



2 y 27
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"ESTUDIOS DE RESONANCIA PARAMAGNETICA
ELECTRONICA A ALTAS TEMPERATURAS:
GADOLINIO EN $Sr Cl_2$ "

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
LICENCIADO EN FISICA
P R E S E N T A
JOSEFINA MALDONADO SEPULVEDA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



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 está 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.

INDICE

RESUMEN	3
CAPITULO I. INTRODUCCION.	
Electrolitos sólidos.	6
Clasificación de los electrolitos sólidos.	10
Estructura.	13
Modelos del movimiento iónico para la conducción.	14
El SrCl_2 como electrolito sólido.	15
Tabla I	16
CAPITULO II. RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA COMO TECNICA ALTERNATIVA PARA ESTUDIAR EL PROCESO DE CONDUCCION EN ELECTROLITOS SOLIDOS.	
Teoría.	19
El Hamiltoniano de Spin.	21
El espectro teórico del Gd^{3+} en una simetría cúbica.	29
CAPITULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	
Obtención de las muestras.	30
I.- Preparación del $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$ Monocristalino.	
I. a) Generalidades.	31
I. b) Preparación de la sal de $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$.	32
Deshidratación de la sal.	33
Preparación del GdCl_3 .	34

I. c) crecimiento del monocristal.	36
II.- DISEÑO EXPERIMENTAL.	
Espectrometro de R.P.E.	38
II. a) La cavidad resonante de microondas.	40
II. b) Las bobinas de modulación.	43
II. c) El elemento calefactor.	44
II. d) El porta-muestras.	46
II. e) El termopar.	47
CAPITULO V RESULTADOS Y CONCLUSIONES.	
Espectro característico del $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$ a temp. amb.	49
Desdoblamiento en función de la temperatura.	50
Parametro b_4^0 como función de la temperatura.	52
Ancho espectral total como función de la temp.	52
Desdoblamiento a campo cero como función de la temp.	53
$\ln(x_0/x)$ como función del inverso de la temp.	53
CONCLUSIONES	54
Gráficas, espectros y datos experimentales.	60
Referencias bibliográficas.	

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es analizar el comportamiento del electrolito sólido cloruro de estroncio en función de la temperatura, utilizando la técnica espectroscópica de Resonancia Paramagnética Electronica.

Debido a que el SrCl_2 es un compuesto diamagnético, se introdujo en su red cristalina Gd^{3+} en una concentración del 0.1% molar como sonda paramagnética. Se eligió gadolinio trivalente debido a que se incorpora sustitucionalmente en lugar del estroncio sin modificar la simetría local de la red cristalina; es un ión con estado base S cuyo espectro ha sido estudiado en un amplio intervalo de temperaturas y su espectro de RPE presenta una estructura fina perfectamente definida e identificable a temperatura ambiente y aún a temperaturas mayores.

Para elevar la temperatura de la muestra dentro de la cavidad resonante se construyó un elemento calefactor que pudiera colocarse dentro de la misma sin alterar su modo normal de operación, al mismo tiempo, se colocó un sistema de enfriamiento y aislamiento a la cavidad.

Las lecturas de la temperatura fueron realizadas con un termopar (previamente calibrado) colocado bajo la muestra

cristalina.

De los resultados obtenidos podemos decir que existe una temperatura a la cual el $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$ presenta una variación abrupta en el comportamiento de los parámetros relacionados con la intensidad del campo eléctrico cristalino, y ésta temperatura es justamente la temperatura reportada como la temperatura de transición a conductor iónico, y tiene un valor de $T_c = 1000 \text{ K}$.

La importancia del presente trabajo radica en que contribuimos a introducir por primera vez la técnica de RPE en el estudio de sistemas de electrolitos sólidos.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Existe cierto tipo de sólidos que debido a sus características han logrado un nombre propio, éstos son los llamados "ELECTROLITOS SÓLIDOS", también mal llamados conductores superiónicos y se refiere a aquellos cristales que presentan una conductividad eléctrica modesta o nula a temperatura ambiente y que aumenta considerablemente a temperaturas mayores.

Los electrolitos sólidos se conocen desde el siglo XIX y sólo en los últimos veinte años la teoría y la aplicación de ellos ha empezado a converger en un campo coherente. Esta evolución y entendimiento se ha logrado con la ayuda de una diversidad de métodos utilizados para estudiar sus propiedades. Entre tales métodos se encuentran la espectroscopía Raman, la Difracción de Neutrones, la Resonancia Paramagnética Electrónica, la Resonancia Magnética Nuclear y otras muchas.

Los campos de aplicación de los materiales con estas propiedades son extremadamente vastos; en efecto, los electrolitos sólidos son la materia prima para la

construcción de acumuladores sólidos de energía eléctrica suficientemente ligeros para considerarse en la industria automotriz <1>.

Un problema tecnológico vigente es el de que la mayoría de los electrolitos sólidos presentan alta conductividad sólo a muy altas temperaturas, por ejemplo, 830 K para el fluoruro de plomo, 1000 K para el SrCl_2 , 1235 K para el BaF_2 , aunque para el caso del ioduro de plata AgI es de sólo 420 K <2>, pero para muchas aplicaciones prácticas el uso de los compuestos de plata resulta no rentable económicamente. De modo que un problema vigente es el de modificar las composiciones de los materiales para que la conductividad masiva ocurra muy cerca de o a temperatura ambiente.

A muchos de los cristales con estructura cristalina tipo fluorita se les conoce por presentar una transición difusa a una fase desordenada a una temperatura T_c dada por debajo de su punto de fusión. Esta transición está asociada con el aumento en el desorden de la subred aniónica y está acompañada por una anomalía en el comportamiento del calor específico. El aumento del desorden en la subred aniónica cuando se incrementa la temperatura da lugar a una conductividad iónica intensa y a la temperatura a la que esto ocurre se le denomina temperatura de transición o temperatura crítica T_c .

Normalmente, en el interior de un material sólido con enlace del tipo iónico, los electrones de valencia no son capaces de contribuir a la conductividad. Por ésta razón, éste tipo de sólidos han sido considerados aislantes perfectos; por ejemplo, los cristales de SrCl_2 o similares están constituidos por iones estroncio (alcalinotérreo) y iones cloro (halógeno), los electrones de valencia son los causantes del enlace, siendo incapaces de liberarse para participar en el mecanismo de transporte de corriente eléctrica. Sin embargo, bajo ciertas condiciones el cristal de SrCl_2 (halogenuro alcalinotérreo) no resulta el aislante perfecto ya que si, por ejemplo, éstos materiales son sometidos a un campo eléctrico muy intenso, a cierta temperatura, exhibirán una pequeña corriente eléctrica debida esencialmente a la migración de los iones cloro (halógeno) que se desplazan en la dirección que les corresponde en relación con el campo eléctrico aplicado. A este proceso se le conoce con el nombre de CONDUCTIVIDAD IONICA y en analogía con el desplazamiento iónico en las soluciones electrolíticas a los materiales con esta propiedad se les denomina ELECTROLITOS SOLIDOS.

Existen en todo material cristalino irregularidades puntuales en los arreglos ordenados, a los que se les conoce como defectos de la red. Dentro de los sólidos iónicos se

encuentran principalmente defectos de dos tipos: las vacancias que corresponden a la ausencia de los iones que normalmente ocupan un sitio de la red y se les conoce como defectos de Schottky; éste tipo de defectos se crean transfiriendo un átomo o un ión situado en el interior de la red a un sitio localizado en la superficie de la red cristalina. El otro tipo de defectos puntuales son los llamados intersticiales que son átomos que ocupan lugares en los intersticios dejados por los iones en un arreglo ordenado, haciendo que varíe el volumen del cristal. Esto ayuda a comprender que los iones puedan desplazarse en el estado sólido ya sea utilizando los saltos por vacancias o los saltos de intersticio en intersticio.

Experimentalmente se sabe que la conductividad eléctrica en los conductores iónicos es proporcional a la concentración de defectos en la red, esto explica que exista un aumento en la conductividad como función de la temperatura. Dentro de un cristal con la propiedad de que la contribución a la conductividad de los electrones u hoyos sea muchos órdenes de magnitud menor que la conductividad de iones, la concentración de defectos del tipo descrito, cerca de la temperatura de fusión no es muy alta, pero si se incorporan iones aliovalentes como impureza intencional contaminando al material, la concentración de defectos se

puede convertir en una cantidad importante comparable con la cantidad de sitios normalmente ocupados, en éste caso, la conductividad iónica adquiere valores para los cuales el término de CONDUCTOR SUPERIONICO alcanza cierta validez.

CLASIFICACION DE LOS CONDUCTORES IONICOS.

Los electrolitos sólidos se pueden clasificar en cuatro categorías cuyas fronteras no están claramente definidas.

La primera categoría se deriva del ioduro de plata (AgI) dónde la conductividad iónica masiva se presenta alrededor de los 420 K y se sabe que se degrada debido esencialmente al desorden que se introduce en la subred formada por los iones plata.

Combinando ioduro de plata (AgI) con otros compuestos se obtuvo ^{<3>} el compuesto que es actualmente el conductor iónico con temperatura de transición más cercana a la temperatura ambiente , el $RbAg_4I_5$, cuya T_c es de ^{<4>} 30°C.

Dentro de esta familia de materiales se encuentran los ioduros de plata que contienen iones de Hg^{2+} , S^{2-} .

La segunda familia de conductores iónicos proviene del óxido de aluminio Al_2O_3 . En éste grupo de materiales, contra

lo esperado, la conductividad no se debe al ión aluminio, cuya movilidad es casi nula, sino que se debe a la migración de impurezas introducidas intencionalmente <5>. En efecto, en estado puro, la alúmina, Al_2O_3 , es un excelente aislante utilizado industrialmente. La β -Alúmina es un aluminato que contiene cationes monovalentes como Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , etc.

El compuesto más interesante es la β -Alúmina con sodio que por haber sido el primero estudiado se le conoce precisamente como β -Alúmina. En ésta estructura, la conducción se asegura esencialmente por los iones (alcalinos) de sodio.

La estructura de la β -Alúmina idealmente corresponde a una composición estequiométrica $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. En realidad, la β -Alúmina está descrita por la ecuación $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ donde el número n de moléculas de Al_2O_3 por molécula de Na_2O es alrededor de 7 <6>.

El tercer tipo de conductores iónicos lo constituyen los óxidos metálicos que exhiben conducción aniónica. Estos compuestos que exhiben conducción predominantemente de iones de oxígeno, se encuentran principalmente en la clase de los óxidos de cationes cuadrivalentes que cristalizan con la estructura cristalina tipo fluorita como el CeO_2 y el ThO_2 o bien en la estructura cristalina tipo fluorita distorsionada como el ZrO_2 . Para que éstos óxidos puedan ser utilizados

como electrolitos, la solución sólida debe formarse con la combinación de óxidos compuestos de cationes de valencia más baja, tales como Ce^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , en concentraciones del 10% al 20%, que sirven como estabilizadores de la red y proveen la posibilidad de conducción.

En la zirconia pura de fórmula química ZrO_2 , el Zr tiene la valencia 4^+ . La zirconia estabilizada se obtiene mediante la adición de iones divalentes positivos tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , o trivalentes como el Y^{3+} , en forma de óxidos que introducen un gran número de vacancias de oxígeno y los iones O^{2-} adquieren una gran movilidad al saltar de vacancia en vacancia.

La conductividad de la Zirconia estabilizada se emplea en aplicaciones que proveen una tolerancia a temperaturas cercanas a $1000^{\circ}C$.

Siguiendo el curso de los conductores iónicos masivos, los materiales a base de compuestos orgánicos ocupan un lugar importante. Entre las ventajas que representan los compuestos orgánicos u organo-metálicos está la propiedad de obtenerse en forma de polimeros. Estos materiales orgánicos en los que la conductividad se asegura por la movilidad de un ión metálico, se obtienen con la combinación de un compuesto orgánico y de un compuesto mineral y constituyen el cuarto grupo en la clasificación de los conductores iónicos.

ESTRUCTURA

Existen dos aspectos importantes importantes en el transporte de carga: 1) La razón por la cual existen materiales que son buenos conductores iónicos y 2) el mecanismo que describe este transporte iónico.

El primer aspecto se relaciona con la estructura del material. La primera condición para que se produzca el movimiento iónico generalizado es que debe haber más sitios disponibles en la estructura que iones capaces de ser desplazados para llenarlos.

Uno de los principales avances en el entendimiento de los electrolitos sólidos ha surgido de estudios cristalográficos ^(7,8), que han demostrado convincentemente la importancia del conocimiento detallado de la estructura.

Estos trabajos no sólo han indicado los tipos y número de sitios disponibles a los iones en la difusión sino que han enfatizado la importancia de la relación espacial entre los sitios.

La movilidad iónica se incrementa cuando los sitios iónicos forman una red de canales a través de los cuáles los

iones pueden moverse y la "sencillez geométrica" de éstos conductos tiene una influencia importante en el valor de la conductividad. Otro parametro util obtenido a traves de los estudios cristalograficos es la distribución media de iones móviles en un conjunto de sitios no equivalentes de la red.

MODELOS DE MOVIMIENTO IONICO PARA LA CONDUCCION

La segunda condición necesaria para que un material tenga una alta conductividad iónica es que los iones móviles tengan un coeficiente de difusión alto.

