

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Uloga kvadrupolnih interakcija u ispitivanju kristalne strukture – TDPAC metoda

Seminarski rad

Profesor:
Prof. dr Borivoj Adnađević

Student:
Jana Radaković

Beograd, april 2012

Sadržaj:

Uvod	3
Ispitivanje kristalne strukture – opšti uvod	4
Teorijski uvod – kvadrupolne interakcije	7
Spin jezgra i njegov kvadrupolni moment	7
Gradient električnog polja	9
Operator kvadrupolnog Hamiltonijana i njegova očekivana vrednost	11
Multipolnost i priroda emitovanog zračenja	14
Ispitivanje hiperfinih interakcija TDPAC metodom	15
Ugaone korelacije – kratak uvod	15
Klasično i kvantno tumačenje ugaonih korelacija	16
TDPAC aparatura	18
Kratak opis detektora u PAC metodi	21
Priprema uzoraka i uslovi koje PAC probe moraju da zadovoljavaju	23
Kvalitet dobijenih rezultata u PAC eksperimentu	23
Informacije koje se dobijaju iz TDPAC eksperimenata	24
Prednosti i mane PAC metode	25
HfV₂ – tačna pozicija V u kubnoj fazi; nenulta vrednost EFG-a na kubnoj poziciji	27
Ta. Kombinacija TDPAC i DFT metode	
Utvrđivanje položaja In dopanata u ZnO – TDPAC metoda dopunjena DFT-om	31
Ispitivanje kvadrupolnih frekvencija čistog In₂S₃ i materijala dopiranog Li	31
Zaključak	38
Reference	39

Uvod

Ispitivanje hiperfinih interakcija u kristalnim sistemima daje značajne rezultate u proučavanju strukture jezgra, odnosno raspodele naelektrisanja u jezgri, srednji poluprečnik jezgra, izotopski i izomerski pomak, provera modela ljuske [1]. U poslednjoj deceniji ovaj vid eksperimentalnih i teorijskih istraživanja je prvenstveno bio usmeren ka izučavanju kristalografske strukture, lokalne simetrije i tačkaste grupe simetrije atoma; preciznom određivanju pozicija atoma u kristalu, kao i prisustva i pozicije nečistoća i šupljina u kristalnoj rešeci [2-9]. Posebno značajan doprinos u kristalografiji je omogućen od početka devedesetih godina prošlog veka nakon objavljivanja rada u kome je predstavljeno teorijsko i kompjutaciono ispitivanje hiperfinih interakcija u kristalima [10,11].

Postoji više eksperimentalnih metoda za izučavanje hiperfinih interakcija. Standardne metode primenjene na mnoga stabilna jezgra su nuklearna magnetna rezonanca i elektronska spinska rezonanca, a u posebnim eksperimentalnim uslovima koriste se takođe: interakcija polarizovanih neutrona sa polarizovanim jezgrima i nuklearna specifična toplota. Metoda vremenski razloženih perturbovanih ugaonih korelacija (Time Differential Perturbed Angular Correlation – TDPAC) kao jedna od nestandardnih metoda, takođe omogućava proučavanje električne kvadrupolne i magnetne dipolne interakcije u različitim intermetalnim sistemima.

Ispitivanje kristalne strukture – opšti uvod

Tehnike bazirane na difrakciji su standardne tehnike za analizu kristalne strukture, uređenosti atoma ili atomskih pozicija u kristalnoj rešeci. Mnogi sistemi kao što su, na primer, zeoliti pokazuju određen stepen neuređenosti koji uslovljava njihove makroskopske fizičko-hemijske osobine. Za ispitivanje ovakvih materijala klasična kristalografska tehnika nije dovoljna. Zahvaljujući velikom broju kvadrupolnih jezgara omogućena je upotreba nuklearnih metoda, pomenutih u uvodu, za analizu mikrokarakteristika kristalnih sistema [12, 13]. Na slici 1 je prikazan periodni sistem elemenata gde su roze bojom označena sva kvadrupolno aktivna jezgra. Zbog specifičnosti metode TDPAC ima ograničen izbor upotrebljivih jezgara, a najčešće su to ^{181}Hf i ^{111}In . Ova merenja su često dopunjena teorijskim proračunima potrebnih parametara, kao što su gradijenti električnog polja (Electric Field Gradient – EFG), parametri asimetrije ili po potrebi hemijski pomeraj. Proračuni se vrše na simuliranim kristalima i ako je postavljeni kristalni sistem tačan moguće je direktno poređenje izračunatih i izmerenih vrednosti. Kombinacija eksperimentalnih i teorijskih metoda daje vrlo precizne podatke o strukturnoj uređenosti kristala [14].

1 H Hydrogen 1.00794																		2 He Helium 4.003																	
3 Li Lithium 6.941		4 Be Beryllium 9.012182																		5 B Boron 10.811		6 C Carbon 12.0107		7 N Nitrogen 14.00674		8 O Oxygen 15.9994		9 F Fluorine 18.9984032		10 Ne Neon 20.1797					
11 Na Sodium 22.989770		12 Mg Magnesium 24.3050																		13 Al Aluminum 26.981538		14 Si Silicon 28.0855		15 P Phosphorus 30.973761		16 S Sulfur 32.066		17 Cl Chlorine 35.4527		18 Ar Argon 39.948					
19 K Potassium 39.0983		20 Ca Calcium 40.078		21 Sc Scandium 44.955910		22 Ti Titanium 47.867		23 V Vanadium 50.9415		24 Cr Chromium 51.9961		25 Mn Manganese 54.938049		26 Fe Iron 55.845		27 Co Cobalt 58.933200		28 Ni Nickel 58.6934		29 Cu Copper 63.546		30 Zn Zinc 65.39		31 Ga Gallium 69.723		32 Ge Germanium 72.61		33 As Arsenic 74.92160		34 Se Selenium 78.96		35 Br Bromine 79.904		36 Kr Krypton 83.80	
37 Rb Rubidium 85.4678		38 Sr Strontium 87.62		39 Y Yttrium 88.90585		40 Zr Zirconium 91.224		41 Nb Niobium 92.90638		42 Mo Molybdenum 95.94		43 Tc Technetium (98)		44 Ru Ruthenium 101.07		45 Rh Rhodium 102.90550		46 Pd Palladium 106.42		47 Ag Silver 107.8682		48 Cd Cadmium 112.411		49 In Indium 114.818		50 Sn Tin 118.710		51 Sb Antimony 121.760		52 Te Tellurium 127.60		53 I Iodine 126.90447		54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Cesium 132.90545		56 Ba Barium 137.327		57 La Lanthanum 138.9055		72 Hf Hafnium 178.49		73 Ta Tantalum 180.9479		74 W Tungsten 183.84		75 Re Rhenium 186.207		76 Os Osmium 190.23		77 Ir Iridium 192.217		78 Pt Platinum 195.078		79 Au Gold 196.96655		80 Hg Mercury 200.59		81 Tl Thallium 204.3833		82 Pb Lead 207.2		83 Bi Bismuth 208.98038		84 Po Polonium (209)		85 At Astatine (210)		86 Rn Radon (222)	
87 Fr Francium (223)		88 Ra Radium (226)		89 Ac Actinium (227)		104 Rf Rutherfordium (261)		105 Db Dubnium (262)		106 Sg Seaborgium (263)		107 Bh Bohrium (262)		108 Hs Hassium (265)		109 Mt Meitnerium (266)		110 Ds Darmstadtium (269)		111 Rg Roentgenium (272)		112 Cn Copernicium (277)		113 Nh Nihonium (284)		114 Fl Flerovium (289)									
90 Th Thorium 232.0381		91 Pa Protactinium 231.03588		92 U Uranium 238.0289				93 Np Neptunium (237)		94 Pu Plutonium (244)		95 Am Americium (243)		96 Cm Curium (247)		97 Bk Berkelium (247)		98 Cf Californium (251)		99 Es Einsteinium (252)		100 Fm Fermium (257)		101 Md Mendelevium (258)		102 No Nobelium (259)		103 Lr Lawrencium (262)							

Slika 1. Periodni sistem sa naznačenim kvadrupolarnim jezgrima

Prednost nuklearnih metoda u proučavanju čvrstih struktura nad klasičnim difraktografskim metodama je u velikoj hemijskoj i izotopskoj selektivnosti. Kako su nuklearne metode među najosetljivijim analitičkim metodama limit za detekciju je izuzetno nizak, 10^{15} do 10^{18} proba/cm³. Kontrola dubine analiziranog uzorka i koncentracije

analiziranih atoma je moguća samim podešavanjem početnih eksperimentalnih uslova. Naravno najvažnije od svega nuklearne metode daju vrlo precizne „lokalne“ informacije.

Kako sve to funkcioniše u praksi? Poređenje izmerenih i izračunatih vrednosti parametara kvadrupolnih interakcija (npr. gradijenta polja na mestu jezgra ili parametara asimetrije) zatim oblici i raspodela pikova na dobijenim spektrima, govori dosta o uređenosti ili neuređenosti atoma u kristalnoj rešeci, o raspodeli atoma-proba (kvadrupolnih jezgara) i njegovih najbližih suseda ili o parametrima koji su uslovljeni grupom tačke atoma-probe. Prednosti korišćenja kvantnomehaničkih proračuna baziranih na prvim principima su uveliko poznate. Računanje gradijenata polja je postalo opšte prihvaćeno kao podrška nuklearnim metodama. EFG je od svih parametara najjednostavniji za proračune jer zahteva jedino poznavanje elektronske gustine i talasnih funkcija osnovnog stanja, i pozicije atoma u jediničnoj ćeliji. Takođe, nije potrebno poznavanje ponašanja materijala u primenjenom spoljašnjem magnetnom ili električnom polju, tako da je direktno poređenje dobijenih vrednosti sa eksperimentalnim vrlo jednostavno.

Osetljivost gradijenta polja i na najmanje promene u elektronskoj gustini omogućava detaljnu i konzistentnu analizu raspodele elektronske gustine u kristalu. Kako je raspodela elektronske gustine direktna posledica hemijskih veza između atoma, pozicije atoma u rešeci i njegove grupe tačke, saznanje o raspodeli elektronske gustine, odnosno vrednostima i znaku EFG-a na mestu probe postaje skoro neizostavan faktor pri strukturnoj analizi kristala. Ispitivanje tipa hemijske veze, odnosno načina vezivanja atoma u kristalu je takođe uvek aktuelno. Korišćenjem kombinacija pomenutih eksperimentalnih metoda sa teorijskim proračunima je omogućeno direktno ispitivanje tipa hemijske veze. U poslednje vreme poseban akcenat je postavljen na ispitivanje intermetalnih jedinjenja kod kojih tip hemijske veze nije nedvosmisleno određen [15-18]. Posebno su interesantna ispitivanja sistema za koje se sumnja da imaju prisutne nečistoće [16, 19-21]. Neželjeni atomi koji imaju odgovarajući spin, odnosno kvadrupolno interaguju, mogu da se detektuju direktnim merenjem i poređenjem sa referentnim vrednostima. Merenje apsorbovanog zračenja takođe daje bitnu informaciju o koncentraciji nečistoća. Problem kod ovakvih merenja je to što mora da postoji predznanje o mogućim prisutnim nečistoćama, ali i o njihovoj očekivanoj koncentraciji. Sa druge strane, veličina gradijenta polja se znatno menja sa koncentracijom nečistoća u kristalu ili substitucijom atoma, što nedvosmisleno doprinosi utvrđivanju prisustva i koncentracije određene nečistoće. Prema tome, poziciju atoma u kristalnoj rešeci koji je substituisan drugim atomom je na osnovu ovakvih analiza jednostavno utvrditi. Pomeraji atoma oko njihovih ravnotežnih položaja, odnosno distorzija kristalne rešetke koja dovodi do dislociranja atoma može takođe da se prati kroz promenu veličine vrednosti gradijenata polja.

U poslednje vreme je posebno aktuelno pravljenje novih materijala željenih osobina, takoreći inženjering kristalnih sistema. Izrada novih, može se slobodno reći „po narudžbini“, funkcionalnih materijala, zahteva odlično predznanje odnosa elektronske i kristalne strukture i makroskopskih osobina materijala. Da bi ovo bilo omogućeno bez velikih eksperimentalnih poteškoća i bez nepotrebnog trošenja eksperimentalnih, ali i finansijskih sredstava neophodno bi bilo predviđanje makrostrukture, odnosno mikrostrukture, koja bi odgovarala zahtevanim osobinama. Kako postoji direktna veza između elektronske strukture i makroskopskih osobina može se reći da je ispitivanje materijala na atomskom i subatomskom nivou preduslov za pravilan inženjering materijala.

Vrlo interesantna su istraživanja materijala koji su prethodno bili izloženi velikim pritiscima, temperaturi ili zračenju pri čemu dolazi do delimične degradacije strukture. Tipovi defekata koji se javljaju u strukturi nakon ozračavanja, njihovo najbliže okruženje ili promena u načinu vezivanja mogu da se prate bez većih poteškoća uz pomoć pomenutih metoda.

Teorijski uvod - kvadrupolne interakcije

Spin jezgra i njegov kvadrupolni moment

Hiperfine interakcije predstavljaju interakcije električnih i magnetnih momenta jezgra sa ostalim električnim i magnetnim momentima u molekulu ili kristalu. Kvadrupolna interakcija je najčešći tip hiperfinih interakcija, a predstavlja interakciju kvadrupolnog momenta jezgra sa gradijentom električnog polja koji formira nesferna raspodela elektronskog naelektrisanja oko jezgra. Pored kvadrupolne interakcije je moguća pojava i magnetne hiperfine interakcije ili njihova kombinacija. Da bi postojao ovaj tip hiperfinih interakcija neophodno je da jezgro poseduje nuklearni kvadrupolni moment i da postoji raspodela elektrona oko tog jezgra koja nije sferno simetrična.

Da bi jezgro posedovalo multipolni moment njemu svojstven spin mora da ima vrednost veću od $1/2$. Uz masu i naelektrisanje, spin je svojstvena osobina svih elementarnih čestica, a operator spinskog ugaonog momenta jezgra $\hat{I}$ je dat sledećim izrazom:

$$\hat{I} = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1)$$

dok je operator projekcije nuklearnog spinskog ugaonog momenta na prostorno definisan koordinatni sistem:

$$\hat{I}_z = m_I \hbar \quad (2)$$

Jezgra sa nuklearnim spinom $I \geq 1/2$ uvek imaju magnetni dipolni moment različit od nule, dok jezgra sa nuklearnim spinom $I \geq 1$ imaju još i električni kvadrupolni moment. Ako je nuklearni spin veći od $3/2$ tada postoji i magnetni oktopolni moment.

Jednostavna fizička interpretacija kvadrupolnog momenta jezgra je odstupanje od sferne simetričnosti nuklearnog naelektrisanja. Kvadrupolni moment može da ima i pozitivan i negativan znak, pri čemu on ukazuje na način odstupanja nukleona od sferne simetrije. Negativni kvadrupolni moment znači da je nuklearno naelektrisanje spljošteno oko ose spina jezgra, dok pozitivno znači da je izduženo oko iste ose.

