alejada de las cadenas y cualquier cambio influirá muy

poco en ellas. Pensamos que sólo aumentando el valor de x de tal forma de poder esperar sustitución en los sitios Cu(2) podríamos ver algún efecto. Por otro lado, el Eu tiene el mismo estado de valencia que el Y lo que no modifica la cantidad de portadores del sistema y no es esperable ninguna modificación en las propiedades superconductoras. De hecho, no se ha detectado ninguna diferencia en el comportamiento superconductor entre compuestos con Y o con Eu.

Referencias

- [1] J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K.J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang, M.S.Kleefish. Phys. Rev. B 36, 3608 (1987).
- [2] F.Menil J.Phys.Chem Solido 46, 763 (1985).
- [3] L.Bottyan, B.Molnar, D.L.Nagy, I.S.Szwcs, J.Toth, J.Dengler, G.Ritter y J.Schober. Phys.Rev B38, 11373 (1988).
- [4] A.Saúl, A.M.Llois, A.Levy Yeyati y M.Weissmann. Sol.St.Comm. 66, 491 (1988).
- [5] E.R.Bauminger, M.Kowitt, I.Felner y I.Nowik. Sol.St.Comm 65, 123 (1988).
- [6] J.D.Jorgensen, B.W.Veal, A.P.Paulikas, L.J.Nowicki y G.W.Crabtree enviado al Phys.Rev.B (1989).
- [7] P.Boalchand, Ch.Blue, K.Elgaid, I.Zitkovsky, D.McDaniel, W.Huff, B.Goodman, G.Lemon, D.E.Farrell y B.S.Chandrasekhar. Phys.Rev B 38, 11313 (1988).
- [8] C.Saragovi-Badler, F.Labenski de Kanter, M.T.Causa, S.M.Dutrus, C.Fainstein, L.B.Steren, M.Tovar y R.Zysler, Solid St. Comm 66, 381 (1988).

Capítulo 5. Conclusiones finales

Hemos puesto a punto un espectrómetro Mössbauer con las facilidades para mediciones a temperatura del nitrógeno líquido y con un adecuado tratamiento de los datos.

Hemos empleado la espectroscopía Mössbauer como una contribución a la comprensión de los efectos de la sustitución del Cu por el Fe en los óxidos cerámicos $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7+\delta}$ con distintos valores de x y de δ . Luego de una cuidadosa caracterización de las muestras, hemos descrito todos los espectros Mössbauer obtenidos con 3 dobletes, que llamamos D1, D2 y D3 respectivamente. Sus intensidades relativas varían con el contenido del dopante y dos de ellas se transforman entre sí al cambiar el contenido de oxígeno. Estos 3 dobletes tienen parámetros característicos y los asignamos a diferentes entornos microscópicos de los sitios de Cu sustituidos por el ion Fe. Para realizar esta asignación nos hemos basado en el comportamiento de los parámetros: separación cuadrupolar (QS), corrimiento isomérico (IS) y ancho de la línea espectral, y en la variación de las intensidades relativas de los dobletes con la concentración del dopante y con el contenido de O.

Hemos comparado los valores obtenidos de QS con cálculos de gradientes de campo eléctrico usando cargas puntuales, discutiendo la validez de esta aproximación. Nuestros resultados indican que el estado de carga del Fe en el sitio Cu(1) resulta más covalente que el correspondiente a un Fe^{+3} ($S=5/2$), por lo que posiblemente sea un Fe^{6+4} , mientras que en el sitio Cu(2) resulta ser un Fe^{+3} ($S=5/2$).

Hemos encontrado que el Fe al introducirse en la red prefiere ocupar en primer término el lugar del Cu(1), produciendo un entorno más rico en O que en el caso sin dopar. Estos O se ubican en las vacancias próximas al Fe.

Con una mayor concentración del dopante, éste puede comenzar a ocupar los sitios de los Cu de los planos, llamado sitio Cu(2). Hemos utilizado esta característica para tratar de estudiar las propiedades antiferromagnéticas de este sitio con las muestras desoxigenadas, sin el resultado esperado posiblemente porque o el Fe no sustituyó al C(2) o la desoxigenación no fue suficiente para estar en la fase antiferromagnética.