En el desarrollo de los modelos para el movimiento iónico se pueden considerar tres etapas <9>.

De los mecanismos de transporte sugeridos en la primera etapa, la mayor parte trataba de extender la aplicación del modelo de salto simple de los mecanismos de conductividad en defectos, a los sistemas en los cuáles la concentración de iones móviles es alta.

Entre el segundo grupo de teorías se encuentra el modelo llamado *movimiento sincronizado*, en el cuál la influencia de un ión móvil sobre otro se toma en consideración.

Finalmente, en sistemas en los cuales estudios espectroscópicos han mostrado que el tiempo de traslado de un ión entre dos sitios de la red cristalina es del mismo orden de magnitud que el tiempo de estancia en el sitio, el movimiento iónico se ha caracterizado en términos del comportamiento de una subred quasi-líquida.

EL SrCl_2 COMO ELECTROLITO SOLIDO.

Existe una gran variedad de estudios en cristales de diversas fluoritas que contienen iones trivalentes de tierras raras en relación a su potencialidad como electrolitos sólidos. En condiciones normales éstos iones trivalentes quedan compensados eléctricamente por un halógeno intersticial que para el caso de concentraciones bajas (0.1% molar) no distorsiona la simetría local $\langle 10,11 \rangle$ de la red cristalina. Se ha encontrado que en algunos casos la temperatura de transición se reduce considerablemente cuando aumenta la concentración de impurezas trivalentes $\langle 12 \rangle$ (ver tabla 1.1).

TABLA I

Valores para la temperatura de fusión T_m y de transición T_c para diferentes fluoritas conteniendo impurezas en varias concentraciones.

CRISTAL	IMPUREZA % atómico	T_c (°C)	T_m (°C)
CaF_2	Nominalmente Puro	1430	1633
CaF_2	YF_3 9 %	1200	----
BaF_2	Nominalmente Puro	1230	1551
BaF_2	YF_3 1.9 %	1170	----
SrCl_2	Nominalmente Puro	1090	1146
SrCl_2	GdCl_3 4.0 %	950	----
SrCl_2	GdCl_3 6.4 %	920	----
SrCl_2	GdCl_3 8.8 %	880	----

El principal interés en el estudio del comportamiento del SrCl_2 como función de la temperatura radica en el hecho de que la conductividad iónica del SrCl_2 se incrementa de 0.5 a $100 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ en el intervalo de temperatura de 900 K ^{<13>} a 1050 K mientras que se presenta una transición difusa y se transforma en un conductor iónico intenso entre los 1050 K y su punto de fusión que es de 1145 K .

La existencia de una transición difusa al estado de conducción iónica en el Cloruro de Estroncio fué detectada por el incremento anómalo del calor absorbido en el intervalo comprendido entre los 900 K y 1050 K justo por debajo de la temperatura de fusión. Por mediciones de la conductividad se mostró que la conductividad iónica se debe esencialmente a los iones de cloro ^{<12,28>} y es una función continua de la temperatura, pero su valor se incrementa de $0.5 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ a $100 \text{ } (\Omega\text{m})^{-1}$ en la temperatura de transición. A temperaturas mayores que la temperatura de transición T_c , la conductividad permanece casi constante.

Para el estudio del comportamiento del cloruro de estroncio como función de la temperatura utilizando la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) se escogió al Gadolinio trivalente como la sonda paramagnética debido a tres razones:

- 1) Se incorpora sustitucionalmente en lugar del estroncio

sin modificar la simetría local de la red cristalina, cuando se consideran concentraciones bajas.

- 2) Es un ión con estado base S cuyo espectro de RPE ha sido estudiado en un amplio intervalo de temperaturas ^{<2,14,15,>}.
- 3) Su espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica presenta una estructura fina perfectamente definida e identificable a temperatura ambiente y aún a temperaturas mayores.

CAPITULO II

RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA COMO TECNICA ALTERNATIVA EN EL ESTUDIO DEL PROCESO DE CONDUCCION EN ELECTROLITOS SOLIDOS

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica bien establecida y bien desarrollada que se utiliza ampliamente. Es útil para estudiar la simetría e intensidad del campo eléctrico cristalino al que se encuentra sometido el ión paramagnético embebido en la red. La Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica estudia los niveles de energía del estado base de los iones paramagnéticos a través de la interacción del momento magnético neto del ión con un campo magnético externo aplicado en conjunción con el campo eléctrico proveniente de la red cristalina en la que está incrustado el ión paramagnético.

La técnica de RPE se ha utilizado con mucha frecuencia para estudiar la variación con la temperatura de sistemas cristalinos ^(15,16,17) que contienen impurezas paramagnéticas. La mayor parte de los electrolitos sólidos son compuestos intrínsecamente diamagnéticos por lo que para

aplicar la técnica de RPE se requiere situar en la red cristalina elementos paramagnéticos que puedan ser utilizados como sonda en el proceso de conducción. Sin embargo, el único ejemplo de aplicación de esta técnica en el estudio de electrolitos sólidos lo presentan Evora y Jaccarino⁽¹⁸⁾, quienes introducen Mn^{2+} como sonda en PbF_2 y utilizan el ancho de las líneas hiperfinas como parámetro para describir el comportamiento del material en función de la temperatura, asociando la conductividad (frecuencia del salto del ión F^-) con la duración de la distorsión del campo eléctrico cristalino debido a dichos saltos. En contraste con otras técnicas experimentales como la difracción de rayos-X que dan una representación global de la red cristalina y pierde definición para identificar la presencia de impurezas en bajas concentraciones, la técnica de RPE proporciona información precisa acerca de la estructura local alrededor de ésta sonda paramagnética, e identifica cambios en la distribución de dicha estructura.

EL HAMILTONIANO DE SPIN

Para caracterizar el espectro de RPE de un ión paramagnético se utiliza un Hamiltoniano fenomenológico llamado Hamiltoniano de Spin.

Dicho Hamiltoniano contiene operadores de momento angular y constantes de proporcionalidad que dan toda la información acerca de la intensidad y simetría del campo eléctrico cristalino al que se encuentra sometido el ión paramagnético.

Algunos de los términos típicos que el Hamiltoniano de Spin puede contener son:

$$\mathcal{H} = \mu_{\beta} H.g.S + V_c + I.A.S$$

dónde el primer término corresponde al efecto Zeeman, (interacción del campo magnético aplicado con el momento magnético), el segundo término corresponde al potencial que ejerce la red sobre el ión paramagnético (potencial eléctrico cristalino) y el tercero representa la interacción del momento magnético de spin electrónico con el momento magnético nuclear. Existen otras interacciones como la spin-spin, interacción cuadrupolar, etc, que no serán

consideradas en este caso por tratarse de un ión S en un sistema diluido (las distancias entre los electrones y el ión paramagnético son muy grandes y dichos términos se consideran despreciables).

Aunque el ión Gadolinio tiene dos isótopos con abundancia natural del 14.68% para el Gd^{155} y del 15.64% para el Gd^{157} , (juntos forman un total del $\approx 30\%$) con spin nuclear $3/2$, lo que debería darnos $2I+1 = 4$ líneas hiperfinas por cada isótopo pero como su abundancia es pequeña comparada con la del Gd^{156} que es del 70% , la intensidad de las líneas finas provenientes del isótopo con $I=0$ es mucho mayor que la intensidad de las líneas hiperfinas provenientes de los isótopos con momento magnético nuclear. Además, ambas constantes de acoplamiento hiperfino son muy pequeñas y las líneas espectrales hiperfinas solo se resuelven parcialmente, apareciendo como pequeñas señales satélites a los lados de cada una de las líneas finas ($I=0$), por lo que no es necesario tomar en cuenta la interacción hiperfina en los cálculos posteriores.

Si tomamos la dirección del campo magnético H_0 como la dirección de cuantización y paralela al eje Z obtenemos que el Hamiltoniano de Spin para el ión de gadolinio trivalente embebido en una red cúbica cristalina y sometido a un campo magnético externo H_0 tiene la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = g\mu_B H_Z S_Z + 1/60(b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4) + 1/1260(b_6^0 O_6^0 + b_6^4 O_6^4).$$

Donde el primer término corresponde a la interacción zeeman, $b_4^0 \propto \langle r^4 \rangle / r^4$, $b_6^0 \propto \langle r^6 \rangle / r^6$.

Si tomamos en cuenta que para simetría cúbica existe una equivalencia^{<19>} entre los parámetros del Hamiltoniano de spin dada por:

$$b_4^4 = 5 b_4^0 \quad \text{y} \quad b_6^4 = -21 b_6^0$$

y considerando que el Gd^{3+} es un ión con $J = S = 7/2$, los elementos de matriz de energía se construyen haciendo actuar a los operadores de momento angular O_4^0 , O_6^0 , O_4^4 , O_6^4 sobre las funciones de onda del ión libre^{<19>}. La matriz de energía diagonalizada en bloques se presenta en la Fig.(2.1).

Resolviendo la ecuación de eigenvalores de ésta matriz (calculando el determinante correspondiente), obtenemos las energías de los diferentes niveles del ión paramagnético como función del campo magnético aplicado resultando que la degeneración del estado base se rompe parcialmente a campo magnético cero en dos dobletes y un cuadruplete^{<20>} con

energías:

$$E = 14 b_4^0 - 20 b_6^0 \quad \Gamma_6 \text{ doblete}$$

$$E = 2 b_4^0 + 6 b_6^0 \quad \Gamma_8 \text{ cuadruplete}$$

$$E = -18 b_4^0 - 12 b_6^0 \quad \Gamma_7 \text{ doblete}$$

La separación entre los niveles parcialmente degenerados se muestra en la figura 2.2, para $H=0$. Lo cual está de acuerdo con lo reportado ^{<20>}.

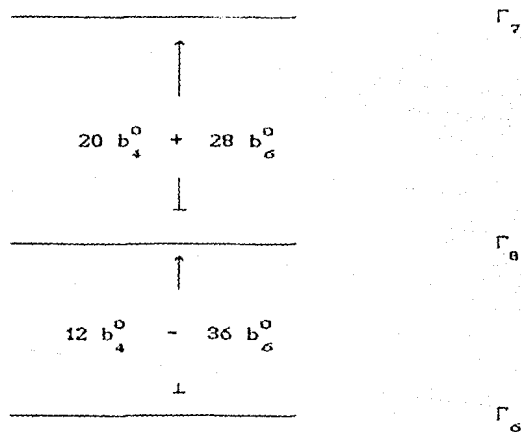


FIG 2.1. Se muestra la separación de los niveles parcialmente degenerados para el caso de $H = 0$.

	7/2	-1/2	3/2	-5/2	1/2	-7/2	5/2	-3/2
7/2	$\frac{1}{2}G+7b_4^0$ $+b_6^0$	$\sqrt{35}(b_4^0$ $-3b_6^0)$						
-1/2	$\sqrt{35}(b_4^0$ $-3b_6^0)$	$-\frac{1}{2}G+9$ $b_4^0-5b_6^0$						
3/2			$\frac{1}{2}G-3b_4^0$ $+9b_6^0$	$\sqrt{35}(b_4^0$ $+7b_6^0)$				
-5/2			$\sqrt{35}(b_4^0$ $+7b_6^0)$	$-\frac{5}{2}G-13$ $b_4^0-5b_6^0$				
1/2					$\frac{1}{2}G+9b_4^0$ $-5b_6^0$	$\sqrt{35}(b_4^0$ $+7b_6^0)$		
-7/2					$\sqrt{35}(b_4^0$ $-3b_6^0)$	$-\frac{7}{2}G-7$ $b_4^0+b_6^0$		
5/2							$\frac{5}{2}G-13$ $b_4^0-5b_6^0$	$\sqrt{35}(b_4^0$ $+7b_6^0)$
-3/2							$\sqrt{35}(b_4^0$ $+7b_6^0)$	$-\frac{3}{2}G-3$ $b_4^0+9b_6^0$

Fig.2.2. Matriz Diagonalizada. Mediante operaciones sencillas de intercambio de columnas y renglones obtenemos esta matriz en cuya diagonal se encuentran cuatro determinantes.