Kako spin jezgra zavisi od broja nukleona u tabeli 1 je predstavljeno kako se vrednost nuklearnog spina menja u zavisnosti od masenog i atomskog broja jezgra.

Tabela1. Zavisnost nuklearnog spina I od atomskog i masenog broja jezgra

	Z	
A	Neparno	Parno
Neparno	$I = \frac{n}{2}$	$I = \frac{n}{2}$
Parno	$I = n$	$I = 0$

Izraz za nuklearni multipolni moment se dobija kada se funkcija $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ u izrazu za potencijal gustine nuklearnog naelektrisanja $v(\vec{r})$ razvije u Tejlorov red (do drugog stepena za kvadrupolni moment):

$$v(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = \frac{Q}{r} + \sum_{i=1}^3 \frac{x_i Q_i}{r^3} + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^3 \frac{x_i x_j Q_{ij}}{r^5} \quad (3)$$

Nuklearni multipolni momenti u kartezijanskom koordinatnom sistemu su u jednačini (4) dati za monopolni, dipolni i kvadrupolni moment:

$$\begin{aligned} Q &= \int \rho(\vec{r}) d^3r \\ Q_i &= \int x_i \rho(\vec{r}) d^3r \\ Q_{ij} &= \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho(\vec{r}) d^3r \end{aligned} \quad (4)$$

gde $\rho(\vec{r})$ predstavlja gustinu nuklearnog naelektrisanja. Kako se multipolni momenti najčešće koriste izraženi preko sfernih koordinata, u jednačini (5) je dat opšti izraz za nuklearni multipolni moment u tim koordinatama:

$$Q_{lm} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int r^l \rho_n(\vec{r}) Y_{lm}(\Omega) d\vec{r} \quad (5)$$

pri čemu su Y_{lm} realni sferni harmonici čije se vrednosti dobijaju zamenom l i m , a njihovi eksplisiti izrazi se mogu naći u literaturi. Zamenom odgovarajućih vrednosti za lm koeficijente, gde l uzima vrednosti od 0 do 2 za monopolni, dipolni i kvadrupolni moment, a m vrednosti 0, ± 1 i ± 2 , dobijaju se monopolni, dipolni i kvadrupolni moment jezgra u sfernim koordinatama:

$$\begin{aligned} Q_0 &= \sqrt{4\pi} \int \rho(\vec{r}) Y_{00} d^3r \\ Q_{1m} &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int r \rho(\vec{r}) Y_{1m}(\Omega) d^3r \\ Q_{2m} &= \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \int r^2 \rho(\vec{r}) Y_{2m}(\Omega) d^3r \end{aligned} \quad (6)$$

Numeričke vrednosti za Q mogu da se određuju eksperimentalno ili teorijski i mogu da se nađu u literaturi [25,26].

Gradient električnog polja

Uslov koji takođe mora da bude ispunjen da bi postojale kvadrupolne interakcije je postojanje gradijenta električnog polja. Gradijent električnog polja (Electric Field Gradient – EFG) oko nekog atoma u kristalnoj rešeci se javlja kada je prisutna ne homogena raspodela elektronskog naelektrisanja. Veličina EFG-a zavisi od stepena u kom elektronska raspodela oko jezgra odstupa od sferne raspodele. EFG je matematički određen drugim izvodom elektrostatičkog potencijala $v(\vec{r})$ na mestu jezgra i predstavlja kvadratnu 3x3 matricu:

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 v(\vec{r})}{\partial \alpha \partial \beta} \Big|_{\vec{r}=0} \quad (7)$$

gde su $V_{\alpha\beta}$ su komponente gradijenta spoljašnjeg električnog polja, a α i β Dekartove koordinate. Sve lokalne osobine kristalnog ili molekularnog sistema se znatno jednostavnije opisuju u lokalnom koordinatnom sistemu vezanom za posmatrani atom ili molekul. Odgovarajućim transformacijama koordinatnog sistema matrica EFG-a se dijagonalizuje, čime preostaju samo tri matrične komponente, odnosno $V_{\alpha\alpha}$. Kako je u takvom koordinatnom sistemu, sistemu glavnih osa (Principle Axis System – PAS) EFG dijagonalan, radi jednostavnije “upotrebe” se iz arbitrarnog kartezijanskog koordinatnog sistema se prelazi na PAS. Tada $V_{\alpha\beta}$ matrica dobija sledeći oblik:

$$V_{\alpha\beta}^{PAS} = \begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix} \quad (8)$$

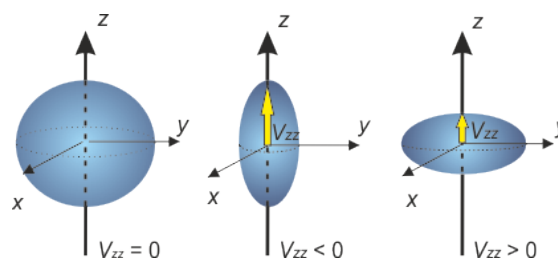
Po konvenciji se uzima odnos komponenti takav da je $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ i važi Laplasova jednačina $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ ¹. Zbog transformacije koordinatnog sistema pri prelasku na PAS javljaju se još tri stepena slobode, a to su Ojlerovi uglovi, kojima je određena orijentacija jednog koordinatnog sistema u odnosu na drugi. U zavisnosti od simetrije kristala pomenuta dva koordinatna sistema mogu da se poklapaju, tada su komponente EFG-a u atomskom koordinatnom sistemu paralelne sa osama kristala. Po konvenciji za karakterisanje gradijenta polja se uvek uzima njegova najveća komponenta V_{zz} .

¹ U literaturi može da se nađe i sledeći odnos komponentata EFG-a: $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, odnosno

$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$, zato je neophodno uvek navesti o kojoj je konvenciji reč. Rezultat ove konvencije je negativan znak ispred η .

Fizička interpretacija glavne komponente V_{zz} je mera odstupanja elektronske gustine od kubne simetrije u blizini posmatranog jezgra. Znak ove komponente daje dodatnu informaciju o raspodeli elektronskog naelektrisanja, na način prikazan na slici 2.

Za opisivanje EFG-a potrebno je poznavanje pet nezavisnih komponenata, a to je moguće uraditi na dva načina. Ako se EFG izrazi u kartezijanskim koordinatama kao 3x3-matrica potrebno je poznavanje dve od tri komponente $V_{\alpha\alpha}$ i tri Ojlerova ugla, a ako se predstavi u sfernim koordinatama potrebno je znati 5 komponenta „simetrizovanog ugaonog momenta“ drugog reda ($L=2$, $M=-2, -1, 0, 1, 2$). Kada se kaže simetrizovani ugaoni momenti misli se na komponente harmonika rešetke, odnosno ugaone momente koji u sebi sadrže zavisnost od grupe tačke atomske pozicije u kristalu. Bitno je da se jasno razvrsta na šta se misli kada se govori o sfernim harmonicima.



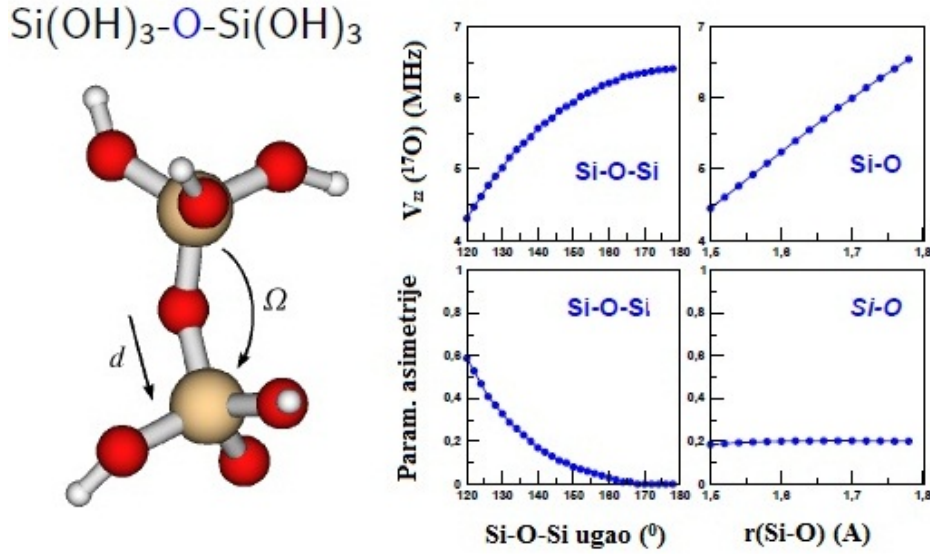
Slika 2. Šematski prikaz raspodele naelektrisanja kojim je određen znak EFG-a.

Ako je naelektrisanje izduženo oko pravca z-ose, V_{zz} ima negativnu vrednost, dok ako je spljošteno ima pozitivan znak. Veličina kojom je određeno odstupanje od aksijalne simetrije gradijenta električnog polja definiše se kao parameter asimetrije η , bezdimenzionalna veličina koji može da ima vrednosti od 0 do 1:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (9)$$

η je nula ako grupa tačke atomske pozicije koja se razmatra ima rotacionu osu bar trećeg reda. Na kraju bi trebalo da je jasno da u slučaju kubne grupe tačke pozicije posmatranog atoma neće postojati EFG, $V_{zz} = V_{yy} = V_{xx} = 0$. Postoji pet grupa tačke koje nemaju EFG, a to su tri tetraedarske (23 (T), 43m (T_d) i m3 (T_h)) i dve oktaedarske (432 (O) i m3m (O_h)).

Da bi se istaklo koliko su značajna ispitivanja gradijenta električnog polja pri analizi kristalne strukture na slici 3 će ukratko da bude prikazana zavisnost EFG-a i parametra asimetrije od promene ugla između atoma Si i O u Si(OH)₃-O-Si(OH)₃ jedinjenju. U poslednjem delu ovog rada su dati deteljni primeri uloge EFG-a u ispitivanju kristalne strukture. V_{zz} , odnosno η se drastično menjaju i to V_{zz} eksponencijalno raste, dok η opada pri porstu ugla između atomskih grupa Si(OH)₃. Porast rastojanja između Si i O atoma vodi ka linearnom porastu V_{zz} parametra, ali se parametar asimetrije ne menja, jer relativan odnos gustine naelektrisanja prostorno ostaje isti.



Slika 3. Zavisnost EFG-a i parametra asimetrije od ugla i rastojanja između Si i O atoma

Operator kvadrupolnog Hamiltonijana i njegova očekivana vrednost

Kada su opisane veličine EFG i nuklearni kvadrupolni moment, može da se pređe i na razmatranje njihove interakcije. Za opisivanje kvadrupolne interakcije, kao i uzroke i posledice te interakcije, treba početi od izvođenja kvadrupolnog Hamiltonijana i veličina koje ga određuju. Hamiltonijan električne kvadrupolne interakcije je određen sprežanjem operatora nuklearnog kvadrupolnog momenta i operatora gradijenta električnog polja²:

$$\hat{H}_Q = \hat{Q}^{(2)} \cdot \hat{V}^{(2)} \quad (10)$$

Nakon zamene odgovarajućih operatora kvadrupolni Hamiltonijan u Dekartovim koordinatama dobija sledeći oblik:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{zz} \hat{I}_{zz}^2 + V_{yy} \hat{I}_{yy}^2 + V_{xx} \hat{I}_{xx}^2) \quad (11)$$

² Operatori $\hat{Q}^{(2)}$ i $\hat{V}^{(2)}$ imaju „2“ kao superskript da bi naglasilo da kvadrupolna interakcija nije jedini član koji se javlja kada se opisuje elektrostatička interakcija između jezgra i elektrona. Ovde je dato samo ukratko objašnjenje, dok detaljno izvođenje može da se nađe u doktorskoj disertaciji A. Umićević [27]. Prvi član koji se javlja je klasična kulonovska interakcija između naelektrisanja i ima nenultu vrednost, što je samo po sebi jasno. Drugi član odgovara interakciji između nuklearnog dipolnog momenta i električnog polja i ovaj član je jednak nuli. Ovde će da bude malo jasnije zašto je jednostavnije predstavljanje nuklearnih multipolnih momenata u sfernim koordinatama. Naime, sferni harmonici poseduju osobinu da pod operacijom prostorne refleksije ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$) imaju parnost koja zavisi od vrednosti ugaonog momenta na sledeći način: $Y_{lm} \rightarrow (-1)^l Y_{lm}$. Kako operator $\hat{Q}_{lm}$ za svako $l = 2k + 1$ ima negativnu parnost, a sa druge strane svojstvena funkcija koja ga određuje ima konačnu parnost, svi članovi nuklearnih multipolnih momenata sa neparnim l , uključujući i nuklearni dipolni moment, imaju nulte očekivane vrednosti.

odnosno kako je parametar asimetrije dat izrazom (9) postaje:

$$\hat{H}_Q^{PAS} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x - \hat{I}_y) \right] \quad (12)$$

U sfernim koordinata kvadrupolni Hamiltonijan ima sledeći oblik:

$$\hat{H}_Q^s = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q V^{(2,q)} T^{(2,-q)} \quad (13)$$

Energija kvadrupolne interakcije je očekivana vrednost kvadruonog Hamiltonijana (12) u datom stanju. Najjednostavniji slučaj, mada ne tako redak, je ako se jezgro-proba nalazi u aksijalno simetričnom polju, odnosno ako je $V_{xx} = V_{yy}$. Hamiltonijan kvadrupolne interakcije u tom slučaju postaje:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (14)$$

Tada su matrični elementi za jezgro spina I dati na sledeći način:

$$\langle I'_z | \hat{H}_Q | I_z \rangle = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I+1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \delta_{I'_z I_z} \quad (15)$$

$|I_z\rangle$ i $|I'_z\rangle$ su dva različita kvantna stanja orijentacije jezgra, a $\delta_{I'_z I_z}$ je Kronekerov delta simbol koji je takav da ima vrednost nula, osim kada je $I_z = I'_z$. Drugim rečima, matrica je dijagonalna i energija je data izrazom:

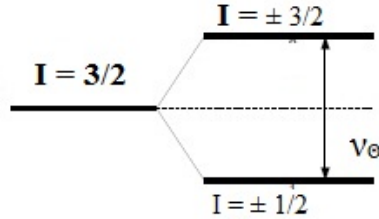
$$E = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \quad (16)$$

U slučaju nepostojanja aksijalne simetrije matrica (15) dobija i vandijagonalne elemente, a svojstvene vrednosti za, npr. slučaj sa $I = 3/2$ su date izrazom:

$$E = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Kao što je rečeno kvadrupolna interakcija predstavlja interakciju između nuklearnog kvadrupolnog momenta i gradijenta električnog polja, a posledica ove interakcije je delimično ukidanje degeneracije, odnosno cepanje energijskih nivoa jezgra. Uklanjanjem

degeneracije energijski nivoi se cepaju po I_z^2 . Bitno je da se napomene da svojstvene vrednosti Hamiltonijana zavise od kvadrata momenta projekcije, tako da su vrednosti jos uvek degenerisane po znaku projekcije. Primer cepanja nivoa jezgra spina $3/2$ je dat na slici 4.



