

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio del Centro  $V_{OD}$  en SrO por Técnicas de  
Resonancia Magnética

**T E S I S**

que para optar por el título de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

p r e s e n t a :

**JOSE LUIS BOLDU OLAIZOLA**

MEXICO, D. F.

1978



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mis tios

José y María

A Sandra

Quiero hacer patente mi agradecimiento a todas las personas que en una u otra manera contribuyeron a la realización de este trabajo. En especial al Dr. Marvin M. Abraham y al Dr. Eduardo Muñoz P., que fungieron como directores.

También un agradecimiento muy especial para el Instituto de Física, por brindarme la comisión para permanecer en el extranjero durante su realización.

Al personal y directivos de la División de Estado Sólido de Oak Ridge National Laboratories por brindarme todas las facilidades de trabajo, así como un magnífico asesoramiento.

## I N T R O D U C C I O N

No se puede dudar que fue el urgido desarrollo tecnológico llevado a cabo durante la última Guerra Mundial, el que permitió la creación de la espectroscopía magnética por medio de ondas de radio y microondas que conocemos actualmente. Durante los primeros meses de 1945, usando partes de un radar, Zavoisky <sup>(1)</sup> irradió por primera vez con longitudes de onda en la región de decenas de milímetros, detectando absorciones características debidas a ciertas sales manganosas. Con esta nueva técnica se abre el camino al estudio de las fuerzas e interacciones existentes en la materia, da la posibilidad de determinar la simetría que rodea al ente paramagnético, permitiendo inclusive, la obtención de mucha información respecto al núcleo.

Tan solo un año después, en Norteamérica, dos grupos de investigadores que aparentemente habían estado trabajando en forma independiente y casi simultánea, dan a conocer una nueva técnica espectroscópica magnética, mediante la cual es posible determinar con bastante precisión los momentos magnéticos nucleares. La única diferencia que se distingue en el trabajo de estos dos grupos es la técnica experimental de detección. Mientras el grupo de Stanford formado por Bloch, Hansen y Packard <sup>(2)</sup> (BHP) requería de un puente de inductancias (este sistema se sigue usando actualmente) para la detección, Bloembergen, Parcell, Pound y Torrey <sup>(3)</sup> (BPPT) en

Harvard usaban un oscilador marginal.

A la técnica creada por Zavoisky se le llamó Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), en tanto que a la de BHP y BPPT se le denotó como Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Sin embargo, aunque las dos técnicas lleven distinto nombre, el fenómeno físico se puede describir conjuntamente, solo tomando en consideración que hay varios órdenes de magnitud de diferencia en las cantidades involucradas en ambas. Tanto el momento angular orbital como el momento magnético de espín (electrónico o nuclear) deben ser afectados por un campo magnético aplicado externamente. La respuesta es un desdoblamiento de los niveles de energía descrito por el efecto Zeeman. Si se envía energía radiada de magnitud adecuada, será posible provocar transiciones entre los niveles poblados en forma desigual, y esa absorción (o la emisión en el decaimiento) puede ser detectada.

El siguiente gran avance en la espectroscopía magnética, fue debida al trabajo de A. Overhauser<sup>(4)</sup> en 1953, que propuso un método para polarizar al núcleo. Demostró que si la señal de RPE debida a los electrones de conducción era saturada, el núcleo sería polarizado como si su razón giromagnética fuese la del espín electrónico. Este argumento proviene del proceso de relajación paramagnética que ocurre a través de la interacción entre los espines electrónico y nuclear. El trabajo de Overhauser vino a culminar finalmente a mediados de 1956 en el trabajo de G. Feher<sup>(5)</sup> quien logra la conjunción de ambas espectroscopías, reuniendo la sensibilidad de RPE con la precisión de RMN. La nueva técnica adquiere el nombre

de ENDOR (del inglés Electron nuclear double resonance).

Una buena parte del presente trabajo está basada en el uso de la técnica de ENDOR, y por lo tanto se considera necesario entrar en detalles respecto al fenómeno.

Lo primero que se debe mencionar es la utilidad que brinda la técnica de ENDOR, que se considera de gran valor en los siguientes casos:

- 1) Cuando no se puede resolver el espectro hiperfino por medio de RPE, ó cuando el espectro hiperfino está resuelto pero se desean obtener valores más precisos para la constante del acoplamiento hiperfino.
- 2) Cuando se quiere establecer la identidad del núcleo interactuante a partir de la medición del factor  $g$  nuclear.;
- 3) Cuando se quieren medir los acoplamientos cuadrupolares en sistemas con  $I \geq 1$ .

En ausencia de anisotropía, el Hamiltoniano que describe a un sistema sencillo (solamente tomando en cuenta efectos Zeeman electrónico y nuclear y la interacción hiperfina) es:

$$H = g\mu_B (\vec{H} \cdot \vec{S}) + A(\vec{I} \cdot \vec{S}) - g_I \mu_N (\vec{H} \cdot \vec{I}) \quad (1)$$

Si el campo magnético es fuerte, el primer término es el dominante y los demás términos se consideran una perturbación. En este caso, los niveles de energía para el caso de  $S = \frac{1}{2}$  e  $I = \frac{1}{2}$  tomarán la distribución que se muestra en la figura (1) donde los estados electrónicos  $M_S = \pm \frac{1}{2}$  están separados entre sí por  $g\mu_B H$  mientras que los estados nucleares con el mismo valor de  $M_S$  lo están por  $\pm \frac{A}{2} - g_I \mu_N H$  (donde se

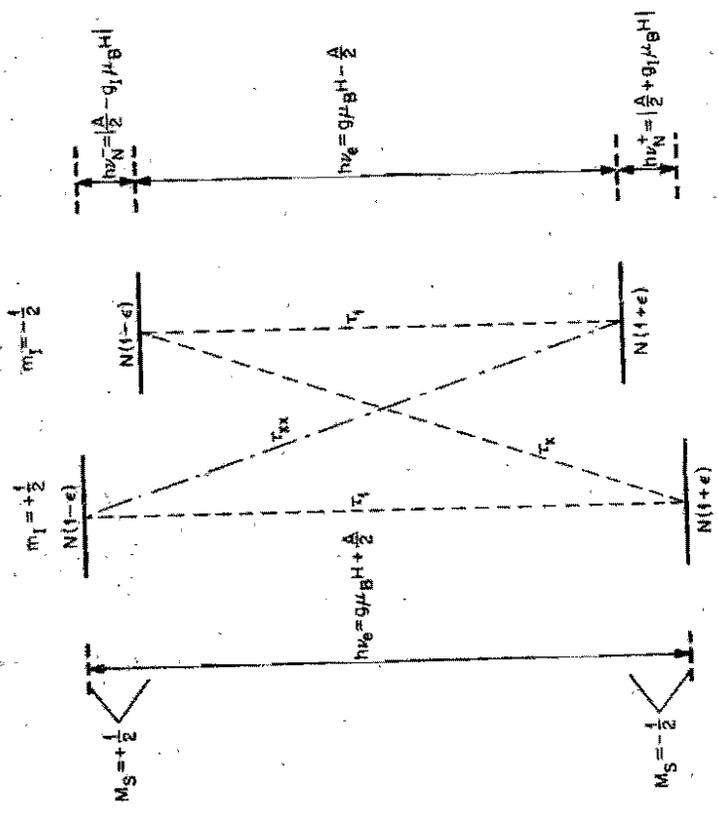


FIG. 1

desprecian términos de orden mayor en  $A$ ).

En la descripción del fenómeno, se usará un sistema para el cual la población de los niveles, una vez aplicado el campo magnético externo, está dada por una distribución del tipo Boltzmann. Considerando al sistema en equilibrio térmico, las poblaciones de los niveles serán aproximadamente  $N(1 \pm \epsilon)$  (considerando despreciables los términos de segundo orden y mayores) donde  $N$  es el número total de espines divididos entre el número total de niveles y  $\epsilon = (g\mu_B H / kT) = (h\nu_e / kT)$ . Aquí  $h\nu_e$  es el cuanto de energía requerido para provocar la transición  $\Delta M_S = \pm 1, \Delta M_I = 0$ :

$$h\nu_e = \left| g\mu_B H \pm \frac{A}{2} \right| \quad (2)$$

donde de nueva cuenta se han despreciado términos de orden mayor que los lineales. Tampoco se considera al obtener la ecuación (2), la contribución debida al tercer término del Hamiltoniano (Ec. 1)), que equivale a considerar  $A \gg g_I \mu_N H$  y que en realidad representa a las pequeñas diferencias de población entre los niveles hiperfinos. Esta diferencia de población  $\epsilon_N = (h\nu_N / kT)$ , toma importancia en el caso de las transiciones magnéticas nucleares, ya que en ese caso  $h\nu_N$  es el cuanto requerido para provocar las transiciones  $\Delta M_S = 0, \Delta M_I = \pm 1$  dadas por:

$$h\nu_N^+ = \left| \frac{A}{2} - g_I \mu_N H \right| \quad (3)$$

$$h\nu_N^- = \left| -\frac{A}{2} - g_I \mu_N H \right|$$

respectivamente.

Al provocar cualquiera de las transiciones  $\Delta m_I = 0$  con la potencia aplicada baja (por debajo del nivel de saturación), la población de los niveles no presenta redistribución alguna y la intensidad de la señal estará determinada en esencia, por la relación que guardan las poblaciones de los dos niveles involucrados en la transición ( $\frac{n_1}{n_2} \sim 1.004$  a temperatura ambiente). Si simultáneamente se aplica una potencia adecuada para provocar una transición magnética nuclear, la intensidad de esta señal será realmente pequeña, en una parte debido a que el cuanto absorbido ó emitido es mucho menor que el correspondiente para la transición electrónica y en la otra a que la razón absorción-emisión es mucho más pequeña ( $\frac{W_N}{W_e} \sim 1.000006$  a temperatura ambiente), por lo que esta señal no podrá ser percibida directamente. En el caso óptimo, si se le suministra suficiente potencia de microondas para lograr la saturación, lo máximo que se puede lograr es igualar las poblaciones de los niveles en cuestión, con lo cual toma importancia uno de los términos despreciados hasta ahora ( $h\nu_N$ ), contribuyendo para dar una relación de intensidades  $W_N/W_e$ .

La situación se torna claramente diferente si se aplica una potencia grande a la transición electrónica, que sea suficiente para saturar la transición e igualar las poblaciones de estos dos niveles. Los niveles restantes se mantienen con su población original vía los procesos de relajación. En estas circunstancias, las poblaciones de los niveles involucrados en la transición nuclear están separados por una energía del orden de  $h\nu_e$  en lugar de  $h\nu_N$  y eso amplificará la señal por un factor de  $\nu_e/\nu_N$ , que

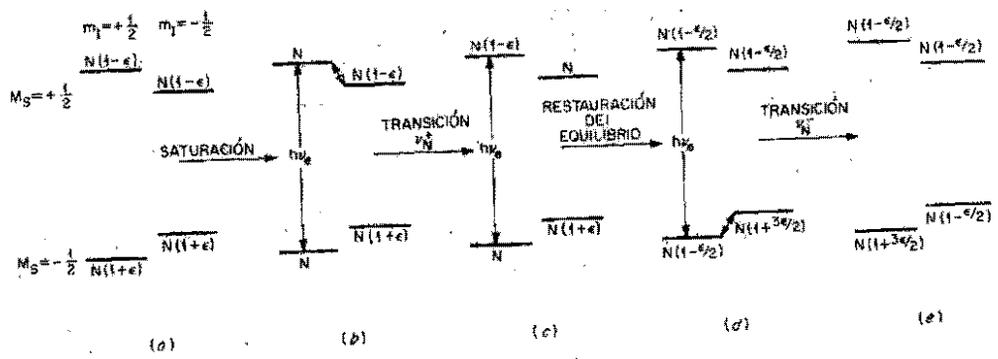
sin embargo, no es suficiente para lograr la detección en el caso de sistemas diluidos. (i.e. casos en los que los iones paramagnéticos se encuentran en una red diamagnética). Si por último, se satura la transición nuclear correspondiente, esto creará un desequilibrio en la transición electrónica que podrá ser fácilmente detectado.

La figura (2) muestra la población de los cuatro niveles durante algunos pasos del experimento de ENDOR. En la parte 2(a), el sistema se encuentra en equilibrio térmico. En la parte 2(b), una de las transiciones electrónicas está completamente saturada, igualándose la población de los niveles que involucra. La intensidad de la señal de RPE en este momento es muy pequeña o nula.

Después de inducir la transición  $\nu_N^+$ , se obtiene una diferencia de población  $\epsilon$  entre los dos niveles electrónicos y la señal de resonancia aumentará en intensidad (Fig. 2(c)). Una vez restaurada la transición electrónica y esperando lo suficiente para que la otra transición ocurra en equilibrio térmico, se llega a la situación planteada en 2(d). Cuando la transición  $\nu_N^-$  es inducida, la población es redistribuida conforme a 2 (e).