Las expresiones a primer orden para cada nivel de energía considerando valores de campos magnéticos muy intensos comparados con el campo eléctrico cristalino son las siguientes (donde $G = g\mu_B H$):

$$E_{11} = 7G/2 + 7b_4^0 + b_6^0$$

$$E_{31} = G/2 + 9b_4^0 - 5b_6^0$$

$$E_{12} = -G/2 + 9b_4^0 - 5b_6^0$$

$$E_{32} = -7G/2 + 7b_4^0 + b_6^0$$

$$E_{21} = 3G/2 - 3b_4^0 + 9b_6^0$$

$$E_{41} = 5G/2 - 13b_4^0 - 5b_6^0$$

$$E_{22} = -5G/2 - 13b_4^0 - 5b_6^0$$

$$E_{42} = -3G/2 - 3b_4^0 + 9b_6^0$$

Si ahora aplicamos la regla de selección para transiciones dipolares $\Delta m_s = \pm 1$ podemos conocer las transiciones permitidas entre los ocho niveles de energía anteriores. Las expresiones para las transiciones permitidas en función del campo magnético externo son entonces las siguientes:

$$E_{11} - E_{41} = G + 20b_4^0 + 6b_6^0 \quad \text{---(1)}$$

$$E_{41} - E_{21} = G - 10b_4^0 - 14b_6^0 \quad \text{---(2)}$$

$$E_{21} - E_{31} = G - 12b_4^0 - 14b_6^0 \quad \text{---(3)}$$

$$E_{31} - E_{12} = G \quad \text{---(4)}$$

$$E_{12} - E_{42} = G + 12b_4^0 - 16b_\sigma^0 \quad \text{---(5)}$$

$$E_{42} - E_{22} = G + 10b_4^0 + 14b_\sigma^0 \quad \text{---(6)}$$

$$E_{22} - E_{32} = G - 20b_4^0 - 6b_\sigma^0 \quad \text{---(7)}$$

Donde la energía necesaria ΔE para que la transición ocurra debe ser igual a la energía que proveen las microondas ($h\nu$), de modo que podemos reescribir las ecuaciones (1)...(7) como sigue:

$$G = h\nu - 20b_4^0 - 6b_\sigma^0 \quad (1')$$

$$G = h\nu - 12b_4^0 + 14b_\sigma^0 \quad (5')$$

$$G = h\nu + 10b_4^0 + 14b_\sigma^0 \quad (2')$$

$$G = h\nu - 10b_4^0 - 14b_\sigma^0 \quad (6')$$

$$G = h\nu + 12b_4^0 - 14b_\sigma^0 \quad (3')$$

$$G = h\nu + 20b_4^0 + 6b_\sigma^0 \quad (7')$$

$$G = h\nu \quad (4')$$

Donde $G = g\mu_\beta H_z$.

El espectro teórico que representa el lugar en el que aparece cada transición permitida para el $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$ considerando $b_4^0 < 0$ y $b_6^0 \ll b_4^0$ se muestra en la figura 2.3.

ESPECTRO TEORICO DEL Gd^{3+} EN UNA SIMETRIA CUBICA.

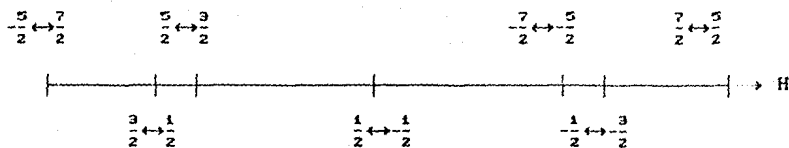


Fig.2.3. Espectro teórico que muestra la posición de las transiciones finas ($I = 0$) para el sistema $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$.

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

OBTENCION DE LAS MUESTRAS. El propósito del presente trabajo es investigar el comportamiento espectroscópico del Cloruro de Estroncio con impurezas de Gadolinio trivalente (introducidas intencionalmente) al variar la temperatura, desde los 294 K hasta los 1100 K aproximadamente, usando la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica.

Para lograr este objetivo, se inició con la preparación de la muestra monocristalina de $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$, lo cual requirió inicialmente de técnicas de deshidratación de sales (debido a que los componentes son altamente higroscópicos) y a la técnica de crecimiento de Bridgman (21).

Para estudiar el comportamiento de la muestra cristalina como función de la temperatura se utilizó la técnica espectroscópica de Resonancia Paramagnética Electrónica. Debido a que los equipos disponibles comercialmente sólo están diseñados para elevar la temperatura de la muestra dentro de la cavidad hasta 300°C ,

fue necesario construir cavidades resonantes con modificaciones que permitieran su operación a temperaturas hasta de 1100 K en su interior mientras que su exterior pudiese permanecer a temperatura cercana a la ambiente. Así mismo, fue necesario construir un elemento calefactor que permitiera que la muestra cristalina colocada dentro de la cavidad alcanzara una temperatura de 1100 K.

I.- PREPARACION DEL $\text{SrCl}_2 \cdot \text{Gd}^{3+}$ MONOCRISTALINO.

I.a) GENERALIDADES.

El Cloruro de Estroncio es un material cristalino incoloro con la estructura cristalina cúbica ^{<22>} de la fluorita FIG.3.1 y con parámetro de red $a_0 = 6.963 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente.

El cloruro de estroncio en su estado natural presenta en su estructura cristalina seis moléculas de agua, conocida como agua de cristalización o agua de hidratación, aunado a esto, presenta la propiedad de adsorber el agua del medio ambiente, es decir, es altamente higroscópico. Su punto de fusión es de 1146 K. Todas éstas propiedades han sido consideradas para la preparación y crecimiento del $\text{SrCl}_2 \cdot \text{Gd}^{3+}$.

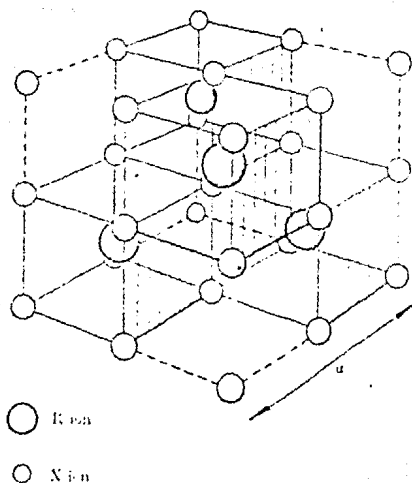


FIG.3.1. Estructura cristalina tipo fluorita de el cloruro de estroncio.

I.b) PREPARACION DE LA SAL DE $\text{SrCl}_2 \cdot \text{Gd}^{3+}$.

La preparación de la sal de cloruro de estroncio con impurezas de Gadolinio, para realizar el crecimiento, consta de dos partes: La deshidratación del $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la preparación del tricloruro de gadolinio para la

impurificación de la sal.

DESHIDRATACION DE LA SAL. Para efectuar la deshidratación del Cloruro de Estroncio hexahidratado, se fabricó un contenedor a partir de tubo de cuarzo. Se cerró un extremo del tubo y se hizo un angostamiento en su parte central, como se muestra en la figura 3.2. Dentro de este tubo se depositó el cloruro de estroncio (Puratronic) de alta pureza (99.9999) conectando el extremo libre del tubo a un sistema de vacío mecánico (10^{-3} Torr) durante seis horas.

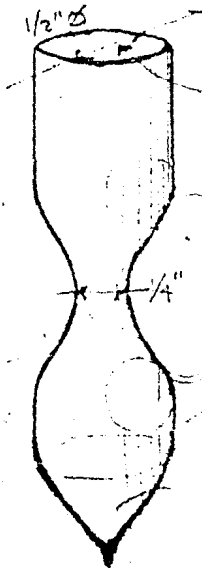
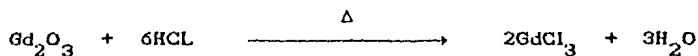


FIG.3.2 Contenedor de tubo de cuarzo con un angostamiento central y punta en forma de cono.

Pasado este tiempo y sin suspender el vacío mecánico, el contenedor se introduce en el interior de un horno horizontal, elevando la temperatura de la sal a razón de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 60°C manteniendo esta temperatura durante dos horas, al término de las cuales la temperatura se incrementa hasta 100°C manteniéndose esta temperatura durante cuatro horas. A continuación se incrementa la temperatura a 150°C manteniéndola otras cuatro horas y finalmente se eleva a 200°C manteniendo cuatro horas más. Después de este tratamiento, la sal contenida en el tubo no registra variación posterior en peso al continuar con el proceso de calentamiento al vacío y es el momento de introducir en el tubo la impureza (0.19 % en peso de GdCl_3).

PREPARACION DEL GdCl_3 . La preparación del cloruro de gadolinio se hace a partir de la dilución de óxido de gadolinio en ácido clorhídrico de acuerdo con la siguiente fórmula:



Para llevar a cabo exitosamente ésta reacción química

PERFIL DEL HORNO

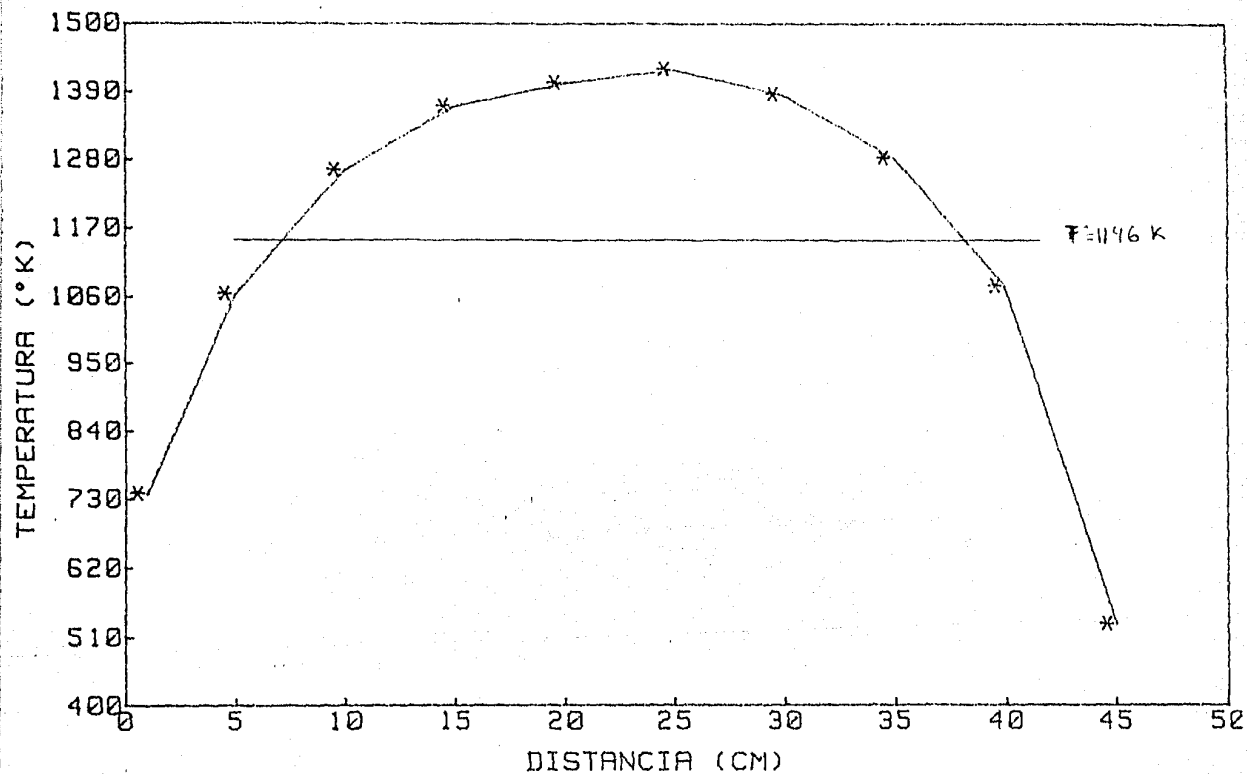


FIG.3.3. Perfil de temperatura del horno vertical.

debe considerarse que el HCl es un gas disuelto en agua en una concentración máxima del 36%. Como producto de la reacción química se obtiene una pasta blanca que hay que deshidratar calentandola a una temperatura de 60°C hasta obtener un polvo muy fino y seco.

I.c) CRECIMIENTO DEL MONOCRISTAL

Los monocristales de $\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$ se obtienen por el método de crecimiento de Bridgman^{<21>}. Este método consiste en calentar el material a una temperatura ligeramente superior a su punto de fusión para después enfriarlo lentamente, restringiendo la nucleación de la fase sólida a un sólo evento para obtener finalmente un monocristal. Con este propósito, el contenedor con la sal dentro y al vacío se hace descender através de un horno vertical que presenta una variación de temperatura dT/dL mostrado en la figura 3.3.

Para restringir la nucleación de la fase sólida a un sólo punto se requiere que el contenedor, que es un tubo de cuarzo de sección circular (fig.3.4), posea el extremo inferior cerrado en forma de cono lo que permite que la parte que se enfría por debajo del punto de fusión primero sea la punta del cono al atravesar el gradiente de temperatura del horno vertical, provocando que la nucleación de la fase

sólida empiece en un sólo punto y sea la interfase de un solo grano la que se propague al solidificarse el material.

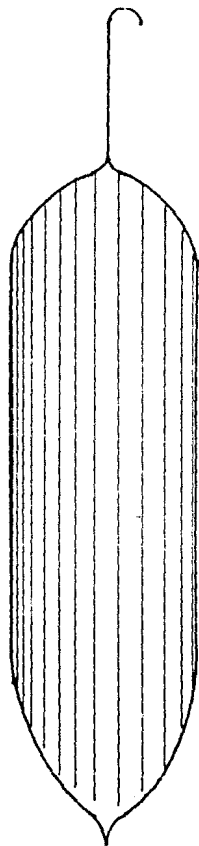


FIG: 3.4. Contenedor o cápsula sellada al vacío.

II.- DISEÑO EXPERIMENTAL.

ESPECTROMETRO DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA.

En el accesorio de temperatura variable de un equipo convencional de RPE como el Varian "E-line century series", pueden realizarse experimentos variando la temperatura en el intervalo de -185°C a $+300^{\circ}$, lo cual resulta insuficiente para los propósitos del presente trabajo. Por tal motivo fué necesaria la construcción de nuevos dispositivos y su adaptación al equipo ya existente para poder realizar experimentos en el intervalo de $+20^{\circ}\text{C}$ a 1100°C .