Slika 4. Nuklearni energijski nivoi spina $3/2$ bez i sa prisutnim spoljašnjim poljem

Energijska razlika između dva nivoa je:

$$E(I_z) - E(I_z') = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |I_z^2 - I_z'^2| \quad (18)$$

Ova razlika je srazmerna kvadrupolnoj frekvenciji, ν_Q , veličini koja je eksperimentalno merljiva i definisana sledećim izrazom za celobrojne spinove:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)h} \quad (19)$$

a za polucelobrojne vrednosti spina:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)h} \quad (20)$$

ili ω_Q pri čemu je tada izraz (19) jednak:

$$\omega_Q = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (21)$$

U literaturi je često moguće da se nađe umesto kvadrupolne frekvencije konstanta kvadrupolnog kuplovanja C_Q i to najčešće u analizi NMR rezultata ili DFT proračuna koji se porede sa NMR rezultatima. Konstanta kvadrupolnog kuplovanja predstavlja jačinu električne kvadrupolne interakcije i ne sadrži zavisnost od spina jezgra, a izražena je na sledeći način:

$$C_Q = \frac{eV_{zz}Q}{h} \quad (22)$$

Prema tome, strogo treba da se vodi računa pri poređenju teorijski dobijene vrednosti, što je najčešće V_{zz} , i eksperimentalno merene vrednosti, bilo da je to C_Q , ν_Q ili ω_Q .³

Kao što je rečeno u uvodu EFG u kristalima je moguće vrlo precizno da se izračuna korišćenjem kompjuterskih programa baziranih na teoriji gustine funkcionala (Density Functional Theory - DFT). Prvi program kojim je omogućeno računanje EFG-a u kristalima je Wien2k [10]. Baziran je na linearizovanim proširenim ravnim talasima punog potencijala i vrlo precizno računa elektronsku raspodelu u blizini jezgra u kristalima.

Multipolnost i priroda emitovanog zračenja

Pri prelasku jezgra između dva nuklearna kvantna stanja emituje se zračenje čija je priroda određena spinom i parnošću tih kvantnih stanja. Tako da je pored spina izuzetno važna karakteristika elementarnih čestica i parnost kvantnog stanja u kome se nalaze. Ovde je dat jednostavan pristup ovoj veličini, a detaljno teorijsko objašnjenje može da se nađe u literaturi [22-24]. Parnost kvantnog stanja jezgra se jednostavno objašnjava teorijom modela ljuske. Najjednostavnije rečeno, parnost stanja jezgra je određena proizvodom parnosti stanja individualnih nukleona.

Kada se jezgro pobudi iz jednog kvantnog stanja spina I_i i parnosti π_i u stanje spina i parnosti I_f, π_f vraća se u osnovno stanje emitujući γ – zračenje energije $h\nu$. Elektromagnetno zračenje $h\nu$ se karakteriše multipolom L , odnosno ugaonim momentom $\hbar L$ i parnošću. Vrednost multipola određuje karakter zračenja tako da kada je $L = 1$ zračenje je dipolno, a ako je $L = 2$ tada je kvadrupolno itd. Nisu sve vrednosti L dozvoljene, već se podvrgavaju sledećem izbornom pravilu:

$$|I_f - I_i| \leq L \leq |I_f + I_i| \quad (23)$$

Da li će zračenje da bude električno ili magnetno je određeno izbornim pravilom za promenu parnosti pri prelazu:

$$\begin{aligned} \Delta\pi = (-1)^L &\Rightarrow \text{Električno zračenje} \\ \Delta\pi = (-1)^{L-1} &\Rightarrow \text{Magnetno zračenje} \end{aligned} \quad (24)$$

Emitovano zračenje je magnetno dipolno odnosno električno kvadrupolno za multipole do $L = 2$. U realnim uslovima se očekuje da emitovano zračenje možda ima i mešani karakter tako da se uvodi faktor koji predstavlja odnos amplituda ove dve vrste multipola.

³ Ovde treba dodatno da se obrati pažnja na pomenute oznake, jer je u literaturi moguće da se nađe da je konstanta kvadrupolnog kuplovanja obeležena sa ν_Q .

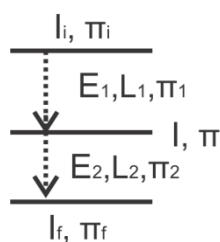
Ispitivanje hiperfinih interakcija TDPAC metodom

Ugaone korelacije – kratak uvod [27-30]

U ovom poglavlju akcenat će da bude na perturbacijama ugaonih korelacija gama zraka spoljašnjim poljem. Ugaona korelacija uzastopno emitovanog zračenja iz pobuđenih stanja jezgra zavise od spina i parnosti ovih stanja. U nekim slučajevima ova ugaona korelacija je izmenjena (tzv. perturbovana ugaona korelacija) usled električnih i magnetnih polja koja interaguju sa električnim i magnetnim momentima jezgra. Ta polja mogu biti spoljašnja primenjena polja ili mogu poticati od atomske, molekulske ili kristalne strukture. Zavisnost ugaonih korelacija od hemijskog i fizičkog stanja radioaktivnog izvora-probe, daje informacije o električnom i magnetnom polju na mestu jezgra, a prema tome i informacije o atomskoj i molekulskoj strukturi i strukturi kristala. Osnova ugaonih korelacija leži u tome da skup pobuđenih jezgara nasumično orijentisanih spinova emituje zračenje izotropno, dok ako spinovi preferiraju određen pravac u prostoru emitovano zračenje je anizotropno i određeno tim pravcem.

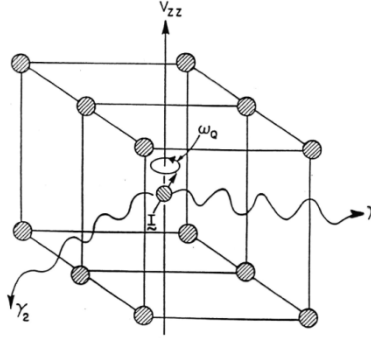
γ - zraci su fotoni emitovani prelaskom jezgra iz pobuđenog kvantnog stanja u drugo pobuđeno ili osnovno stanje, pri čemu ne dolazi do promene rednog ili masenog broja posmatranog atoma. Pobuđeno kvantno stanje u kome se jezgro nalazi je okarakterisanim tačno definisanim vremenom poluživota τ koje može da obuhvata vremenski raspon od 10^{-15} s do nekoliko sati ili godina. U TDPAC merenjima je od posebnog interesa dužina života stanja sa koga se vrši prelaz, intermedijerno stanje kaskade gama. Za vreme boravka jezgra u tom međustanju moguća je interakcija spoljašnjeg polja i momenta jezgra. U TDPAC merenjima najčešće korišćena jezgra imaju vreme poluživota (intermedijarnog stanja) od 10^{-9} s do 10^{-6} s.

U TDPAC eksperimentu se prati kaskadni raspad jezgra iz pobuđenog stanja u metastabilno, a zatim u osnovno. Na slici 5 je dat šematski prelaz jedne kaskade. Atom koji se koristi u pomenuoj metodi se u kristalu nalazi u vidu nečistoće. U praksi je dovoljno da na 3 mg do 5 mg uzorka ima je 10^{-7} mg atoma-probe.



Slika 5. Šematski prikaz kaskade gama zračenja

Klasično i kvantno tumačenje ugaonih korelacija



Slika 6. Precesija nuklearnog spina oko z-ose tenzora spoljašnjeg polja odgovarajućom kvadrupolnom frekvencijom

Ako se jezgro nađe u spoljašnjem električnom ili magnetnom polju zbog interakcije momenata jezgra sa poljem nuklearni spin počinje da precesuje oko pravca polja. Kada je jezgro u intermedijarnom stanju kaskade gama zraka, a pri tome ga okružuje spoljašnje polje, pri deekscitaciji ugaona raspodela emitovanih gama je različita u odnosu na onu kada spoljašnjeg polja nema. Na slici 6 je predstavljena slika klasične interakcije spina jezgra sa primenjenim spoljašnjim poljem, tačnije precesija nuklearnog spina (intermedijarnog stanja kaskade gama zraka) zbog postojanja gradijenta električnog polja poteklog od nesimetrične raspodele elektrona oko atoma-probe. Nuklearni spin precesuje oko V_{zz} ose tenzora EFG-a, odgovarajućom kvadrupolnom frekvencijom ω_Q , pri čemu je ova frekvencija direktno proporcionalna jačini primenjenog polja. Jačina interakcije i dužina života intermedijarnog stanja direktno uslovljavaju veličinu promene ugaone raspodele, tako da merenjem promene ugaonih korelacija se nalazi jačina hiperfine interakcije.

Kada ugaona korelacija nije perturbovana, odnosno kada spoljašnje polje ne remeti intermedijarno stanje, funkcija ugaonih korelacija se predstavlja sledećim izrazom:

$$W(\theta) = \sum_k A_k P_k(\cos \theta) = \sum_k b_k \cos k\theta \quad (25)$$

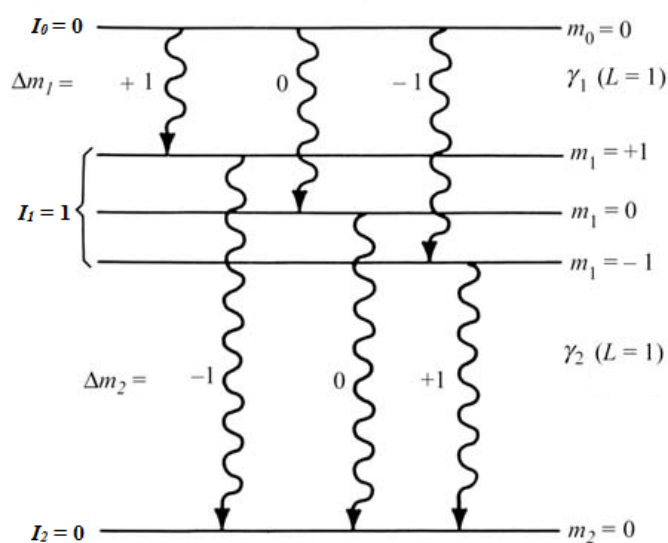
gde je $P_k(\cos \theta)$ Ležanrov polinom, a A_k koeficijenti u razvoju ugaone korelacije. Detaljno izvođenje i objašnjenje funkcije ugaonih korelacija i njenih članova može da se nađe u literaturi [27]. Funkcija ugaone korelacije, $W(\theta)$, je zavisnost emisije drugog γ kvanta pod uglom θ u odnosu na emitovani kvant. Verovatnoća emisije drugog gama zraka pod određenim uglom u prisustvu polja se menja i funkcija ugaonih korelacija sada zavisi od vremena, preko člana $G_k(t)$:

$$W(\theta, t) = \sum_k^{k_{max}} A_k G_k(t) P_k(\cos \theta) \quad (26)$$

U suštini postojanje ugaonih korelacija predstavlja direktnu posledicu zakona održanja ugaonog momenta. Kako stanja između kojih se vrši prelaz imaju tačno definisani ugaoni moment i parnost, a poznato je da mora da važi zakon održanja ugaonog momenta i parnosti, emitovani kvant mora da ima multipolnost i parnost određen ugaonim momentima i parnošću početnog i krajnjeg stanja.

Konceptualno najjednostavnija tehnika je da se meri ugaona raspodela zračenja u odnosu na primenjeno spoljašnje polje, gde bi se osa polja uzela kao referentna osa.

Spin jezgra se cepa prema svojim projekcijama i u zavisnosti od primenjenog spoljašnjeg polja. Svaka projekcija predstavlja kvantno stanje jezgra, a prema teoriji ugaonih korelacija ovo stanje je fizički povezano sa njegovom orijentacijom u prostoru u odnosu na primenjeno spoljašnje polje, odnosno na referentnu osu. U osnovi svakog eksperimenta ovog tipa je da se postigne različita naseljenost nuklearnih podstanja. Jedan od načina na koji se postiže različita naseljenost su konstantni prelazi, slika 5. U ovom slučaju govori se samo o gama prelazima, jer nejednaku naseljenost nivoa je moguće dobiti i prelazima drugog tipa. Prvi prelaz sa inicijalnog na intermedijerno stanje daje prvi gama kvant koji se uzima kao referentni, čime se postiže veći broj jezgara u intermedijernom stanju. Kako je intermedijerno stanje određeno kratkim vremenom života ono se raspada i detektuje se prelaz u novo stanje novog spina i parnosti, pri čemu su dva gama kvanta u međusobnoj ugaonoj korelaciji.



Slika 7. Prelaz jezgra iz krajnjeg u početno stanje preko intermedijernog

Jednostavno objašnjenje ovog efekta, bez matematičke podrške, koje proističe iz principa kvantne mehanike je dato na primeru ilustrovanom na slici 7. Jezgro emituje gama kvant i prelazi iz stanja definisanog nultim ugaonim momentom u međustanje sa $I_1=1$. Postoje tri moguća prelaza, kao što se vidi sa slike, pri čemu prema pravilima izbora $\Delta m = 0$ nije dozvoljen prelaz tako da emitovani kvant gama zračenja mora da ima multipolarnost $L = 1$. Ovom jednostavnom analizom se dolazi do zaključka da emitovano zračenje u primeru je magnetno dipolno sa $\Delta m = \pm 1$. Gama zraci su ugaono korelisani i prate raspodelu: $1 + \cos^2 \theta$.

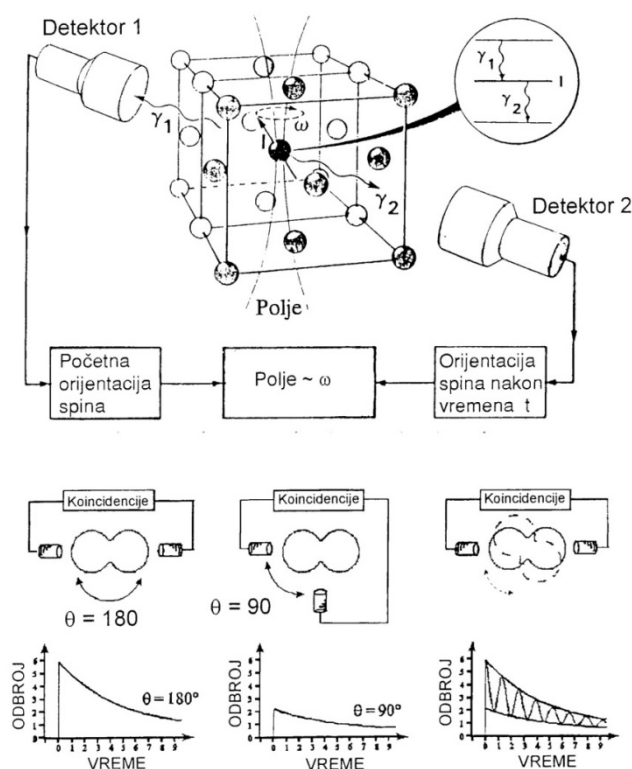
Kako se zna da su dva gama zraka potekla od istog jezgra? Jedan od načina je da se posmatra prostorna, a drugi vremenska koincidencija. Prostorna koincidencija se skoro

nikada ne koristi i zato neće ni da bude razmatrana. Vremenska koincidencija zahteva da se detektovani kvanti zračenja registruju u vrlo kratkom vremenskom periodu, reda veličine ns, ako je poluvreme života intermedijernog stanja reda veličine oko 10^{-9} s.