Se puede observar que la diferencia de población entre los dos niveles electrónicos es  $2\epsilon$ . Esto significa que la segunda señal debe tener el doble de intensidad que la primera. Ahora bien, si se induce primero la transición  $\nu_N^-$  y a continuación la  $\nu_N^+$ , mediante un análisis similar, se espera una situación simétrica. Sin embargo, esto no ocurre y experimentalmente se encuentra una asimetría dependiendo de la dirección en

FIG. 2



la que se haga el barrido de la frecuencia nuclear.

Este último resultado es indicativo de que el proceso de relajación no es únicamente el llevado a cabo vía  $\Delta M_S = \pm 1$ ,  $\Delta M_I = 0$  (relajación directa  $\mathcal{Z}_1$ ), demandando la existencia de otros procesos. En la figura (1), se muestran otros posibles procesos de relajación, a través de la transición  $\Delta M_S = \pm 1$  y  $\Delta M_I = \pm 1$ ; ( $\Delta(M_S + M_I) = 0$ ) que es conocido como relajación cruzada  $\mathcal{Z}_x$ . Cuando la interacción hiperfina es anisotrópica, las transiciones  $\Delta(M_S + M_I) = \pm 2$  están también parcialmente permitidas, lo cual agrega una trayectoria de relajación extra representada como  $\mathcal{Z}_{xx}$  en la figura (1). La proporción en la que intervienen cada uno de estos procesos durante el experimento viene dada en forma similar a las probabilidades de transición en los fenómenos de resonancia paramagnética<sup>(6)</sup>. En conclusión, se debe tener cuidado tratando de no poner demasiado énfasis en las intensidades relativas de las señales de ENDOR, debido al desconocimiento de los procesos de relajación involucrados en cada una de ellas.

En lo concerniente a la interacción radiación-materia, aunque las raíces del tema van mucho más atrás, sólo en las últimas 4 décadas ha sido objeto de intenso trabajo. Durante este lapso se ha visto la rápida acumulación de resultados empíricos de gran variedad e interés.

Como era de esperarse, la mayor parte de los primeros trabajos se hicieron con el propósito de solucionar los problemas de interés para el avance tecnológico de los reactores, pero durante las dos últimas dé

casas, el énfasis ha ido cambiando lentamente, conforme se ha ido aclarando que el estudio de los efectos de la irradiación, puede conducir a nuevos y valiosos resultados respecto a las propiedades de los sólidos. Al respecto, el interés científico se ha localizado primordialmente en el estudio de sustancias relativamente bien conocidas como los halogenuros alcalinos, el grafito, el cuarzo y recientemente los óxidos alcalinoterreos. Este interés en los materiales no metálicos se debe a dos causas fundamentalmente: primera, en el lado experimental, los efectos son mayores y fácilmente medibles; segunda, en el lado teórico, hay grandes vacíos en el entendimiento cuantitativo, y frecuentemente cualitativo, de los fenómenos observados.

Los daños causados en estos materiales van desde excitaciones electrónicas hasta desplazamientos atómicos dependiendo de la naturaleza y energía de las partículas incidentes. El uso de neutrones rápidos, partículas  $\alpha$ , protones, principalmente causan desplazamientos atómicos en el sólido, mientras que con el uso de partículas pequeñas o radiación  $\gamma$  solo se logra ionización ó simple excitación electrónica.

En cualquiera de los casos, los electrones arrancados de los átomos de la red, o los agujeros dejados por los electrones pueden ser atrapados cercanos a los defectos intrínsecos o a las impurezas formando así los centros de color.

En los óxidos alcalinoterreos, la radiación de baja energía esencialmente provoca la ionización del  $O^{2-}$  (7), dando lugar a la creación de los centros del tipo  $V^-$  observados por Wertz et. al (8) y Shuskas (9) en

MgO y CaO respectivamente.

La presencia de cierto tipo de impurezas en los óxidos alcalino-terreos, también provoca la existencia de centros del tipo  $V^{(10), (11)}$ .

Este trabajo representa tan solo una pequeña parte del total de estudios que se han venido realizando con el enfoque hacia la parte de daños por radiación en materiales de aplicación tecnológica. Los óxidos alcalinoterros han sido seleccionados como materiales a utilizar en los reactores por presentar un alto punto de fusión. Desafortunadamente los materiales empleados en los reactores hasta ahora han fallado una y otra vez al cabo del tiempo debido a los daños por radiación acumulados. Por lo tanto, resulta importante el estudiar y entender la reacción de estos materiales frente a la radiación y frente a la presencia de impurezas. Es objeto de este trabajo estudiar por medio de las técnicas de RPE y ENDOR al centro  $V_{OD}$  causado por la radiación cuando el ión deuterio se encuentra como impureza en la red de óxido de estroncio, reportando, además, el comportamiento de otros centros causados por la irradiación.

## C A P Í T U L O 1.

El óxido de estroncio al igual que la mayor parte de los cristales del tipo RX, tiene la estructura cristalina del NaCl, con un parámetro de la red de  $5,160 \text{ \AA}^{(12)}$ . La celda unidad contiene cuatro moléculas con los átomos en las posiciones

$$R: 0, 0, 0; a/2, a/2, 0; a/2, 0, a/2; 0, a/2, a/2$$

$$X: a/2, a/2, a/2; a/2, 0, 0; 0, a/2, 0; 0, 0, a/2$$

donde  $a$  representa la longitud de la celda unidad.

Cada átomo R tiene seis átomos X como primeros vecinos y viceversa. Como estos vecinos están colocados en las esquinas de un octaedro regular, a este tipo de asociación se le suele llamar coordinación octaédrica.

En el estado cristalino, el óxido de estroncio presenta una coloración grisácea opaca, siendo altamente higroscópico, lo que obliga a almacenarlo en aceite mineral para evitar la formación de  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  en la superficie. Sin embargo en este caso, la higroscopía fué aprovechada para añadir el deuterio a los cristales.

Según el modelo aceptado actualmente, el complejo  $(\text{OD}^-)$  sustituye a un ión oxígeno en la red cristalina y se sitúa adyacente a una vacancia del ión alcalinotérreo.

Cuando los cristales son irradiados con rayos  $\gamma$ , se atrapa un agujero en el oxígeno que ocupa el lugar del primer vecino con respecto a la vacancia y que está colocado colineal a la impureza, como se muestra en la Fig. (1.1a). Esto da lugar a la creación del centro paramagnético  $V_{OD}$ . En la Fig. (1.1b) se muestran otros centros como son el  $V_{OH}$  y  $V_F$  que presentan una estructura similar al  $V_{OD}$ ; el  $V^-$  y el  $V^+$  que son defectos "intrínsecos"; y el  $V_{Al}$  y el  $[A^-]^\circ$  causados por la presencia de impurezas positivas trivalentes ó monovalentes.

El Hamiltoniano adecuado para describir el problema, queda dado así:

$$\mathcal{H} = \mu_B \hat{H} \cdot \hat{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \hat{A} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \hat{P} \cdot \vec{I} - g_N \mu_N \hat{H} \cdot \vec{I} \quad (1.1)$$

donde el primero y el último de los términos representan la interacción Zeeman electrónica y nuclear respectivamente, el segundo término es debido a la interacción magnética hiperfina entre el agujero atrapado y el espín nuclear de la impureza, mientras que el tercero describe la interacción cuadrupolar entre el gradiente del campo eléctrico cristalino local y el momento cuadrupolar eléctrico (este término es distinto de cero sólo para  $I \geq 1$ ).

Los ejes de simetría de los tensores presentados en la Ec. (1.1) quedan determinados por el comportamiento del espectro ante una variación angular. Si los máximos y mínimos desdoblamiento hiperfinos y cuadrupolares ocurren en sincronía, entonces los tensores tienen los mismos ejes de simetría. Ya que el defecto presenta una clara simetría axial

ORNL-DWG 77-10768

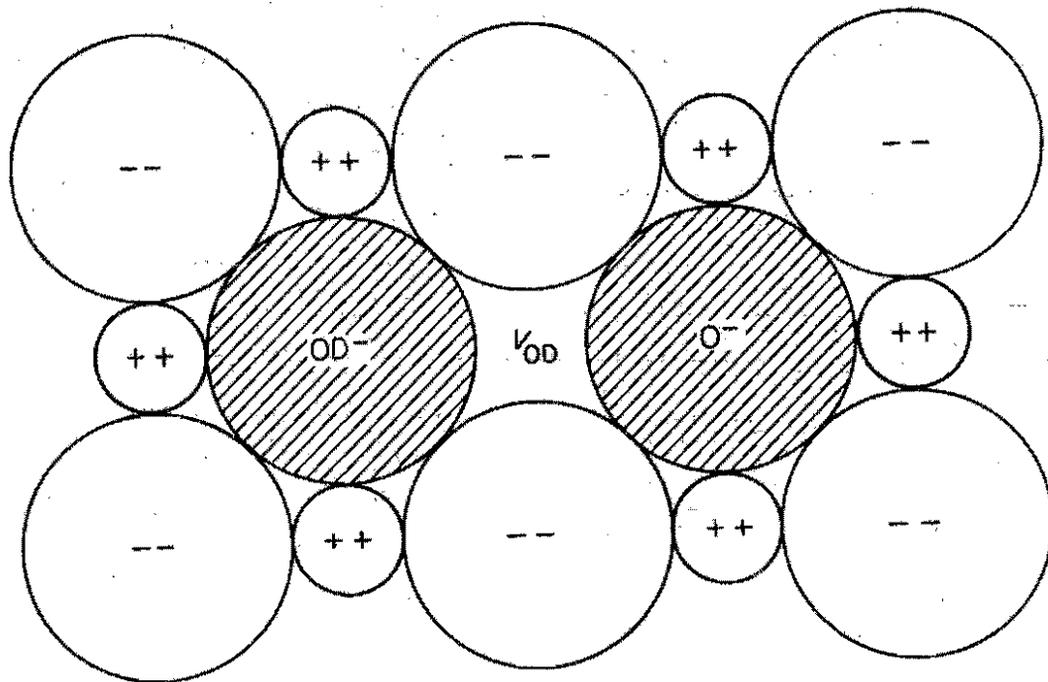


FIG. (1.1a)

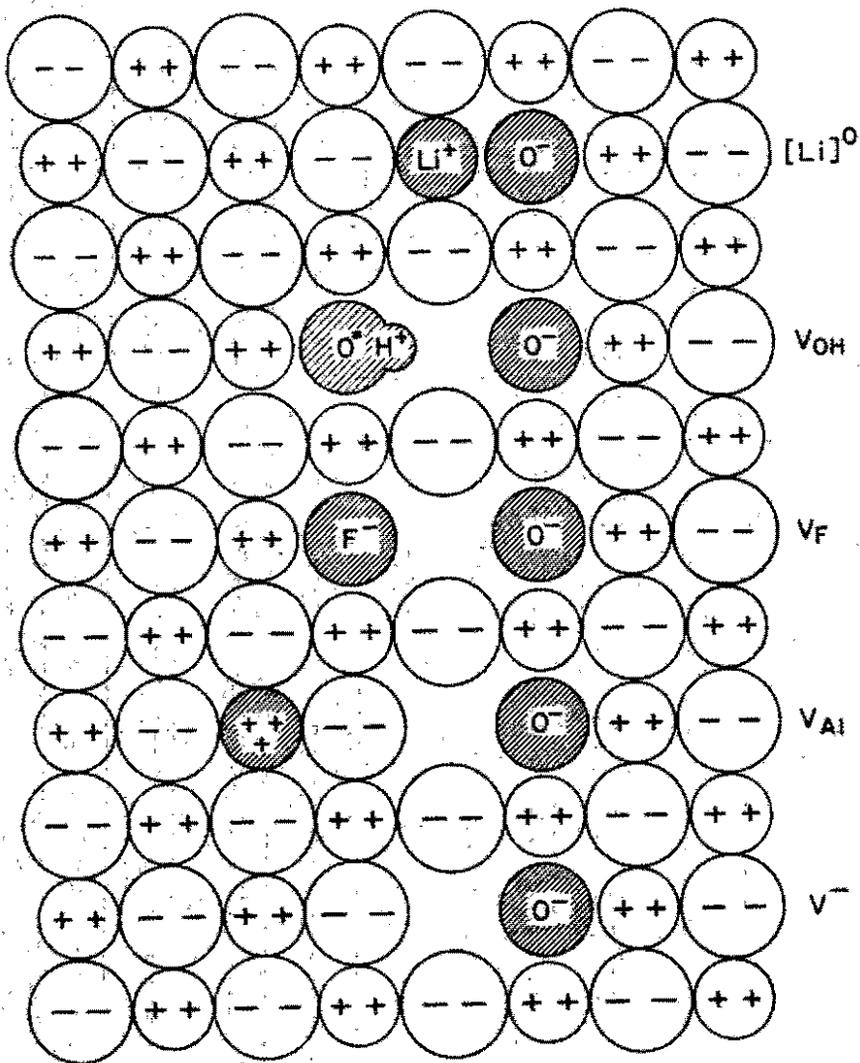


FIG. (1.1 b)

a lo largo de los ejes cristalográficos  $\langle 100 \rangle$ , el Hamiltoniano de la Ecuación (1.1) se transforma en:

$$H = \mu_B \{ g_{II} H_z S_z + g_I (H_x S_x + H_y S_y) \} + A_{II} I_z S_z + A_I (I_x S_x + I_y S_y) + P \left[ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \mu_N \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (1.2)$$