La figura 3.5 muestra el diagrama de bloques más simple que representa un equipo de RPE. Podemos considerar al equipo de RPE constituido fundamentalmente por tres partes que son:

- 1) De producción y transporte de microondas $H(\omega)$.
- 2) De producción y medición del campo magnético estático H_0 .
- 3) De detección, procesamiento y registro de la señal de RPE.

Entre los requerimientos mas importantes de cualquier experimento de RPE se encuentra la presencia de un campo magnético estático muy uniforme y una fuente de microondas de frecuencia estable para la región de operación, que para

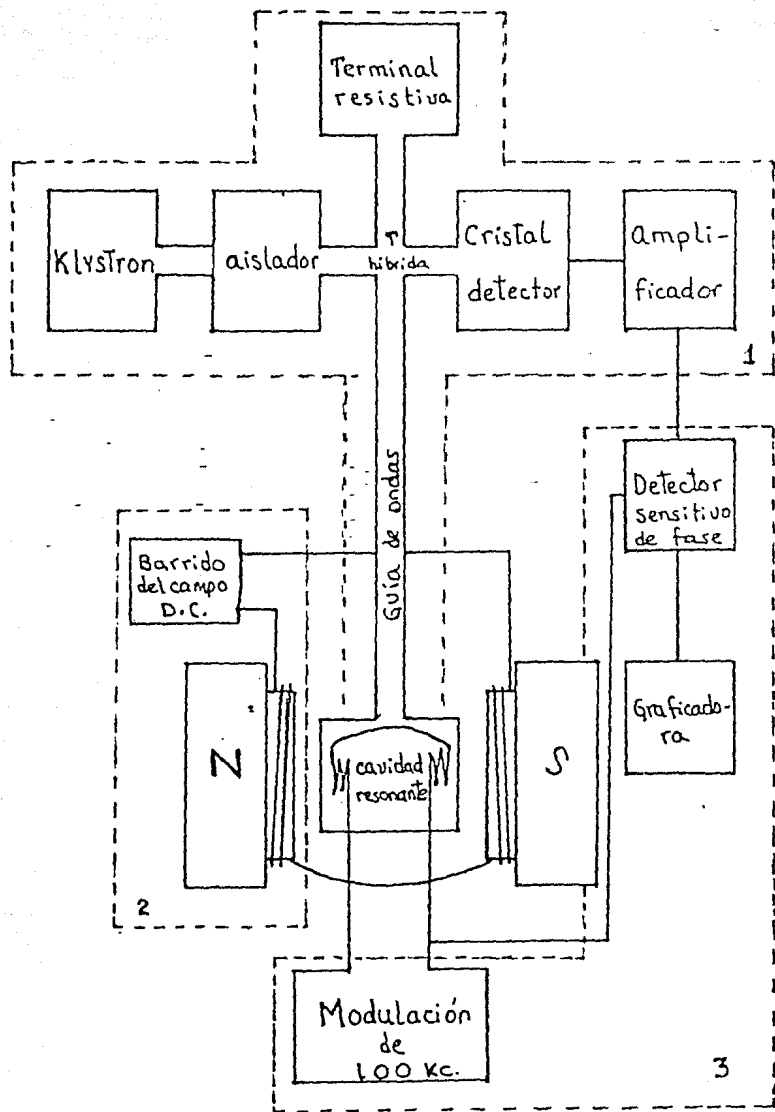


FIG.3.5. Diagrama de bloques de un espectrometro de RPE.

el caso particular de la región de frecuencia conocida como banda X es de 8.9 GHz a 10.5 GHz (8.9 a 10.5) $\times 10^9$ cps, y cuyas longitudes de onda están comprendidas entre los 2.4 y los 4.4 cm.

Un elemento fundamental en cualquier espectrómetro es la cavidad resonante de microondas, que está diseñada para que las microondas permanezcan en estado estacionario con la máxima intensidad de la componente del campo magnético $H(t)$, en forma perpendicular al campo magnético estático aplicado H_0 . La cavidad resonante del equipo Varian VA-4531 tiene un modo de operación TE_{102} y sus componentes están diseñadas para una temperatura máxima de operación de 300°C .

Las modificaciones realizadas para obtener una temperatura de operación de 1100°C están relacionadas con la cavidad resonante. Se construyó una cavidad resonante semejante a la Varian realizando algunas adaptaciones y agregando un elemento calefactor colocado dentro de la cavidad. Los detalles se mencionan a continuación.

II.a) LA CAVIDAD RESONANTE.

La cavidad resonante utilizada en este trabajo es similar a la cavidad Varian comercial en dimensiones y forma (para mantenerse en la misma región de microondas), sobre la cual

se han desarrollado algunas modificaciones en el sistema de aislamiento y enfriamiento para permitir su operación a temperaturas elevadas (1100 K).

El sistema de enfriamiento consiste en un serpentín soldado con plata en la parte externa del cuerpo de la cavidad, el serpentín se hizo con tubo de cobre de 1/8 de pulgada de diámetro, distribuido homogéneamente en el cuerpo de la cavidad y por el cual se hace circular un flujo de agua, esto evita que el cuerpo de la cavidad eleve su temperatura mas allá de los 30^oC. (Fig.3.6).

El cuerpo de la cavidad rectangular presenta en sus paredes laterales mas anchas unas "ventanas" a la modulación del campo magnético estático que consisten de una placa metálica delgada y que tienen como función permitir el paso hacia el interior de la cavidad de una frecuencia moduladora de 100 KHz para el campo magnético, pero al mismo tiempo impedir que las microondas del interior de la cavidad escapen.

El material de que se construyeron estas placas fue de cobre con un espesor de 0.127mm y recubiertas en una cara con un electrodepósito de oro de modo que satisfacen la condición de permitir el paso de la frecuencia moduladora de fuera hacia dentro y al mismo tiempo impiden la salida de las microondas de dentro hacia afuera, conservando la calidad de

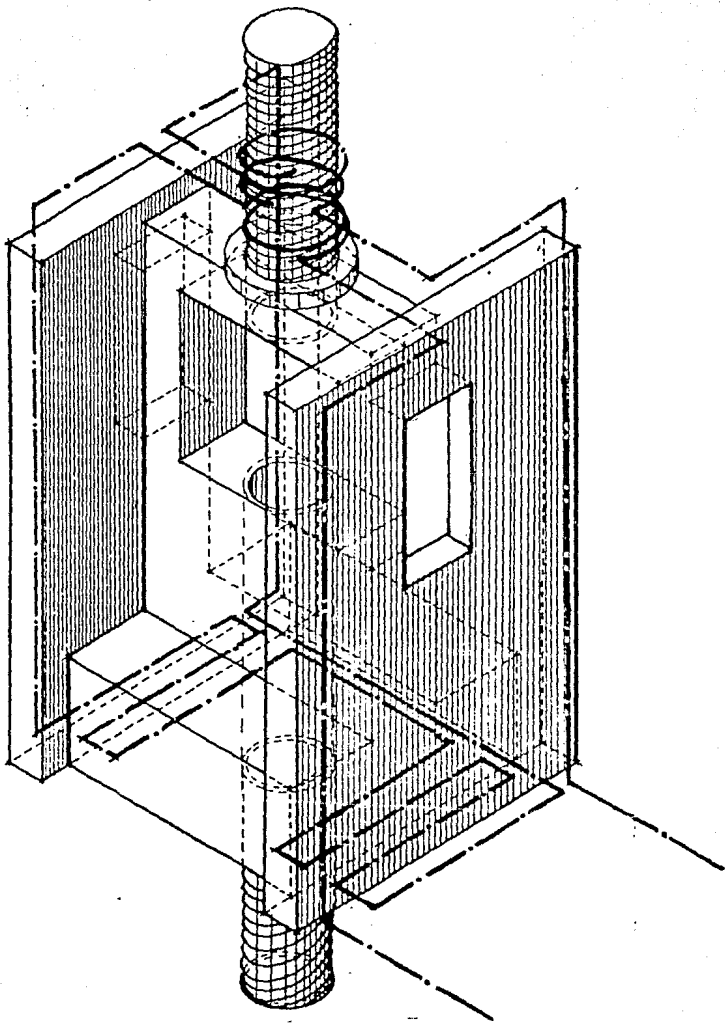


FIG.3.6. Cavidad resonante para altas temperaturas.

la cavidad resonante.

Para el aislamiento y protección de las bobinas moduladoras se colocó una placa de hule vulcanizado laminado entre las placas reflectoras y las bobinas de modulación.

II.b) LAS BOBINAS DE MODULACION.

Las bobinas de modulación son un par de bobinas de Hemholtz que sirven para producir un campo magnético homogéneo y relativamente uniforme sobre una pequeña región del espacio interior de la cavidad resonante en el cuál es colocada la muestra cristalina. Uno de los puntos mas importantes en el proceso de detección de la señal de resonancia es la modulación del campo magnético estático aplicado. Su importancia reside en el hecho de que durante el experimento se varia en forma lineal el campo magnético estático H_0 en el intervalo en donde aparecen las transiciones magnéticas dipolares. Cuando llega el momento en que la condición de resonancia se satisface, y un conjunto de spines de la muestra bajo estudio realiza una transición entre los niveles de energía correspondientes. Sin embargo, este fenómeno de tránsito es matemáticamente puntual, de tal manera que en realidad, no todos los spines correspondientes responden a la transición. Por otro lado, si se modula el campo magnético

estático H_0 con un campo oscilante de alta frecuencia de tal manera que su magnitud permanezca durante un tiempo suficiente en el valor de resonancia, todos los spins correspondientes efectuarán la transición.

II.c) EL ELEMENTO CALEFACTOR.

En un equipo convencional de RPE como el "Varian E-Line century-series" pueden obtenerse temperaturas de operación de -185°C a 300°C por la acción de un flujo de gas que pasa por un líquido criogénico o de una resistencia incandescente, lo que presenta limitaciones para extender el intervalo de variación de temperatura.

Para alcanzar temperaturas superiores Watkins^{<23>} utilizó un elemento calefactor rodeando a la cavidad de microondas obteniendo temperaturas alrededor de 600°C . Un esquema más atractivo fue propuesto por Ingram^{<24>}, donde el elemento calefactor consiste de un par de alambres interiores verticales paralelos al eje de la cavidad. Con este dispositivo obtuvo temperaturas por arriba de 700°C . Una modificación a este modelo^{<25>} es utilizado en el presente trabajo.

En nuestro caso, el elemento calefactor es esencialmente un tubo de cuarzo con diámetro interior de 0.4

cm y diámetro exterior de 0.6 cm y con una longitud de 14 cm. En la superficie exterior del tubo se dibujan dos tiras longitudinales, paralelas y diametralmente opuestas de 0.15 cm de grosor y unas bandas transversales de 1.85 cm de longitud, en los extremos del tubo ver figura 3.7.



FIG.3.7. Elemento calefactor.

Las líneas así dibujadas se pintan con pasta de un compuesto de platino organo-metálico. La pasta se aplica con un pincel de pelo de camello, y el tubo con el recubrimiento es horneado a una temperatura de 650°C a 680°C hasta que una capa fina de platino metálico queda depositada en el exterior del tubo. Sobre las bandas transversales del tubo se colocan unas abrazaderas anchas de cobre y para que se establezca un buen contacto eléctrico, entre las abrazaderas y el tubo se

coloca una malla de cobre.

La resistencia de éste elemento calefactor a temperatura ambiente es de 8 Ω , incrementándose la resistencia al aumentar la temperatura de modo que una corriente de 2 amp. a 30 volts es suficiente para tener temperaturas de operación de aproximadamente 1000^oC dentro del tubo.

Las características térmicas del sistema son excelentes, de modo que una temperatura estable por ejemplo de 800^oC puede alcanzarse en pocos minutos.

Para suministrar la energía necesaria al calefactor se utiliza una fuente de corriente D.C. muy bien regulada (HP6459A) para que la temperatura de la muestra a éstas elevadas temperaturas permanezca constante, con variaciones máximas de unas cuantas centésimas de grado centígrado.

II.d) EL PORTAMUESTRAS.

Con el fin de colocar la muestra cristalina dentro del elemento calefactor y en el lugar adecuado en el interior de la cavidad resonante, se empleó un portamuestras que consiste de una varilla de cuarzo de 3mm de diámetro con una muesca longitudinal en uno de sus extremos para formar un hueco dentro del cual se coloca la muestra; Figura 3.8. Esta varilla a su vez se inserta en el tubo que opera como

elemento calefactor.



Figura 3.8. El portamuestras.

La muestra cristalina se corta a través de los planos de clivaje de modo que llene perfectamente el hueco en el portamuestras y debido a que el portamuestras cabe exactamente dentro del calefactor, la muestra no se mueve ni se cae durante el desarrollo del experimento.

II.e) EL TERMOPAR.

Con el objeto de medir la temperatura de la muestra cristalina dentro la cavidad resonante y dentro del elemento calefactor, se colocó en contacto con el portamuestras un termopar de Cromel-Alumel que registraba las diferentes temperaturas de la muestra durante el experimento. El

termopar se introdujo por la parte inferior de la cavidad resonante y fue colocado a una distancia de aproximadamente 2cm de la muestra y posteriormente calibrando la temperatura en el lugar de la misma.