Ugaona korelacija dva gama zraka mora da postoji jer se početnim uslovima merenja bira nuklearno intermedijarno kvantno stanje jedne kaskade gama zraka tačno određene projekcije spinskog ugaonog momenta.

Ako su spinovi jezgara-probe u uzorku prostorno uređeni raspodela gama zračenja zavisi od spina jezgra, naseljenosti podnivoa i multipolnosti zračenja. Kada su jezgra-probe, koja imaju istu orijentaciju spina, izolovana od uticaja bilo kakvog spoljašnjeg polja emitovani gama kvanti imaju jasno definisanu radijacionu korelacionu funkciju raspodele datu jednačinom (25). Kada se jezgro-proba unese u uzorak u kome je okružen sferno nesimetričnim elektromagnetnom poljem, karakterističnim za datu kristalnu simetriju i elektronsku raspodelu, remeti se raspodela naelektrisanja u jezgru i dolazi do cepanja intermedijernog stanja prema projekcijama ugaonog momenta. Ovim je korelaciona funkcija raspodele poremećena u odnosu na početnu neperturbovanu i data je jednačinom (26).

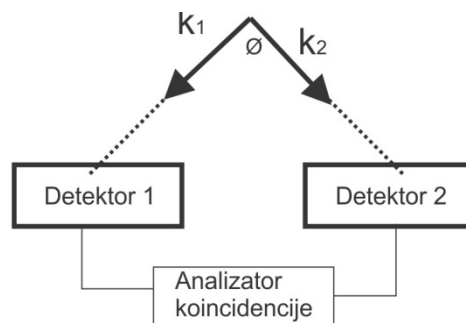
TDPAC aparatura



Slika 8. Šematski prikaz principa TDPAC merenja sa dva detektora (slika-gore); geometrija dva detektora (slika-dole) sa prikazom mogućih spektara

Osnovni princip eksperimenta baziranog na TDPAC metodi je detekcija koincidencija u funkciji vremena između dva emitovana gama kvanta, za fiksiran ugao između detektora.

Pomoću detektora koji su postavljeni pod određenim uglom θ i povezani u koincidentni sistem, kao na šematskom prikazu na slici 9, detektuju se dva gama zraka iz kaskade raspada jezgra. Uglovi pod kojim su postavljeni detektori su 90° i 180° , a objašnjenje zašto su to najpogodniji uglovi može da se nađe u literaturi [27]. Kada se kaže koincidentni sistem misli se na celu PAC aparaturu, prvi i drugi zrak se registruju pod određenim uglom θ i da analizira se koincidencija, odnosno njihovo međusobno vremensko kasnjenje. Registrovani zraci su koincidentni ako se registruju u analizatoru u veoma kratkom vremenskom intervalu jedan iza drugog reda velicine 10^{-9} s, na primer ako se jedan iza drugog registruju gama zraci iz probe ^{181}Ta u opsegu manjem od 100 ns to je koincidencija. Prvi emitovani gama kvant koji se detektuje definiše preferentni pravac orijentacije jezgra, a ugaona raspodela drugog emitovanog gama kvanta u kaskadi govori o naseljenosti odabranog podnivoa. Broj registrovanih koincidencija u funkciji od ugla između detektora daje ugaonu zavisnost dva gama kvanta. Ako se ugaona raspodela ne menja, ne menja se naseljenost međustanja tokom njegovog života, a samim tim je ugaona korelacija nepreturbovana. U suprotnom, svaka promena naseljenosti međustanja dovodi do perturbacije ugaonih korelacija.



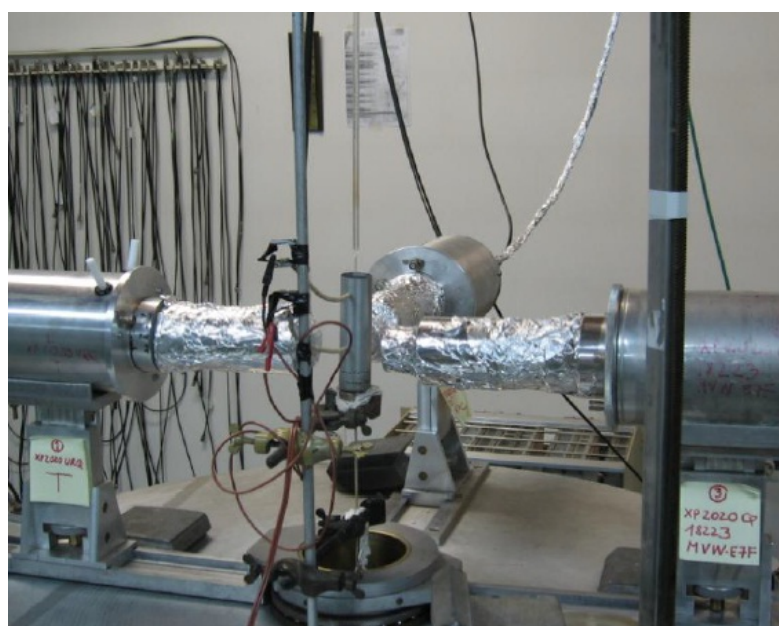
Slika 9. Šematski prikaz uređaja za detekciju rasejanih gama kvanata pod uglom θ

Ako u toku svog života međustanje jezgra interaguje sa okružujućim spoljašnjim poljem, odnosno sa gradijentom polja, može da se prati promena ugaonih korelacija gama zračenja u vremenu. Vremenski razložene ugaone korelacije koje su upravo posledica interakcije elektromagnetnih momenata jezgra i spoljašnjih polja daju značajne informacije o prirodi ove interakcije, na osnovu koje se dobijaju informacije o tipu momenta jezgra i spoljašnjeg elektromagnetnog polja.

Izvor je centriran između detektora, a konstrukcija uređaja je takva da omogućava rotaciju detektora u horizontalnoj ravni i njihovo radijalno pomeranje od ili ka izvoru. Uzorak se se centrira uz pomoć metalnog šiljka koji omogućava podešavanje položaja uzorka simetrično u odnosu na detektore, a koji se posle podešavanja uzorka sklanja. Za merenje na niskim temperaturama uzorak se postavlja u Djuarov sud, kao na slici 10, tako da se prvo namesti posuda, zatim se ubaci uzorak na kvarcnom stapu, a zatim sipa tecni azot. Za merenja na visokim temperaturama postoje specijalno konstruisane peći u koje se ubacuje uzorak, tj. fiksirana vakumirana ampula na kvarcnom stapu, slika 11. Ovo omogućava merenja u intervalu od 78 K do 1200 K. Temperatura se prati termoparom čiji se vrh nalazi unutar peći, dok su krajevi u Djuarovom sudu u kome se održava referentna temperatura.



Slika 10. PAC aparatura sa uzorkom smeštenim u Djuarovom sudu

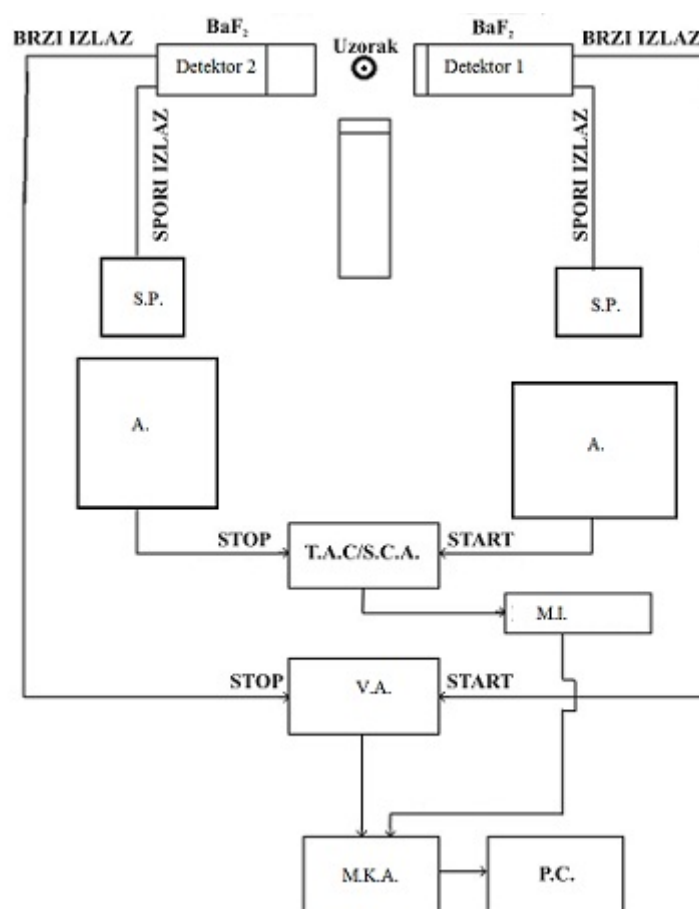


Slika 11. PAC aparatura sa uzorkom smeštenim u specijalno konstruisanu pec

TDPAC merenja se obično izvode u takozvanom “sporo-brzoj” postavci. Pojednostavljena šema mernog uređaja sa dva detektora je data na slici 12. Karakteristika ove postavke je da se u brzoj grani vrši vremenska analiza, odnosno uspostavlja se vremenski odnos (vremenski razmak između prvog i drugog kvanta se pretvara u amplitudu) između dva detektovana kvanta. Prema tome, detekcija prvog kvanta predstavlja početni signal (*start signal*), a detekcija drugog krajnji signal (*stop signal*). U jednom delu brze grane koincidentnog spektrometra se detektuje kvant niže energije, odnosno početni ulazni signal, a u drugom delu kvant niže energije, odnosno stop ulazni signal. Oba impulsa se vode na

pretvarač vremena u amplitudu, koji je na šemi označen kao V.A. (Vremenski analizator), vidi šemu na slici 12.

U sporoj grani se vrši energijska analiza signala. Iz detektora impuls se vodi na spektroskopski pojačavač (S.P.) i analizator (A.), gde se biraju signali koji odgovaraju željenim energijama. Kao i u prethodnom slučaju signal u grani koja detektuje gama kvant niže energije je početni ulazni signal, a signal u grani koja detektuje gama kvant više energije je stop ulazni signal. Oba signala se vode na pretvarač vremena u amplitudu u sporoj grani (V.A.), a zatim se vode u vremenski analizator u brzoj grani (T.A) gde se stavljaju u koincidenciju. Odatle se signal vodi na multikanalni analizator (M.K.A.), a zatim se krajnji signal analizira hardverski i softverski povezanim računarom. Vremenski interval iz brze grane se kontroliše modulom za produženje trajanja impusla (M.I.).



Slika 12. Šema PAC uređaja sa dva detektora u 180^0 geometriji

Kratak opis detektora u PAC metodi

Detektori se obično postavljaju u $90^0/180^0$ geometriju, a većina detektora može da se koristi i kao start i kao stop detektor. U slučaju aparature se dva detektora obično se prvo snimanje vrši pod uglom od 180^0 , a zatim se jedan detektor zarotira pod uglom od 90^0 i snimanje se vrši ponovo. Praktičniji sistemi su sistemi sa tri detektora koji se postavljaju tako

da su međusobno pod uglom od 90^0 . Time se snimanje pod uglom od 90^0 i 180^0 vrši simultano i vreme trajanja je znatno skraćeno.

Svaki detektor se sastoji od dva dela, scintilacionog kristala i fotomultiplikatorske tube. Najčešće korišćen scintilacioni deo je cilindričan kristal BaF_2 koji se nalazi ispred fotomultiplikatora. Osnovni interakcioni procesi na scintilatoru su fotoelektrični i Komptonov efekat, pri čemu je broj nastalih fotona iz vidljivog i ULJ spektra proporcionalan energiji gama zračenja. Fotoni se u fotomultiplikatoru prevode u električni puls, koji se umnožava i ubrzava na seriji dinoda.

Izbor scintilacionih detektora je uslovljen njihovim vremenskim i energijskim razlaganjem, kao i efikasnošću. Idealan materijal bi trebalo da zadovoljava sledeće uslove:

- da linearno pretvara kinetičku energiju upadne čestice u svetlost sa dovoljno visokom efikasnošću;
- da ima veliku transparentnost na talasnoj dužini scintilacije, kako bi što više svetlosti stiglo do fotomultiplikatora;
- da uniformnost odziva kristala po celoj njegovoj zapremini i tokom vremena bude što bolja, a to podrazumeva visoku radijacionu otpornost, temperatursku stabilnost i slabu higroskopsnost;
- da vreme gorenja luminescencije bude kratko da bi vremensko razlaganje signala bilo što bolje;
- da energijsko razlaganje bude zadovoljavajuće;
- da karakteristike scintilatora i fotomultiplikatorske cevi budu što bolje usklađene.

BaF_2 scintilator ima znatne pogodnosti u odnosu na druge scintilatore, npr. NaI ili plastične organske scintilatore, jer ima kratko vreme odziva i veliku gustinu, od 4.88 g cm^{-3} , koja povećava apsorpcionu efikasnost upadnog gama zračenja čak i kod kristala malih dimenzija. Materijal je stabilan i slabo higroskopsan tako da je rukovanje i obrada materijala jednostavna. Takođe, radijaciona otpornost materijala je velika, što je jedan od najznačajnijih faktora u ovoj vrsti eksperimenata. Scintilator se nalazi u aluminijumskom kućištu koje ima otvor na jednom kraju da bi se povezao za fotomultiplikator.

Fotomultiplikatorska cev se sastoji od fotokatode, određenog broja dinoda i anode. Karakteristike fotomultiplikatora umnogome uslovljavaju vremensku rezoluciju i efikasnost koincidentnog sistema. Izvori vremenske neodređenosti signala u fotomultiplikatoru su:

- ograničena efikasnost konverzije fotona u fotelektrone na fotokatodi;
- promenljivo vreme preleta fotoelektrona sa fotokatode do prve dinode zbog različitih početnih brzina i uglova pod kojima se fotoelektroni emituju sa fotokatode;
- fluktuacije u faktoru umnožavanja elektrona.

Upadni fotoni se apsorbuju na fotokatodi, a emituju se fotoelektroni, čiji je broj proporcionalan energiji inicijalnog gama zračenja. Postepeno povećavanje napona između dinoda ubrzava elektrone i povećava njihov broj pri svakoj interakciji elektrona sa sledećom dinodom. U momentu kada elektroni stignu do anode njihov broj više nije proporcionalan upadnoj energiji gama zračenja. Izlazni signal se uzima sa anode ili jedne od dinoda (u zavisnosti od postavke aparature) za brzu granu spektrometra, a za sporu granu se uzima signal sa jedne od dinoda fotomultiplikatora.