Tomando la representación usada por Bleaney<sup>(13)</sup>, el Hamiltoniano (1.2) puede ser expresado como función del ángulo  $\theta$  entre el campo magnético aplicado y el eje de cuantización:

$$H = \mu_B g_{\theta} H S_z + K I_z S_z + P \left[ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \mu_N \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (1.3)$$

donde se desprecian términos de orden superior. El factor  $K$ , para el caso de  $g$  isotrópica puede ser escrito como:

$$K = \left[ A_{II}^2 \cos^2 \theta + A_I^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} \quad (1.4)$$

Los elementos  $A_{II}$  y  $A_I$  del tensor hiperfino pueden ser descompuestos en<sup>(6)</sup>

$$A_{II} = a + 2b \quad (1.5a)$$

$$A_I = a - b \quad (1.5b)$$

donde  $a$  representa la parte isotrópica de contacto, y  $b$  es la interacción anisotrópica dipolo-dipolo. Si se sustituyen (1.5a) y (1.5b) en (1.4), se llega finalmente a:

$$K = \left\{ [a + 3b(\cos^2\theta - 1)]^2 + [3b \operatorname{Sen}\theta \operatorname{Cos}\theta]^2 \right\}^{1/2} \quad (1.6)$$

que puede ser reescrita como:

$$K = [a + 3b(\cos^2\theta - 1)] \left\{ 1 + \left[ \frac{3b \operatorname{Sen}\theta \operatorname{Cos}\theta}{a + 3b(\cos^2\theta - 1)} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (1.6a)$$

Se puede ver en esta ecuación, que el último término se anula para las direcciones principales  $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ , dando lugar a la bien conocida fórmula para K.

Si el factor g es anisotrópico, entonces debe agregarse una corrección a la descomposición de los parámetros hiperfinos, dada por (14)

$$A_{||} = a + 2b \quad (1.5a)$$

$$A_{\perp} = a - b \left( 1 + \frac{\Delta g_{\perp}}{2} \right) \quad (1.5c)$$

donde  $\Delta g_{\perp}$  es la desviación de g con respecto a la g del electrón libre, causada por la mezcla del momento angular orbital del estado excitado con el del estado base, a través del acoplamiento espín órbita.

Considerando que el deuterio tiene espín electrónico  $S = \frac{1}{2}$  y espín nuclear  $I = 1$ , las transiciones hiperfinas  $\Delta M_S = \pm 1, \Delta M_I = 0$  para los sitios que tienen su eje z paralelo al campo magnético aplicado, cuando éste está aplicado a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$  se localizan en las posiciones de campo siguientes:

$$H_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, -1} = \frac{h\nu}{g_{||}\mu_B} - A_{||} \quad (1.7)$$

$$H_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, 0} = \frac{h\nu}{g_{||}\mu_B}$$

$$H_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, 1} = \frac{h\nu}{g_L \mu_B} + A_{\parallel}$$

mientras que las transiciones hiperfinas para los sitios que tienen el eje Z perpendicular al campo magnético aplicado, se presentan en:

$$\begin{aligned} H_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, -1} &= \frac{h\nu}{g_L \mu_B} - A_{\perp} \\ H_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, 0} &= \frac{h\nu}{g_L \mu_B} \\ H_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}, 1} &= \frac{h\nu}{g_L \mu_B} + A_{\perp} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Partiendo del mismo Hamiltoniano expresado en la ecuación (1.3), se pueden determinar las posiciones en frecuencia para las transiciones de ENDOR que están dadas por las reglas de selección  $\Delta M_S = 0$ ,  $\Delta M_I = \pm 1$ , de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \nu_{\frac{1}{2}, 1 \rightarrow 0} &= -g_N + \frac{1}{2} [a + 3b (\cos^2 \theta - 1)] - P \\ \nu_{\frac{1}{2}, 0 \rightarrow -1} &= -g_N + \frac{1}{2} [a + 3b (\cos^2 \theta - 1)] + P \\ \nu_{-\frac{1}{2}, 1 \rightarrow 0} &= -g_N - \frac{1}{2} [a + 3b (\cos^2 \theta - 1)] - P \\ \nu_{-\frac{1}{2}, 0 \rightarrow -1} &= -g_N - \frac{1}{2} [a + 3b (\cos^2 \theta - 1)] + P \end{aligned} \quad (1.9)$$

Como se mencionó anteriormente, los parámetros a y b corresponden a la parte isotrópica y anisotrópica de la interacción hiperfina y brindan una valiosa información respecto a la interacción de la función de onda del agujero con el núcleo del deuterio. Si se supone que el agujero está localizado en el orbital  $2p_z$  del oxígeno adyacente a la vacancia de estroncio, se puede hacer una apreciación de la distancia existente entre el ión  $O^{\cdot-}$  y el núcleo del deuterio a partir de la forma explícita de la parte anisotró-

pica<sup>(6)</sup>

$$h b I S = \frac{\mu_e \mu_N g_N I}{R^3} \quad (1.10)$$

que, sin embargo, es una aproximación, pues no considera la extensión finita de la función de onda  $2P_z$  para el agujero atrapado. Schirmer<sup>(14)</sup> toma en cuenta esta corrección y obtiene:

$$\frac{1}{R^3} = \frac{1}{R^3} + \frac{12}{5} \frac{\langle p^2 \rangle}{R^5} \quad (1.11)$$

donde  $p$  representa la parte radial de la función de onda del ion  $O^-$ .  $\langle p^2 \rangle$  puede ser calculada por diversos métodos y cada uno de ellos conduce a un valor diferente. Utilizando una función Hartree-Fock para el  $O^-$  se obtiene  $\langle p^2 \rangle = 0.85 \text{ \AA}^2$  mientras que si se usa una función de Slater, el valor es  $\langle p^2 \rangle = 0.48 \text{ \AA}^2$ . Recientemente, Rius y Herve<sup>(15)</sup> utilizaron un valor de  $\langle p^2 \rangle = 0.73 \text{ \AA}^2$  proveniente de la interpretación de los resultados experimentales para el  $BeO$ .

En el presente trabajo se adopta un valor de  $\langle p^2 \rangle = 0.66 \text{ \AA}^2$  que corresponde al promedio de los dos casos extremos.

Para el parámetro  $a$ , la expresión explícita correspondiente está dada en términos de <sup>(6)</sup>

$$h a I S = \left( \frac{2\pi}{3} \right) \mu_e g_N I |\psi(0)|^2 \quad (1.12)$$

donde  $|\psi(0)|^2$  es proporcional a la densidad de carga del agujero, medida en el núcleo de la impureza, y que está determinada por la superposi

ción de sus orbitales. De nueva cuenta, los valores calculados para la supe<sup>g</sup> posición, dependen fuertemente de las funciones de onda seleccionadas, en especial de la extensión radial del orbital correspondiente al  $0\bar{1}$ .

## C A P I T U L O 2.

### OBTENCION DE LAS MUESTRAS.

El proceso de elaboración de las muestras puede describirse cronológicamente en los siguientes pasos:

- a) Crecimiento de cristales de SrO "nominalmente" puros.
- b) Adición de la impureza (Deuterio).
- c) Crecimiento de los cristales con la impureza.

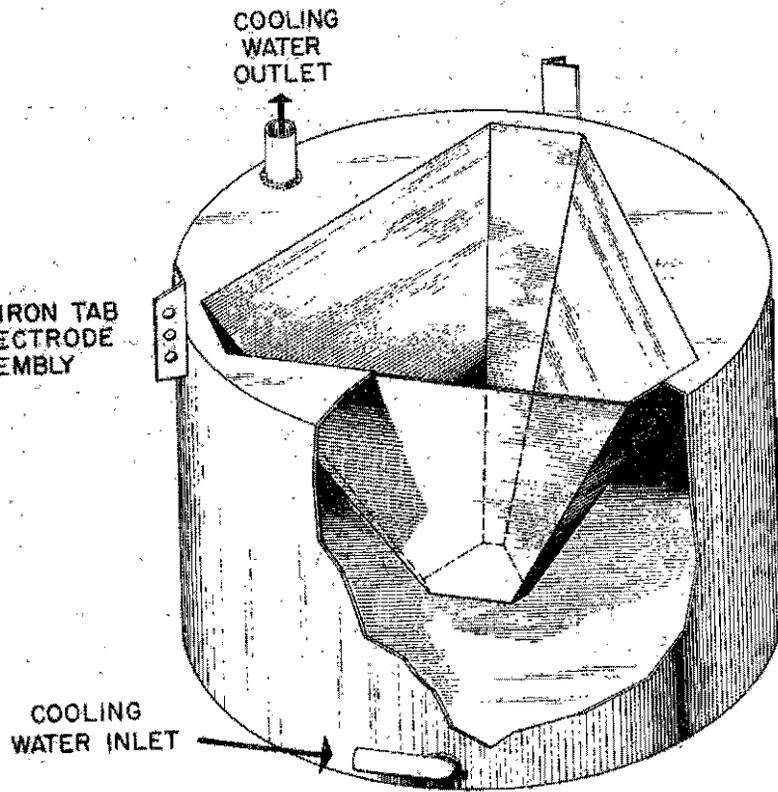
A continuación se describirá cada uno de estos procesos detalladamente.

a) El crecimiento de monocristales de óxidos alcalinoterreos, requiere de una técnica bastante sofisticada debido al alto punto de fusión que presentan. La obtención de los cristales nominalmente puros (ausencia de impurezas agregadas intencionalmente) se llevó a cabo por medio de la técnica de fusión por arco sumergido perfeccionada por Butler, Sturn y Quincy<sup>(16)</sup>.

Un esquema del horno puede verse en la figura (2.1). La depresión contenedora es en forma de un tetraedro invertido con las aristas achaflanadas y truncado en el fondo. Entre el tetraedro y el cilindro exterior circula agua a manera de sistema refrigerante. Paralelos a las aristas achaflanadas, se insertan tres electrodos de grafito, presentando un ángulo aproximado de  $42^\circ$  con la vertical y ajustados para coincidir aproximadamen

FIG. (2.1)

ANGLE-IRON TAB  
FOR ELECTRODE  
ASSEMBLY



COOLING  
WATER INLET

te 25 cm, por arriba del fondo. Butler et. al., reportaron que no es conveniente que los tres electrodos estén en contacto entre sí durante el proceso, por lo que propuso la utilización de un cuarto electrodo electricamente inactivo con el único propósito de establecer el contacto inicial requerido mientras se funde la sal. Además, una vez que es retirado, deja un hueco a través del cual los gases producto de la fusión pueden escapar.

La alimentación eléctrica para el horno es a través de una línea de 440V que es disminuida a 150V y controlada manualmente por un reactor de nucleo saturable (80 KVA)

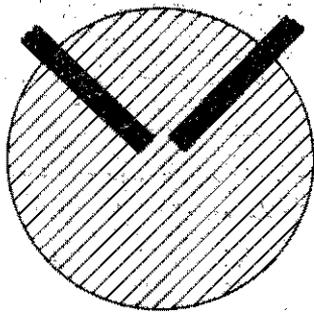
La sustancia inicialmente en forma de polvo, es compactada alrededor de los electrodos, Fig. (2.2-1), requiriéndose entre 50 y 60 Kg. para llenar la cavidad, de los cuales solo 5 ó 6 son fundidos, formandose una "alberca de material" alrededor de los electrodos, como se muestra en la figura (2.2-2).

b) Una vez obtenidos los cristales puros, se sumergieron en un baño de agua pesada (100 %  $D_2O$ ). La higroscopicidad del óxido de estroncio ayudó a que fuese embebida en el volúmen de los cristales. Los cristales se mantuvieron sumergidos por un mes.

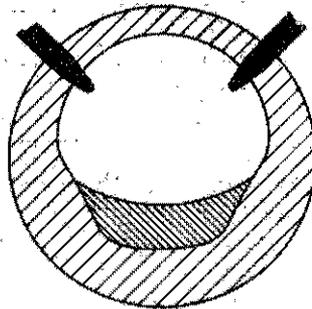
c) Repitiendo el proceso descrito en a), pero usando la cavidad formada previamente como depósito para los cristales embebidos en el deuterio Fig. (2.2-4), se obtuvieron las muestras finales.

Una de las ventajas de este método es que la pureza de los cristales depende solamente de la pureza nominal de la sal y de los electrodos.