CAPITULO IV

RESULTADOS

En éste capítulo se reportan las mediciones y resultados obtenidos del estudio del gadolinio trivalente insertado en la red cubica tipo fluorita del cloruro de estroncio en la región de temperatura que comprende desde la temperatura ambiente hasta los 1100 K, utilizando la técnica espectroscópica de R.P.E.

En la figura 4.1 observamos el espectro de RPE característico a temperatura ambiente cuando el campo magnético externo está alineado a lo largo de una dirección cristalográfica $\langle 100 \rangle$. Conforme a lo establecido en el capítulo dos, el espectro consiste de siete líneas, seis de ellas dispuestas en forma simétrica respecto a la línea central que es casi isotrópica y de mayor intensidad que las restantes. Las intensidades relativas de las líneas siguen cercanamente el patrón esperado 7:15:12:16:12:15:7, tal como lo definen sus probabilidades de transición^{<26>}.

Las líneas hiperfinas quedan englobadas casi totalmente por las líneas finas debido a que las constantes hiperfinas

son muy pequeñas y solamente aparecen las dos líneas hiperfinas mas externas como pequeños picos satelites a los lados de las líneas finas con $I = 0$.

Cada línea fina está rotulada de acuerdo a los niveles de energía que provocan la transición electrónica, (ver Fig.4.1).

Todos los espectros subsecuentes fueron obtenidos cuando el campo magnético externo se encontraba paralelo a una dirección cristalográfica [100].

En las figuras 4.2 y 4.3 se presentan los espectros correspondientes a las temperaturas 440 y 523^oK. Se mantienen las siete líneas y la morfología del espectro, pero el ancho de cada una de las líneas empieza a aumentar con la consecuente disminución de su altura. Las líneas hiperfinas han quedado englobadas en el ancho de cada línea fina. Debido a la reducción del ancho total (i.e. está disminuyendo b_0^4), las líneas correspondientes a las transiciones $3/2 \leftrightarrow 1/2$ y $5/2 \leftrightarrow 3/2$ y su contraparte simétrica de alto campo se empiezan a acercar entre si. En la figura 4.4, cuando la temperatura del sistema alcanza los 684 K, dichas transiciones se encuentran ya muy cercanas y una de ellas ya no se define completamente.

Para temperaturas mayores que 721 K (Fig.4.5) dichas líneas se encuentran totalmente traslapadas y se pierde su definición

individual. Al seguir aumentando la temperatura, el espectro se sigue comprimiendo y las líneas provenientes de las transiciones $5/2 \leftrightarrow 7/2$ y $-7/2 \leftrightarrow -5/2$ se acercan al centro del espectro (Fig.4.6) y el resto de las transiciones se agrupan en el centro (Fig.4.7).

Al alcanzar la temperatura crítica de transición, el espectro se convierte en una sola línea, isotrópica y sin estructura con un ancho aproximado de 30 gauss (Fig.4.8), que a partir de esta temperatura va disminuyendo conforme continúa el proceso de calentamiento (Fig.4.9) hasta alcanzar temperaturas muy cercanas al punto de fusión. Cuando el sistema se encontraba a estas altas temperaturas la cavidad resonante detectó la presencia en su interior de un conductor a través de la perturbación en el modo normal (onda estacionaria) establecido en ella durante su operación convencional. Esto se refleja en el espectro de RPE como una asimetría de la línea (figura 4.9.).

En la figura 4.10 se han agrupado los espectros anteriores (figuras 4.1 a 4.9) con la finalidad de facilitar las comparaciones.

A través del proceso de medir el campo magnético de cada una de las transiciones que aparecen en los distintos espectros y con la ayuda de las ecuaciones (1')..(7') del Capítulo II se calcularon los valores de los parámetros del

Hamiltoniano de spin para las diversas temperaturas. Los valores obtenidos aparecen en la tabla 4.1. Como se exhibe en la tabla 4.1, el parámetro predominante es b_4^0 , mientras que el parámetro b_6^0 siendo aproximadamente 1000 veces menor que b_4^0 , queda prácticamente indeterminado.

La figura 4.11 muestra una gráfica de b_4^0 en función de la temperatura. Se puede observar un comportamiento monótono decreciente, casi lineal hasta alcanzar los 930°K. Esta temperatura es muy cercana a la temperatura de transición. A partir de éste punto se percibe una acelerada reducción del valor de b_4^0 hacia cero .

Dado que para altas temperaturas se vuelve casi imposible determinar en forma precisa la posición individual en campo magnético de cada una de las líneas, se optó por considerar al ancho total del espectro como un parámetro indicativo del proceso, puesto que dicha magnitud está íntimamente relacionada con el comportamiento de b_4^0 (ver ecuaciones (1')..(7') del cap.II). De modo que en la figura 4.12 se presenta la gráfica que muestra la variación del ancho total espectral como función de la temperatura. En ésta gráfica se distinguen dos partes, una aparentemente recta que va desde los 285 K hasta los 1000 K aproximadamente; posteriormente la línea cambia de pendiente abruptamente. En ésta misma gráfica se muestran los datos obtenidos por otros

autores <15,27> en la región de temperaturas bajas, que coinciden aproximadamente con nuestros resultados. En la Fig.4.13 se muestra la gráfica que representa la variación de los niveles de energía a campo cero como función de la temperatura. Esta gráfica fué construida a partir de las ecuaciones de la pág. 21 considerando los valores de los parámetros obtenidos experimentalmente para cada temperatura. El nivel central representa al cuadruplete mientras que los otros dos son los dobletes. Los niveles de energía degenerados tienen un comportamiento monótono lineal al aumentar la temperatura y se van aproximando entre sí. Para temperaturas superiores a 900°K notamos que los niveles se curvan bruscamente para converger en un solo nivel, anulando la posibilidad de determinar la existencia de un campo eléctrico cristalino con la simetría original.

En la fig. 4.14 se ha gráficado el $\ln(x_0/x)$ como función del inverso de la temperatura; siendo x_0 el ancho inicial del espectro a 294 K y x el ancho del espectro a una temperatura dada. Podemos observar una curva formada por segmentos de recta de distintas pendientes, que presentan una gran semejanza con la curva mostrada en el recuadro de la figura en la cuál se presentan los resultados de la conductividad σT contra el inverso de la temperatura, obtenidos por otros autores <28>.

CONCLUSIONES.

Entre los resultados obtenidos en el presente trabajo se muestra una curva de variación del parámetro b_4^0 con la temperatura (Fig.4.11). Esta curva no ha podido ser explicada en su conjunto por los métodos convencionales del campo eléctrico cristalino. Es bien sabido experimentalmente que la estructura fina del espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica de iones paramagnéticos en un sólido, se debe al efecto del campo eléctrico cristalino generado por los iones que lo rodean. El número de líneas finas así como su comportamiento angular quedan definidas por la simetría e intensidad de dicho campo. En particular, dado que los parámetros del campo eléctrico cristalino que definen al sistema tienen una dependencia con la distancia entre los electrones paramagnéticos y los iones que ocupan los primeros vecinos del estilo $b_n \propto r^{-(n+1)}$, se presume que los procesos térmicos en los que ocurre una dilatación (o contracción) de la red cristalina tendrán una influencia consecuente en los parámetros del campo eléctrico cristalino.

En el caso del cloruro de estroncio existe la evidencia experimental de que el parámetro de la red aumenta ⁽²⁹⁾ monotonicamente en el intervalo de temperaturas de 300 K a

1100 K, siendo de llamar la atención y realmente significativo que la curva que representa la variación del parámetro de la red como función de la temperatura no muestre anomalías en todo ese intervalo. Esto indica que la variación del parámetro b_4^0 como función de la temperatura observado en la Fig.4.11 no puede atribuirse exclusivamente a dicho proceso y que otros factores están interviniendo.

Estudios de rayos X^{<30>} llevados a cabo en este mismo sistema, establecieron que a partir de una temperatura dada (o temperatura crítica), se genera un cambio drástico, posiblemente un desorden dinámico, en el arreglo de la subred aniónica, con el rápido incremento en la concentración de defectos Frenkel. La existencia de una alta densidad de defectos Frenkel en la red pueden definitivamente contribuir a un cambio en el campo eléctrico cristalino en el que está inmerso el ión paramagnético.

Los resultados que definitivamente dan luz a la interpretación del desorden dinámico en el arreglo de la subred aniónica, son los que provienen de las mediciones de conductividad iónica. Estos resultados^{<28,31>}, indican que existen cambios en el régimen de conductividad. En una primera región (región I) que comprende desde la temperatura ambiente hasta los 770 K aproximadamente, la conductividad se atribuye a vacancias extrínsecas. En la región II que va

desde los 770 K a 1000 K la conductividad se origina por la presencia de vacancias intrínsecas. Los autores indican que la transición entre ambos regímenes se genera en el intervalo de 940 K a 1040 K.

Resultados adicionales que refuerzan este hecho son los obtenidos por difusión de trazadores radiactivos. Se encontró que el coeficiente de difusión ⁽³¹⁾ del Sr⁹⁰ era seis órdenes de magnitud más pequeño que el correspondiente al Cl³⁶, lo que confirma que el SrCl₂ es un claro conductor aniónico y que la contribución del Sr²⁺ a la conductividad puede ser despreciada para temperaturas menores que 1000 K, y no representa valores importantes a temperaturas mayores.

Apoyados en los resultados anteriores, se puede interpretar la curva de la fig.5.14. Primeramente, hay que mencionar que la similitud entre la curva de conductividad y la figura mostrada en el recuadro es muy clara. La región que corresponde a bajas temperaturas se comporta como proveniente de la dilatación lineal de la red cristalina. A partir de los 550 K, la red entra en una etapa en la cual la movilidad de los iones de cloro empieza a ser notoria en la morfología del espectro pero sin modificarse la simetría de la red. Cuando se alcanza la temperatura crítica de transición, la movilidad de los iones de cloro es tal que el ión paramagnético no percibe una simetría definida a su

alrededor, en similitud con el caso en que el ión se encuentra en una solución líquida. Esto también concuerda con el modelo teórico para los resultados de conductividad, en el que se plantea la existencia de una subred aniónica con fluencia líquida ⁽¹⁾.

La manera de interpretar estos resultados desde el punto de vista espectroscópico es el que a temperaturas superiores a T_c la frecuencia de salto de los iones cloro es mayor que la frecuencia de microondas utilizada para la observación del fenómeno, con lo cual, lo que se observa por RPE es un promedio del campo eléctrico cristalino, (simetría centrosimétrica). Esto a su vez es consistente con el hecho de que la b_4^0 tiende a cero cuando se alcanza la T_c y desaparece el desdoblamiento de los niveles de energía del ión gadolinio originado por una simetría definida del campo eléctrico cristalino regresando a un estado equivalente al de un ión libre (una sola línea isotrópica).

De las curvas de conductividad electrónica reportadas ⁽²⁸⁾, los autores obtienen las energías de activación. Desafortunadamente, de los resultados obtenidos en el presente trabajo, no es posible extraer dichas energías puesto que no existe un fundamento teórico que relacione en forma directa el comportamiento de los parámetros del campo eléctrico cristalino con las energías de activación. Sin

embargo, hemos demostrado que el comportamiento de b_1^0 describe en forma cualitativa al proceso de conducción y que se puede determinar en forma precisa por medio de la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica la temperatura de transición en la cual la conductividad iónica se vuelve intensa.

En lo que respecta a la movilidad de la subred catiónica, existe evidencia de la formación de partículas metálicas^{<32>} de estroncio en la matriz cristalina después de un proceso termico prolongado a temperaturas por arriba de T_c , en donde la muestra alcanza una composición eutéctica equivalente a la determinada por Emons^{<33>}. Estudios de Microscopia Electrónica y difracción de electrones desarrollados en el IFUNAM^{1*} en muestras tratadas térmicamente a muy altas temperaturas por periodos largos, parecen confirmar estos resultados, pero se requiere aún mas trabajo para dar una interpretación definitiva.

¹ * Agradecemos al Dr. Victor Castaño su valiosa colaboración para el desarrollo e interpretación de los experimentos de Microscopia Electrónica.

Otro evento singular del cual no tenemos aún explicación es el de la aparición de una señal de RPE con un valor de g cercano a 2, superpuesta al espectro de Gd^{3+} . Esta señal se observó solamente en una de las varias repeticiones del ciclo de mediciones.

En la Fig.4.15 se muestra dicha línea que se hizo presente exclusivamente en ese espectro a una temperatura de 820 K. Dado que el valor de g de esta línea coincide con la región en donde aparecen las señales provenientes de centros de color (electrones u hoyos atrapados en vacancias), podríamos aventurarnos a asociar la señal con un centro de color. Sin embargo, ésta sería la primera ocasión en que un centro de color se observara a temperaturas tan altas. Dada la naturaleza no reproducible de dicha señal, se requiere mayor estudio antes de llegar a conclusiones al respecto.

En en conclusión, consideramos que éste trabajo da una contribución original al uso de la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica en el estudio de sistemas que presentan transiciones dinámicas, al estilo de las del electrolito sólido estudiado en este caso.