Priprema uzoraka i uslovi koje PAC probe moraju da zadovoljavaju

Osnovno u TDPAC metodi je da korišćeni uzorci moraju da podnesu uslove pod kojima se dešava aktivacija probe. Aktivacija probe se vrši ozračavanjem uzorka u fluksu termalnih neutrona kada jezgro-proba zahvata neutron i postaje aktivno jezgro. Kako se eksperimenti izvode u širokom temperaturskom opsegu uzorak mora da podnese potreban opseg temperatura. Praškasti uzorak se zatvara u evakuisanu kvarcnu ampulu.

Ograničavajući faktor u TDPAC metodi je mali broj jezgara adekvatnih za ulogu atoma-probe. Najčešće korišćeni atomi su ^{181}Hf , ^{111}In i ^{100}Pd . Kakve osobine mora da podrazumeva atom-proba?

- Nuklearno međustanje mora da ima vreme života u opsegu od 10^{-9} s do 10^{-6} s,
- intenzitet populacije i depopulacije međustanja mora da bude dovoljno visok,
- mora da postoji dovoljno velika ugaona anizotropija γ - γ kaskade,
- dovoljno dugo vreme poluživota roditeljskog izotopa, obično oko jednog dana za osnovne laboratorijske uslove (za ^{111}In ovo vreme iznosi 2.81 dan)
- energije gama zraka moraju da budu reda veličine nekoliko stotina keV, a da su pri tome dobro razložene radi kvalitetne detekcije oba kvanta,
- kvadrupolni moment jezgra mora da bude dovoljno veliki, ≥ 0.1 b

Radioaktivni izotopi se proizvode u reaktorima ili akceleratorima. Ako su odgovarajući atomi-probe sastavni deo matične kristalne rešetke moguće je direktno ozračavanje uzorka. Međutim, u većini slučajeva atom-proba mora posebno da se ubacuje u uzorak kada se vrši difuziono ubacivanje ili implantacija. Prilikom dopiranja difuzijom može da se javi problem zbog površinske barijere materijala ili malog difuzionog koeficijenta, dok je implantiranje moguće na svakom uzorku. Bitna stavka o kojoj treba da se vodi računa je vreme poluživota radioaktivnog atoma koje mora da bude reda veličine nekoliko dana ili duže.

Kvalitet dobijenih rezultata u PAC eksperimentu

Idealni uslovi koje bi ovaj tip eksperimenta trebalo da zadovoljava su sledeći:

- tačkasti izvor
- tačkasti detektori
- idealno centriran izvor
- idealno izdvojene energije gama zraka kada je prisutno nekoliko različitih energija
- visoki intenzitet zračenja
- idealan koincidentni uređaj sa minimalnim vremenskim razlaganjem

Jasno je su ovakvi uslovi nemogući i da u realan eksperiment se unosi sistematska greška. Da bi se sistematske greške umanjile koliko god je to moguće uvodi se niz aproksimacija.

Tačkasti izvor: Izvor može da bude sfernog oblika i konačnih dimenzija, pri čemu važi aproksimacija tačke. U realnim eksperimentalnim uslovima najpogodniji je cilindrični oblik tako da se čvrsti ili tečni izvori obično nalaze u staklenim cilindričnim ampulama vrlo

tankih zidova. Dužine izvora u odnosu na širinu bi trebalo da je znatno veća, jer su time apsorpcija i rasejanje zračenja unutar izvora minimalni u pravcu detektora.

Tačkasti detektori: Detektori su, naravno, određenog oblika i zapremine. Ugao pod kojim izvor “vidi” detektor uvek je konačan i određen površinom kristala. U tabelama se mogu naći korekcionni faktori za različite geometrije izvor-detektor.

Idealno centriran izvor: Efekti malih odstupanja od idealno centriranog izvora mogu da se tačno izračunaju ako je poznata tačna geometrija detektora. Ovakva odstupanja utiču na promenu u rastojanju između izvora i detektora.

Idealno izdvojene energije gama zraka: Ako šema raspada radioaktivnih jezgara nije složena, dobijaju se sasvim zadovoljavajući rezultati sa tačnošću manjom od 1%. Međutim, pored posmatranih i potrebnih energija moguće je prisustvo gama zraka različitih energija iz istih ili drugih neposmatranih jezgara. Da bi se umanjio uticaj ili prisustvo ovih slučajnih koincidencija potrebno je da se strogo vodi računa o pripremi izvora, ali i da se izvrši korekcija na njih.

Visoki intenzitet zračenja: Jačina izvora treba da bude tako izabrana, da slučajne koincidencije ne budu brojnije od pravih koincidencija. Za tačna merenja ovaj odnos treba da bude manji od 0.2, jer se broj pravih koincidencija linearno povećava sa jačinom izvora, dok broj slučajnih koincidencija raste sa kvadratom jačine.

Idealna vremenska rezolucija: Vremensko razlaganje dva gama zraka uzrokuje slučajne koincidencije i potrebno je da bude što manje, jer se onda mogu koristiti jaki izvori.

Informacije koje se dobijaju iz TDPAC eksperimenata

$R(t)$ funkcija je eksperimentalna anizotropija perturbovanih ugaonih korelacija, koja jednaka sledećem odnosu:

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} \quad (27)$$

gde je $N(\theta, t)$ broj registrovanih koincidencija za odgovarajući ugao. Ova formula nije univerzalna i važi samo u slučaju kada nije prisutno spoljašnje polje. Ako su prisutna dva ili više različitih okruženja ova funkcija je njihova suma. Ova različita okruženja su posledica neekvivalentnih atomskih pozicija, substitucionih i/ili intersticijalnih. Ovim se izučava ponašanje probe, njena substitucija i migracija u uzorku u funkciji od temperature. Atomska pozicija nečistoće u uzorku, posebno ako je ispitivan uzorak poluprovodnik, određuje njegove električne, optičke ili magnetne osobine, ali i interakciju nečistoće sa ostalim nečistoćama ili defektima u kristalu. Prema tome, utvrđivanje kristalne pozicije atoma nakon, npr. dopiranja i aniliranja je od ključne važnosti.

Dalje, radioaktivni izotopi ne moraju da se koriste samo u analizi kristalne pozicije atoma-probe, već i u selektivnom jasno-definisanom dopiranju kristalne rešetke, čime se

efikasnost procesa dopiranja znatno povećava. Ovaj proces je baziran na činjenici da implantacija radioaktivnog izotopa u npr. poluprovodnik dovodi do toga da je on lokalizovan na tačno određenoj substitucionoj poziciji. Ako nakon radioaktivnog raspada energija zračenja nije u toj meri velika da izazove promene u kristalnoj strukturi novonastali izotop je forsiran da zauzme selektivno samo jednu kristalnu poziciju. Primer industrijske primene ove tehnike dopiranja bi bio dopiranje Si fosforom u reaktorima, gde se javlja zahvat termalnih neutrona od strane Si [$^{30}\text{Si} (n, \gamma) ^{31}\text{Si}$] i dalji β -raspad $^{31}\text{Si} \rightarrow ^{31}\text{P}$.

Ako uzorak nije u idealan, kao što je i slučaj u realnim sistemima, javlja se perturbacija krajnje funkcije, odnosno dobija se lorencijanska ili gausijanska raspodela krajnjeg spektra. Određivanjem parametara raspodele spektara daje informacije o “čistoći” uzoraka, odnosno o prisustvu defekata u rešeci, šupljinama ili nečistoćama na atomskoj skali.

Prednosti i mane PAC metode

Kvalitet rezultata dobijenih ovom metodom, određen je mernim mogućnostima koincidentnog sistema, tj. njegovom vremenskom i energijskom rezolucijom. Tačnost u merenju perturbovanih ugaonih korelacija je oko 1% i ima mogućnost povećanja zahvaljujući brzom razvoju elektronike i višedetektorskih sistema, posebno kada su u pitanju kratkoživeći radioizotopi i slabe aktivnosti izvora.

Glavna prednost ove eksperimentalne tehnike je u tome što se mogu posmatrati kako dinamičke tako i statičke osobine sistema. Merenja su moguća na svim temperaturama, što omogućava direktno praćenje promene kristalografske strukture sa temperaturom. Pored čvrstih uzoraka merenja su moguća i na tečnim uzorcima, a zbog selektivnosti metode razmatra se njena upotreba u ispitivanju materijala nanodimenzija i površina. Prednost ove metode u proučavanju čvrstih struktura nad klasičnim difrakografskim leži i u velikoj hemijskoj i izotopskoj selektivnosti. Za nuklearne metode se slobodno može reći da su najosetljivije analitičke metode. Limit za detekciju je izuzetno visok, 10^{15} do 10^{18} proba/cm³, što omogućava ispitivanje velikog broja uzoraka, sa vrlo malom koncentracijom nečistoća. Zbog ovoga nuklearne metode daju vrlo precizne „lokalne“ informacije.

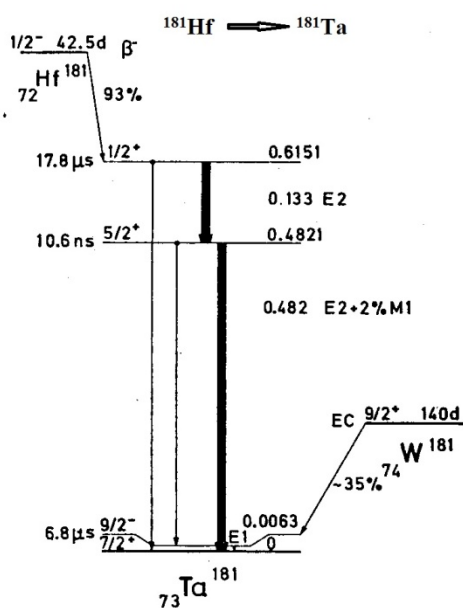
Problem kod ove metode se uglavnom nalazi u pripremi uzoraka, odnosno u aktivaciji radioaktivne probe. Tehnike koje se koriste za dopiranje uzoraka, nuklearna aktivacija ili implantacija lako mogu da dovedu do radijaciono-indukovanih oštećenja kristalne rešetke. Zato se velika prednost daje difuzionoj tehnici dopiranja uzoraka, ali ako to nije moguće pribegava se saniranju mogućih nastalih oštećenja. Koliko je uzorak “oštećen” vidi se u širini raspodele dobijene merene kvadrupolne frekvencije. Kod amorfni uzoraka širina raspodele frekvencije je izuzetno velika, što često onemogućava njihovo detaljno analiziranje. Radijaciona “šteta” se najjednostavnije uklanja termalnim tretiranjem uzorka. Sa druge strane, ova mana se lako prevodi u prednost, ako je eksperiment baziran na analizi mogućih radijacionih defekata, njihovoj interakciji sa preostalim kristalnim nesavršenostima, njihovom difuzionom mehanizmu ili ponašanju pri aniliranju.

Sledeći problem koji se javlja pri korišćenju nuklearnih tehnika je da se izmeren hiperfino polje, koje je vrlo lokalna veličina, pripiše odgovarajućem fizičko-hemijskom okruženju atoma-probe. Sa druge strane, zahvaljujući izuzetno brzom razvoju kompjuterskih

potencijala u protekle dve decenije ova poteškoća je skoro u potpunosti uklonjena. Time je takođe omogućeno testiranje postojećih ab initio elektronskih teorija zbog izuzetne osetljivosti hiperfinih polja na elektronsku strukturu. U primerima koji slede, su između ostalog, data i poređenja eksperimentalno i teorijski dobijenih veličina, radi utvrđivanja pravilne kristalografske strukture ili pozicije atoma u kristalnoj rešeci. Teorijski proračuni su bazirani na teoriji funkcionala gustine (Density Functional Theory – DFT), a rađeni su korišćenjem programskog paketa Wien2k.

HfV₂ – tačna pozicija V u kubnoj fazi; nenulta vrednost EFG-a na kubnoj poziciji Ta. Kombinacija TDPAC i DFT metode.

Pogodan primer za korišćenje TDPAC metode za analizu strukturnih parametara može da se nađe u radu [31]. HfV₂ je materijal koji je posebno bio aktuelan osamdesetih i devedesetih godina prošlog veka, kada su zbog prisustva Hf vršena mnoga ispitivanja pomenutom metodom [32,33]. Novo interesovanje za ovaj materijal se javlja početkom ovog veka, ali zbog drugih razloga. Naime, odavno je poznato da su kubne Laves faze potencijalni materijali za skladištenje vodonika. Broj atoma vodonika koji može da se smesti po jedinici formule bilo kog materijala koji ima kubnu C15 fazu varira i istraživanja koja se vrše na ovom polju su brojna. HfV₂ je odličan primer za analizu EFG-a na poziciji Hf TDPAC metodom, ali metodom NMR, kada se ispituje kvadrupolno jezgro ⁵¹V. Prema tome, kako se gradijeni polja drastično menjaju u zavisnosti od prisustva, koncentracije i pozicije H atoma, HfV₂ predstavlja idealan materijal za ispitivanje mikroskopskih osobina potrebnih pri skladištenju vodonika. U toku je istraživanje vezano upravo za uticaj H na parametre EFG-a u kubnom HfV₂ na atomu V, ali kako to nije predmet ovog pregleda rezultati neće biti izloženi u ovom seminarskom radu.

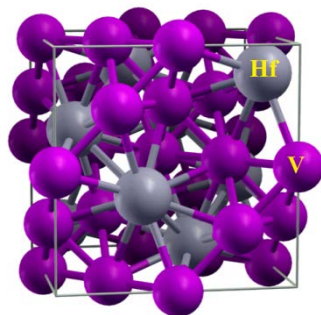


Slika 13. Šema raspada ¹⁸¹Hf u ¹⁸¹Ta

TDPAC merenja su vršena na ¹⁸¹Ta koji se zbog prirodnog raspada ¹⁸¹Hf u ¹⁸¹Ta, prikazanog na slici 13, u ovom sistemu nalazio na poziciji Hf. Rezultati su ukazivali su na postojanje gradijenta polja na ovom atomu u vrednosti od $0.6 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ do $0.8 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$. Merenja su vršena i na sobnoj temperaturi i na temperaturi tečnog helijuma i pri tome su pokazivala nepromenjene rezultate. Zašto je to bilo čudno i neočekivano? HfV₂ ima kubnu simetriju, slika 14, odnosno prostoru grupu Fd-3m, pri čemu Hf ima kubnu grupu tačke (-43m), prema tome on nikako ne bi trebalo da ima nenulti EFG!