Hemos visto que los parámetros Mössbauer obtenidos se modifican con la temperatura de acuerdo a lo previsto por la teoría, señalando que la transición del estado normal al superconductor no es detectada por éstos. Es necesario aclarar que, salvo las muestras oxigenadas con valores muy pequeños de x, realizamos las mediciones en el estado normal.

En cuanto a la sustitución de la TR, en este caso Y por Eu, encontramos

que no provoca cambios significativos ni en las propiedades estructurales, ni en las superconductoras . Los espectros que obtuvimos son similares en ambos casos, indicando que el ión Fe en el sitio Cu(1) no detecta ningún cambio en su entorno.

La falta de ciertas facilidades experimentales (bajas temperaturas, Fe enriquecido) no nos permitió estudiar los parámetros dinámicos que posibilitan conocer el estado vibracional del ión sustituyente en la red.

Con respecto a la superconductividad, sugerimos que este proceso de ocupación de las vacancias de O provocado por la sustitución del Fe en el sitio Cu(1) rompe el orden de ellas y que si éste es importante para ese fenómeno, este proceso de desordenamiento provoca la desaparición de la superconductividad de alta T_c . Este proceso, que ocurre en las cadenas CuO_3 influye en el comportamiento metálico de los planos CuO_2 , que son los importantes para este tipo de superconductividad, ya que modifica el número y calidad de los portadores. Estas cadenas actúan como reservorios de carga y proveen electrones a los planos vía un mecanismo de transferencia de carga.



esta Tesis se presenta un estudio de interacciones en los óxidos cerámicos $(TR)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ con Eu, y donde el Cu ha sido parcialmente reemplazado por permitir la observación del entorno de éste utilizando espectroscopia Mössbauer.

La aparición de los cerámicos superconductores de alta temperatura crítica produjo una profunda conmoción en los laboratorios de física del sólido de todo el mundo; uno de los aspectos notables fué la necesidad de utilizar un sinnúmero de técnicas de medición, y de colaborar con químicos y expertos en física de materiales, de modo que el estudio interdisciplinario resultó absolutamente indispensable. En la Argentina, esto se realizó también en trabajos conjuntos de grupos diversos, y constituye un buen ejemplo: la preparación y caracterización de las muestras, y las mediciones de resistividad, fueron realizadas en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche, mientras que las de espectroscopia Mössbauer se efectuaron en el Laboratorio Mössbauer del Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Durante la colaboración, una vez establecida, surgió más allá de un tema puntual: ya han aparecido cuatro publicaciones sobre los superconductores que contienen Bi, relacionadas a este trabajo:

En esta Tesis se realiza un estudio cuidadoso del efecto de sustitución de Fe en el sitio de los Cu en los superconductores $1-2-3$, caracterizando el entorno microscópico de los Cu. Los parámetros hiperfinos encontrados se correlacionan con las posiciones de oxígeno, asignándose con ayuda de cálculos de gradiente de campo eléctrico. Estos estudios han sido publicados en las dos publicaciones mencionadas en el texto; Lic. Saragozi fué invitada a exponer una revisión de estos resultados en el Taller de Superconductividad de alta Temperatura realizado en el contexto de la Conferencia Internacional sobre las Aplicaciones del Efecto Mössbauer de 1989.

En mi opinión es éste un trabajo serio y prolijo, bien documentado y constituye un aporte interesante a nivel internacional.

La Lic. Saragovi es una investigadora formada. Junto al Dr. E. Frank y a la Lic. F. Labenski fué responsable de la creación del Laboratorio MÖssbauer del Departamento de Física de CNEA. El hecho de que haya presentado su Tesis de Doctorado ahora es meramente accidental, como lo es en cierto sentido mi participación como Director de la misma: la verdadera experta en MÖssbauer es ella, y no yo. Mi participación consistió mayormente en la discusión de los temas que se incluyeron en la Tesis, y en una estrecha colaboración en la redacción final.

Resumiendo, opino que para esta Tesis fué realizado un excelente trabajo, cuya amplitud y nivel exceden comodamente los normalmente requeridos para el Doctorado.



Dr. Hernán A. Bonadeo