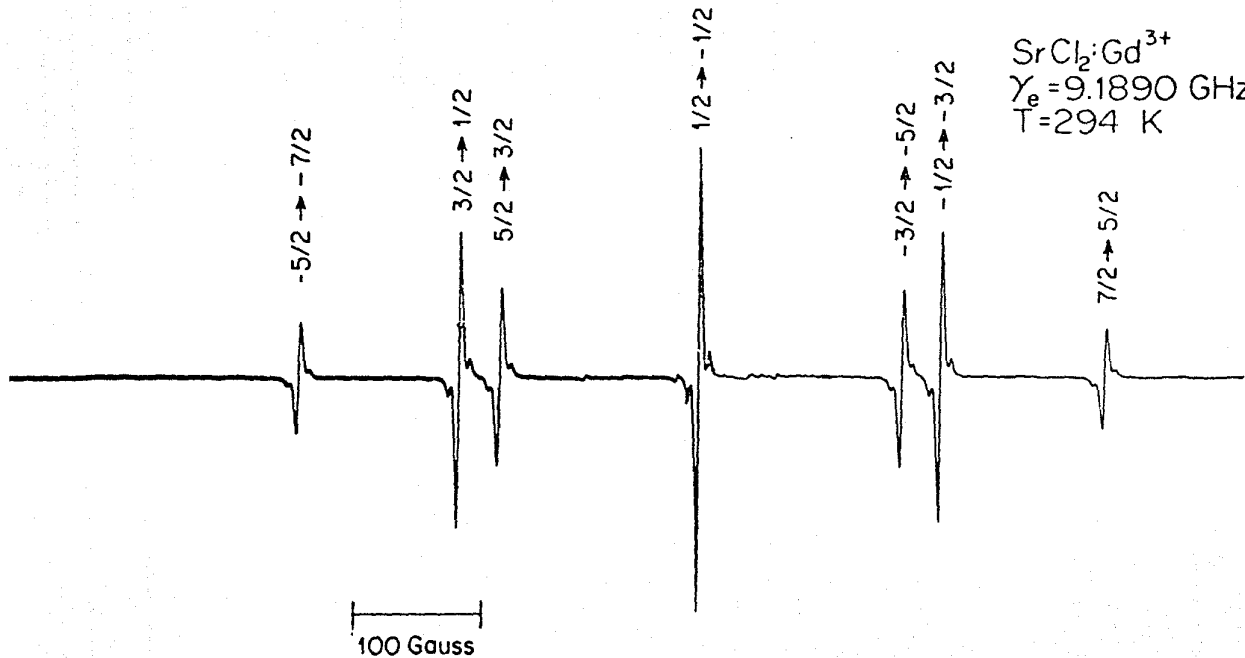


Fig.4.1. Espectro de RPE a temperatura ambiente.

$\text{SrCl}_2 : \text{Gd}^{3+}$
 $\gamma_e = 9.1890 \text{ GHz}$
 $T = 440 \text{ K}$

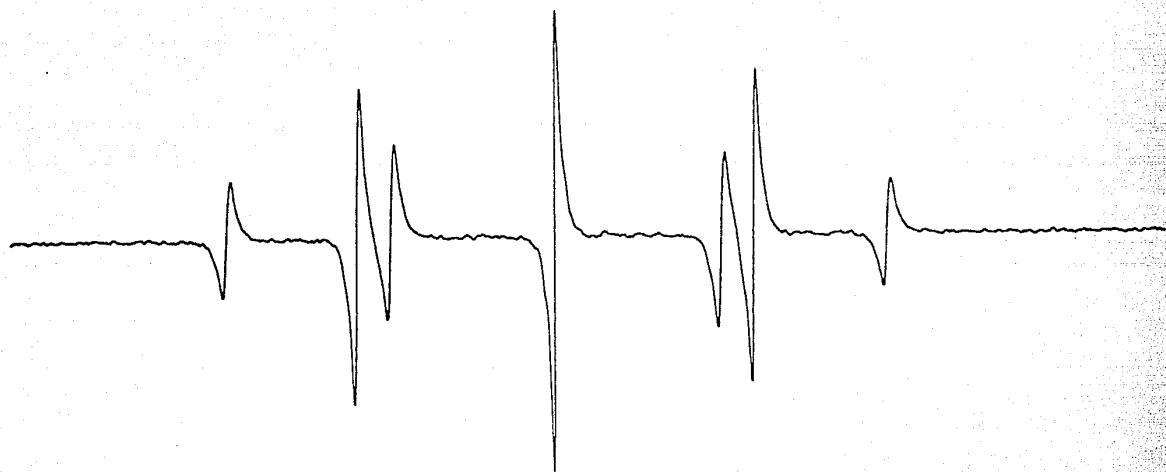


Fig.4.2. Espectro de RPE a 440 K.

$\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$
 $\gamma_e = 9.1890 \text{ GHz}$
 $T = 523 \text{ K}$

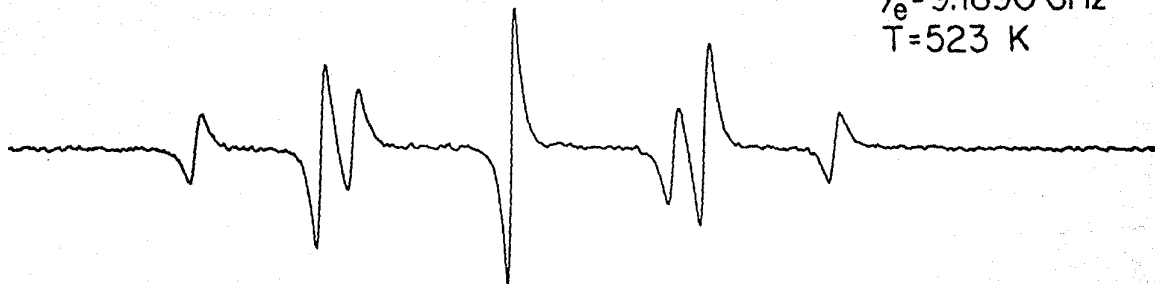


Fig.4.3. Espectro de RPE a 523 K.

$\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$
 $\gamma_e = 9.1891 \text{ GHz}$
 $T = 684 \text{ K}$



Fig.4.4. Espectro de RPE a 684 K.

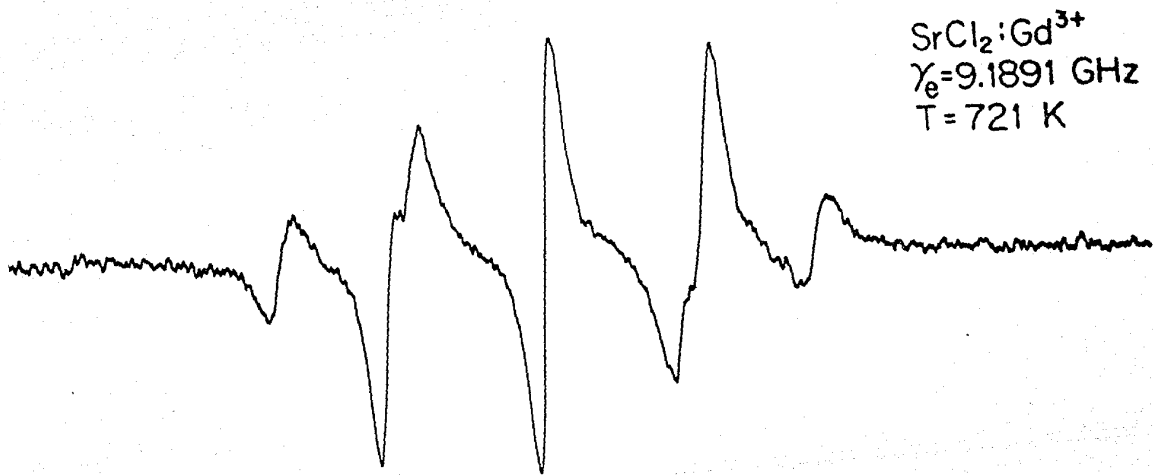


Fig.4.5. Espectro de RPE a 721 K.

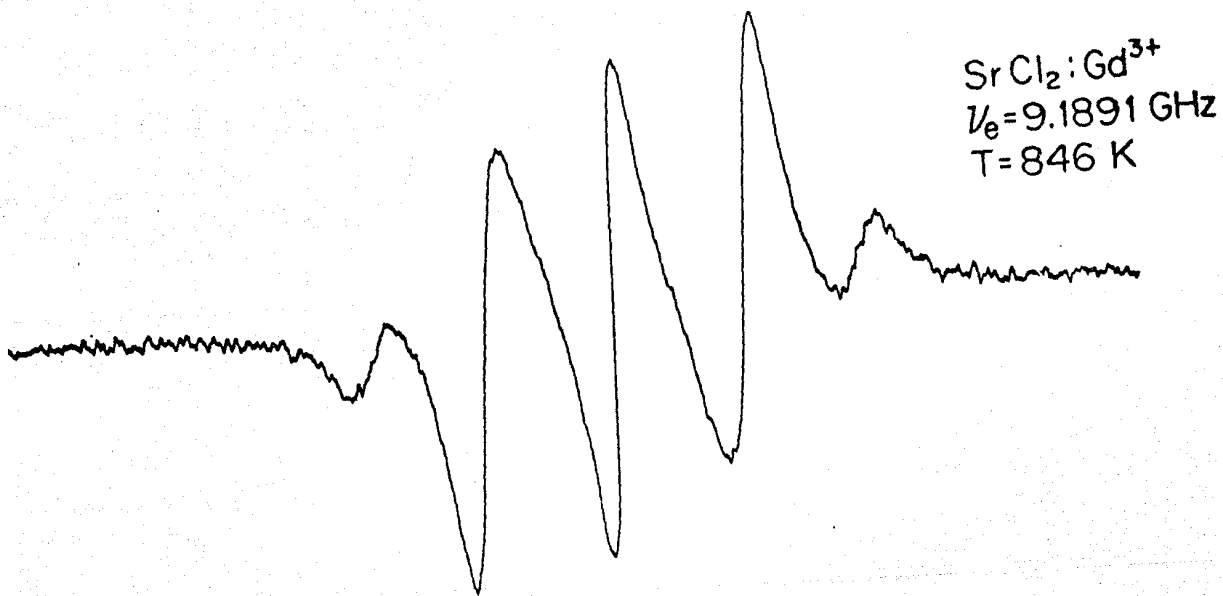


Fig.4.6. Espectro de RPE a 846 K.

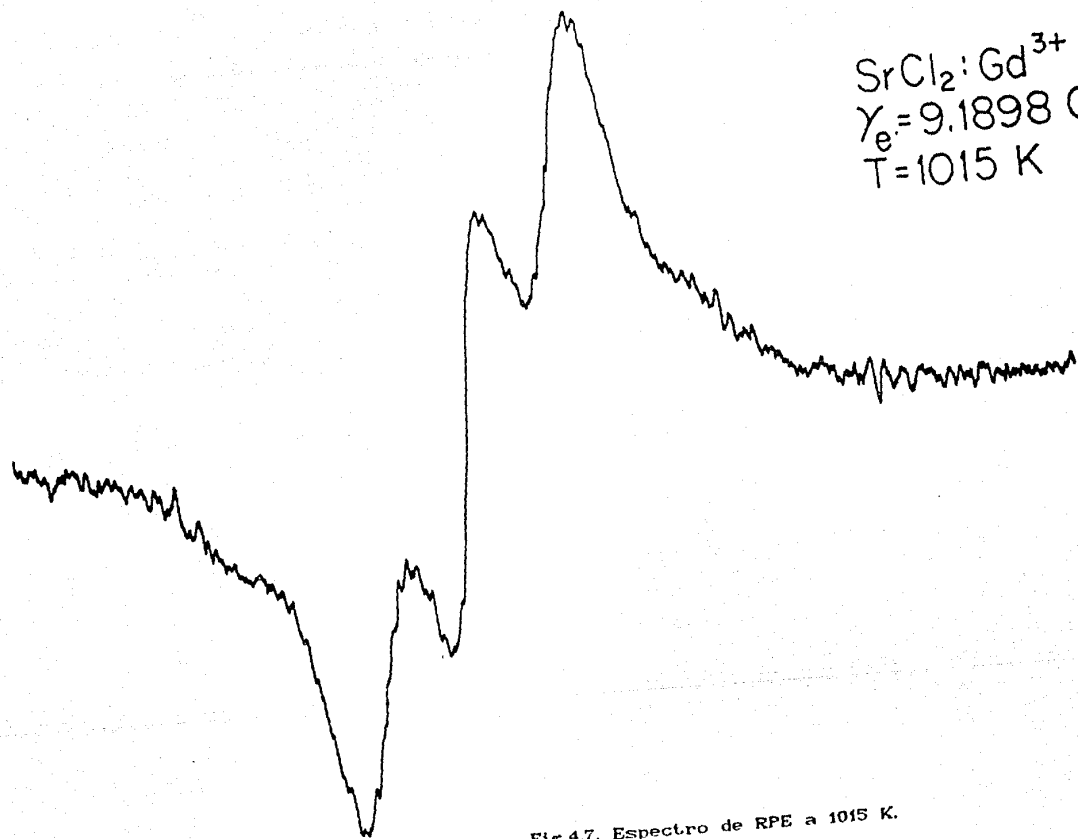


Fig.4.7. Espectro de RPE a 1015 K.