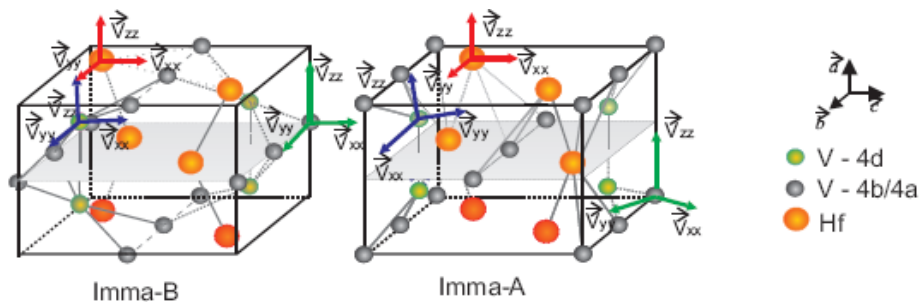
Bez detaljne analize ponuđeno je objašnjenje prema kome se Hf, odnosno Ta nalazi van svog ravnotežnog položaja, u distorziranoj kristalnoj rešeci. Kada se uzme u obzir da su proračuni gradijenata polja danas svakodnevnica ovo je bilo jednostavno proveriti. Da bi Ta

predstavljao nečistoću u rešeci prvo je formirana takozvana superćelija. Jedinična rešetka HfV_2 je duplirana u sva tri pravca koordinatnog sistema čime je dobijena ćelija osam puta veće zapremine. Tek u takvu strukturu je ubačen Ta umesto jednog od Hf i na taj način je odražavan realan sistem.



Slika 14. Kubna C15 Laves faza HfV_2

Posle optimizacije strukture izračunata vrednost EFG-a na Ta je i dalje bila nula. Distorzija ravnotežnog položaja Ta je simulirana pomeranjem atoma u različitim pravcima. Kada je Ta dislociran iz svog ravnotežnog položaja u pravcu (001) pojavio se nenulti EFG, čija je vrednost iznosila $-1.4 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$. Pomeraji ovog atoma su izvršeni takođe u (010) i (100) pravcima i pri tome su davali iste rezultate. Ovim je ustanovljeno da Ta može da bude dislociran samo u opsegu od 10^{-4} Å do 10^{-2} Å , jer bi svaki veći pomeraj dovodio do drastično velikih vrednosti EFG-a, ali i do potpune distorzije kristalne rešetke. Radi konzistentnosti rezultata Ta kao nečistoća je u jednom od proračuna zamenjivao V umesto Hf. V_{zz} je u ovom slučaju iznosio $-12 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$, što je bio i više nego jasan pokazatelj da ovo nikako ne odgovara realnom slučaju.



Slika 15. Ortorombični HfV_2 ; Imma-B: V atom na 4b poziciji;

Imma-A: V atom na 4a poziciji; za svaki atom su strelicama prikazane glavne komponente gradijenata električnog polja

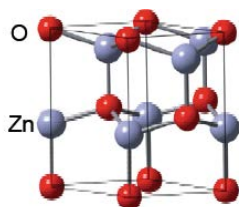
Još jedan interesantan primer ovog tipa istraživanja se može naći u istom radu. U temperaturskom opsegu od 4 K do 300 K HfV_2 pokazuje dva fazna prelaza, iz kubne prelazi u tetragonalnu, a zatim u ortorombičnu strukturu. Na temperaturama tečnog helijuma ima prijavljenu ortorombičnu strukturu, prostorne grupe Imma, sa dva neekvivalentna atoma V, od čega je jedan postavljen na 4d Vikofovoj poziciji, dok drugi neekvivalentni V ima dve različite eksperimentalno prijavljene pozicije, 4a i 4b [34, 35]. Prvo je bilo neophodno proveriti da li se eksperimentalni gradijent na Ta u kubnoj rešeci javljao zbog neopaženog

strukturnog prelaza, a drugo koja od dve prijavljene pozicije V bi bila ispravna. Na slici 15 su prikazane dve pomenute ortorombične strukture, nazvane Imma-A i Imma-B, kao i izračunati pravci glavnih komponenta EFG-a. Postupak simulacije nečistoće je bio isti kao kod kubne strukture. Izračunata vrednosti V_{zz} na Ta u tetragonalnoj strukturu je iznosila $5.34 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$. Za dve ortorombične strukture je dobijen V_{zz} od $2.85 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$ i $-4.61 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$, za Imma-A i Imma-B, respektivno. Sasvim je jasno da je sa stanovišta gradijenta polja bilo nemoguće ne primetiti da se odigrao strukturni prelaz.

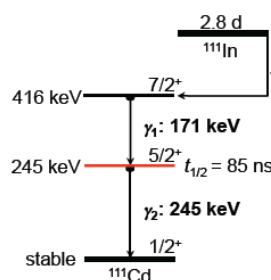
Ovi proračuni i TDPAC merenja vršena na 4 K, na ortorombičnom HfV_2 su dalje omogućili da se ustanovi koja je od dve prijavljene pozicije za V više verovatna. Dve izmerene vrednosti V_{zz} na Ta u HfV_2 su obe iznosile $4.27 \cdot 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$. Kada su poređene ove vrednosti sa izračunatim, pri čemu je u jednom proračunu V pozicioniran na 4a, a u drugom na 4b sasvim je bilo jasno šta iz rezultata proističe. Ovim je definitivno ustanovljeno da je pozicija jednog od dva neekvivalentna V atoma u ortorombičnoj modifikaciji 4b.

Utvrđivanje položaja In dopanata u ZnO – TDPAC metoda dopunjena DFT-om

Sato i saradnici [36] su ispitivali elektronske osobine ZnO, II-VI poluprovodnika n-tipa, konkretno uloga nečistoća i dopanata u poluprovodničkim svojstvima materijala. Na slici 16 je prikazana jedinična ćelija ZnO.



Slika 16. Jedinična ćelija ZnO

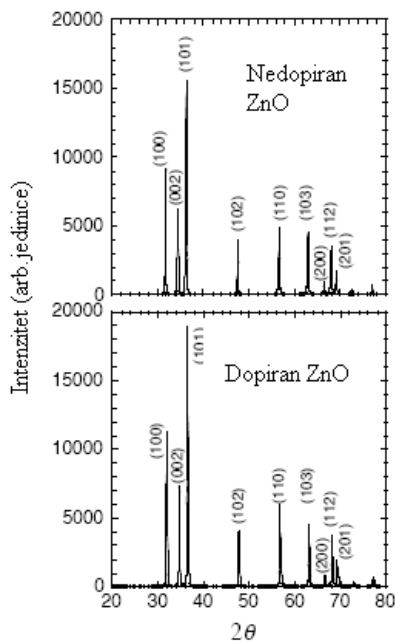


Slika 17. Šema radioaktivnog raspada ^{111}In u ^{111}Cd

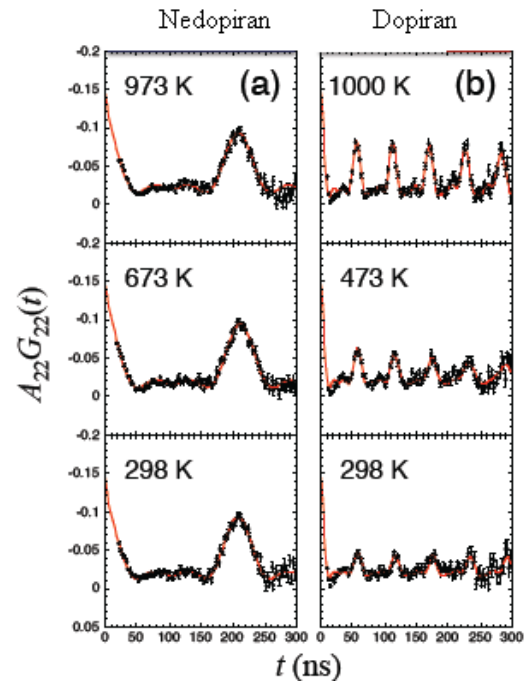
Da bi se poboljšale poluprovodničke osobine ZnO se dopira In koji predstavlja donor elektrona. Kako je In često korišćena proba u TDPAC merenjima sasvim je jasno da je ova nuklearna metoda idealna za ispitivanje provodljivosti pomenutog materijala na elektronskom nivou. U eksperimentu In se raspada na Cd, a šema raspada je prikazana na slici 17. Posebno inetersantno je bilo da se vidi kako se materijal ponaša nakon dopiranja. Da li se javljaju nove faze, da li se menja kristalna struktura ili dimenzije parametra rešetke. Analiziran je nedopiran ZnO, zatim dopiran sa 0.05% i sa 0.5% In. Prvo su na uzorku vršena XRD merenja koja nisu pokazala nikakvu razliku u promeni kristalne rešetke nedopiranog i dopiranog uzorka, niti je primećena pojava nove faze, slika 18.

Kako je očigledno da se poluprovodničke osobine ZnO menjaju nakon dopiranja In elektronska struktura materijala mora da se menja. Gde se nalazi In, da li je intersticijalno ubačen ili substituiše neki atom i kako utiče na promenu elektronske ili kristalne strukture nije bilo moguće utvrditi klasičnom difraktografskom tehnikom. TDPAC rezultati, međutim, u ovom eksperimentu daju potpuno suprotne podatke od XRD merenja. Na slici 19 su

prikazani TDPAC spektri dopiranog i nedopiranog uzorka u temperaturskom opsegu od sobne temperature do 1000 K.



Slika 18. XRD paterni nedopiranog i 0.5% In dopiranog ZnO



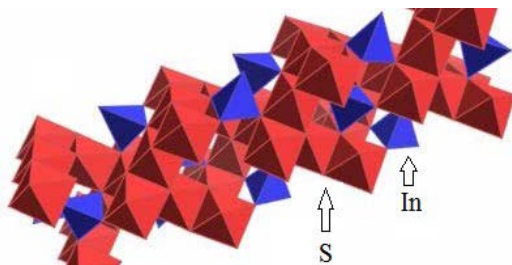
Slika 19. TDPAC spektri (a) nedopiranog i (b) 0.5% In dopiranog ZnO

Izmerene kvadrupolne frekvencije se razlikuju u ova dva slučaja, ali se kod dopiranog uzorka javlja i temperaturna zavisnost EFG-a, što se vidi na spektrima. Pre merenja nedopiranog uzorka u ZnO je implementiran In u granicama nečistoće. Da bi se ustanovilo gde se In, odnosno nakon raspada Cd, nalazi u kristalnoj rešeci izvršeni su teorijski proračuni. Poređenjem izmerenog i izračunatog V_{zz} parametra, kao i u prethodnim primerima, ustanovljeno je da In substituiše Zn atom i ako je ubačen intersticijalno da se nikako ne javlja interakcija između substituisanog i intersticijalnog atoma. Za dopiran uzorak, gde nije bilo potrebno da se vrši dodatna implantacija In logična je bila pretpostavka da je dopant takođe substituiše Zn. Sa druge strane razlika kvadrupolnih frekvencija ne upućuje na takav zaključak. Jedno od objašnjenja koje su autori ponudili je da se In nalazi u dva valentna stanja, kao In^{3+} i In^+ . Proračuni potvrđuju ovu teoriju, tako da objašnjenje za sada nije odbačeno, a dodatnu podršku nalazi u tome da kako je u kristalu Zn^{2+} jon ukupno naelektrisanje rešetke ostaje nepromenjeno. Ovakav zaključak upućuje na bitnu ulogu koje interakcije između nečistoća u kristalu mogu da imaju na ukupan krajnji rezultat eksperimenta.

Ovakvi eksperimenti su postali vrlo “popularni” pri analizi poluprovodničkih materijala jer na taj način može da se vidi direktan uticaj nečistoća na lokalnu strukturu [37, 38].

Ispitivanje kvadrupolnih frekvencija čistog In_2S_3 i materijala dopiranog Li

In_2S_3 je neorganski materijal koji ima tri različita polimorfa: kubni α - In_2S_3 (prostorna grupa – Fd-3m) tetragonalni β - In_2S_3 (prostorna grupa – $\text{I4}_1/\text{amd}$) i slojeviti γ - In_2S_3 . Na sobnoj temperaturi, pa sve do 693 K je najstabilnija β forma, kada se javlja fazni prelaz $\alpha \rightarrow \beta$. Kubna struktura je najstabilnija u temperaturskom opsegu od 693 K do 1048 K, mada zavisno od načina proizvodnje moguće je pojava α strukture i na sobnoj temperaturi. Na slici 20 je prikazana kristalna struktura tetragonalnog In_2S_3 .

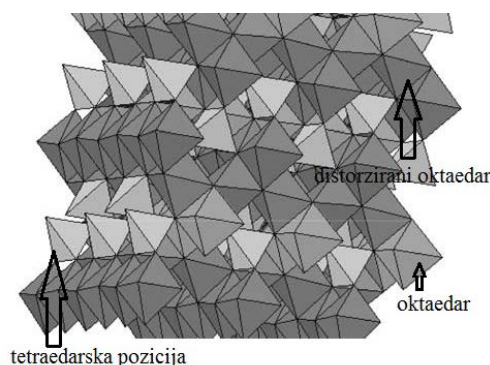


Slika 20. Kristalna struktura In_2S_3

Zbog svojih optičkih osobina, širokog zonskog procepa i stabilnosti ovaj materijal je često ispitivan u optoelektronici. Tetragonalni In_2S_3 je poluprovodnik n -tipa, sa optičkim procepom od 2.1 eV i se razmatra njegova upotreba u proizvodnji solarnih ćelija, umesto toksičnog CdS, čime bi se takođe poboljšala i transmisija svetlosti u plavom opsegu talasnih dužina. Zbog toga je od ključne važnosti dobro poznavanje njegove elektronske, odnosno zonske strukture, opseg temperatura na kojima je stabilan i ponašanje prilikom dopiranja ili unošenja nečistoća. Uz analizu β forme je zgodno istovremeno poređenje sa α formom.

Li – jonske baterije su u poslednjoj deceniji postale izuzetno komercijalno popularne jer imaju adekvatne osobine potrebne za skladištenje energije kod mobilnih sistema. Ova vrsta baterija proizvodi napon 3.6 V do 3.9 V i ima najveći kapacitet za skladištenje energije po jedinici zapremine i mase. Iako je već uglavnom poznato koji su materijali najpogodniji za pravljenje katoda, odnosno anodna, iscrpna istraživanja se još uvek sprovode da bi se otklonili pojedini nedostaci i ispitali i ostale potencijalne klase materijala. Sulfidni materijalni bazirani na prelaznim metalima, ili na In ili Sn, koji imaju prostornu grupu koja odgovara In_2S_3 jedinjenju se ispituju kao potencijalni anodni materijali, pod uslovom da se poboljša odgovarajuća reverzibilnost Li.

Tetragonalna β struktura je formirana od oktaedara i tetraedara sumpora prikazanih na slici 20 i 21. Tri sumporna poliedra su nijansirana u različitim sivim nijansama i istaknuta na slici 21, a u svakom od njih je smešten po jedan In. U poziciji 8c, poziciji regularnog sumpornog oktaedra je postavljeno osam In atoma, u poziciji 16h, poziciji distorziranih oktaedara je smešteno 16, i na kraju 8e tetraedri su ispunjeni sa 8 In atoma.