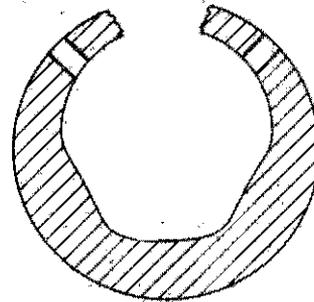
ORNL-DWG 69-8110



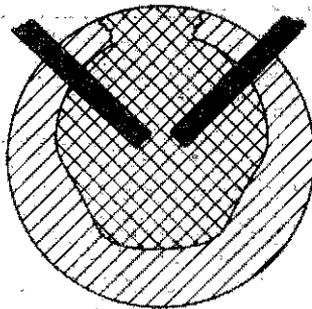
1



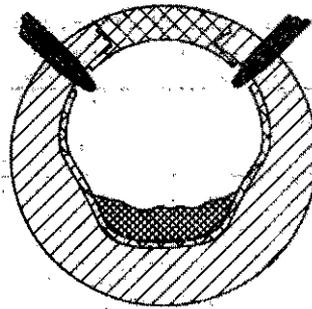
2



3



4



5

VIC. (2:2)

La substancia en este caso fué obtenida de Mallinckrodt Chemical Company y los electrodos de ultra-Carbón Corp.

#### PROCESOS DE TEMPLADO E IRRADIACION.

Se llevó a cabo un proceso de templado con el propósito de distribuir homogéneamente a la impureza a través de las muestras. Estas fueron depositadas a una temperatura de 1500 K durante 10 minutos, después de lo cual fueron enfriados bruscamente en nitrógeno líquido (77K).

Después de fijar la muestra en la cavidad de resonancia, ambas se sumergieron en un contenedor de nitrógeno líquido, introduciéndose todo el conjunto en una fuente de rayos gamma durante 15 horas.

La intensidad de la fuente de  $\text{Co}^{60}$  aproximadamente de  $5 \times 10^5$  R/h.

La cavidad fué reacomodada en la guía de ondas y el conjunto a su vez depositado en los contenedores de nitrógeno y helio líquido, manteniéndose siempre su temperatura a 77K, lo que evitó que los centros fuesen borrados parcial ó totalmente.

#### ESPECTRÓMETROS.

En el desarrollo de este trabajo, se utilizaron dos espectrómetros. La parte principal fué llevada a cabo en el espectrómetro superheterodino que se muestra en la figura (2.3). La principal diferencia que existe entre este espectrometro superheterodino y uno homodino convencional<sup>(17)</sup> es en el proceso de detección. En el espectrómetro superheterodino, se reemplaza el

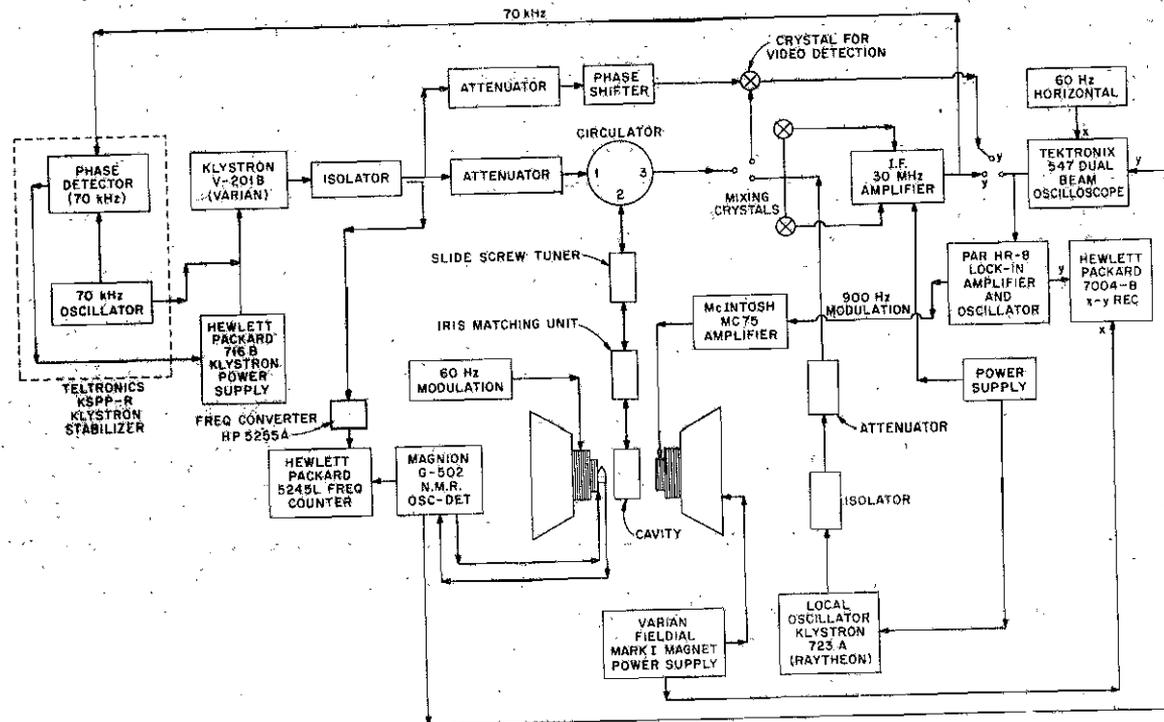


Fig (2.3)

crystal detector utilizado en un homodino, por un mezclador en donde se combina la señal convencional con la de un oscilador local, para convertirla a una frecuencia intermedia (F.I.) usualmente en el intervalo de 30 a 60 MHz. La salida del mezclador es alimentada a un amplificador de F.I. de alta ganancia. La frecuencia de operación de cada uno de los Klystrons se localiza originalmente en la banda X.

Una cavidad de resonancia rectangular con modo de operación  $TE_{102}$  fué utilizada durante el experimento. En el caso de las medidas de ENDOR, es necesario que la cavidad esté dotada de una pequeña rendija a todo lo largo de sus lados mayores, para permitir la entrada del campo magnético producido por las espiras de la bobina enrollada en el exterior de la cavidad, como se muestra en la figura (2.4). Debido a la poca intensidad de las señales de ENDOR, se utilizó un promediador de señales HP-5480A que discrimina claramente entre señal y ruido.

El sistema de bajas temperaturas consiste en un doble contenedor (nitrógeno líquido-helio líquido) convencional, aunado a una bomba Welch Duo-Seal de capacidad 425 cts/min, con lo que se logran temperaturas por abajo de 1.5 K.

Para la medición precisa del campo magnético se usó un osciloscopio de doble haz Tektronix tipo 547, con la señal de RPE en una de ellas y la debida a la sonda protónica procesada por un gaussmetro Magnion G-502 y cuantificada por un frecuencímetro HP-5245 L en el otro.

El espectrómetro homodino fué utilizado en el proceso de templeado isocrónico. Mediante el accesorio de temperatura variable Varina inser

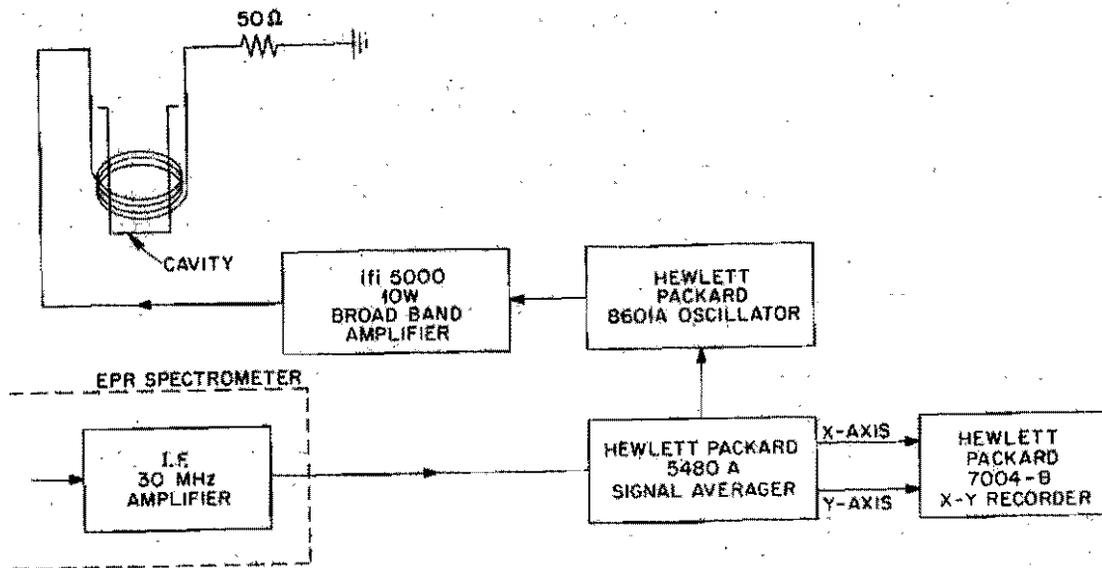


Fig (2.4)

tado en la cavidad rectangular V 4502, se logró controlar la temperatura de la muestra, llevándola de la temperatura de nitrógeno líquido, a la temperatura deseada, permaneciendo a esa temperatura por un intervalo de tiempo predeterminado y regresando a la temperatura de nitrógeno líquido. Repitiendo este proceso para una secuencia de temperaturas, es posible determinar la proporción de centros "borrados" como función de la temperatura. La determinación del número de centros para cada temperatura, se hizo en forma relativa, comparando el área bajo la curva (derivada de la curva de absorción de RPE) para cada temperatura, con el valor de dicha área a temperatura de nitrógeno líquido. La obtención del área bajo la curva se llevó a cabo por medio de una integración numérica.

#### PROCESAMIENTO DE LOS DATOS.

Se emplearon dos programas de computación en la obtención de los resultados finales para los valores del Hamiltoniano de espín. Un primer programa es alimentado con los resultados experimentales y los valores iniciales para los parámetros provenientes de la teoría de perturbaciones a primer orden. El programa hace cálculos exactos de los eigenvalores, eigenfunciones, energías de transición y probabilidades de transición para cualquier dirección del campo magnético aplicado, arrojando como resultado todas las transiciones posibles para un valor dado del campo magnético y etiquetándolas con sus correspondientes números. Una vez que el primer programa arroja resultados en concordancia con la frecuencia de microondas (o de ENDOR) a la que operó el espectrómetro, un segundo programa es alimentado con todos los datos de las transiciones identificadas.

y mediante un proceso de ajuste por mínimos cuadrados, ajusta los parámetros a un valor tan cercano a la frecuencia de microondas (5 ENDOR) como sea posible.

## C A P I T U L O 3.

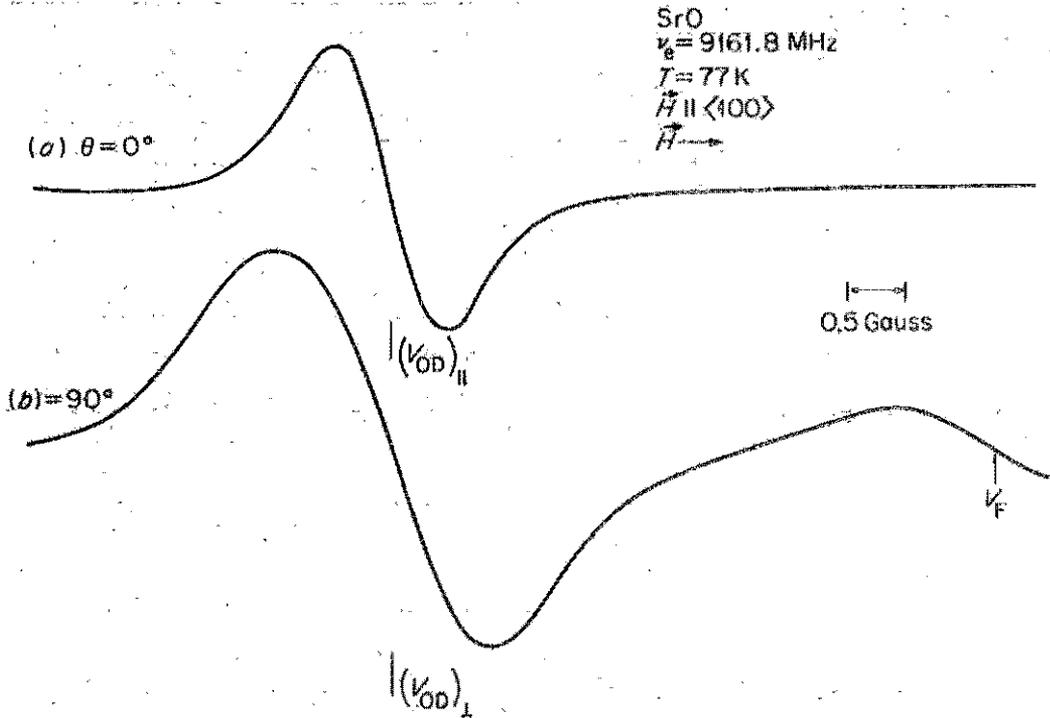
### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

Después de someter a la muestra a los procesos de templado e irradiación descritos anteriormente, se observaron los espectros de RPE debidos al  $V_{OD}$  que se muestran en la figuras (3.1) y (3.2) y que corresponden a 77 y 4.2K respectivamente. Hay tres puntos sobresalientes respecto a estos espectros:

1) La estructura hiperfina no se resuelve para ninguno de los casos. Esto significa que la constante de acoplamiento hiperfino es menor que el ancho de línea. A 77K, los anchos de líneas medidos son 0.9 gauss y 1.6 gauss para las líneas paralelas y perpendicular respectivamente, mientras que a 4.2 K, los anchos de línea son 0.6 y 0.8 gauss.