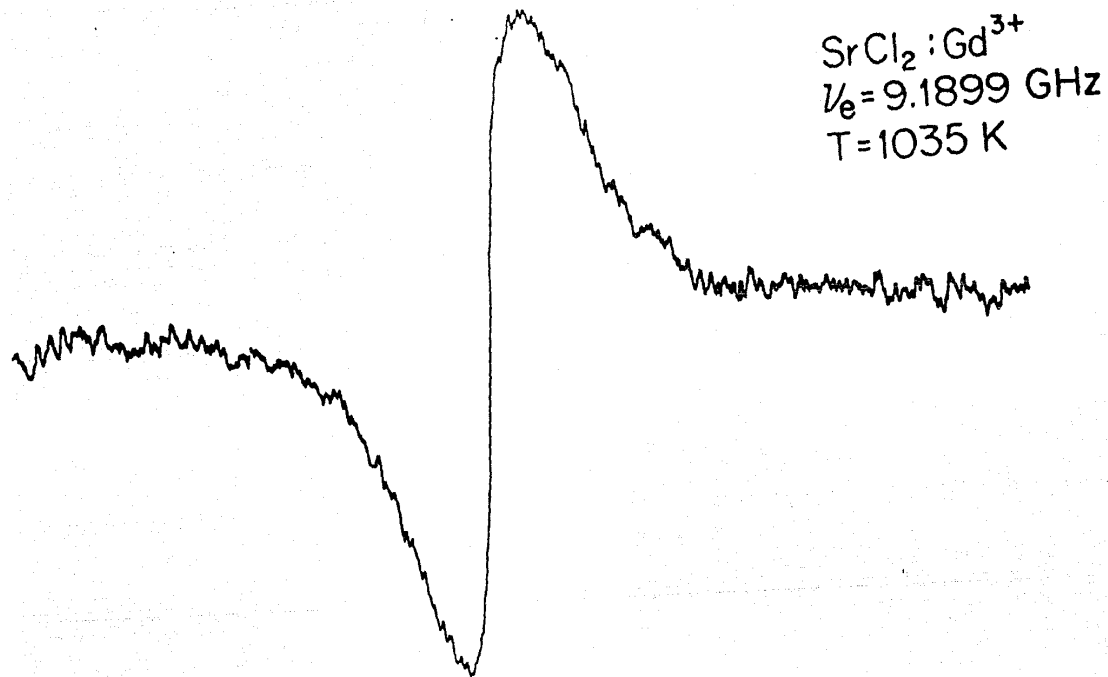


Fig.4.8. Espectro de RPE a 1035 K.

$\text{SrCl}_2:\text{Gd}^{3+}$
 $\nu_e = 9.1930 \text{ GHz}$
 $T = 1060 \text{ K}$

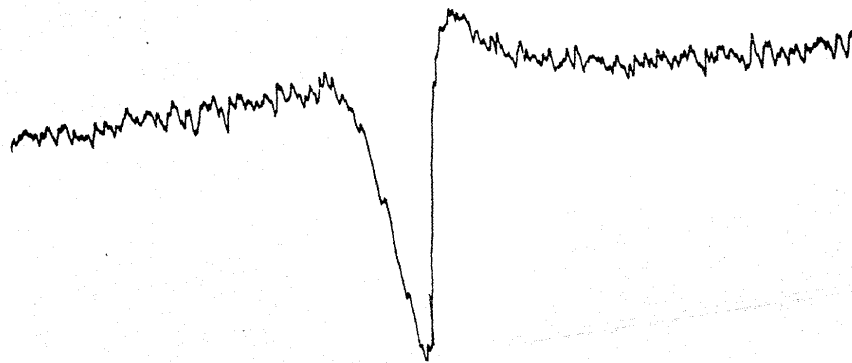


Fig.4.9. Espectro de RPE a 1060 K.

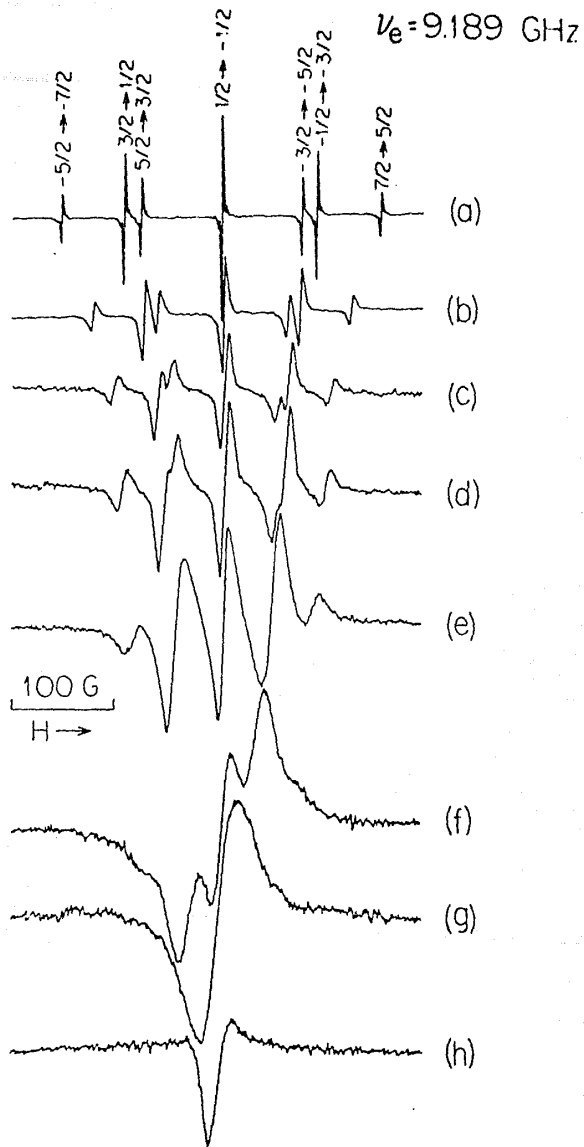


Fig.4.10.Colección de los diferentes espectros.

TABLA 4.1

TEMPERATURA ° K	$\ln(x_0/x)$	$T^{-1} \times 10^{-3}$ °K ⁻¹
285	0	3.5
339	.0446	2.95
380	.0795	2.63
440	.1318	2.27
468	.1582	2.14
523	.2092	1.9
634	.3273	1.6
684	.3848	1.5
721	.4250	1.4
777	.4940	1.3
824	.5329	1.19
846	.5942	1.2
919	.7034	1.1
996	.8718	1.0
1015	1.02	.98
1035	1.125	.97
1045	1.25	.96
1060	1.5137	.94
1090	2.025	.92
1104	2.2069	.91

TABLA 4.1A

TEMPERATURA K	ANCHO DEL ESPECTRO	840	860	840 en MHz
294	2.7261	-0.0682	-0.0122	44.5831
339	2.6073	-0.0652	-0.0119	42.5636
380	2.5177	-0.0629	-0.0113	41.1366
440	2.4123	-0.0605	-0.0108	39.5613
468	2.3274	-0.0582	-0.0073	37.7334
523	2.2113	-0.0553	-0.0103	36.1988
634	1.9651	-0.0491	-0.0087	32.1146
684	1.8553	-0.0464	-0.0082	30.3310
721	1.7832	-0.0446	-0.0073	29.0512
777	1.6634	-0.0416	-0.0035	26.7111
824	1.6075	-0.0402	-0.0049	25.9125
846	1.5048	-0.0376	-0.0037	24.2613
919	1.3490	-0.0337	-0.0021	21.4466
996	1.1593	-0.0290		21.6904
1015	0.8850	-0.0221		13.3660
1025	0.7800	-0.0195		10.1240
1045	0.7125	-0.0178		9.2235
1060	0.6000	-0.0150		7.7650
1090	0.3600	-0.0090		4.6892
1104	0.3000	-0.0075		3.8905

TABLA 42.

E_1 MHz	E_2 MHz	E_3 MHz	T °K
623.98	84.14	-802.26	294
597.52	85.36	-768.24	339
576.38	82.34	-741.06	380
553.42	79.06	-711.54	440
528.64	75.52	-679.68	468
506.52	72.36	-651.24	523
463.82	66.26	-596.34	634
424.2	60.6	-545.4	684
404.04	57.72	-519.48	721
373.8	53.4	-480.6	777
339.36	48.48	-436.32	846
303.38	43.34	-390.06	919
192.86	18.98	-170.82	1015

Gadolinio en Cloruro de Estroncio
 b_4^0 vs T

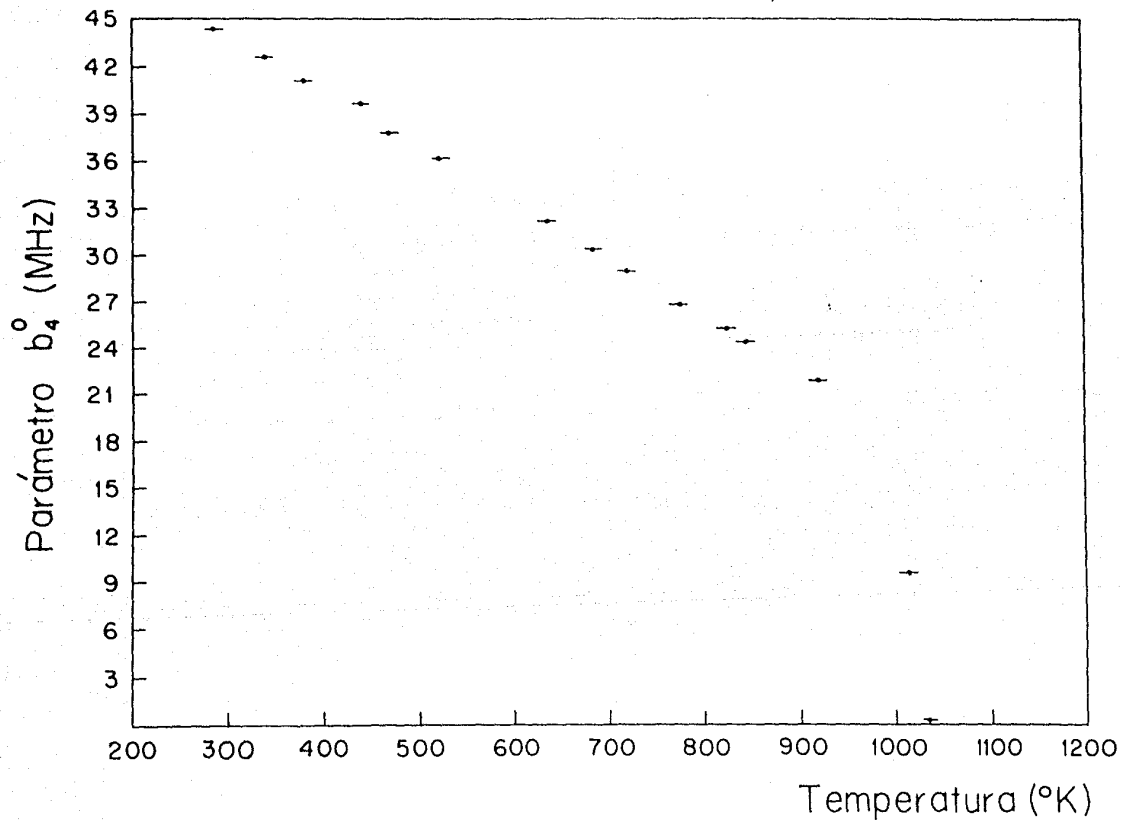


Fig.4.11.Gráfica de b_4^0 vs. T.

Gadolinio en Cloruro de Estroncio desdoblamiento vs. T

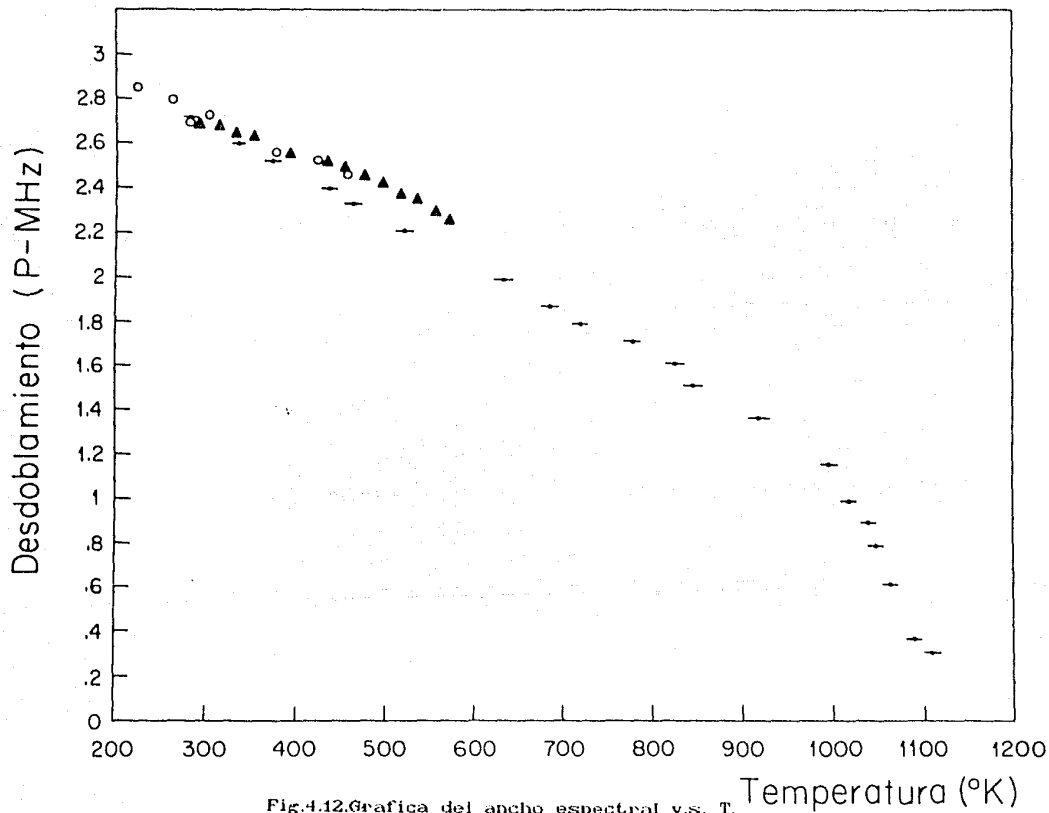


Fig.4.12.Gráfica del ancho espectral v.s. T.