Slika 21. Kristalna struktura β - In_2S_3 ; Tri različita sumporna poliedra su različito nijansirana i obeležena.

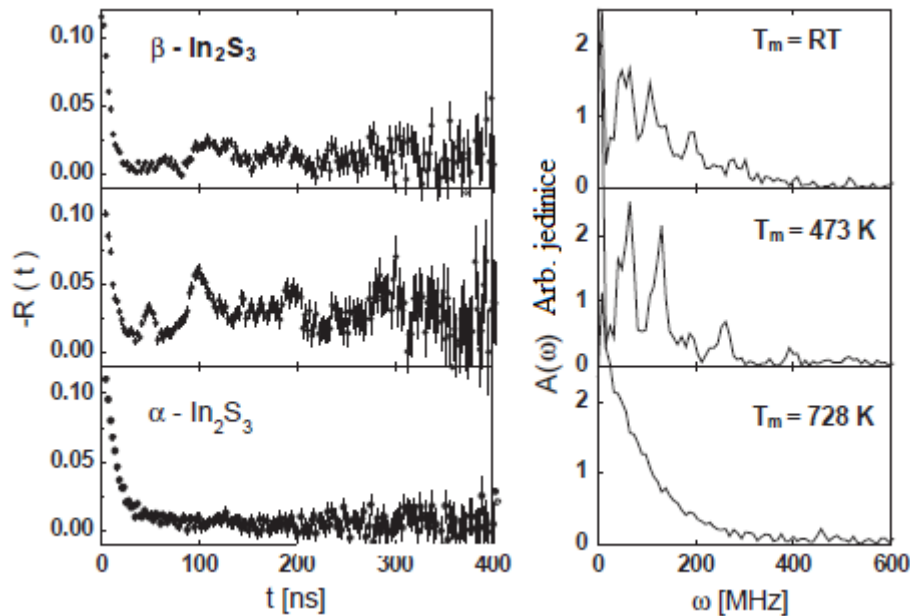
Kao i ZnO dopiran In, tako je i In_2S_3 odličan primer primene TDPAC metode, čak u određenoj meri još i jednostavniji jer nakon ubacivanja radioaktivni ^{111}In , koji je hemijski identičan atomu In iz matične rešetke, postaje prirodni konstituent pomenutog poluprovodnika i popunjava sve pozicije. Radioaktivni ^{111}In ima vreme poluživota od 2,83 dana; raspada se zahvatom elektrona pri čemu prelazi u pobuđeno stanje spina $7/2^+$ ^{111}Cd . Ovaj izotop se raspada u osnovno stanje ($1/2^+$) emisijom 171 – 245 keV $\gamma - \gamma$ kasde, preko intermedijernog stanja spina $5/2^+$, koje ima vreme poluživota 85 ns i okarakterisano je kvadrupolnim momentom $Q = 0,83 \text{ b}$ ($1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$). Dok se Cd nalazi u pomenutom intermedijernom stanju javlja se hiperfina interakcija koja dovodi do hiperfinog cepanja tog nivoa na tri podnivoa. Kao što je već objašnjeno u poglavlju sa teorijskim uvodom energija prelaza između ovih nivoa je proporcionalna kvadrupolnoj frekvenciji ω_Q određenoj jednačinom (21), ali nije loše opet da se napomene da se strogo vodi računa od veličini koja je data u eksperimentalnom radu, da li zavisi ili ne od spina jezgra I .

A. Kulinska i saradnici su ispitivali dve faze In_2S_3 jedinjenja, α i β [39], a cilj studije je bio da se ustanove promene na gradijentima polja na In prilikom ubacivanja različitih koncentracija Li jona. Fazni prelaz je, sam po sebi, takođe analiziran istom metodom nekoliko godina ranije [40] i ustanovljeno je da se prelaz dešava zbog mobilnosti In atoma u tetraedarskim pozicijama.

Merenja su vršena u temperaturskom opsegu od 10 K do 773 K. Na slici 22 su prikazani PAC paterni In_2S_3 u α i β temperaturskim modifikacijama i njihove odgovarajuće Furijeove transformacije uočene na sobnoj temperaturi i na temperaturama 473 K i 728 K. Autori su izabrali ove temperature za prvu analizu da bi se video oblik PAC spektara daleko od temperature faznog prelaza, 693 K.

Prva karakteristika ovog eksperimenta koja treba da se napomene je da su u α fazi isto kao i u tetragonalnoj uočene tri vrste poliedara, sa tom razlikom da su ovom slučaju tetraedarske pozicije nasumično raspoređene u kristalnoj rešeci, dok su u β fazi prostorno uređene. Takođe, u ovoj fazi su uočene dinamičke hiperfine interakcije koje se javljaju samo kada se direktno okruženje atoma-probe menja u toku merenja, odnosno u vremenskom opsegu od oko 200 ns. Da bi se utvrdio uzrok dinamičkih hiperfina interakcija, autori su

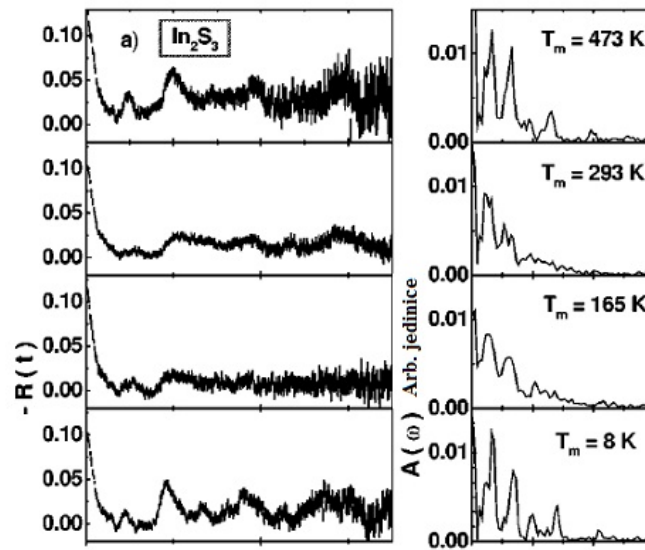
analizirali kristalnu rešetku ove faze i kao najbitniji faktor izneli pokretljivost In atoma kroz tetraedarske pozicije. Ova tvrdnja je potkrepljena prethodnim kristalografskim podacima, prema kojima se okupiranost tetraedarskih pozicija menja nakon $\alpha \rightarrow \beta$ faznog prelaza iz regularne okupiranosti u neuređenu. Pokretljivost In atoma u kristalnoj rešeci, tačnije pokretljivost kroz tetraedarski koordinisane pozicije je direktna posledica njihove potpune nepopunjenosti. Svaka popunjena tetraedarska pozicija (8e) deli ravni sa četiri prazne oktaedarske pozicije, dok svaka prazna oktaedarska deli ravni sa dve prazne tetraedarske. Ovakva kristalna “konstrukcija” omogućava laku pokretljivost In atoma kroz rešetku. Međutim, ovde opet treba da se naglasi osetljivost EFG-a na promene u elektronskoj strukturi. Autori nisu naglasili da li je pokretljivost In univerzalna, odnosno da li je svim atomima omogućeno da se kreću kroz rešetku. Male promene u elektronskoj strukturi su dovoljne da izazovu drastičnu promenu veličine i znaka EFG-a, prema tome sasvim je moguće da se nije desilo “premeštanje” jednog, posmatranog atoma-probe, već da se njegov najbliži susjed kretao kroz oktaedarske pozicije i time izazvao promenu u elektronskoj strukturi, odnosno dinamičnost hiperfinskih interakcija.



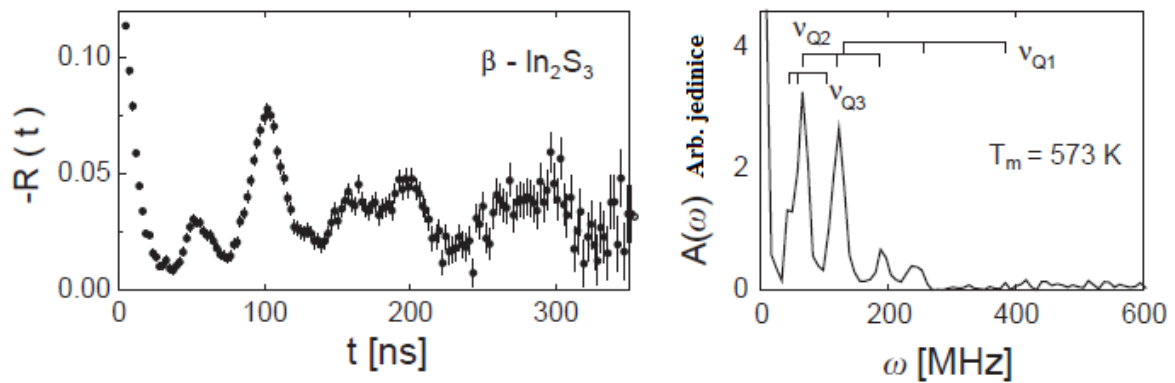
Slika 22. PAC spektri i njihove odgovarajuće Furijeove transformacije In_2S_3 u α i β temperaturskim modifikacijama uočene na sobnoj temperaturi i na temperaturama 473 K i 728 K

Isti spektar prikazuje i poređenje β faze In_2S_3 na sobnoj temperaturi i na 473 K. Ovde se primećuje “blago smekšavanje” i širenje pikova, kao i smanjenje intenziteta eksperimentalne anizotropije $R(t)$. Ispod 150 K i iznad 350 K ova pojava nestaje, što se primećuje na slici 23. Objašnjenje koje su dali Urmaher i saradnici [52] se bazira činjenici da nakon ozračavanja, ^{111}In zahvatom elektrona prelazi u pobuđeni ^{111}Cd . Autori tvrde da nagla promena broja protona vodi ka nagloj promeni elektronske strukture zbog Ožeevih prelaza, odnosno nastaje veliki broj ekscitovanih elektrona. U metalnim sistemima deekscitacija se

dešava u vremenu reda veličine fs, dok je zbog slabe mobilnosti elektrona u poluprovodnicima i izolatorima ovaj vremenski period znatno duži.



Slika 23. β – In_2S_3 u temperaturskom opsegu od 8 K do 473 K



Slika 24. PAC spektar β – In_2S_3 sniman na temperaturi 573 K

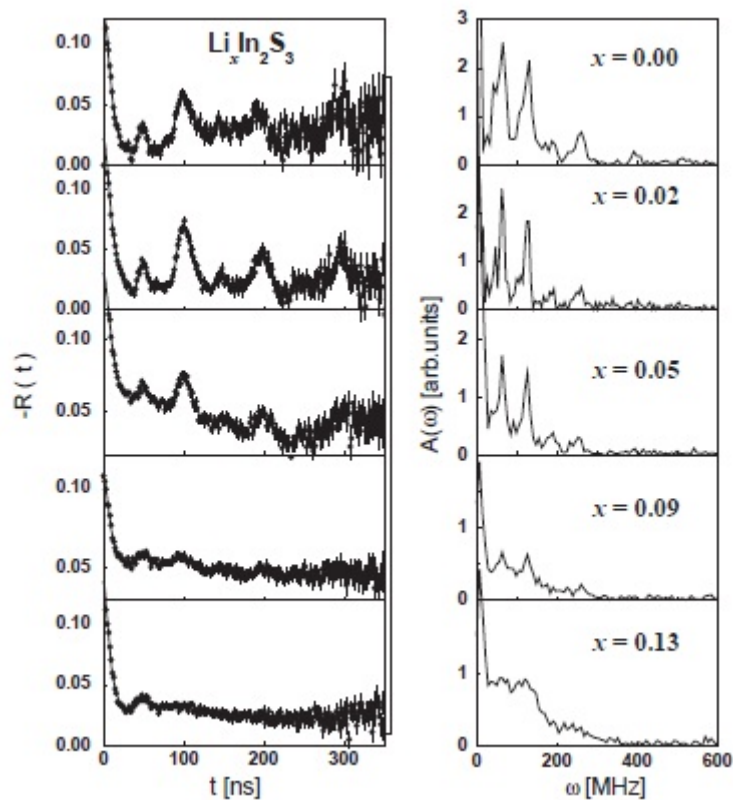
Tabela 2. Kvadrupolne frekvencije i parametri asimetrije za β – In_2S_3

	Kvadrupolne frekvencije β – In_2S_3 (MHz)	Parametri asimetrije η
ν_{Q_1} (8c)	137.8	0.04
ν_{Q_2} (16h)	63.4	0.19
ν_{Q_3} (8e)	35	0.52

Ova tvrdnja je potkrepljena time da kada se sistem dopira donorom elektrona, npr. Li, smekšavanje spektara u potpunosti prestaje na svim temperaturama. Na višim temperaturama

smekšavanje spektra $\beta - \text{In}_2\text{S}_3$ se gubi, što se i primećuje na temperaturama od 473 K na slikama 22 i 23 i na temperaturi 573 K na slici 24. PAC spektar $\beta - \text{In}_2\text{S}_3$ je fitovan sa tri kvadrupolne frekvencije i odgovarajućim parametrima asimetrije, a rezultati su predstavljeni u tabeli 2.

Da bi ispitali uticaj Li na elektronsku strukturu pomenutog materijala, sledeći korak u ovom eksperimentu je bio dopiranje kristala atomima Li, ispitivanje gradijenta polja, odnosno njegove promene nakon dopiranja. Dopiranje uzoraka je vršeno sa različitim, vrlo malim koncentracijama Li ($0 \leq x \leq 0.13$), da bi se očuvala prvobitna struktura In_2S_3 . Na slici 25 su prikazani PAC spektri $\text{Li}_x\text{In}_2\text{S}_3$ sa različitim koncentracijama Li, na temperaturi 473 K.

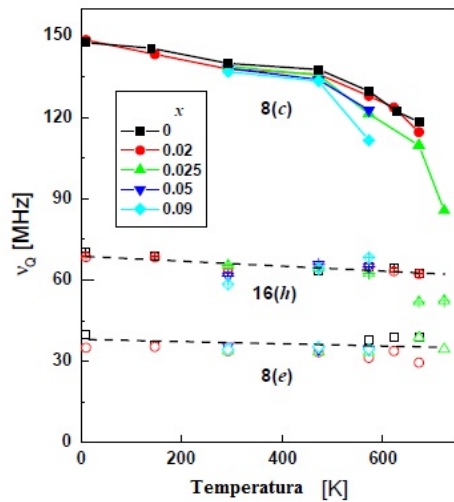


Slika 25. PAC paterni dopiranog uzorka $\text{Li}_x\text{In}_2\text{S}_3$ sa različitim koncentracijama Li na temperaturi 473 K

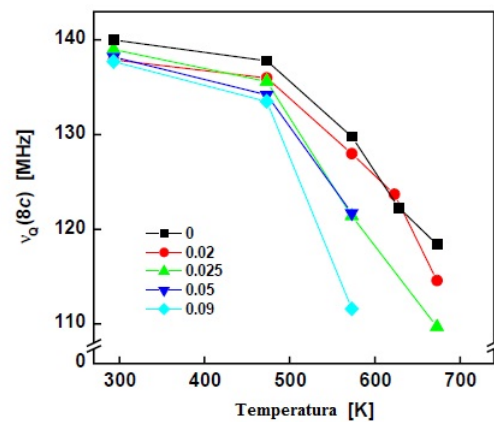
Ova temperatura je uzeta kao referentna, jer su spektri nedopiranog uzorka jasno izraženi, odnosno ne postoji smekšavanje pikova, koje se javlja u nedopiranom uzorku na drugim temperaturama. Međutim, sa porastom koncentracije Li opet se javlja smekšavanje pikova, pri čemu se na krajnjoj koncentraciji pikovi u potpunosti nestaju, što ukazuje na ponovnu pojavu dinamičkih hiperfinskih interakcija.