De acuerdo a las ecuaciones (1.7) y (1.8), la separación entre las dos líneas hiperfinas es  $2A$  (primer orden), lo que significa que  $A$  debe ser menor que 0.3 gauss (0.8 MHz.)

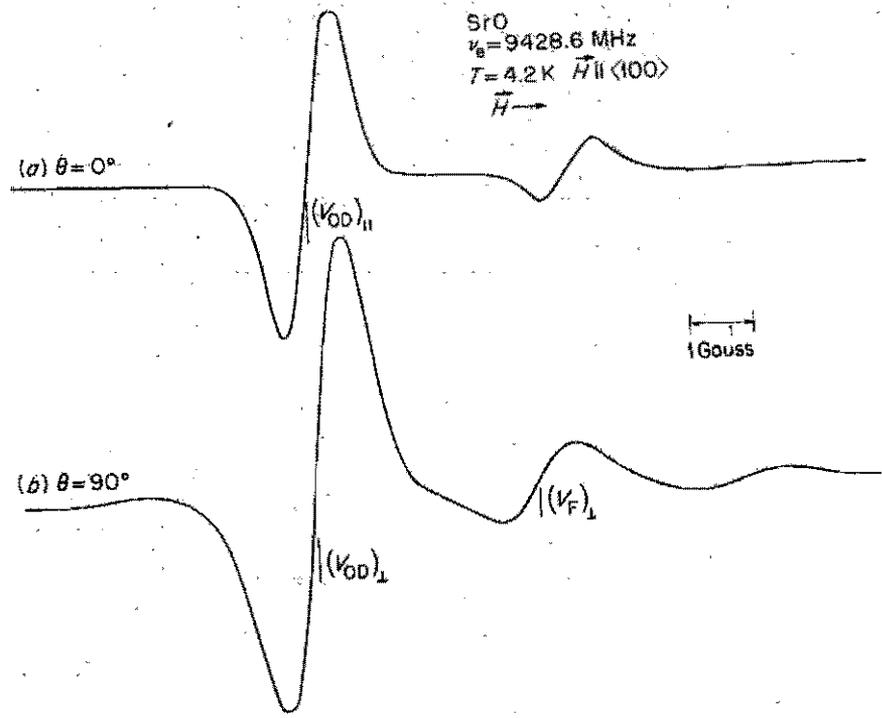
2) En las líneas perpendiculares de ambas figuras puede notarse la presencia de una línea extra asociada al sitio perpendicular del centro  $V_F$ . El ión Fluor está presente en las muestras, debido a los procesos químicos necesarios para purificar inicialmente al polvo del material. El centro  $V_F$  en  $SrO$  ya ha sido estudiado con anterioridad<sup>(18)</sup>, por lo que no se le dedicará mayor



EPR Spectra of the  $V_{OD}$  Center with the Magnetic Field Applied Parallel (a) and Perpendicular (b) to the Defect Axis.

Fig (3.1)

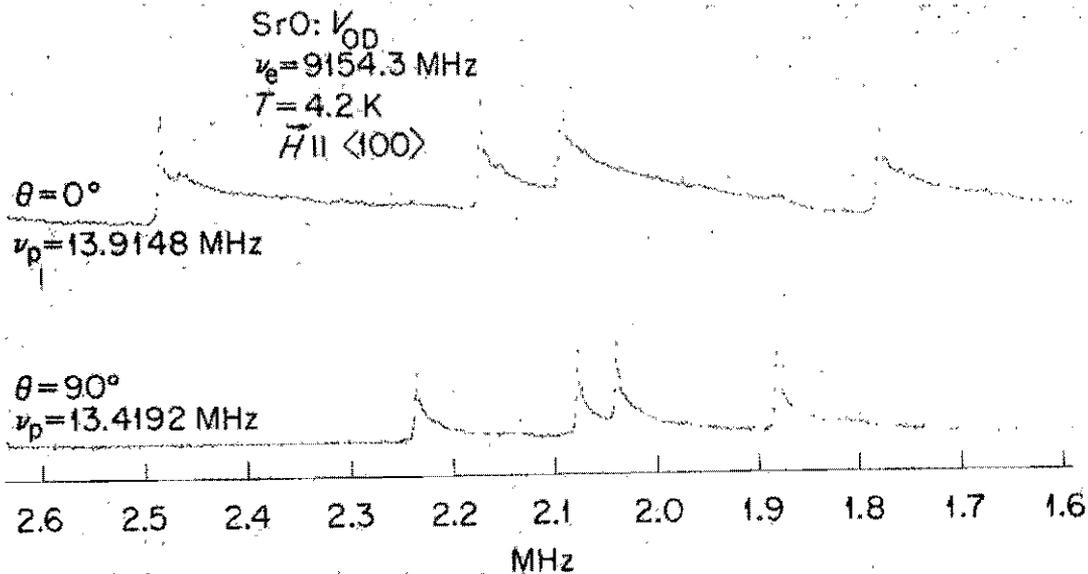
ORNL-DWG 77-3430



EPR Spectra of the  $V_{OD}$  Center with the Magnetic Field Applied Parallel (a) and Perpendicular (b) to the Defect Axis.

Fig (3.2)

ORNL-DWG 77-3428



ENDOR Spectra of  $V_{OD}$  Centers with the Applied Magnetic Field Parallel and Perpendicular to the Defect Axis. Applied Magnetic Field is Specified in Terms of Proton Resonance Frequency.

Fig (3.3)

atención.

3) Los valores para  $g_{\parallel} = 2.0013(2)$  y  $g_{\perp} = 2.0751(2)$  extraídos de estos espectros, coinciden con los valores reportados para  $\text{SrO}:\text{V}_{\text{OH}}$  (18). Esto significa que por medio de la técnica de RPE es imposible distinguir entre los centros  $\text{V}_{\text{OH}}$  y  $\text{V}_{\text{OD}}$  cuando la temperatura es mayor que 77K. La única manera posible de una identificación independiente, sería a partir de la resolución de la estructura hiperfina, donde el número de componentes determinaría la naturaleza del centro, pero esto no se logra en la mayoría de las ocasiones, ni aún para temperaturas menores que 77K.

La técnica de ENDOR, provee la posibilidad de identificar ambos centros separadamente, ya que los momentos magnéticos del hidrógeno y deuterio son diferentes (2.793 para H y 0.857 para D), lo que causa que las frecuencias de ENDOR a las cuales aparecen las transiciones sean también distintas. Además, los espectros de ENDOR tienen distinta configuración en los dos casos.

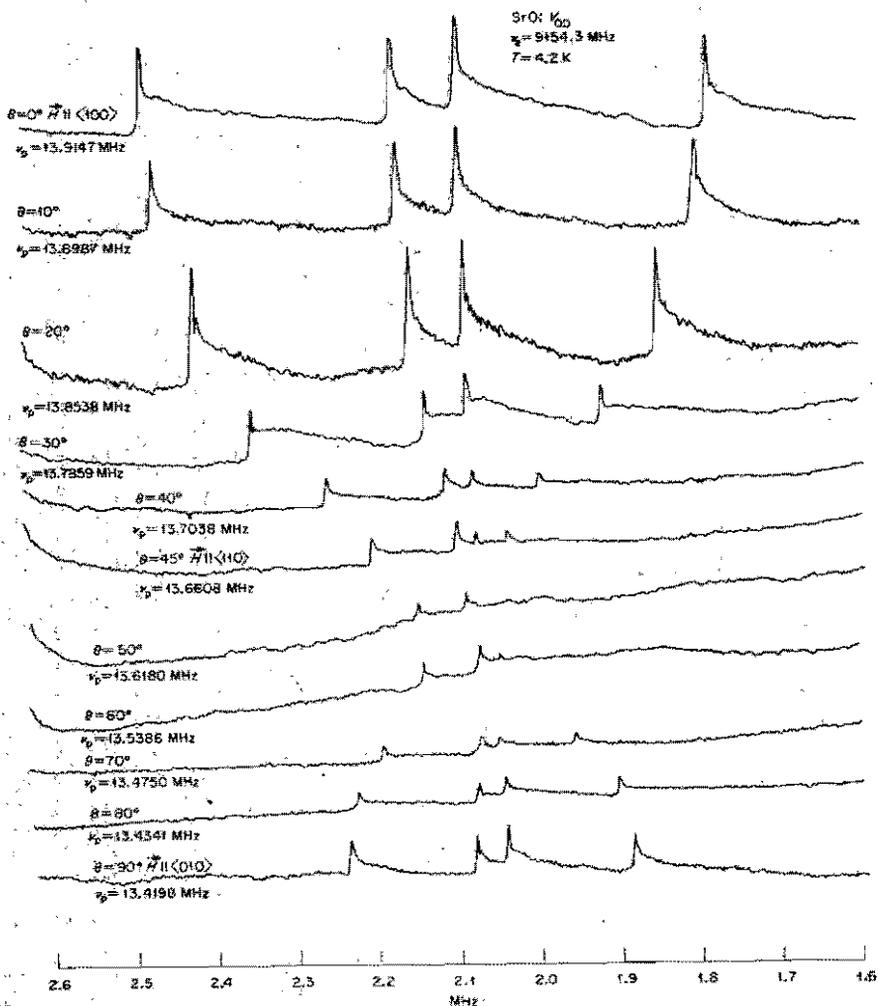
La figura (3.3) muestra los espectros de ENDOR del  $\text{V}_{\text{OD}}$  en SrO para las líneas paralela y perpendicular ( $\theta=0^\circ$  y  $\theta=90^\circ$ ). Una primera aproximación para los valores de los parámetros del Hamiltoniano de espín puede ser obtenida a partir de estos espectros. Las separaciones entre la primera y tercera líneas (ó segunda y cuarta) corresponden a los valores de  $A_{\parallel}$  y  $A_{\perp}$  mientras que las separaciones entre la primera y segunda (ó tercera y cuarta) corresponden a  $2P$  y  $P$  en los espectros paralelo y perpendicular respectivamente.

Para la obtención de los valores finales de los parámetros del Ha-

miltoniano de espín, se llevó a cabo una minuciosa variación angular, donde se determinaron la posición en campo magnético de la transición de RPE, así como las frecuencias de ENDOR para distintos ángulos entre el campo magnético y el eje de cuantización. Los espectros de ENDOR obtenidos se muestran en la figura (3.4). A partir de ellos se pueden construir las curvas de la variación angular llevada a cabo en el plano  $\{100\}$  que se muestran en la figura (3.5).

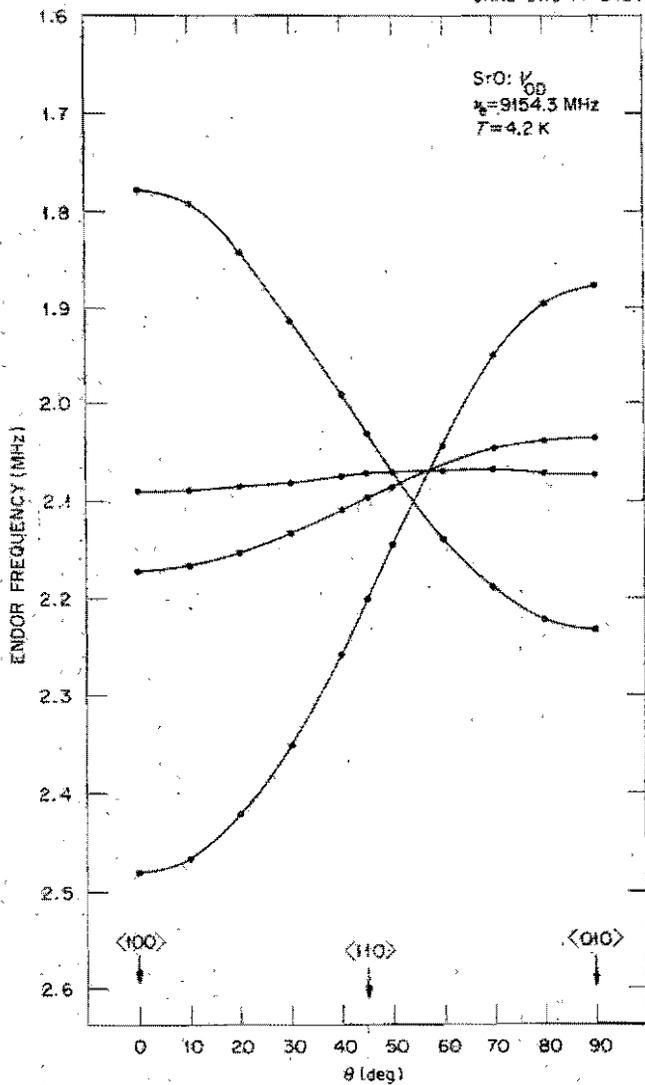
Los datos experimentales se usaron para alimentar los programas de computación, usando como valores iniciales para los parámetros, los obtenidos a partir del espaciamiento entre líneas en las direcciones  $\theta=0^\circ$  y  $90^\circ$ . Los resultados finales se muestran en la tabla I. Los números entre paréntesis corresponden a los errores en la última cifra significativa. En la tabla I también se presentan los resultados obtenidos previamente para el centro  $V_{OD}$  en  $MgO^{(19)}$  y  $CaO^{(20)}$ , incluyéndose en ella los valores  $a$  y  $b$ , productos de la descomposición de la interacción magnética hiperfina en sus partes isotrópica y anisotrópica. La determinación de los signos de los parámetros fué hecha sobre la base de que el momento magnético nuclear del deuterio es positivo<sup>(21)</sup>, lo que requiere que  $b$  sea positiva.