ESPECTRO SrCl₂:Gd³⁺ DESDOBLAMIENTO

H=0

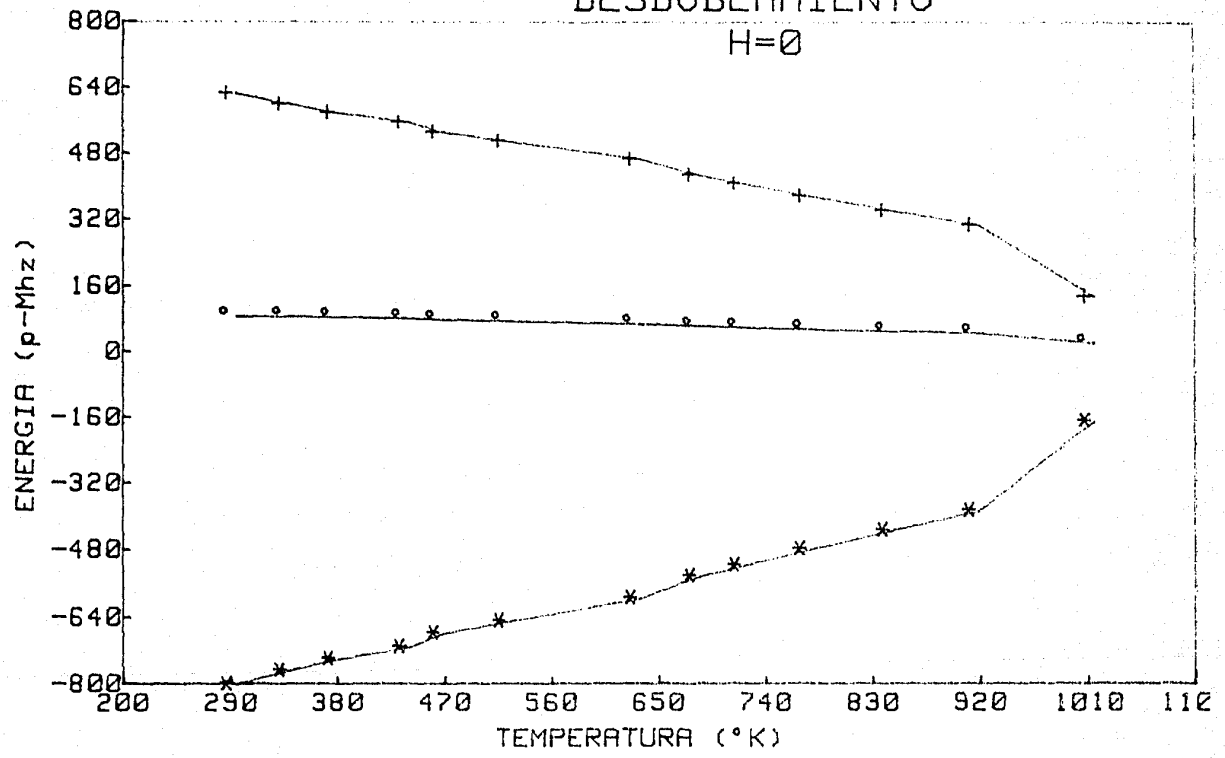


Fig.4.13.Variación de los niveles de energía a campo cero v.s. T.

Gadolinio en Cloruro de Estroncio

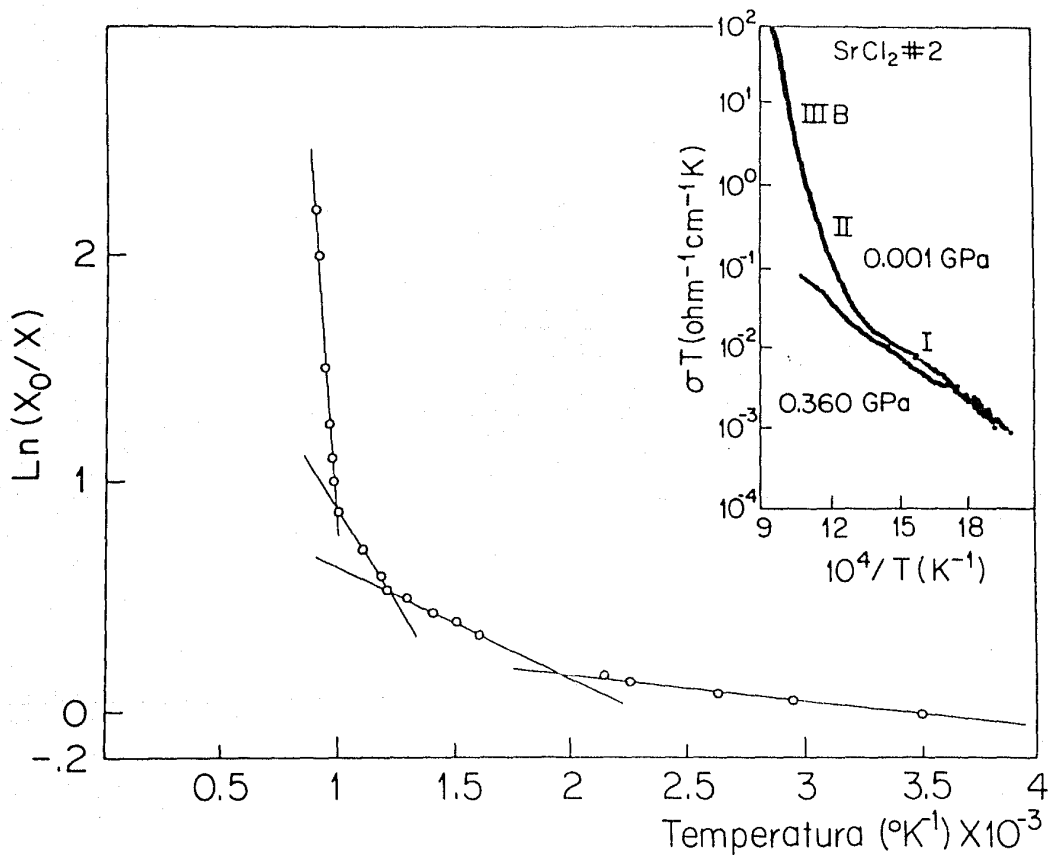


Fig.4.14.Grafica del $\text{Ln}(x_0/\lambda)$ v.s. T.

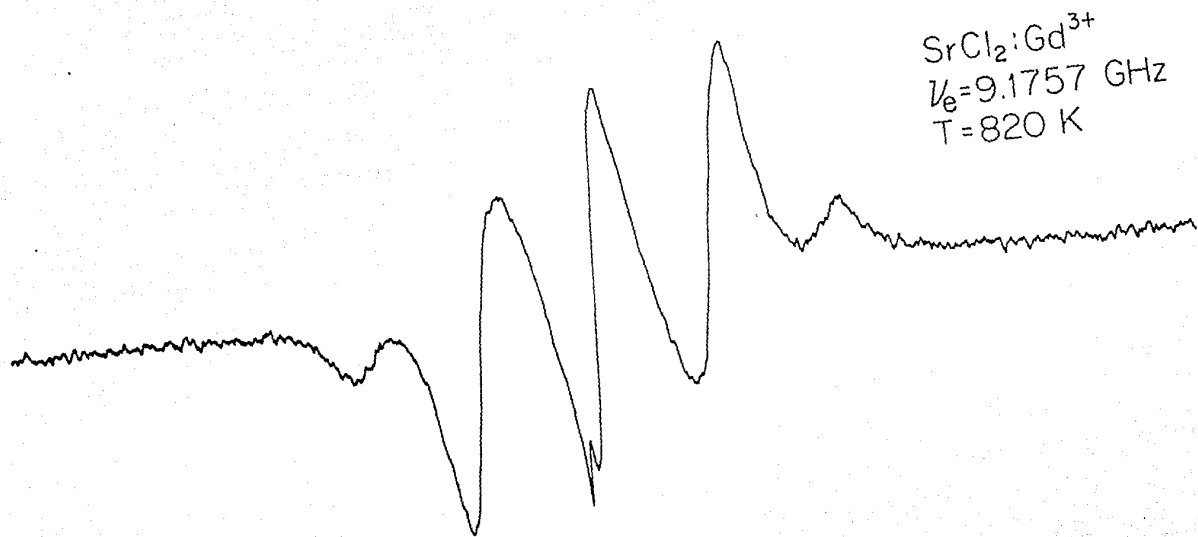


Fig.4.15.Espectro que muestra una señal para $g=2.008$.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- <1> F.J.Rohr. (1978). "Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications". (Hagemuller and Van Gool, eds.). Academic Press.N.Y.
- <2> R.T.Harley, W.Hayes, A.J.Rushwort, J.F.Ryan. (1975). J.Phys.C.8, L530.
- <3> B.B.Owens, G.R.Argue. (1970). Science 117, 898.
- <4> B.B.Owens, G.R.Argue. (1967). Science 157, 308.
- <5> Y.Y.Yao, J.T.Kummer. (1967). J.Inorg. Nuclear Chem. 20, 2453.
- <6> Images de la Chimie, 5, (1973).
- <7> W.VAN.Gool, (1973). "Fast Ion Transport in Solids". North-Holland publ., Amsterdam.
- <8> S.Gueller. (1976). "Superionic Conductors". Plenum Press N.Y.
- <9> M.D.Ingram, C.A.Vincent. Chem. Soc. London, Ann. Rpts. Progr. Chem. (1977). 74, 23.
- <10> W.Low. (1957). Phys. Rev. 116, 621.
- <11> W.Low. (1958). Phys. Rev. 109, 265.
- <12> Catlow, Coming, Germano. (1979). Physics Letters, 71A, 97.

- <13> Cao-Xuán An. (1977). Phys. Stat. Solidi. (a) 43, K69.
- <14> M.M.Abraham, L.A.Boatner, E.J.Lee. (1967). Physics Letters 25A, 230.
- <15> M.M.Abraham. L.A.Boatner. (1969). J.Chem. Phys. 51, 3134.
- <16> M.C.Piña, E.Muñoz P., J.L.Boldú O. (1983). J.Chem. Phys. 79, 2172.
- <17> J.S.Van Wieringen, J.G.Rensen. (1965). Philips Res. Repts. 20, 659.
- <18> C.Evora, V.Jaccarino. (1977). Phys. Rev. Letters. 39, 1554.
- <19> M.T.Hutchings. (1964). Solid State Physics, 16. Academic Press.
- <20> C.Kittel, J.M.Luttinger. (1948). Physical Rev. 73, 162.
- <21> Buckley Harold E. (1958). "Cristal Wrowth". Whyley.
- <22> R.W.Wychoff. (1951). "Cristal Structures". Interscience.
- <23> F.D.Watkins. (1959). Physics Rev. 113, 79.
- <24> D.J.E.Ingram. (1959). "Proceedings of de third Conference o Carbon". Pergamon Press. N.y.
- <25> L.S.Singer, W.H.Smith, G.Wagoner. (1961). Rev.

Sci. Instrum. 32, 213.

- <26> A.Abraham B.Bleaney. (1970). "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions". Clarendon Press. Oxford.
- <27> J. Rubio. (1972). "Tesis Profesional" UNAM.
- <28> J.Oberschmidt, D.Lazarus. (1980). Phys. Rev.B, 21, 2952.
- <29> M.Shand, R.C.Hanson, G.E.Derrington, M.O'Keefe. (1976). Solid State Comm, 18, 769.
- <30> U.Creatto, M.Bruno. (1946). Gazz. Chim. Ital. 76, 246.
- <31> G.M.Hood, J.A.Morrison. (1967). J. Appl. Phys. 38, 4796.
- <32> E.Barsis, A.Taylor. (1966). The Journal of Chemical Physics, 45, 1154.
- <33> H.H.Von Emons, Z.Anorg. Allgem. Chem. 323, 114. (1963).