Autori su, takođe, pratili promenu kvadrupolne frekvencije sa promenom temperature, jer je EFG parametar koji se vrlo lako menja pri promeni pritiska i temperature. Prva bitna stvar koja ovde treba da se naglasi je da je dopiranje uzoraka Li u potpunosti sabilo $\alpha \rightarrow \beta$ fazni prelaz na temperaturi 673 K. Drugo, uočeno je da v_Q drastično opada na 8c poziciji, dok na druge dve 16h i 8e ovaj pad je vrlo spor, slika 26. Na slici 27 je posebno predstavljeno

kako se smanjuje kvadrupolna frekvencija na poziciji 8c sa povećanjem temperature i različitim koncentracijama Li. U jonskim kristalima veličina EFG-a i njegova simetrija mogu da se izračunaju vrlo jednostavno modelom tačkastog naelektrisanja, gde je EFG proporcionalno d^{-3} , pri čemu je d rastojanje posmatranog atoma-probe do njegovog najbližeg suseda. Širenjem kristalne rešetke, rastojanja između atoma se povećavaju i time se smanjuje EFG. Na pozicijama 16h i 8e ovaj model je primenjiv i daje tačne vrednosti promene EFG-a, ali nažalost, autori nisu predstavili kako su došli do ovog zaključka. Ovde može da se postavi pitanje kako se menja EFG, odnosno ako se rastojanje između atoma menja da li to neizbežno znači da se menja i oblik elektronske raspodele između atoma?



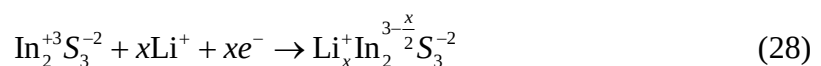
Slika 26. Temperaturska zavisnost kvadrupolne frekvencije dopiranog uzorka



Slika 27. Temperaturska zavisnost kvadrupolne frekvencije na poziciji 8c

U čistom uzorku izračunata je populacija tri jasno definisana poliedra i utvrđeno je da je odnos naseljenosti sledeći $8c : 16h : 8e = 1 : 2 : 1$, što je i bilo očekivano. U dopiranim uzorcima okupiranost dve oktaedarske pozicije je približna predviđenim vrednostima do temperature od 573 K. Za tetraedarsku poziciju je nađeno drugačije ponašanje, naime, sa porastom temperature i koncentracije Li okupiranost tetraedarske pozicije se smanjuje. Ova pojava je objašnjena povećanom pokretljivošću atoma In uzrokovanom prisustvom Li, pri čemu pokretljivost In raste sa porastom koncentracije Li. Ovo može da bude posledica toga da se oba jona Li^+ i In^{3+} , takoreći, takmiče da zauzmu istu tetraedarsku poziciju.

Ovde bi trebalo da se vratimo na zavisnost kvadrupolne frekvencije na poziciji 8c od temperature. Ovako izražena promena kvadrupolne frekvencije ukazuje jasno na izraženu promenu elektronske sturkture oko atoma-probe na ovoj poziciji. U In_2S_3 kristalu In je +3 jon. Ubacivanjem Li, koji ima +1 naelektrisanje narušava se elektroneutralnost kristala. Da bi se ponovo uspostavila elektroneutralnost potrebno je preuređivanje elektronske strukture. Mogući mehanizam je dat sledećom formulom:



Nelektrisanje jona In se smanjuje u zavisnosti od koncentracije jona Li, tako da se javlja promena u elektronskoj raspodeli, a samim tim i u gradijenu polja. Smanjenje naelektrisanja In jona sa $q(x=0) = +3$ na $q(x) = 3 - x/2$, pri čemu je x koncentracija jona Li uslovljava slabljenje veze između In i S jona, a posledica je porast dužine veze između Li i S, u odnosu na početnu vrednost. Koristeći se vrlo jednostvnim matematičkim modelom autori su ustanovili da zavisnost kvadrupolne frekvencije od koncentracije jona ima sledeći oblik:

$$\nu_Q(x) = \nu_Q(0) \cdot \left(1 - \frac{x}{2q}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (29)$$

Kada je ova zavisnost grafički predstavljena dobijeno je zadovoljavajuće slaganje za temperature 293 K i 473 K, međutim za sve ostale temperature ovaj pojednostavljeni model se nije pokazao kao odgovarajući. Kada se uzmu u obzir sve aproksimacije koje su autori napravili da bi došli do izraza (29) sasvim je jasno zašto model ne reprodukuje eksperimentalne rezultate, čak slobodno može da se postavi pitanje kako je na pomenutim temperaturama uopšte dobijeno ovo slaganje. Prva i najbitnija aproksimacija koja se uvodi u ovom modelu je da se naelektisanje na svakom jonu In smanjuje, što očigledno ne odgovara realnim podacima kada se uzme u obzir da kvadrupolne frekvencije na oktaedarskim pozicijama imaju slabu promenu.

Zaključak

U ovom radu je dat kratak pregled upotrebe nuklearne metode vremenski razloženih perturbovanih ugaonih korelacija gama zračenja u analizi čvrstih struktura. Na najjednostavniji način je opisana pomenuta metoda i PAC aparatura, tako da za svako dublje razumevanje teorije ove metode treba konsultovati literaturu navedenu u referencama, i nikako se ne treba zadržavati samo na ovom radu kao izvoru informacija. Upotreba radioaktivnih jezgara, odnosno kvadrupolnih jezgara, je omogućila ispitivanje kristalnih struktura na atomskom nivou, jer su nuklearne analitičke metode upravo bazirane na detekciji signala koji potiče od individualnih atoma u uzorku. U radu su navedene neke od prednosti ove metode, kao što su izuzetno dobra osetljivost i selektivnost, moguća analiza lokalnih proba na skali interatomskih rastojanja, kontrola koncentracije i dubine raspodele analiziranih sistema.

Zbog svojih širokih mogućnosti nuklearne metode se sve češće koriste u proučavanju kako makroskopskih kristala, tako i taknih filmova, nanočestica ili višeslojevitih materijala različitog stepena kompleksnosti. Kako je kvalitet dobijenih rezultata određen mernim mogućnostima koincidentnog sistema i stepenom razvoja elektronike i višedetektorskih sistema, osetljivost i preciznost imaju mogućnost dodatnog poboljšanja. Pored toga što ovom tehnikom mogu da se prate i statičke i dinamičke osobine sistema, zatim da se analiziraju čvrsti i tečni uzorci, merenja su moguća na svim temperaturama. Ovo su znatne prednosti u odnosu na mnoge druge analitičke metoda, jer omogućavaju direktno praćenje promene kristalografkse strukture sa temperaturom. Pored svih navedenih povoljnih osobina već je rečeno da je glavni problem u ovoj metodi priprema uzoraka, kao i analiza amorfnih uzoraka.

U primerima je dat pregled savremenih istraživanja kristalografske strukture ili predloženih prostornih grupa, zatim utvrđivanje tačnih atomskih pozicija pojedinih atoma u jediničnoj ćeliji. Pokazano je kako se pomoću pomenutih metoda jednostavno dolazi do zaključka o prisustvu nečistoća u kristalima i uticaju koji imaju na promenu gradijeanata polja u zavisnosti od njihove koncentracije. U poslednjem primeru je pokazan i nedostatak ove metode. Analiza bi bila znatno jednostavnija i kvalitetnija da su autori poredili svoje eksperimentalne rezultate sa teorijskim proračunima. Zahvaljujući izuzetno brzom razvoju kompjuterskih potencijala u protekle dve decenije, dostupni su mnogi programski paketi koji jednostavno i brzo daju vrlo precizne podatke koji mogu da se porede sa eksperimentom.

Bez obzira na sve povoljne osobine nuklearnih metoda i dalje važi da bi za najpotpuniju analizu bila kombinacija difrakcionih i nuklearnih spektroskopskih metoda upotpunjena teorijskim proračunima. Pokazuje se da je ovo idealna kombinacija za proučavanje veze između makroskopskih osobina, kristalne i elektronske strukture poznatih ili nepoznatih, kao i novih funkcionalnih materijala.

Reference

- [1] N. Ivanović, Istraživanje hiperfinskih interakcija u intermetalnim jedinjenjima hafnijuma, *Doktorska disertacija*, Elektrotehnički fakultet, Beograd 1997
- [2] D. Bryce, E. Bultz, D. Aebi, *Journal of american chemical society* 2008, 130, 9282-9292
- [3] M. R. Hansen, G. K. H. Madsen, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, *Journal of physical chemistry B*, 2006, 110, 5975–5983.
- [4] C. M. Widdifield, D. L. Bryce, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11, 7120–7122
- [5] A. Falepin, S. Cottenier, C. M. Comrie, A. Vantomme, *Physical Review B*, 2006, 74, 184108.
- [6] D. Mao, E. J. Walter, H. Krakauer, Z. Wu, *Physical Review B*, 2007, 76, 4105-4114
- [7] R. E. Alonso, L. A. Errico, E. L. Peltzer y Blanca, A. Lopez-Garcia, A. Svane, N. E. Christensen, *Physical Review B* 2008, 78, 165206–10.
- [8] J. Cuny, S. Messaoudi, V. Alonzo, E. Furet, J. F. Halet, E. L. Fur, S. E. Ashbrook, C. J. Pickard, R. Gautier, L. L. Polles, *Journal of Computational Chemistry* 2008, 29, 2279–2287
- [9] S. Decoster, S. Cottenier, U. Wahl, J. G. Correia, A. Vantomme, *Physical Review B*, 2010, 81, 5204
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, *Physical Review Letters* 1985, 54, 1192-1195
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, P. H. Dederichs, *Physical Review B* 1988, 38, 9368-9374
- [12] F. Taulelle, *Solid State Sciences* 2004, 6, 1053–1057
- [13] D. Mohr, A. S. de Camargo, J. F. Schneider, T. B. Queiroz, H. Eckert, E. R. Botero, D. Garcia, J. A. Eiras, *Solid State Sciences* 2008, 10, 1401-1407
- [14] Karl Krusch, John A. Gardner, Time-differential perturbed-angular-correlation study of the In₂Se₃ crystal structure, *Physical Review B* 24 (1981) 4587-4592
- [15] S.K. Mohanta, S.N. Mishra, S.K. Srivastava, M. Rots, *Solid State Communications* 2010, 150, 1789
- [16] L. A. Errico, H. M. Petrilli, L. A. Terrazos, A. Kulińska, P. Wodniecki, K. P. Lieb, M. Uhrmacher, J. Belosevic-Cavor, V. Koteski, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2010, 22, 215501
- [17] M.D. Johannes, D.J. Singh, *Physical Review B* 2005, 71, 212101
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Novak, *International Journal of Quantum Chemistry* 2005, 101, 550 – 556
- [19] L.A. Terrazos, H.M. Petrilli, M. Marszalek, H. Saitovitch, P.R.J. Silva, P. Blaha, K. Schwarz, *Solid State Communication* 2002, 121, 525
- [20] S. Lany, V. Ostheimer, H. Wolf, Th. Wichert, *Physica B* 2001, 308-310, 980
- [21] D. Jürgens, M. Uhrmacher, H.-G. Gehrke, M. Nagl, U. Vetter, C. Brüsewitz, H. Hofsäss, J. Mestnik-Filho, M. W. Barsoum, *Journal of Physics: Condensed Matter* 2010, 23 505501
- [22] Jouni Suhonen, From Nucleons to Nuclaus; Concepts of Microscopic Nuclear Theory, Springer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007

- [23] Brian Martin, Nuclear and Particle Physics – An introduction, 2006, John Wiley & Sons, Ltd
- [24] Amos deShalit, Herman Feshbach, Theoretical Nuclear Physics Vol1: Nuclear Structure, 1974, John Wiley & Sons, INC
- [25] R. Harris, E. Becker. *Journal of Magnetic Resonance* 2002, 156, 323
- [26] P. Pyykko, *Molecular Physics*, 2008 106, 1965
- [27] A. Umićević, Istraživanje strukture i hiperfinih interakcija u Hf-Ni legurama, *Doktorska disertacija*, Fizički fakultet, Beograd 2009
- [28] S. Cottenier, M. Rots, *Hyperfine Interactions* 2001, 135, 311–315
- [29] A. Freeman, R. Frankel, *Hyperfine Interactions* 1967, Academic Press INC (London) LTD.
- [30] J. Belošević-Čavor, Elektronska struktura, hiperfine interakcije i magnetizam jedinjenja u faznom sistemu Hf-Fe, *Doktorska disertacija*, Fizički fakultet, Beograd, 2005
- [31] J. Radaković, J. Belošević-Čavor, V. Koteski, Poslato u *Journal of Physics: Condensed Matter*
- [32] R. Heidinger, P. Peretto, S. Choulet, *Solid State Communications* 1983, 47, 283–289
- [33] H. C. Jain, M. A. A. Saad, *Physics Letters A*, 1983, 96, 419–421
- [34] Y. Zhao, F. Chu, R. B. von Dreele, Q. Zhu. *Acta Crystallographica B* 2000, 56, 601
- [35] M. J. Parsons, P. J Brown, J. Crangle, K-U. Neumann, B. Ouladdiaf, T. J. Smith, N. K. Zayer, K. R. A. Ziebeck. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1998, 10, 8523
- [36] W. Sato, Y. Itsuki, S. Morimoto, H. Susuki, S. Nasu, A. Shinohara, and Y. Ohkubo, *Physical Review B* 78 2008, 045319-5
- [37] E. Munoz, A. Carbonari, L. Errico, A. Bibiloni, H. Petrilli, M. Rentera, *Hyperfine Interactions* 2007, 178, 37-42
- [38] W. Sato, Y. Komeno, M. Tanigaki, A. Taniguchi, S. Kawata, Y. Ohkubo, *Journal of the Physical Society of Japan* 2008, 77, 105001(1-2)
- [39] A. Kulinska, M. Uhrmacher, R. Dedryvere, A. Lohstroh, H. Hofsa, K.P. Lieb, A. Picard-Garcia, J.-C. Jumas, *Journal of Solid State Chemistry* 2004, 177, 109–118
- [40] M. Uhrmacher, L. Aldon, P. Schaaf, H. Metzner, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Hyperfine Interactions*, 120-121, (1999) 371-375