A partir de las ecuaciones (1.10) y (1.11), se puede calcular los valores de  $R$  y  $\bar{Q}$  que se presentan en la tabla II. La distancia  $d$  en esta tabla representa la separación entre  $O^- - O^+$  medida a lo largo del eje de distorsión. Dado que  $\bar{Q}$  es la distancia entre el agujero y el deuterio, para calcular la distancia  $d$ , es necesario conocer la longitud del enlace entre el  $O^-$  y el  $D^+$ . Esta longitud resulta ser  $0.99 \text{ \AA}$  (22). Los mismos pará-



Angular Variation in the  $\{100\}$  Plane of the ENDOR Spectra for the SrO- $V_{O2}$  Center.  $\theta$  is the Angle Between the Defect Axis and the Applied Magnetic Field. The Field is Specified in Terms of Proton Resonance Frequency.

Fig (3.4)



Angular Variation in the  $\{100\}$  Plane of the Endor for the  $\text{SrO: } V_{OD}$  Center.

Fig (3.5)

TABLE I SPIN-HAMILTONIAN PARAMETERS

	$A_{  }$ (MHz)	$A_{\perp}$ (MHz)	P (MHz)	a (MHz)	b (MHz)
MgO: $V_{OD}$	+0.734(5)	-0.356(5)	+0.173(8)	+0.012	+0.361
CaO: $V_{OD}$	+0.423(1)	-0.212(1)	+0.188(1)	+0.005	+0.209
SrO: $V_{OD}$	+0.396(1)	-0.195(2)	+0.158(1)	+0.007	+0.195

TABLE II DECOMPOSITION OF MAGNETIC HYPERFINE INTERACTION

	$a_o$ (Å)	R (Å)	$\bar{r}$ (Å)	d (Å)	$ \psi(0) ^2$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )
MgO: $V_{OH}$	4.213	3.219	3.362	4.342	1.5
MgO: $V_{OD}$	4.213	3.227	3.372	4.362	1.2
CaO: $V_{OH}$	4.815	3.869	3.993	4.973	0.4
CaO: $V_{OD}$	4.815	3.872	3.997	4.987	0.5
SrO: $V_{OH}$	5.16	4.279	4.394	5.374	0.2
SrO: $V_{OD}$	5.16	3.965	4.088	5.078	0.7

metros para el caso de el centro  $V_{OH}$  en los tres óxidos alcalinotérreos son también incluidos en la tabla (II), a manera de comparación. La longitud del enlace OH es de  $0.98 \text{ \AA}$  <sup>(22)</sup>.

Los resultados previos obtenidos para otros tipos de centros en las redes de MgO, CaO y SrO exhiben un comportamiento sistemático cuando se compara la distancia  $d$  con el parámetro de la red. En las tablas (III) y (IV) se presenta un resumen de los parámetros para el  $[Li]^{\circ}$  <sup>(23)</sup>,  $[Na]^{\circ}$  <sup>(23)</sup>,  $V_F$  <sup>(24,18)</sup>,  $V_{OH}$  <sup>(24-18)</sup> y  $V_{OD}$  <sup>(19-20)</sup>. Es importante hacer notar que la descomposición de los parámetros se ha hecho en la misma forma para todos, con el fin de tener consistencia al hacer las comparaciones.

Si se grafican los valores de  $d$  versus  $a_0$  para cada serie, la línea recta puede ser trazada a través de cada conjunto <sup>(22,18)</sup>, excepto para el  $V_{OD}$ . Para  $[Li]^{\circ}$ , la línea recta está por encima de la línea  $d=a_0$ , lo que indica que en la región donde se encuentra localizado el defecto, la red cristalina se ha relajado hacia afuera en un  $6 \pm 2\%$  del valor original. Lo mismo ocurre en el caso de los centros  $V_F$  y  $V_{OH}$  que provocan un incremento local del tamaño de la red de  $4 \pm 1\%$  y  $3 \pm 1\%$  respectivamente. En el caso del centro  $[Na]^{\circ}$ , los puntos se encuentran distribuidos a lo largo de la línea recta  $d=a_0$ , lo que indica que la celda unidad conserva su tamaño original aún en la presencia del defecto.

Los resultados obtenidos para el  $V_{OD}$  en  $MgO$  <sup>(19)</sup> y en  $CaO$  <sup>(20)</sup> parecían indicar que esta serie seguiría el mismo comportamiento, ya que tomando en consideración estos dos puntos, se obtiene una relajación hacia

TABLE III SPIN HAMILTONIAN PARAMETERS FOR TRAPPED-HOLE CENTERS

	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (MHz)	$A_{\perp}$ (MHz)	P (MHz)
MgO: [Li] <sup>o</sup>	2.0049(1)	2.0545(1)	+0.087(1)	-6.912(1)	-0.014(1)
CaO: [Li] <sup>o</sup>	2.0020(1)	2.0891(1)	+0.161(1)	-3.846(1)	+0.009(1)
SrO: [Li] <sup>o</sup>	2.0003(1)	2.0934(1)	+0.533(1)	-2.103(1)	+0.013(1)
MgO: [Na] <sup>o</sup>	2.0057(4)	2.0725(4)	+3.024(2)	-11.259(2)	+0.790(1)
CaO: [Na] <sup>o</sup>	2.0003(2)	2.1227(2)	-5.390(1)	-11.135(1)	+0.446(1)
SrO: [Na] <sup>o</sup>	1.9955(4)	2.1454(4)	-5.115(2)	-8.391(2)	+0.245(1)
MgO: V <sub>F</sub>	2.0032(2)	2.0390(2)	+2.114(2)	-0.687(2)	---
CaO: V <sub>F</sub>	2.0017(2)	2.0719(2)	+1.553(2)	-0.461(2)	---
SrO: V <sub>F</sub>	2.0014(3)	2.0736(3)	+1.065(3)	-0.465(3)	---
MgO: V <sub>OH</sub>	2.0033(2)	2.0398(2)	+4.843(2)	-2.315(2)	---
CaO: V <sub>OH</sub>	2.0018(2)	2.0729(2)	+2.758(2)	-1.385(2)	---
SrO: V <sub>OH</sub>	2.0014(3)	2.0751(3)	+2.029(3)	-1.036(3)	---
MgO: V <sub>OD</sub>			+0.734(5)	-0.356(5)	+0.173(8)
CaO: V <sub>OD</sub>	2.0020(2)	2.0730(2)	+0.423(1)	-0.212(1)	+0.188(1)
SrO: V <sub>OD</sub>	2.0013(2)	2.0751(3)	+0.396(1)	-0.195(1)	+0.158(1)

TABLE IV. DECOMPOSITION OF MAGNETIC HYPERFINE INTERACTION

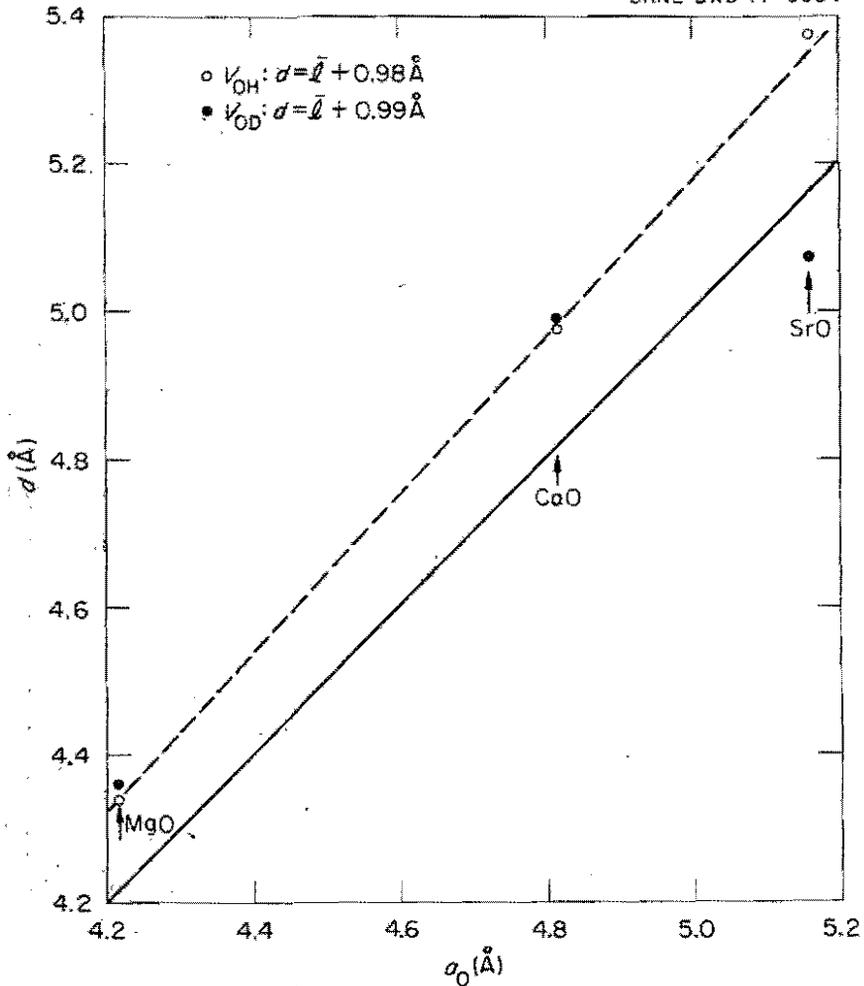
	a (MHz)	b (MHz)	R (Å)	$\ell_1^+$ (Å)	$\ell_2^{++}$ (Å)	$\ell^*$ (Å)	d (Å)	$ \psi(0) ^2$ ( $10^{20}\text{cm}^{-3}$ )
MgO: [Li] <sup>o</sup>	-4.539	+2.313	2.368	2.505	2.588	2.547	4.547	-176.4
CaO: [Li] <sup>o</sup>	-2.472	+1.317	2.858	2.977	3.053	3.015	5.015	-96.1
SrO: [Li] <sup>o</sup>	-1.198	+0.866	3.287	3.393	3.463	3.428	5.428	-46.6
MgO: [Na] <sup>o</sup>	-6.388	+4.706	1.644	1.817	1.908	1.863	4.213	-364.5
CaO: [Na] <sup>o</sup>	-9.145	+1.877	2.234	2.376	2.461	2.419	4.769	-521.9
SrO: [Na] <sup>o</sup>	-7.248	+1.067	2.697	2.821	2.900	2.861	5.211	-413.6
MgO: $V_F$	+0.258	+0.928	4.312	4.396	4.455	4.426	4.426	+4.1
CaO: $V_F$	+0.226	+0.664	4.821	4.897	4.951	4.925	4.925	+3.6
SrO: $V_F$	+0.055	+0.504	5.282	5.352	5.402	5.377	5.377	+0.9
MgO: $V_{OH}$	+0.101	+2.371	3.219	3.327	3.398	3.362	4.342	+1.5
CaO: $V_{OH}$	+0.028	+1.365	3.869	3.961	4.025	3.993	4.973	+0.4
SrO: $V_{OH}$	+0.011	+1.009	4.279	4.364	4.423	4.394	5.374	+0.2
MgO: $V_{OD}$	+0.012	+0.361	3.227	3.335	3.407	3.372	4.362	+1.2
CaO: $V_{OD}$	+0.005	+0.209	3.872	3.965	4.028	3.997	4.987	+0.5
SrO: $V_{OD}$	+0.007	+0.195	3.965	4.056	4.118	4.088	5.078	+0.7

afuera de  $4 \pm 0,3\%$ . Sin embargo, los resultados de este trabajo indican que la distancia  $0^- - 0^+$  es menor que el parámetro de la red en aproximadamente un 2%.

La figura (3.6) muestra una gráfica de  $d$  versus  $a_0$ , en la que por simplicidad sólo se incluyen los casos del  $V_{OH}$  y  $V_{OD}$ . Se puede notar que en las redes de MgO y CaO los puntos para ambos casi están uno encima de otro, mientras que en SrO hay una gran separación entre ellos.

El  $V_{OD}$  en SrO es el primer caso en el cual hay una notoria relajación hacia adentro (compresión local de la celda unidad). Este resultado es también confirmado por los valores calculados para  $|\psi(0)|^2$  a partir de la parte isotrópica de la constante hiperfina. Para todas las series, conforme el parámetro de la red aumenta hay una disminución en el valor absoluto de la densidad de la función de onda del agujero, medida en el núcleo de la impureza. Sin embargo, para el centro  $V_{OD}$ , los resultados no siguen ese comportamiento, ya que  $|\psi(0)|^2$  para el SrO es mayor que para el CaO indicando que el agujero y el núcleo del deuterio se encuentran más cerca entre sí de lo esperado.

Los resultados obtenidos para el proceso de templado isocrónico se muestran en la figura (3.7). La gráfica del número de centros en función de la temperatura absoluta muestra un claro incremento sobre el número inicial de centros en la región entre 170K y 220K. Este resultado ha sido observado en varias ocasiones anteriores<sup>(25, 26)</sup> y está asociado con la presencia de defectos cuya estabilidad es mayor que la del centro estudiado<sup>(25)</sup>. La



Graph of  $O^- - O^{2-}$  Distance as a Function of the Lattice Constant. Distances were Calculated from the Dipole Interaction and the  $OH^-$  ( $OD^-$ ) bond Length. The Solid line Represents  $d = a_0$ .

Fig (3.6)

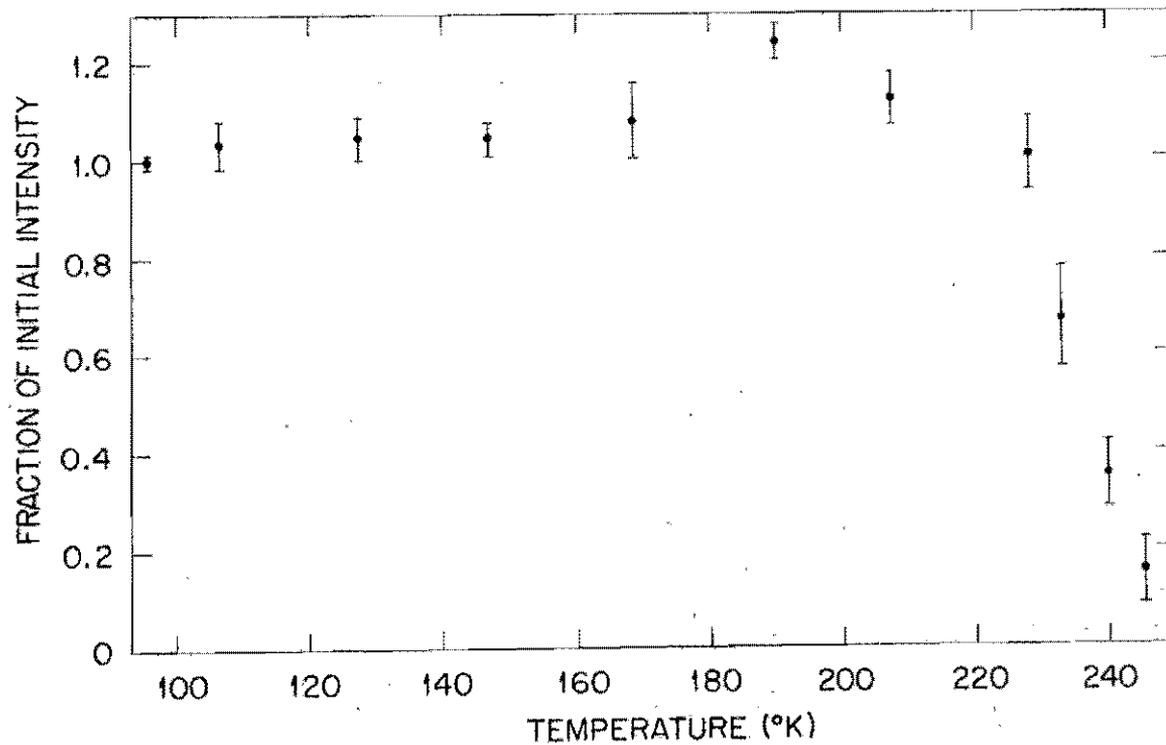
Isochronal (5 min) Annealing of  $V_{OD}$  Centers in SrO.

Fig (3.7)

temperatura de decaimiento es 235 K, que es aproximadamente equivalente al valor reportado para el  $V_F$  en  $SrO^{(18)}$  ( 245K) y un poco mayor que para el caso del  $V_{OH}$  en la misma red ( 195 K) <sup>(18)</sup>.

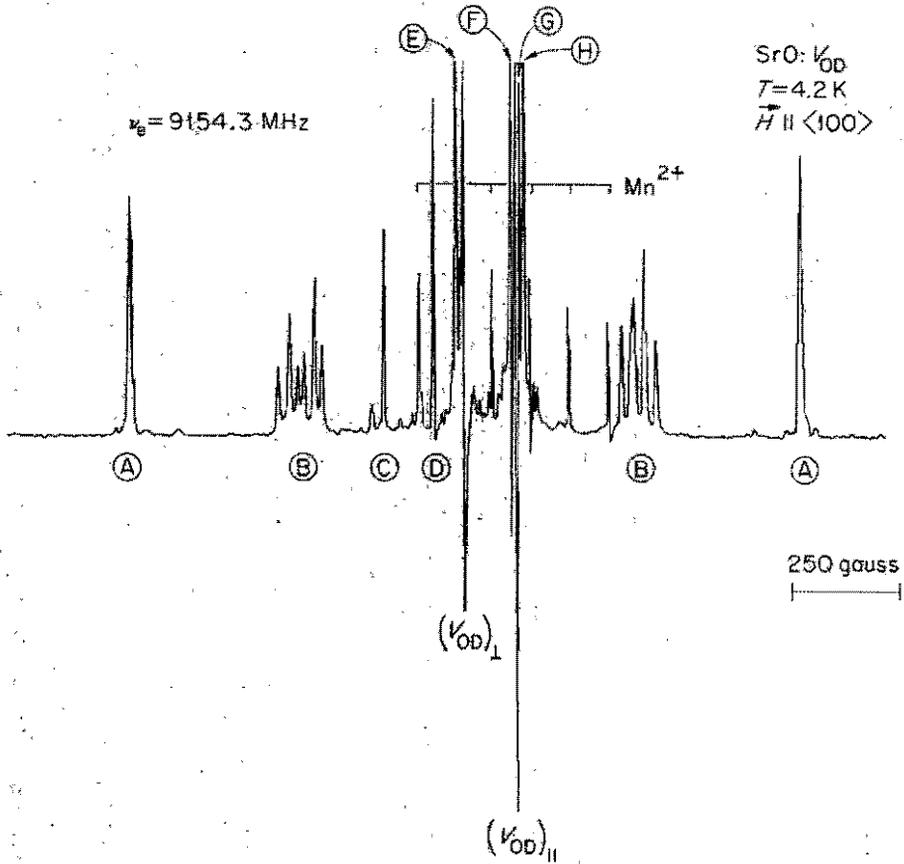
El proceso de irradiación de las muestras, causa la aparición de una gran cantidad de líneas en el espectro de RPE. La figura (3.8) muestra un espectro de RPE con un barrido de 2500 gauss alrededor de la línea perpendicular del centro  $V_{OD}$ . y con el campo magnético a lo largo de la  $\langle 100 \rangle$ .

Se llevó a cabo la variación angular en el plano  $\{100\}$  para cada una de las líneas observadas y los resultados se presentan en las figuras (3.9) (3.10) y (3.11).

Como se discutió anteriormente, la técnica de RPE no es capaz de dar una identificación única para las transiciones observadas, por lo que se llevaron a cabo experiencias de ENDOR con el fin de caracterizar el origen de estas señales y obtener así información extra que diera la posibilidad de establecer un modelo. Los resultados se muestran a continuación.

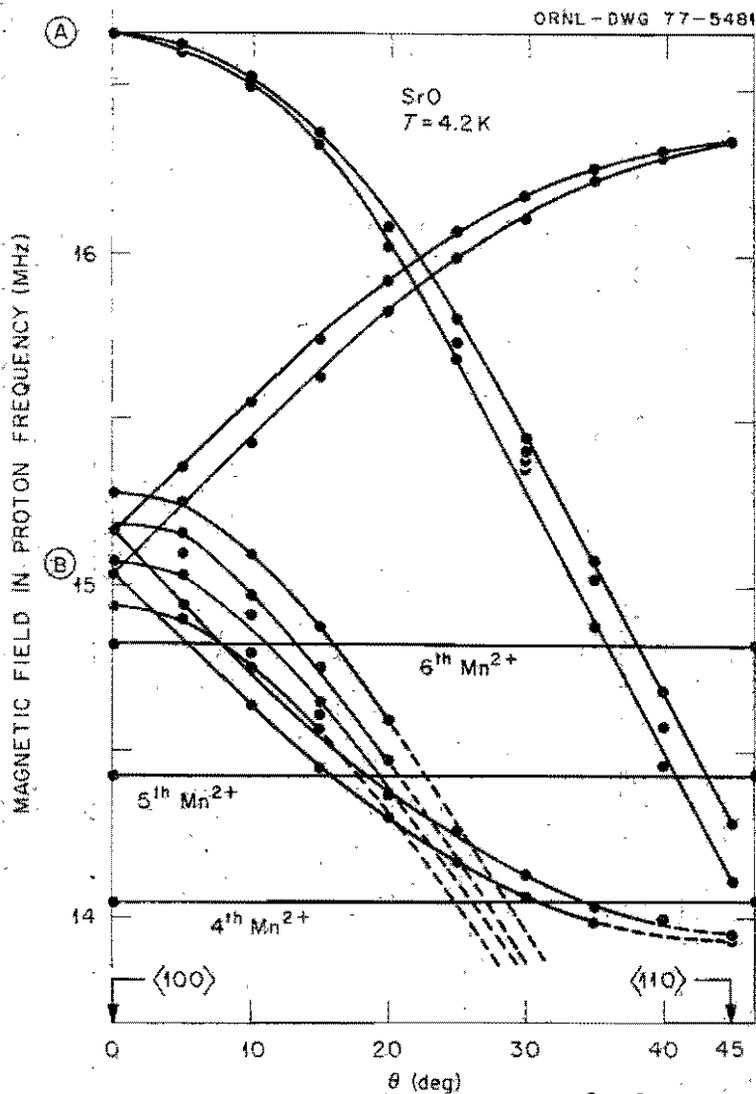
#### Líneas A.

Ambas transiciones, etiquetadas arbitrariamente como A en la figura (3.9), presentan señales de ENDOR. Cuando  $\theta = 0^\circ$ , las frecuencias de ENDOR para la transición que aparece a alto campo son 2.656, 2.459, 2.402 y 2.206 MHz., mientras que para transición de bajo campo son: 1.922, 1.721, 1.666, 1.464. Tomando promedios de las ocho frecuencias de ENDOR y de los campos magnéticos a los cuales aparecen las transiciones de RPE, se puede calcular



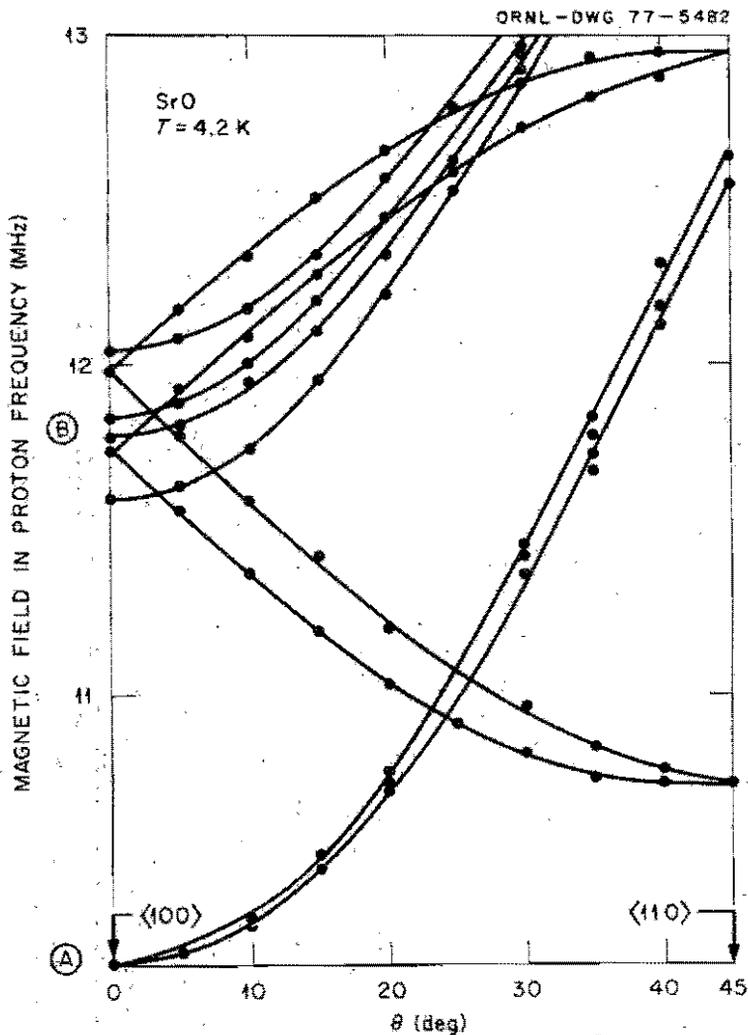
EPR Spectrum for Deuterated SrO Single Crystal with  $\vec{H} \parallel \langle 100 \rangle$ .  
 Letters Represent Arbitrary Labeling of Lines.

Fig (3.8)



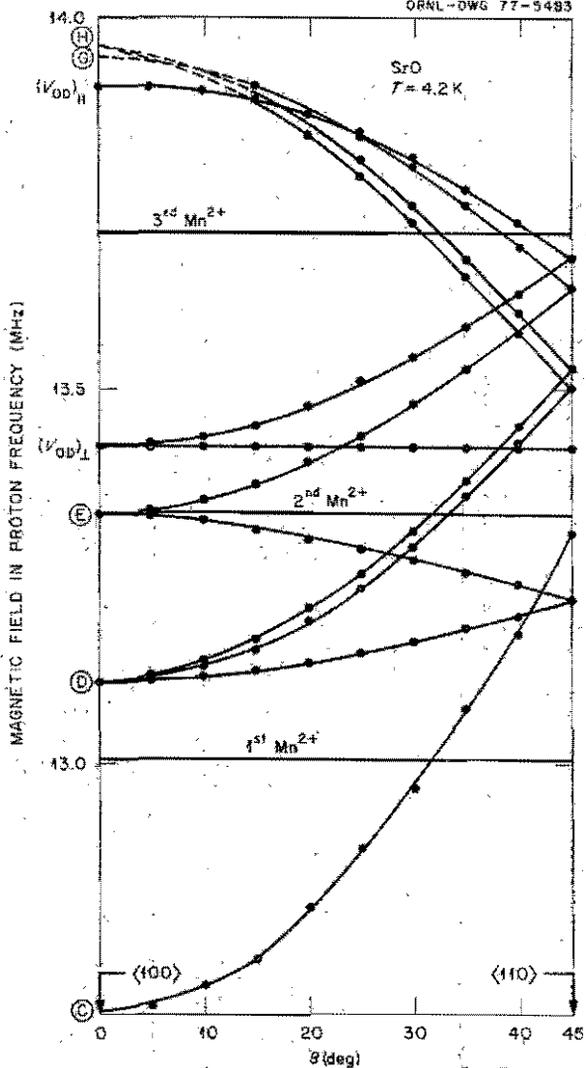
Angular Variation of the EPR Spectrum in the  $\{100\}$  Plane for Deuterated SrO Single Crystals. Letters Represent Arbitrary Labeling of Lines.

Fig (39)



Angular Variation of the EPR Spectrum in the  $\{100\}$  Plane for Deuterated SrO Single Crystals. Letters Represent Arbitrary Labeling of Lines.

Fig (3.10)



Angular Variation of the EPR Spectrum in the  $\{100\}$  Plane for Deuterated SrO Single Crystals. Letters Represent Arbitrary Labeling of Lines.

Fig (3.11)

$$\mu g_N = \frac{h \bar{\nu}_{\text{ENDOR}}}{H} = 4.335 \times 10^{-24} \text{ erg/gauss}$$

que resulta estar en buen acuerdo con el valor para el deuterio ( $\mu_D g_D = 4.329 \times 10^{-24}$  erg/gauss).

Aunque su origen está determinado, no ha sido posible establecer un modelo físicamente aceptable, que sea adecuado para su interpretación. Durante la variación angular en el plano  $\{110\}$ , éstas líneas se desdoblan al menos en dos componentes ensanchándose hasta perderse completamente en el nivel de ruido. Esto ocurre aproximadamente a  $35^\circ$  de la dirección  $(100)$  impidiendo alcanzar la dirección  $(111)$ . Sin embargo, se puede aseverar que el máximo desdoblamiento ocurre cuando el campo magnético está a lo largo de la dirección  $(100)$ . La temperatura a la cual se borran los centros completamente es alrededor de 130 K

#### Líneas B.

Las líneas B parecen estar compuestas de dos grupos heterogéneos, como lo indica su comportamiento ante la variación angular (figs. 3.9 y 3.10). Ninguna de sus componentes muestra un espectro de ENDOR en el intervalo de 0 a 100 MHz, por lo que su identidad permanece desconocida.

#### Líneas D, E, G, y H.

Estas líneas son las componentes de un centro con simetría ortorrómbica a lo largo de los ejes  $\langle 100 \rangle$  con valores  $g_x = 2.0736(8)$ ,  $g_y = 2.1189(8)$  y  $g_z = 1.9993(8)$ .

La orientación de este centro es realmente crítica y la figura 3.11 presenta una variación angular ligeramente fuera del plano  $\{100\}$ .

Una orientación más precisa muestra que las líneas G y H están degeneradas cuando el campo magnético está a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$  y presentan una degeneración cuádruple en total a lo largo de esta dirección. Las líneas D y E también presentan una degeneración cuádruple en la dirección  $\langle 100 \rangle$ . Bajo la rotación en el plano  $\{100\}$ , ambas líneas GH y D se desdoblan en dos líneas con degeneración doble cada uno y no en 3 líneas con degeneración 2, 1 y 1 como erróneamente muestra la fig. 3.11. La simetría fue asignada en base al cálculo de los valores para g en la dirección  $\langle 110 \rangle$  a partir de la fórmula

$$g = [g_x^2 \text{Sen}^2\theta \text{Cos}^2\phi + g_y^2 \text{Sen}^2\theta \text{Sen}^2\phi + g_z^2 \text{Cos}^2\theta]^{1/2}$$

los cuales coinciden, dentro del error experimental, con los valores medidos en esa dirección. Ninguna de estas transiciones presenta señales de ENDOR.

#### Línea F.

Esta línea se presenta multidegenerada cuando el campo magnético coincide con la dirección  $\langle 100 \rangle$ . Si la variación angular se realiza con alta amplitud de modulación (2 Gauss) se observa que la línea solamente cambia de forma, asemejando ser isotrópica, pero si se lleva a cabo con baja amplitud de modulación (0.08 gauss), se pueden observar un gran número de componentes que cruzan de un lado a otro de una línea central. El valor g para esta línea resulta ser 2.0060, por lo que probablemente alguna de las lí

neas que la compone podría ser el centro X reportado anteriormente<sup>(26)</sup>.

No hay trazas de ENDOR para ésta línea.

Otras líneas cuya intensidad no es notoria en el espectro de la figura (3.8), tienen una intensidad apreciable cuando la temperatura de la muestra es 77K. En especial, un centro con simetría axial  $\langle 111 \rangle$  reportado previamente por otros autores<sup>(18,26,27,y28)</sup> para el caso de SrO. Existe una discrepancia en sus identificaciones, pues mientras Halliburton et al.<sup>(27)</sup> consideran que se debe a un doble agujero atrapado en el hidrógeno ( $\text{OH}^{\cdot}$ ), Rubio et al.,<sup>(26)</sup> lo asignan tentativamente a un agujero atrapado en el complejo Fluor oxígeno ( $\text{OF}^{\cdot}$ ). Aunque los cristales utilizados en este trabajo están fuertemente concentrados con deuterio, contienen pequeñas y aproximadamente iguales cantidades de hidrógeno y fluor, como lo demuestra la presencia de señales de RPE y/o ENDOR debidas al centro  $V_{\text{OH}}$  y al centro  $V_{\text{F}}$ . Sin embargo, las señales de RPE debidas al centro axial con simetría  $111$  son al menos un orden de magnitud mayor en intensidad, que las debidas a estos dos centros. Por el otro lado, dado que la concentración relativa entre el deuterio e hidrógeno en estos cristales excede en dos ordenes de magnitud (basado en la concentración relativa entre  $V_{\text{OD}}$  y  $V_{\text{OH}}$ ), se esperaría observar una señal intensa debida al  $\text{OD}^{\cdot}$ , si es que el centro axial  $\langle 111 \rangle$  es realmente debido al ión  $\text{OH}^{\cdot}$ . Dado que el centro  $\text{OD}^{\cdot}$  no se observa, la posibilidad de que el centro sea debido al hidrógeno disminuye, y se favorece a la hipótesis de que es el fluor el que está involucrado en este centro.

Desafortunadamente, no hay posibilidades de realizar mediciones

de ENDOR a 4.2K, ya que las señales de RPE disminuyen bruscamente en intensidad cuando se mantienen las muestras a esa temperatura. Las señales recuperan su intensidad cuando se regresa a la temperatura de nitrógeno líquido, lo que implica que estas señales o son debidas a resonancias fuera del estado base ó que hay un cambio de simetría en el proceso de enfriar la muestra. Al igual que las líneas A discutidas previamente, estos centros se aniquilan aproximadamente a 130 K.

## R E F E R E N C I A S

- 1) E. Zavoisky, J. Phys. USSR 10, 197 (1946).
- 2) F. Bloch, W. Hansen y Martin Packard, Phys. Rev. 69, 127 (1946); F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946); F. Bloch, W. W. Hansen, y M. Packard, Phys. Rev. 70, 474 (1946).
- 3) E.M. Purcell, H. C. Torrey, y R. V. Pound, Phys. Rev. 69, 37 (1946); E.M. Purcell, R. V. Pound y N. Bloembergen, Phys. Rev. 70, 986; N. Bloembergen, E.M. Purcell, y R. V. Pound Phys. Rev. 73, 679 (1947).
- 4) A. W. Overhauser, Phys. Rev. 92, 411 (1953).
- 5) G. Feher, Phys. Rev. 103, 500 (1956).
- 6) A. Abragam y B. Bleaney. EPR of transition ions. p. p. 100 Clearendon Press Oxford (1970), pp. 780, 396-7.
- 7) B. Henderson y J. E. Wertz, Adv. Phys. 17, 749 (1968).  
A. E. Hughes y B. Henderson, Point Defects in Solids, editado por J. H. Crawford, Jr. y L. M. Slifkin (Plenum, New York, 1972). Cap. 7
- 8) J. E. Wertz, P. Auzins, J. H. E. Griffiths y J. W. Orton Discuss. Faraday Soc. 28, 136 (1959).
- 9) A. J. Shuskus J. Chem. Phys. 39, 849 (1963).
- 10) P. W. Kirklin, P. Auzins, y J. E. Wertz, J. Phys. Chem.

Solids, 26, 1067 (1965).

- 11) J. W. Wertz y P. Auzins, *Phys. Rev.* 139A, 1645 (1965).
- 12) R. W. G. Wickoff, *Crystal Structures Vol. 1*, p.p. 90 Interscience publishers (1965).
- 13) B. Bleaney, *Phil. Mag.* 42, 441 (1951).
- 14) O. F. Schirmer *J. Phys. Chem. Solids* 32, 499 (1971).
- 15) G. Rius y A. Herve, *Solid State Commun.* 15, 399 (1974).
- 16) C. T. Butler, B. J. Sturm, R. B. Quincy, Jr., *J. Cryst. Growth* 8, 197 (1971)
- 17) D. J. E. Ingram, *Spectroscopy at radio and Microwave Frequencies*, London, Butterworths Scientific Publishers (1955).
- 18) M. M. Abraham, Y. Chen y J. Rubio O., *Phys. Rev. B* 14, 2603, (1976).
- 19) B. Henderson, J. L. Kolopus, y W. P. Unruh. *J. Chem. Phys.* 55, 3519 (1971).
- 20) M. M. Abraham, Y. Chen y W. P. Unruh, *Phys. Rev. B*, 12, 4766 (1975).
- 21) *Nuclear Data Tables A* 5, 433 (1969).
- 22) W. R. Busing y H. A. Levy, *J. Chem. Phys.* 26, 563 (1957).
- 23) M. M. Abraham, W. P. Unruh y Y. Chen. *Phys. Rev. B* 10, 3540 (1974).
- 24) W. P. Unruh, Y. Chen y M. M. Abraham, *J. Chem. Phys.* 59, 3284 (1973).

- 25) M.M. Abraham, Y. Chen, L.A. Boatner y R.W. Reynolds.  
Sol. State Commun 16, 1209 (1975).
- 26) J. Rubio O., H.T. Tokver, Y. Chen y M.M. Abraham,  
Phys. Rev. B 14, 5466 (1976).
- 27) Halliburton, L.E. Norman, C.D., Sha, K. y Kappers,  
L.A. to be published.
- 28) M.M. Abraham, Y. Chen., J.T. Lewis y F. Modine Phys.  
Rev. B 7, 2372 (1973).